



## 难熔金属钒熔化行为的局域原子结构模拟与分析

蒋元祺

### Simulation and analysis of melting behavior of local atomic structure of refractory metals vanadium

Jiang Yuan-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 203601 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200185

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200185>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Fe基体中包含Cu团簇的Fe–Cu二元体系在升温过程中结构变化的原子尺度计算

Atomic-scale simulation study of structural changes of Fe–Cu binary system containing Cu clusters embedded in the Fe matrix during heating

物理学报. 2017, 66(8): 086301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086301>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

单晶Ce冲击相变的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

物理学报. 2020, 69(11): 116202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323>

纳米多孔银力学性能表征分子动力学模拟

Characterization of nanoporous silver mechanical properties by molecular dynamics simulation

物理学报. 2018, 67(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172193>

快凝Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>合金原子团簇的演化特性及遗传机制

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy

物理学报. 2020, 69(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190970>

钨空位捕获氢及其解离过程的分子动力学

Molecular dynamics study of trapping and detraping process of hydrogen in tungsten vacancy

物理学报. 2019, 68(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190701>

## 难熔金属钒熔化行为的局域原子结构模拟与分析\*

蒋元祺<sup>1)2)†</sup>

1) (南昌师范学院物理系, 南昌 330032)

2) (吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2020年2月6日收到; 2020年7月10日收到修改稿)

采用经典分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法, 模拟了 16000 个钒原子在 5 种不同熔化速率 ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s 与  $\gamma_5 = 1 \times 10^{15}$  K/s) 下原子结构的熔化行为. 结果表明: 不同熔化速率对难熔金属钒的熔点影响明显, 不过随着温度升高, 体系特征原子结构诸如体心立方 (BCC)、六角密堆 (HCP)、面心立方 (FCC)、简单立方 (SC) 以及二十面体 (ICO) 的相对分布次序并不随熔化速率的改变而改变, 温度仍然是影响原子结构分布的主要因素. 通过从头算分子动力学 (*ab initio* MD) 与热力学分析发现, ICO 能够在液态金属区域稳定存在, 一方面是因为其孤立团簇的相对稳定性和团簇寿命要优于晶型原子团簇, 另一方面是因为其拥有相对较高的团簇熵与相对较低的自由能.

关键词: 分子动力学, 钒, 熔化, 团簇

PACS: 36.40.-c, 36.40.Ei, 61.46.Bc, 64.70.dj

DOI: 10.7498/aps.69.20200185

## 1 引言

凝固与熔化是自然界中广泛存在的两类自然现象<sup>[1,2]</sup>, 在工业生产和日常生活中发挥着重要作用, 是研究物质相变和结构演化的有效途径. 通常认为结晶应该只发生在晶化温度附近, 熔化应该只发生在熔点温度处, 但现实中存在“过冷”<sup>[1]</sup>与“预熔”<sup>[2]</sup>现象, 且在凝固的形核机制与晶体的熔化机制方面仍存在诸多未解之谜<sup>[1,2]</sup>. 近年针对液态过渡金属 (transition metal, TM) 的快凝过程, 发现其中存在着大量的五次对称性原子团与二十面体团簇<sup>[1]</sup>, 它们不但可以抑制形核<sup>[1-4]</sup>, 影响金属玻璃的形成能力<sup>[5,6]</sup>, 而且还与部分畸变的晶型原子团簇之间存在竞争与演变现象<sup>[7,8]</sup>. 2014 年 Zhong 等<sup>[9]</sup>利用  $10^{14}$  K/s 的超高冷却速率, 首次在实验

上将具有体心立方 (BCC) 结构的液态难熔单质金属 Ta, V, Mo 以及 W 制备成了金属玻璃. 这极大地鼓舞了从事计算模拟的研究人员<sup>[10,11]</sup>. 他们以此为基础, 先后从特征原子团簇的竞争与演变<sup>[7]</sup>、化学硬度的高低<sup>[8]</sup>、近黄金比序<sup>[11]</sup>的新型原子结构以及化学序参数的变化<sup>[12]</sup>等角度, 相继揭示了液态 Cu-Zr 合金与单质金属 Ag, Ta 等在快凝过程中其原子与电子层面的物理机制. 此外还有大量工作深入分析了团簇的遗传<sup>[13,14]</sup>、自组织<sup>[15]</sup>及其枝状连接<sup>[16]</sup>, 阐述了团簇结构与玻璃形成能力之间的关系<sup>[17,18]</sup>, 促进了学界对凝固机理的理解, 进一步深化了对非晶形成的认识<sup>[19,20]</sup>.

不过遗憾的是, 近二十年来对同样是以温度为主导的自然现象——金属熔化的研究力度远不及对凝固的研究, 绝大部分研究集中在晶体结构的识别<sup>[21]</sup>、晶粒生长<sup>[22]</sup>、纳米颗粒的表面预熔<sup>[23]</sup>、晶格

\* 江西省自然科学基金 (批准号: 20202BAB204004, 20171BAB216001)、江西省教育厅科学技术研究项目 (批准号: GJJ191114, GJJ161242)、南昌师范学院首批“青蓝学者”人才计划和国家自然科学基金 (批准号: 51871096, 11664028) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [yuanqi325@163.com](mailto:yuanqi325@163.com)

振动<sup>[24]</sup>及之后液滴的形成<sup>[25]</sup>等, 对其中团簇的研究也主要侧重于结构稳定性<sup>[26,27]</sup>、化学序<sup>[28,29]</sup>、热力学<sup>[30,31]</sup>与动力学行为<sup>[32]</sup>、团簇结构竞争<sup>[33]</sup>与团簇相转变<sup>[33,34]</sup>、不同初始构型<sup>[35]</sup>及不同几何尺寸<sup>[36,37]</sup>对团簇熔点的影响<sup>[38,39]</sup>、金属小团簇熔点与其块体材料熔点的异同<sup>[40,41]</sup>(包括团簇原子数太少而难以熔化的机理解释<sup>[42]</sup>)、核-壳<sup>[43]</sup>二元反对称 Mackay 二十面体与扶手型结构之间的转变<sup>[44,45]</sup>, 以及近两年新兴起的用机器学习<sup>[46]</sup>来研究和识别纳米颗粒熔化过程中的原子分布与竞争关系等方面. 而对熔化过程中特征原子团簇的结构演变、分布以及不同熔化速率对微观原子结构的影响涉及较少, 一些具体科学问题仍不清楚<sup>[2,47]</sup>, 且针对原子团簇的相关学术报道呈逐年下降趋势. 当然这与当前的研究热点有关, 但对熔化现象, 尤其是对其中典型原子团簇的深入研究会更好促进对一级相变过程的理解. 本文以含有 16000 个 V 原子的难熔金属为研究对象, 以 300 K 为熔化的起始温度, 模拟了其在 5 种速率下的熔化过程, 初步分析了 BCC、面心立方 (FCC)、六角密堆 (HCP)、二十面体 (ICO) 以及简单立方 (SC) 原子团随温度及熔化速率的演变关系, 基本澄清了隐藏在其背后的物理机制.

## 2 计算方法与参数设置

将含有 16000 个钒原子的 BCC 晶体结构置于一个立方盒子中, 在常温常压 (normal pressure and temperature, NPT) 系综下, 按周期性边界条件, 采用分子动力学 (molecular dynamics, MD) 程序 LAMMPS<sup>[48]</sup>来模拟其熔化过程. 原子间相互作用势采用嵌入原子势 (embedded-atom model, EAM)<sup>[49]</sup>. 起始熔化温度为 300 K, 熔化速率分别为  $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s 与  $\gamma_5 = 1 \times 10^{15}$  K/s, 时间步长为 1 fs, 实时输出温度  $T$ 、势能  $P$ 、体积  $V$  以及原子的位置坐标信息. 在模拟完成后, 利用 Ovito 程序<sup>[50]</sup>与多面体模板匹配法 (polyhedral template matching method, PTMM)<sup>[51]</sup>进一步可视化分析熔化过程中体系特征原子团簇的构型. 文中涉及标准 BCC, FCC, HCP 以及 ICO 的从头算分子动力学 (*ab initio* MD) 模拟时, 采用的是正则系综 (NVT), 模拟的时间步长为 5 fs, 模拟步数为 500 步, 总模拟时间为 2.5 ps.

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 体系势能、体积与熔化速率的关系

针对含有 16000 个钒原子的 BCC 结构, 图 1 中首先给出了 5 种不同熔化速率下势能曲线随温度的演变过程. 从图 1(a) 与 (b) 中可以看出, 4 种熔化速率 ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s) 的能量曲线存在明显的突变, 其熔化转变温度分别为  $T_{m1} = 3246$  K,  $T_{m2} = 3309$  K,  $T_{m3} = 3384$  K 以及  $T_{m4} = 3553$  K. 而随着熔化速率进一步升高至  $1 \times 10^{15}$  K/s, 体系势能曲线的突变消失, 在  $T = 3250$  K 附近呈现渐变现象, 直至 4236 K 与另外 4 种熔化曲线重合. 即熔化速率越高,  $T_m$  也越高. 导致这一现象产生的原因是过高的熔化速率使得原子体系在极短的时间内来不及达到稳定的动力学与热力学平衡. 与此同时, 图 2 中也同时给出了 5 种不同熔化速率下体积随温度的演变过程. 从图 2 知, 在熔化速率

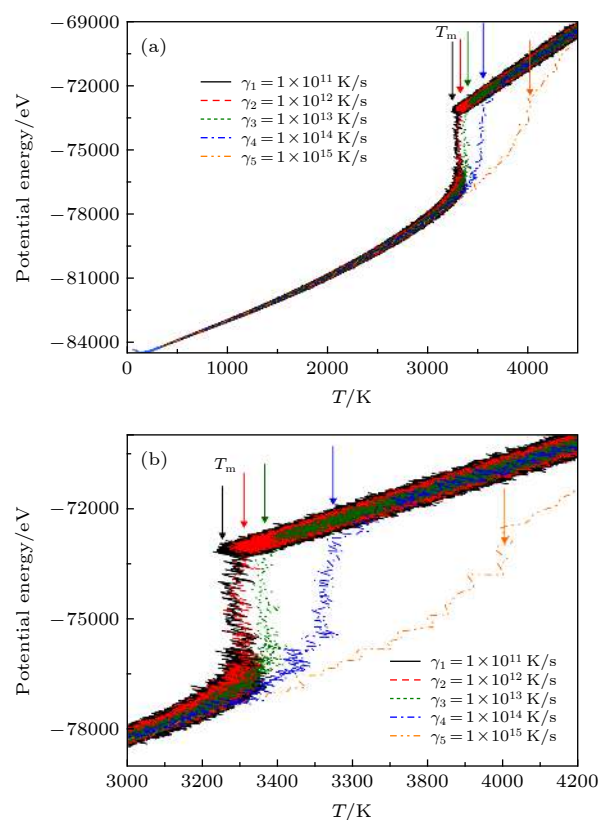


图 1 5 种不同熔化速率下金属钒体系的势能变化与温度之间的演变关系, (b) 是 (a) 的局部放大图

Fig. 1. The potential energy of the vanadium metal as a function of temperature at various melting rates  $\gamma$ , (b) is a partial enlarged view of (a).

$\gamma \leq \gamma_4$  ( $1 \times 10^{14}$  K/s) 时, 不同熔化速率下体系的体积存在明显的突变, 说明有一级相变产生, 其突变所对应的温度点与图 1 中势能曲线的转变点呈现完美的一一对应关系, 反映出固态钒的体积明显小于液态钒的体积. 当考虑不同熔化速率下体系的压强随温度的波动变化时, 图 3 中明确显示熔化速率最低时 ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s), 压强波动最大, 而当熔化速率越来越高时, 压强的波动幅度则逐渐减

小, 当速率升高至  $1 \times 10^{15}$  K/s 时, 压强的变化幅度在图 3 中是最小的. 该现象说明包含 16000 个钒原子的周期性模拟体系在熔化速率较低时, 研究对象有相对充分的时间来达到相对稳定的亚稳或者稳定平衡状态, 而速率较高时, 体系则经历剧烈的热力学过程.

### 3.2 径向分布函数与微结构的演化

针对熔化过程中系统微结构的演变, 径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 是一种简单有效的方法, 与实验上经常使用的结构因子互为傅里叶变换, 是表征结构的一个重要参数, 数学定义如下 [1]:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N}{4\pi\rho N_{\alpha}N_{\beta}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{j=1}^{N_{\beta}} \delta(r - |\mathbf{r}_{ij}|), \quad (1)$$

其  $g_{\alpha\beta}(r)$  表示以所有  $\alpha$  粒子为中心, 在距中心原子  $r$  处的球壳内的单位体积中找到  $\beta$  粒子的平均几率.  $N$  是粒子总数,  $N_{\alpha}$  和  $N_{\beta}$  分别是  $\alpha$  类和  $\beta$  类原子的数目,  $|\mathbf{r}_{ij}|$  是第  $i$  个原子 ( $\alpha$  类) 和第  $j$  ( $\beta$  类) 个原子间的距离,  $\rho$  是原子数密度. 对于不区分原子种类的单原子系统, 其表达式简化如下 [1]:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \delta(r - |\mathbf{r}_{ij}|). \quad (2)$$

结合上述 RDF 的定义以及文献 [1] 中的示意图, 图 4 中给出了金属钒以  $1 \times 10^{12}$  K/s 的速率熔化时的 RDF 曲线图. 可知, RDF 曲线中峰和谷的变化过程可以分为如下四个阶段: 首先在低温 300 K 时, 明锐分立的衍射峰反映出完美的晶体结构特征; 在随后的 400—3200 K (温度间隔  $\Delta T = 100$  K) 的温度区间内, 随着温度的逐渐升高, 分立尖锐的峰逐渐变得模糊, 尤其是在  $r = 5$  Å 处的两个较窄的、分立的峰逐渐合并为一个较宽的峰, 即 300 K 时的第二峰逐渐减小并融入第三峰; 当温度继续升高, 在  $3200 \text{ K} \leq T \leq 3320 \text{ K}$  的温度区间内, 除第一峰外, RDF 曲线其余峰变得更加平缓, 但仍未完全消失, 呈现出典型的固态向液态熔化的过渡特征; 当温度继续升高至 3320 K 以上, 在  $r \geq 5$  Å 的区域内 RDF 系列峰逐渐消失, 呈现液态金属的典型特征. RDF 曲线的峰与谷的演变规律与势能曲线与温度之间的演变规律具有很好的对应关系.

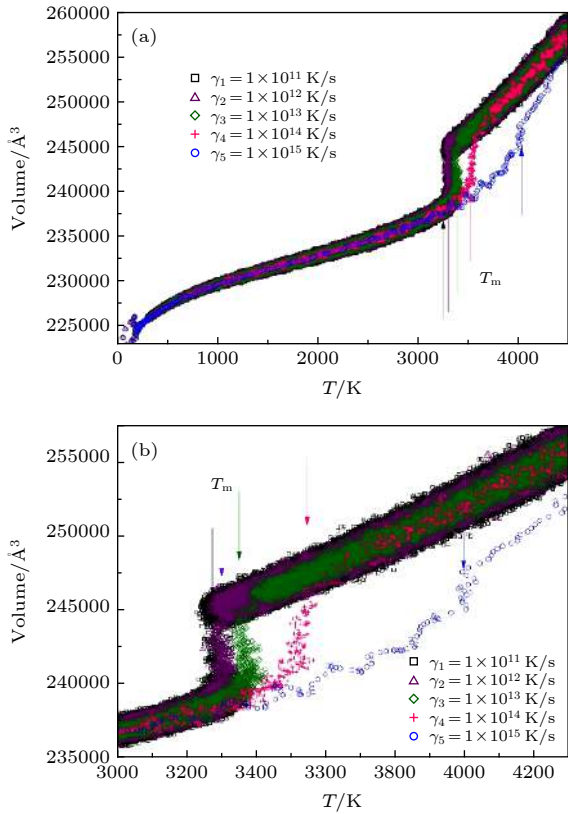


图 2 5 种不同熔化速率下金属钒体系的体积变化与温度之间的演变关系, (b) 是 (a) 的局部放大图

Fig. 2. The volume of the vanadium metal as a function of temperature at various melting rates  $\gamma$ , (b) is a partial enlarged view of (a).

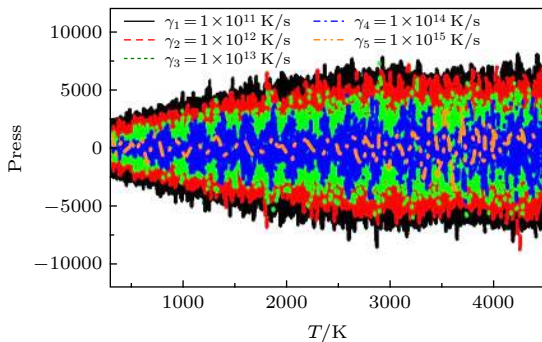


图 3 不同熔化速率下体系压强随温度的演变关系

Fig. 3. The pressure of the vanadium metal as a function of temperature at various melting rates  $\gamma$ .

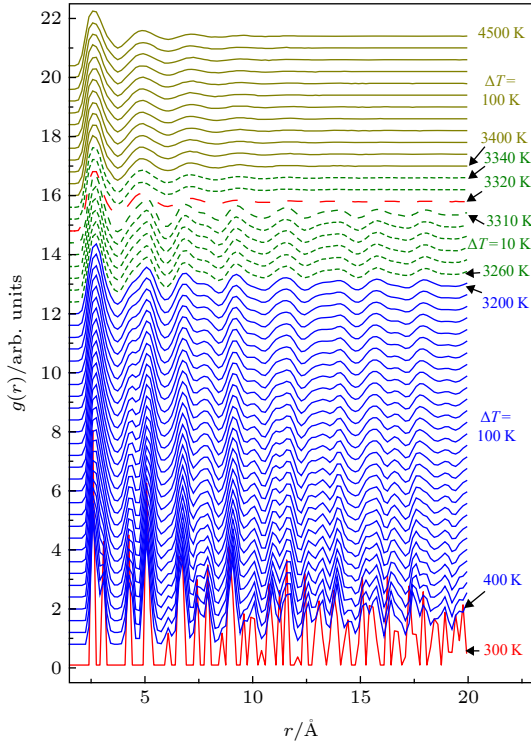


图 4 熔化速率为  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s 时 RDF 在不同温度区间的演变关系

Fig. 4. The RDF for vanadium metal at different temperature obtained by rapid heating rate  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s.

在此基础上, 图 5 更加直观地给出了钒晶体熔化过程中不同类型原子团簇 (FCC, HCP, BCC, ICO 以及 SC) 的演变示意图. 可知 300 K 时, 体系的确呈现完美的晶体结构, 原子排列整齐, 然而当温度继续升高至 3300 K 时, 原子已经明显偏离了其平衡位置, BCC 显著减少, 之后当温度每升高 10 K 其结构变化都是异常剧烈的. 当  $T$  升高至 4500 K 时, 体系的原子排布已经是完全“无序”的排列, 直观地印证了图 4 中 RDF 反映的体系结构特征. 与此同时, 也要承认以速率  $1 \times 10^{12}$  K/s 进行的熔化所得的熔点温度与实验熔化温度有一定差距, 这主要是由于熔化速率过高所致.

### 3.3 不同熔化速率下微结构的分布与演化

在完成 5 种不同熔化速率的 MD 模拟之后, 要进一步获悉熔化过程中晶体型原子团簇之间的演变和彼此之间的相互转化, 以及要发生这种转化所需的基本条件等, 首先就需要对其中承载基本信息的原子团簇进行识别. 本文将运用多面体模板匹配法 (polyhedral template matching method, PTMM)<sup>[51]</sup> 来完成这一任务. 简单来说, PTMM 方法

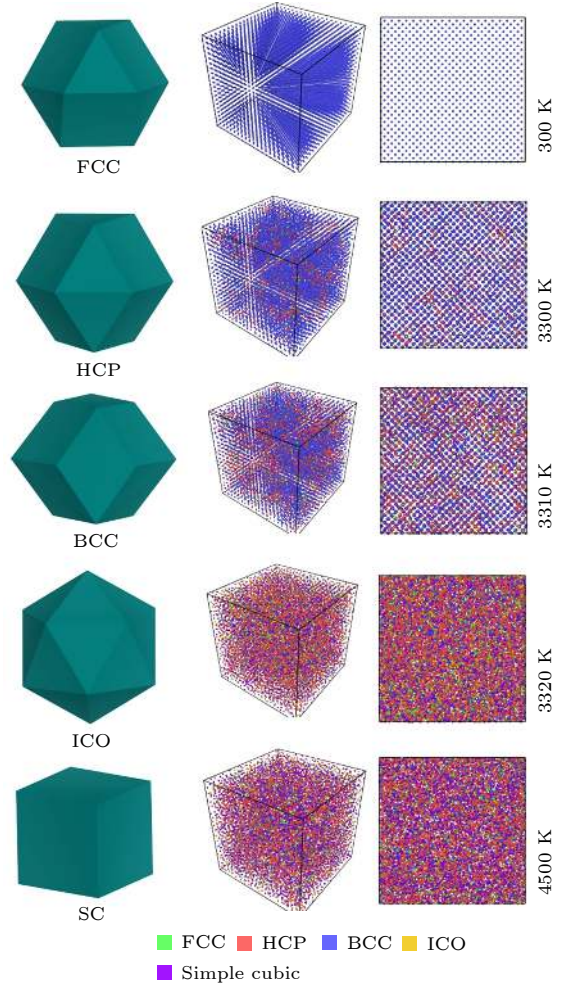


图 5 晶体钒熔化过程不同类型团簇的演变示意图 ( $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s)

Fig. 5. Different type atomic schematic diagram in vanadium system at heating rate  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s.

是基于均方根偏差 (root-mean-square deviation, RMSD) 的数学方法来判断两点之间结构的相似性. 对于给定的两个原子  $A$  与  $B$ , 其 RMSD 可定义为

$$\text{RMSD}(A, B) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|A_i - B_j\|^2}, \quad (3)$$

而对于两个以上的多原子体系的叠加问题, 主要是要找到一个旋转矢量  $A$  与一个缩放矢量  $B$ , 使得 RMSD 最小. 这种情况下 RMSD 的定义式转变如下<sup>[51]</sup>:

$$\text{RMSD}(A, B) = \min_{s, Q} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|s[a_i - A] - (Q[b_i - B])^T\|^2}, \quad (4)$$

其中  $N$  是原子数,  $s$  是  $A$  的最佳缩放因子,  $Q$  是右

手正交矩阵,  $A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i$  与  $B = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i$  分别是  $A$  与  $B$  原子的重心,  $a_i$  与  $b_i$  分别代表  $A$  与  $B$  原子的任意变化矢量. 通常可以利用正交矩阵与缩放因子的共同调节使得 RMSD 可以保持一个测定的不变量, 从而获得变换后各点距原点的距离 [51]:

$$\text{RMSD}(A, B) = \min_{sQ} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\| s[a_i - A] - \frac{1}{l(B)} (Q[b_i - B])^T \right\|^2}, \quad (5)$$

其中  $l(B) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \|b_i - B\|$ . 之后确定一个中心

原子和其近邻原子之间的结构, 就只需先给出标准模板团簇构型 (如图 5 中的 ICO, BCC, HCP, FCC 及 SC 多面体), 然后通过 RMSD 来判断该标准团簇模板与目标团簇构型之间的结构相似性. RMSD 数值越小, 条件越发苛刻, 目标结构与模板的相似度也就越高, 所表征的团簇结构也就越接近于模板结构, 该方法称之为 PTMM, 目前已被广泛应用于对非晶与玻璃态结构的表征, 接下来将用其分析不同类型团簇的原子结构.

众所周知, 金属钒在常温下是 BCC 结构, 图 5 中已经初步给出了 FCC, HCP, BCC, ICO 以及 SC 团簇原子随温度的变化示意图, 在此基础上, 图 6

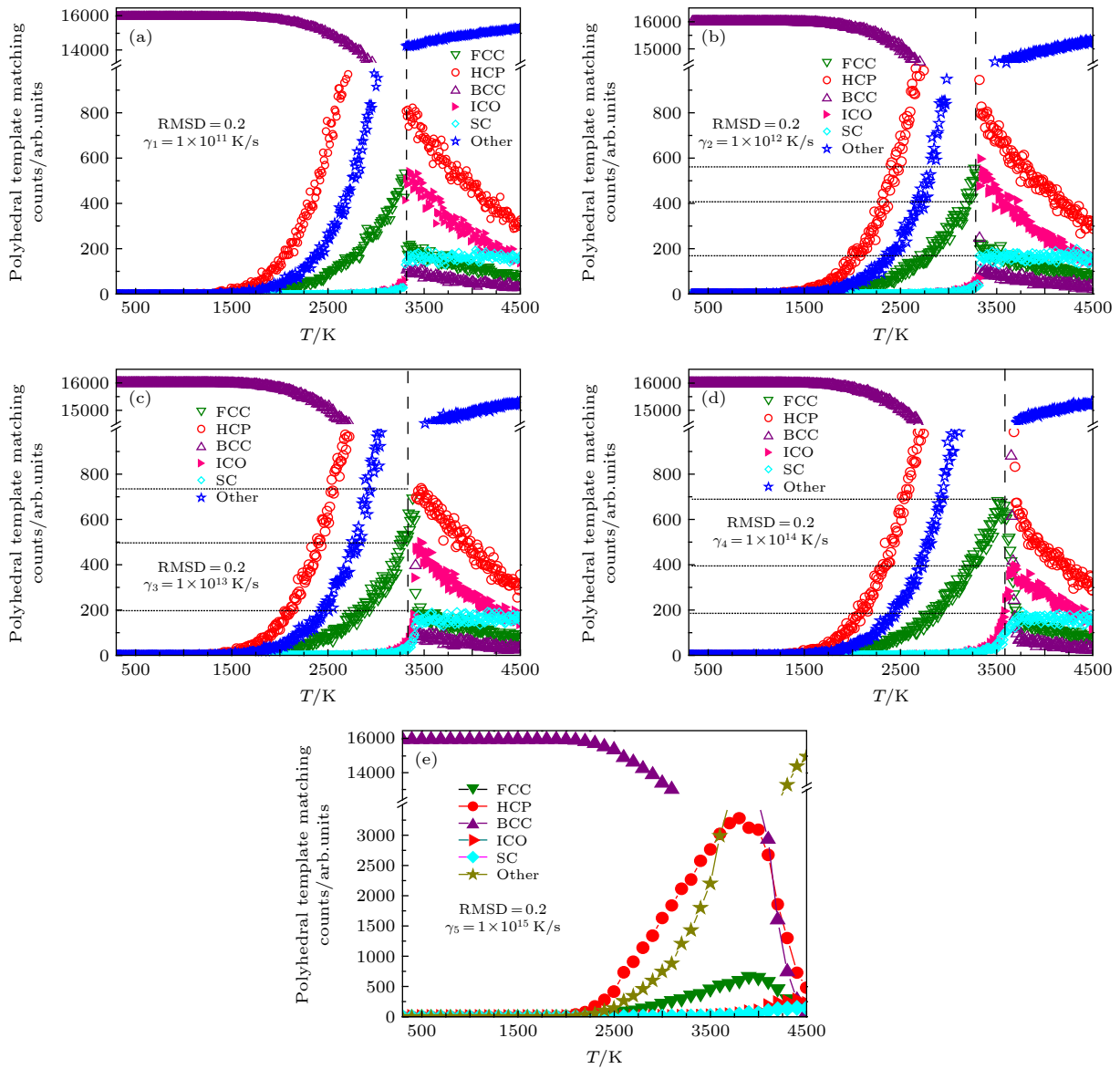


图 6 利用多面体模板匹配法分析得到的 5 种不同熔化速率下 FCC, HCP, BCC, ICO 以及 SC 类型团簇原子随温度的演变关系  
Fig. 6. The population of the FCC, HCP, BCC, ICO and SC types atoms in V system as a function of temperature obtained from the polyhedral template matching at various rates, respectively.

给出了 5 种不同熔化速率 ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s 以及  $\gamma_5 = 1 \times 10^{15}$  K/s) 下 FCC, HCP, BCC, ICO 以及 SC 团簇原子数随温度变化的具体情况. 从图 6 总的来看, 在低温区间内, 不论是高熔化速率还是低熔化速率, 当温度由室温逐渐升高时, BCC 团簇在起始阶段呈现缓慢减少的趋势, 但当温度逐渐逼近  $T_m$  时, BCC 原子急剧减少, HCP 则迅速增加, 之后 ICO, FCC 以及 SC 等原子团簇也在  $T = T_m$  这一瞬间陡然增加. 而一旦当温度  $T > T_m$  时, HCP 与 ICO 则由最大值开始急剧下降, 同时 FCC

也开始减少. 与此同时虽然 SC 的数量在高温阶段较少, 但其数目并未随温度的增加而发生明显变化. 简言之, 图 6 中隐藏着如下的物理规律: 即在 BCC 急剧消失的时候, 在熔化温度附近有部分原子团簇快速转化为 HCP, ICO, FCC 以及 SC 团簇, 这一熔化规律并不随熔化速率的升高而发生改变. 之后为了进一步了解晶体钒在熔化过程中, 不同熔化速率对同一类型团簇原子数目的影响, 图 7 分别给出了 FCC, HCP, BCC, ICO, SC 以及其他类型团簇的原子分布随温度的演变关系. 从图 7 可见, 不论是 FCC, HCP, ICO 还是 SC 类型的原子

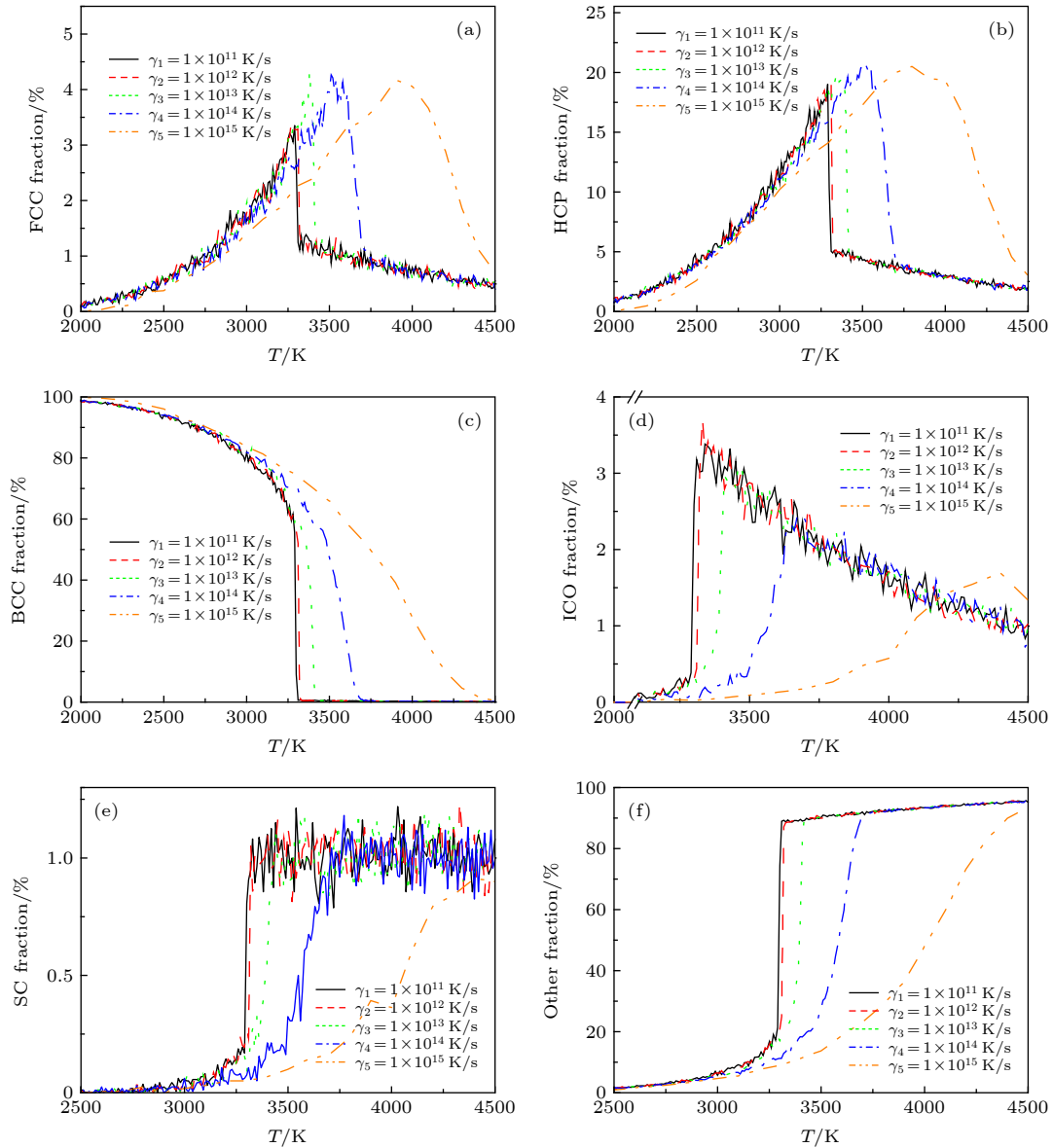


图 7 利用多面体模板匹配法分析得到的 5 种不同熔化速率下各种类型团簇原子分布随温度的演变关系 (a) FCC; (b) HCP; (c) BCC; (d) ICO; (e) SC; (f) 其他类型团簇

Fig. 7. The fraction of the various types atoms in V system as a function of temperature obtained from the polyhedral template matching at five various rates: (a) FCC; (b) HCP; (c) BCC; (d) ICO; (e) SC; (f) other types atoms counts.

团簇, 其数目都在熔化温度  $T_m$  附近明显增加, 与此同时伴随着 BCC 的急剧减少 (图 7(c)). 对同一

团簇而言, 考虑熔化速率效应, 发现在速率  $\gamma \leq 1 \times 10^{12}$  K/s 时, 速率的改变对团簇数目的影响并不显

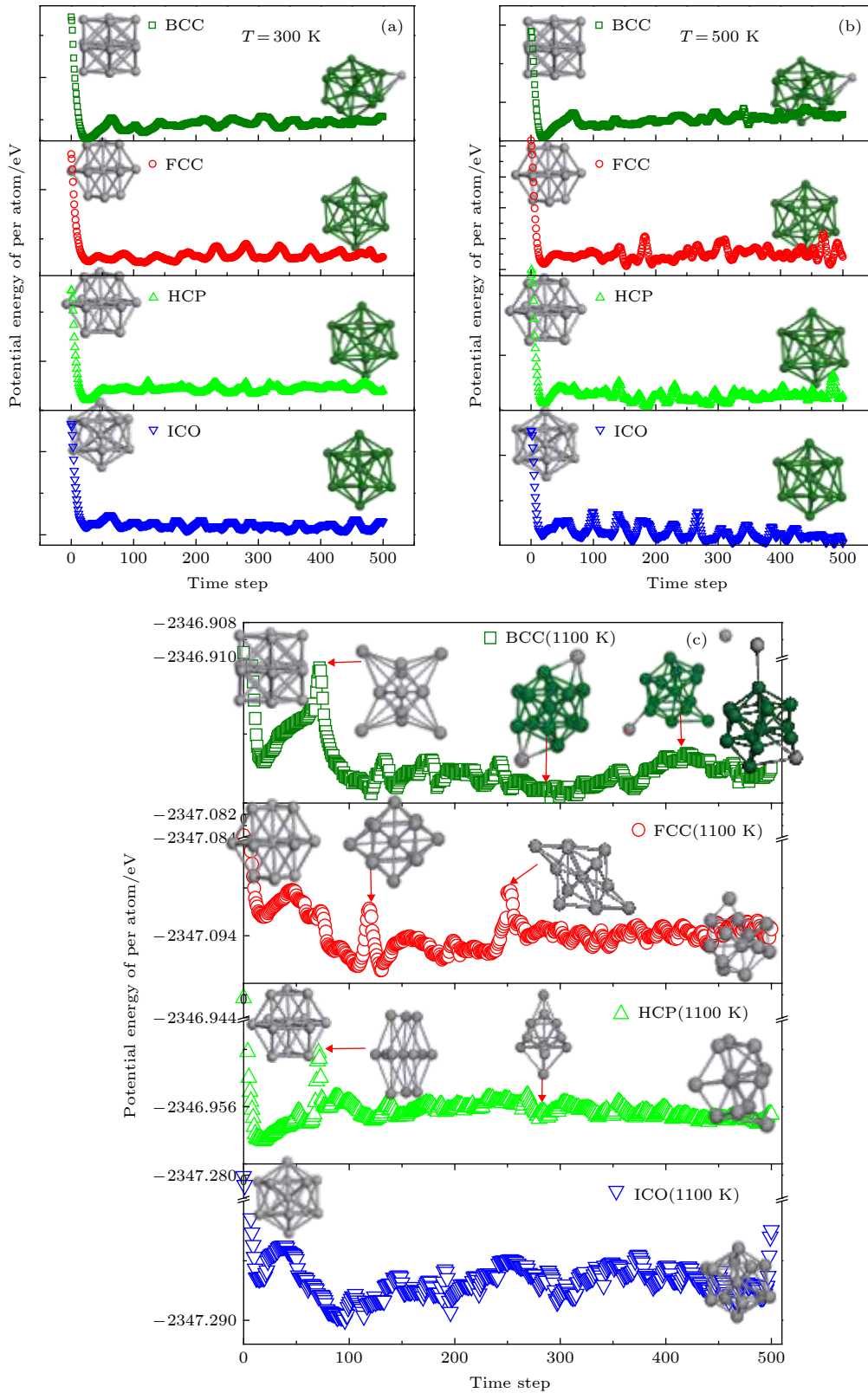


图 8 FCC, HCP, BCC 以及 ICO 团簇平均每原子势能随模拟步长的演变趋势 (a) 300 K; (b) 500 K; (c) 1100 K

Fig. 8. The variation of the potential energy of per atom of FCC, HCP, BCC and ICO cluster as a function of time step, respectively: (a) 300 K; (b) 500 K; (c) 1100 K.

著. 当 $\gamma$ 大于 $1 \times 10^{12}$  K/s 时, 熔化速率越高, BCC 类型团簇减少得越慢, 而 FCC, HCP, ICO 以及 SC 则增长得越慢. 之后随着温度逐渐升高, FCC, HCP 以及 ICO 的数目在达到顶峰后才逐渐减少.

针对图 6 与图 7 中 ICO 原子团簇在高温阶段持续存在的物理现象, 图 8 进一步利用 *ab initio* MD 模拟了 BCC(15 个原子)、FCC(13 个原子)、HCP(13 个原子) 以及 ICO(13 个原子) 分别在 300, 500 K 和 1100 K 时的结构稳定性与团簇寿命. 结果显示在 300 K 和 500 K 时, FCC 与 HCP 均在模拟结束后转变为了 ICO, BCC 也在模拟结束后转变为了含有 ICO 团簇核心的几何结构, 而 ICO 则几乎保持其初始结构而未发生变化. 当温度升高至 1100 K 时, BCC 演变为一个含有畸变 ICO 的结构, 而 FCC 与 HCP 则经过一系列不同的亚稳结构最终演变为非规则构型. 唯独 ICO 仍然保持其基本构型, 且未发生明显改变, 这说明在高温阶段 ICO 的稳定性的确高于晶型原子团簇, 这也为 ICO 在温度高于熔化温度后的大量出现提供了团簇层面的解释.

此外, 考虑到熔化过程中的 MD 模拟 [35] 与实验 [37,40] 均是在有限温度下进行的, 所以本文通过计算团簇的原子振动频率 [52] 后, 进一步从熵与吉布斯自由能的角度来研究各团簇的热力学稳定性 [52], 期望以此找到具有 5 次对称性而缺乏平移对称性的 ICO 能够在高温区稳定存在的原始因素. 因为熵与吉布斯自由能均是描述热力学系统的重要态函数, 其大小均可清晰反映系统所处状态的稳定情况, 指明热力学过程进行的方向, 可以为研究对象提供定量表述, 即熵越高, 吉布斯自由能越低, 孤立体系越稳定. 基于此, 图 9 中分别给出了 FCC, HCP, ICO 及 BCC(为了与其他三种标准团簇具有可比性, 此处是仅含 13 原子的标准 BCC 碎片) 原子团簇的熵与吉布斯自由能随温度的演变关系. 可知, 虽然各团簇的熵与自由能随温度的演变趋势恰好相反, 但其所指示的物理意义 [52] 却完全一致, 即与 FCC, HCP, BCC 相比, ICO 的熵最高, 吉布斯自由能最低, 而且随着温度逐渐升高, 该现象愈加显著. 这充分表明高温液态金属区域 ICO 的热力学稳定性远远优于各晶型原子团, 为液态金属中 ICO 原子团的大量存在提供了热力学层面的理论解释.

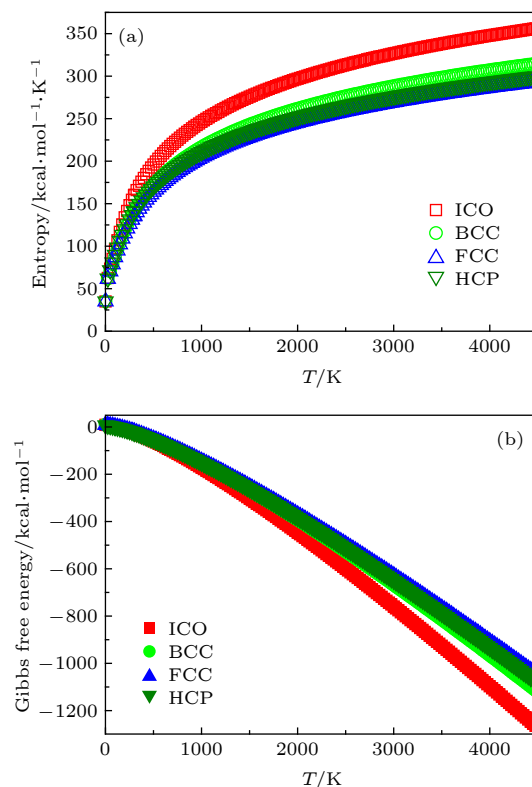


图 9 FCC, HCP, BCC 及 ICO 原子团簇的熵与吉布斯自由能随温度的演变关系 (a) 熵; (b) 吉布斯自由能

Fig. 9. The variation of the entropy and Gibbs free energy of FCC, HCP, BCC and ICO cluster as a function of temperature, respectively: (a) Entropy; (b) Gibbs free energy.

## 4 结 论

本文采用 MD 方法, 通过 LAMMPS 模拟了 5 种不同熔化速率 ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s 与  $\gamma_5 = 1 \times 10^{15}$  K/s) 下 16000 个钒原子在同一初始几何结构下局域特征原子结构的熔化行为. 研究表明: 在不同速率的熔化过程中, 钒的熔点随着速率的升高而依次升高, 熔化速率对不同类型原子团簇的绝对数目影响显著, 但对不同类型原子团簇数目分布的相对次序无显著影响. 针对特征原子团簇进行的 *ab initio* MD 模拟和热力学分析表明, ICO 原子团簇在高温区之所以能够持续存在, 不仅是因为 ICO 原子团簇的稳定性和团簇寿命明显优于 FCC, HCP 以及 BCC, 而且是因为 ICO 原子团簇在高温区具有相对较高的团簇熵与相对较低的吉布斯自由能.

## 参考文献

- [1] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379

- [2] Baletto F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 371
- [3] Turci F, Tarjus G, Royall C P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 215501
- [4] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801
- [5] Sprakel J, Zacccone A, Spaepen F, Schall P, Weitz D 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 088003
- [6] Şoşu D, Stukowski A, Stoica M, Scudino S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 195503
- [7] Jiang Y Q, Wen D D, Peng P 2017 *J. Mole. Liquids* **230** 271
- [8] Jiang Y Q, Wen D D, Peng P, Han S C, Hou Z Y 2015 *Comput. Mater. Sci.* **99** 156
- [9] Zhong L, Wang J, Sheng H, Zhang Z, Mao S X 2014 *Nature* **512** 177
- [10] Jiang Y Q, Peng P 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 132101 (in Chinese) [蒋元祺, 彭平 2018 物理学报 **67** 132101]
- [11] Jiang Y Q, Peng P 2020 *Chin. Phys. B.* **29** 046105
- [12] Jiang Y Q, Wen D D, He W X, Peng P 2018 *Mol. Simulat.* **44** 1183
- [13] Wu Z W, Li M Z, Xu L M, Wang W H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176405 (in Chinese) [武振伟, 李茂枝, 徐莉梅, 汪卫华 2017 物理学报 **66** 176405]
- [14] Deng Y H, Wen D D, Peng C, Wei Y D, Zhao R, Peng P 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 066401 (in Chinese) [邓永和, 文大东, 彭超, 韦彦丁, 赵瑞, 彭平 2016 物理学报 **65** 066401]
- [15] Sun B A, Wang L F, Shao J H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 178103 (in Chinese) [孙保安, 王利峰, 邵建华 2017 物理学报 **66** 178103]
- [16] Yang M H, Cai B, Sun Y, Zhang F, Wang Y F, Wang C Z, Ho K M 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 125602
- [17] Sun Y T, Wang C, Lü Y M, Hu Y C, Luo P, Liu M, Xian H J, Zhao D Q, Ding D W, Sun B A, Pan M X, Wen P, Bai H Y, Liu Y H, Wang W H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 126101 (in Chinese) [孙奕韬, 王超, 吕玉苗, 胡远超, 罗鹏, 刘明, 威海杰, 赵德乾, 丁大伟, 孙保安, 潘明祥, 闻平, 白海洋, 柳延辉, 汪卫华 2018 物理学报 **67** 126101]
- [18] Li M X, Zhao S F, Lu Z, Hirata A, Wen P, Bai H Y, Chen M W, Schroers J, Liu Y H, Wang W H 2019 *Nature* **569** 99
- [19] Sheng H W, Luo W K, Alangir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [20] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
- [21] Wang H Q, Li H F 2015 *RSC Adv.* **5** 94685
- [22] Sosso C C, Chen J, Stephen J, Fitzner M, Pedevilla P, Zen A, Michaelides A 2016 *Chem. Rev.* **116** 7078
- [23] Taherkhani F, Akbarzadeh H, Rezaia H 2014 *J. Alloys. Compd.* **617** 746
- [24] Chen L, Wang Q, Xiong L 2017 *J. Nanopart. Res.* **19** 300
- [25] Zhang Z, Hu W, Xiao S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125443
- [26] Nunez S, Lopez J M, Aguado A 2012 *Nanoscale* **4** 6481
- [27] Steenbergen K G, Gaston N 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 15325
- [28] Taran S, Garip A K, Arslan H 2020 *J. Clus. Sci.* 10876
- [29] Taran S, Garip A K, Arslan H 2020 *Chin. Phys. B* **29** 077801
- [30] Elatresh S F, Bonev S A, Gregoryanz E, Ashcroft N W 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104107
- [31] Zhao C Y, Tao Y, Yu Y S 2020 *Int. J. Mass. Tran.* **150** 119382
- [32] Feng D, Feng Y, Yuan S, Zhang X, Wang G 2017 *Appl. Therm. Eng.* **111** 1457
- [33] Fang X W, Wang C Z, Yao Y X, Ding Z J, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 224203
- [34] Aguado A, Jarrold M F 2011 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 151
- [35] Lekka C E, Papaconstantopoulos D A 2007 *Surf. Sci.* **601** 3937
- [36] Pyfer K L, Kafader J O, Yalamanchali A, Jarrold M F 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 4900
- [37] Haberland H, Hippler T, Donges J, Kostko O, Schmidt M, Issendorff B 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 035701
- [38] Zhang L, Sun H 2010 *Phys. Status Solidi* **207** 1178
- [39] Jena P, Sun Q 2018 *Chem. Rev.* **118** 5755
- [40] Chacko S, Joshi K, Kanhere D G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 135506
- [41] Rapacioli M, Tarrat N, Spiegelman F 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 4092
- [42] Breaux G.A, Benirschke R C, Sugai T, Kinnear B S, Jarrold M F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 215508
- [43] Nelli D, Ferrando R 2019 *Nanoscale* **11** 13040
- [44] Settem M, Kanjarla A K 2020 *Sci. Rep.* **10** 3296
- [45] Wu J, Qi L, You H, Gross A, Li J, Yang H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11880
- [46] Zhang J, Chen J, Hu P, Wang H 2020 *Chin. Chem. Lett.* **31** 890
- [47] Mao H K, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [48] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [49] Cai J, Ye Y 1996 *Phys. Rev. B* **54** 8398
- [50] Stukowski A 2010 *Model. Simul. Mater. Sc.* **18** 015012
- [51] Larsen P M, Schmidt S, Schiotz J 2016 *Model. Simul. Mater. Sc.* **24** 055007
- [52] Jiang Y Q 2015 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Hunan University) (in Chinese) [蒋元祺 2015 博士学位论文(长沙: 湖南大学)]

# Simulation and analysis of melting behavior of local atomic structure of refractory metals vanadium\*

Jiang Yuan-Qi<sup>1)2)†</sup>

1) (*Department of Physics, Nanchang Normal University, Nanchang 330032, China*)

2) (*College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 6 February 2020; revised manuscript received 10 July 2020)

## Abstract

By using large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) code, a molecular dynamics simulation is performed in the NPT ensemble at zero pressure to investigate the influence of melting rates  $\gamma$  on the evolutionary characteristics of vanadium atomic structure such as body-centered cubic (BCC), hexagonal close-packed structure (HCP), face centered cubic (FCC), simple cubic (SC) and icosahedra (ICO) during the rapid melting of solid vanadium crystal at five different melting rates ( $\gamma_1 = 1 \times 10^{11}$  K/s,  $\gamma_2 = 1 \times 10^{12}$  K/s,  $\gamma_3 = 1 \times 10^{13}$  K/s,  $\gamma_4 = 1 \times 10^{14}$  K/s,  $\gamma_5 = 1 \times 10^{15}$  K/s), in which 16000 atoms in a cubic box under the periodic boundary condition are considered, and their motion equations are solved by Verlet's algorithm in the velocity form in time steps of 1 fs. Constant pressure  $P$  and temperature  $T$  are imposed by a modified Nose-Hoover method for both  $P$  and  $T$  variables, and an embedded-atom model (EAM) potential is utilized. For identifying the local atomic structures of liquid and solid vanadium at different temperatures, a polyhedral template matching method (PTMM) is used by measuring the root-mean square deviation (RMSD), in which clusters are classified as the topology of the local atomic environment without any ambiguity in the classification. Subsequently, the variation of the potential energy, entropy and Gibbs free energy of FCC, HCP, BCC and ICO vanadium clusters are calculated through *ab initio* MD simulation in the canonical ensemble (NVT) at selected temperatures, and the lowest-energy dynamic structure and its corresponding static heating structure are also shown in this paper. Based on the above calculated results, it is found that the melting point of refractory metal vanadium increases obviously with the increase of heating rate, but the heating rate only presents a limited effect on the population of atomic structure for each of BCC, HCP, FCC, SC and ICO. Namely, the temperature still plays a dominant role in the rapid melting process of V rather than heating rate. Moreover, the *ab initio* MD simulation and thermodynamics analysis further reveal that lots of ICO clusters of vanadium can exist stably in the liquid region rather than in solid crystal, which is not only due to its higher stability and longer lifetime than those of crystalline atomic clusters, but also because ICO possesses higher entropy and lower Gibbs free energy in high temperature liquid region.

**Keywords:** molecular dynamics, vanadium, melting, cluster

**PACS:** 36.40.-c, 36.40.Ei, 61.46.Bc, 64.70.dj

**DOI:** 10.7498/aps.69.20200185

\* Project supported by the Jiangxi Provincial Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 20202BAB204004, 20171BAB216001), the Scientific Research Project of Jiangxi Provincial Education Department, China (Grant Nos. GJJ191114, GJJ161242), the Qinglan Scholars Program of Nanchang Normal University, China, and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51871096, 11664028).

† Corresponding author. E-mail: [yuanqi325@163.com](mailto:yuanqi325@163.com)