

过渡金属 Mo 高压熔化曲线的分子动力学模拟*

胡翠娥^{1,2}, 曾召益^{1,2}, 张伟², 蔡灵仓²

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331;

2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 四川 绵阳 621900)

摘要:基于经典的分子动力学模拟,运用嵌入原子势模型,研究了 Mo 的熔化曲线。通过分子动力学模拟得到的热状态方程与早期的实验及第一性原理计算结果相一致,验证了我们采用的 EAM 势的可靠性。单相模拟的结果表明钼在冲击熔化之前并没有固固相变的发生。通过固液共存的两相模拟方法获得了 Mo 的熔化温度数据,利用 Simon 函数拟合得到 Mo 的熔化曲线。两相模拟有效的考虑了过热效应,模拟结果证实了动高压实验的结论。

关键词:分子动力学模拟,熔化,过渡金属

中图分类号:O521⁺.2

文献标志码:A

文章编号:1672-6693(2016)05-0138-06

过渡金属 Mo 具有较为复杂的电子结构,是凝聚态物理中研究高压物性的热门材料。Mo 是超高压物态方程的标准材料,对它的研究有利于高压科学技术的发展。另外,以 Mo 为代表的一些难熔过渡金属由于存在高压相变及熔化曲线问题,因此在研究中有着很大的争议。如对 Mo 的高压物性能够有深入的认识,将对人们理解其他过渡金属有着重要的参考意义。1989 年,Hixson 等人^[1]于发表了关于 Mo 的冲击加载下的声速测量结果。在他们的冲击压缩实验中,Mo 的声速随着冲击压强的变化,呈现出一些特殊的规律。声速在 210 GPa 处出现拐折,意味着发生固-固相变的结果。尽管这一结论随后引起了极大的争议^[2-4],但仍然有一些实验^[5]及理论^[6-8]表明 Mo 确实有可能在此处发生固-固相变。在笔者所在团队的前期工作中^[9],通过第一性原理计算获得了 Mo 的 Hugoniot 声速,发现在 175~275 GPa 区域内确实发生了拐折,证实了冲击波实验中对于钼的声速测量的结果。

在 390 GPa 以上区域内,Mo 的声速数据与体波声速理论值符合,表明 Mo 的抗剪切能力在该压强下消失,意味着 Mo 在 390 GPa 处发生了冲击熔化,即发生了固-液相变。Hixson 等人估算了冲击熔化温度,约为 10 000 K。就冲击熔化的物理本质而言并没有异议,但具体的熔化温度数据却极具争议^[6,10-13],即关于过渡金属熔化线在高压区的走势问题。以 Mo, Ta, W 为代表的一些难熔过渡金属,静高压实验得到的熔化线随压强的斜率 (dT_m/dP) 比较低,因此外推静高压的熔化数据到冲击熔化压强时,该温度远远低于动高压实验的数据。其间的差异巨大,不能用实验的误差来解释。对过渡金属 Mo 来说,其间相差高达 5 000 K。Errandonea 针对动高压实验中的过热熔化问题,提出了对过渡金属的熔化做 30% 的修正^[14]。经修正后的冲击熔化温度约为 (7 700 ± 1 500) K,仍远远高于外推静高压的数据(略高于 4 000 K)到此相同的压强。

最近,Dewaele 等人^[14]利用静高压实验详细研究了 Ta 的熔化温度,他们声称解决了动-静高压之间的分歧。在他们的实验中,发现对 Ta 在高压下的熔化测量时受到两个方面的严重影响:首先是 Ta 与传压介质发生了化学反应,且碳元素从表面扩散到压砧内部;另外当传压介质发生熔化之后,对高温计的测量可能发生了严重的影响。因此,早期静高压测量得到的熔化温度普遍偏低,经修正之后熔化温度有较大的升高。相似的情况在对 Mo 的测量中或许也是存在的,需要进一步的实验来证实。对于其他过渡金属的熔化线问题,Errandonea^[13]也做了大量的静高压测量,发现这些金属的熔化线相互之间近于平行,而且随压强增加,熔化温度变化很小。所以研究 Mo 的高压熔化曲线对其他几种过渡金属元素熔化线的研究也会有很大帮助。

* 收稿日期:2015-10-19 修回日期:2016-06-12 网络出版时间:2016-07-13 14:03

资助项目:国家自然科学基金(No. 11247316; No. 11247317; No. 11304408; No. 11102060);重庆市基础与前沿研究计划一般项目(No. cstc2012jjA50019; No. cstc2013jcyjA0733)

作者简介:胡翠娥,女,研究方向为高压物理学,E-mail:cuiehu@126.com;通信作者:曾召益,副教授,E-mail:zhaoyizeng@126.com

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160713.1403.040.html

1 模型与计算方法

分子动力学(Molecular dynamic, MD)模拟是在原子量级上模拟材料的性质,是研究分子、原子系统的有力工具。在本文的 MD 模拟中,运用的是三维周期性边界条件,采用了两相模拟(固液共存模拟)方法,这种方法在模拟其他金属体系时经常被采用^[11,15-16]。由于在很大压力和温度范围内 Mo 均保持体心立方(bcc)的基态结构,因此在模拟中本研究采用 bcc 结构。两相模拟方法中,本研究测试了系统的尺寸效应,采用 $12 \times 12 \times 12$ 的晶胞得到的零压下的熔化温度的差别低于 100 K。在此基础上,本研究构建了一个固液共存的体系。液态体系的建立采用的是在 NVE 系综下加热 3 456 个原子至 4 000 K(远高于 Mo 的熔化温度),确保体系处于熔化状态,然后将固态部分和液态部分沿 z 轴方向合并为一个体系。此时这个共存相含有 6 912 个原子,且存在一个固液边界。采用等温等压的 NPT 系综来控制压强和温度,时间步长为 0.5 fs,总的模拟步数为 100 000 步,其中前 60 000 步为弛豫时间,后 40 000 步为采样时间。

在模拟中采用的是嵌入原子势(Embedded atom model, EAM)。EAM 势通常用作金属的势函数,且能够获得较为理想的结果。在 EAM 势中,系统的总能量 E 写成如下形式:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i), \quad (1)$$

其中 Φ_{ij} 表示距离为 r_{ij} 的两原子 i 和 j 的对势部分,而 F_i 是表示将原子 i 放入局域电子密度为 ρ_i 的势场中的嵌入势。密度函数为:

$$\rho_i = \sum_{j,i \neq j} f_j(r_{ij}), \quad (2)$$

其中 $f_j(r_{ij})$ 是原子 j 对其距离为 r_{ij} 的原子 i 处的电子密度贡献。采用的对势形式如下:

$$\Phi(r) = \frac{A \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} - \frac{B \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}, \quad (3)$$

其中 r_e 是平衡状态下的最邻近原子间距, A, B, α 和 β 是 4 个可调参数, κ 和 λ 均为截断参数。电子密度函数如下:

$$f(r) = \frac{f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}. \quad (4)$$

为使嵌入函数的形式对整个电子密度都能适用,需要将电子密度函数分为 3 种形式,如下:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_0, \rho_0 = 1.15\rho_e, \quad (6)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)\right]^i \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^{\eta}, \rho_0 \leq \rho. \quad (7)$$

Zhou 和 Wadley 等^[17]通过拟合多种基态性质,给出了 Mo, Ta, W, Ni, Ti 等多种金属及合金的所有参数。

2 结果与讨论

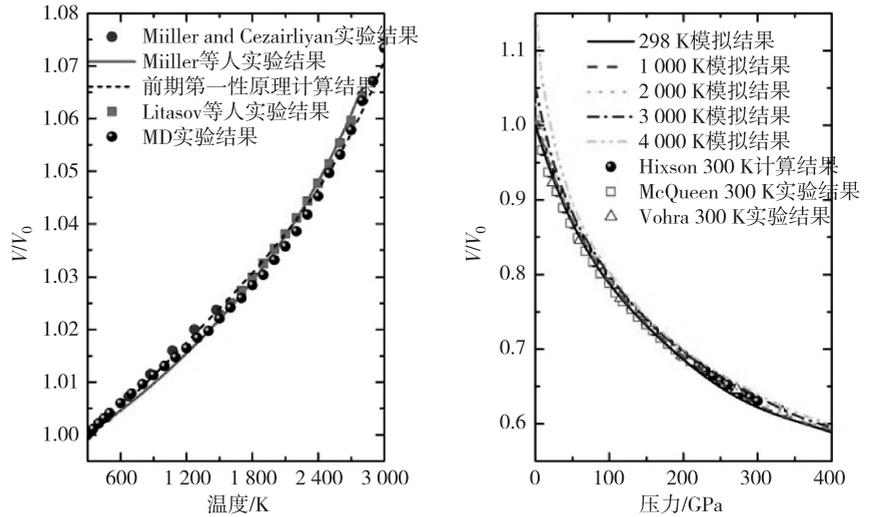
本研究首先对热状态方程进行了 MD 模拟,这也能够直接检验此次模拟的准确性。在常温常压下,模拟得到的平衡体积为 15.66 \AA^3 ,与实验值 $15.583^{[18]}$, $15.576^{[2]}$ 十分接近。检验势函数准确与否,尤其是在高温下的有效性,最为可靠的方法用势函数来模拟体系的热膨胀性质。因为固体的热膨胀是对晶格振动非谐性的直接反映,它呈现了原子间相互作用力的非谐本质,所以热膨胀可以对晶体的非谐性参数给予直接的衡量。本研究首先模拟得到了 Mo 在常压下,体积随温度变化情况如图 1a 所示。在 $0 \sim 3\,000 \text{ K}$ 的范围内,本研究的 MD 模拟结果与与实验数据^[19-20]第一性原理计算的结果均比较吻合,也证明本文所采用的势函数能够描述 Mo 的热膨胀性质。更加值得注意的是,在接近常压下熔点($2\,890 \text{ K}^{[1]}$)的时候,MD 的结果比第一原理计算的结果更接近实验数据,主要原因是 MD 模拟考虑了本研究前期工作中第一原理计算中所忽略的非谐效应。

为进一步检验 EAM 势在高温高压下的可靠性,我们模拟了 Mo 的热状态方程,即压强、温度、体积(P - V - T)三者之间的关系。在实际应用中,由于热状态方程考虑了温度的效应,所以比通常的静态状态方程(P - V)更有价值。图 1b 是本研究模拟的 bcc Mo 的等温压缩线,其中 298 K 的 P - V 线与实验^[2,21]结果在本研究所模拟的范围内都基本吻合,与 Hixson 等^[22]的热力学计算结果也相一致。本研究模拟得到的不同温度下的等温线与前期第一性原理的计算结果^[11,32]基本一致,也更加证实了本文所采用的 EAM 势在高温高压下是可靠的。

为进一步理解静高压 DAC 实验与冲击波实验的差异,首先要明确是否是因为结构相变从而导致了熔化曲线的不同。因此,应该了解在熔化之前的固固相变信息。在单相模拟中,除了能容易的获得相变信息外,还能够通过共近邻分析技术来确定原子的局域结构。共近邻技术在甄别 fcc, hcp 以及 bcc 这 3 种结构上尤为准确。图 2 是模拟 Mo 在 150 GPa 压力下,温度分别处于 3 000 K 和 5 000 K 的原子构型。很显然,在 3 000 K 时, bcc 结构占据了绝大多数比例。当温度上升到 5 000 K 时,体系开始熔化,此时的原子构型表明 bcc 结构和熔化状态的结构占据了近 99% 的比例,因此证明了并没有固固相变的发生。本研究的结果也证实了参考系共存相模拟的结果^[24]。同时,在最近的冲击加载实验中, Nguyen 等^[4]

发现, Mo 在高达 440 GPa 的冲击压力下,声速呈线性增长。新的实验结果表明沿 Hugoniot 线, Mo 并未有固固相变的发生,这与本研究的观点一致。

在两相模拟方法中,本研究构建了一个初始的固液共存状态(图 3b)。当体系的温度低于熔化温度的时候,固液界面将会从固态向液态扩张,即液态部分会固化(图 3a);当体系的温度高于熔化温度的时候,固液界面将会由液态向固态部分扩张,即固态部分会液化(图 3c)。在图 3 中,液态部分中的 Mo 原子是一种完全无序的混乱状态,意味着此部分处于完全熔化的状态;在固态部分, Mo 仍然是呈现出明显的晶体结构;而在固液共存的界面上,是固液混合的状态。在模拟过程中,我们不断调整模拟体系的温度,不断逼近熔化温度,最终得到精度范围内的数据。如图 3 所示,在常压下 Mo 的熔化温度为 $(2\ 900 \pm 50)$ K,与实验测量的常压下的熔化温度 2 890 K 十分吻合。



a 常压下 bcc Mo 的体积比(V/V_0)随温度变化情况与实验数据^[19-20]及前期第一性原理计算结果^[8]的比较

b 不同温度下 bcc Mo 的体积比随压力变化情况与实验数据^[2,21]及计算结果^[22]的比较。

注: V_0 为体系在常温下的体积

图 1 常压下 bcc Mo 的体积比(V/V_0)随温度的情况以及不同温度下 bcc Mo 的体积比随压力变化情况与各自实验数据及计算结果的比较

Fig. 1 Isobar of the bcc Mo at 1 bar, comparing with experimental data^[19-20] and our previous work^[8] and Isotherms of the bcc Mo at different temperatures, comparing with the experiments^[2,21] and previous calculations^[22]

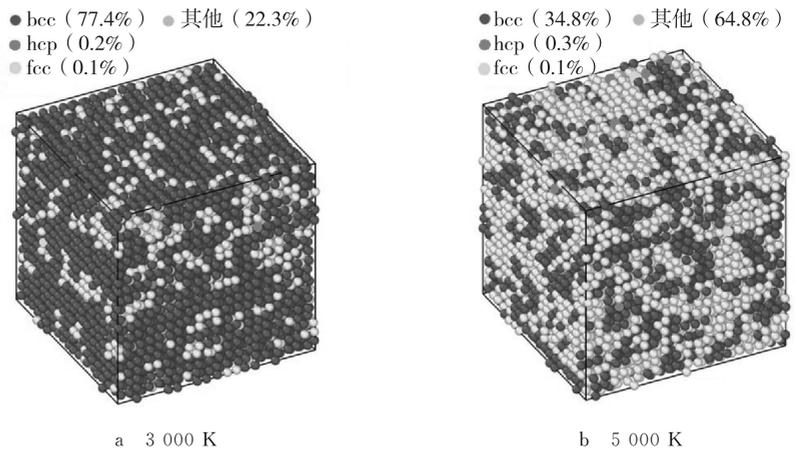


图 2 模拟体系在 150 GPa 下 3 000 K 和 5 000 K 下的原子构型

Fig. 2 The configurations of system at 3 000 K and 5 000 K under 150 GPa

除通过直观的观察固液界面移动来判断熔化外,更为准确的方法是定量的描述一些物理量,如检测均方根位移或面密度等。我们采用计算面密度的方法来判断。所谓面密度是指将模拟的体系沿垂直于固液共存的界面方向切成等间距的薄片,统计这些与固液界面平行的薄片内的原子数(图 4)。固态部分的薄片中的原子数呈周期性变化,而液态部分薄片的原子数则呈现为在平均数附近的随机分布。图 4 所示的原子切片情况与图 3 的相一致。将上述步骤在不同的压强重复,就可以得到不同压强下的熔化数据。

Hixson 等^[1]早期测量冲击熔化后估算的熔化温度为 10 000 K,Errandonea^[12]针对动高压实验中的过热熔化问题,提出了对过渡金属的熔化做 30% 的修正。经修正后的冲击熔化温度约为 $(7\ 700 \pm 1\ 500)$ K(390 GPa),仍远远高于外推静高压的数据(略高于 4 000 K)到此相同的压强。一般来说,动高压实验测量只能给出一种材料一个冲击熔化的数据(即 390 GPa 附近的冲击熔化数据),因此不能给出熔化线在整个高压区的走势。想获得多个冲击熔化的数据,只能改变材料的初始状态,Zhang 等利用疏松材料,测量了密度为 $9.557\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ Mo 的冲击-卸载熔化温度^[25],获得了两个数据: $(6\ 320 \pm 682)$ K,136 GPa 和 $(6\ 503 \pm 397)$ K,197 GPa。如图 5 所示,本研究模拟的 Mo 的熔化曲线与这些动高压的实验数据吻合。对比他人理论计算的结果,本研究的数据跟 Cazorla 等^[11]的更为接近,比 Belonoshko 等^[6]的熔化温度低,主要原因在于本文及 Cazorla 等所采用的是两相模拟方法,而 Belonoshko 等采用单相模拟。单相模拟中存在明显的过热现象。因为固液相变开始于成核的发生,这个过程则必须克服晶核形成的 Gibbs 自由能,对于单相模拟来说,这个自由能势垒比较难以克服,所以单相模拟往往会产生过热效应;然而两相模拟中固液界面的存在能够克服这一困难,固液共存界面既消除了液体结晶的自由能势垒也消除了固体熔化的自由能势垒,因此两相模拟能够消除过热效应。利用 Simon 函数拟合得到的高压熔化数据,可以将熔化曲线描述为如下形式:

$$T_m(P) = 2\ 900 \left(1 + \frac{P}{44.659} \right)^{0.474}, \quad (8)$$

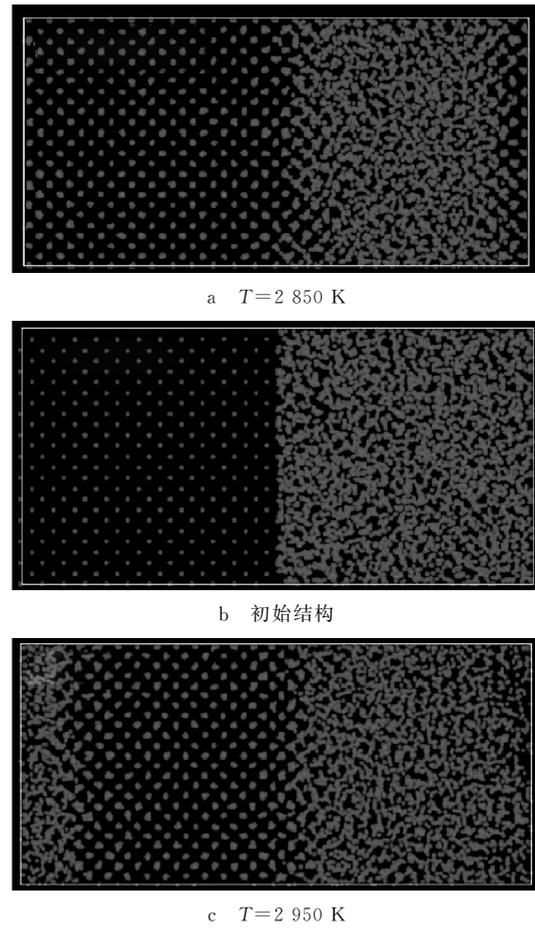


图 3 固液共存模型

Fig. 3 The configuration of solid-liquid coexistence phase

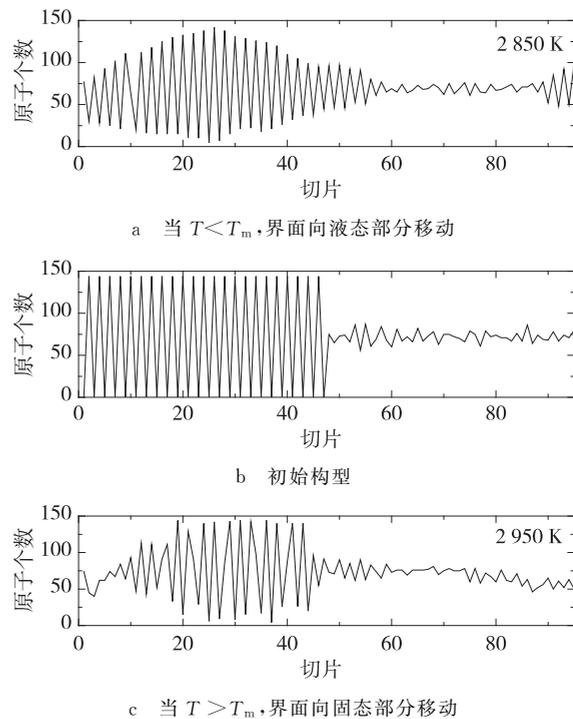


图 4 固液共存界面原子数密度分析

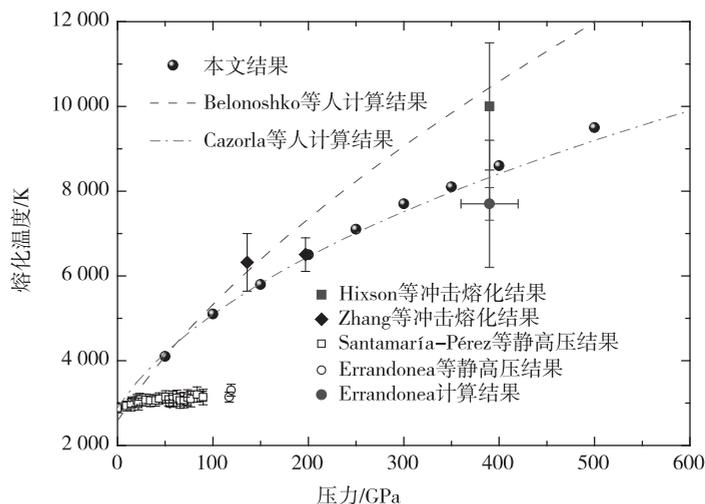
Fig. 4 Density profile for the coexistence configuration

注:周期性变化部分为固态,反之则为液态

其中在 1 bar 下的熔化温度斜率 dT_m/dP 约为 30 K/GPa。

3 结论

基于经典的分子动力学模拟,运用嵌入原子势模型,研究了 Mo 的熔化曲线。通过分子动力学模拟得到的热状态方程与早期的实验及第一性原理计算结果相一致,验证了本研究采用的 EAM 势的可靠性。单相模拟的结果表明 Mo 在冲击熔化之前并没有固固相变的发生。通过固液共存的两相模拟方法获得了 Mo 的熔化温度数据,利用 Simon 函数拟合得到 Mo 的熔化曲线为: $2900(1 + P/44.659)^{0.474}$ 。两相模拟有效的考虑了过热效应,模拟结果证实了动高压实验的结论。



注:Belonoshko 等^[6]的从头算分子动力学结果(段划线);Cazorla 等^[11]的从头算分子动力学结果(段-点划线);Errandonea^[12]对动高压结果进行了过热修正后的数据(带误差的实心圆);动高压实验结果(带误差的实心方框^[1]和菱形^[25]);静高压实验测量结果(带误差的空心圆^[10]和方框^[13])

图 5 Mo 的熔化曲线及与已有文献对比

Fig. 5 Melting curve of Mo. Present MD data (solid circles and line)

参考文献:

- [1] Hixson R S, Boness D A, Shaner J W, et al. Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62: 637.
- [2] Vohra Y K, Ruoff A L. Static compression of metals Mo, Pb and Pt to 272 GPa: comparison with shock data[J]. *Physical Review B*, 1990, 42: 8651.
- [3] Ruoff A L, Rodriguez C O, Christensen N E. Elastic moduli of tungsten to 15 Mbar, phase transition at 6.5 Mbar, and rheology to 6 Mbar[J]. *Physical Review B*, 1998, 58: 2998.
- [4] Nguyen J H, Akin M C, Ricky C, et al. Molybdenum sound velocity and shear modulus softening under shock compression[J]. *Physical Review B*, 2014, 89: 174109.
- [5] Hsiung L M, Lassila D H. Shock-induced displacive transformations in tantalum and tantalum-tungsten alloys[J]. *Scripta Materialia*, 1998, 39: 603.
- [6] Belonoshko A B, Burakovsky L, Chen S P, et al. Molybdenum at high pressure and temperature: melting from another solid phase[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 135701.
- [7] Cazorla C, Alfè D, Gillan M J. Comment on "Molybdenum at high pressure and temperature: melting from another solid phase" [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 049601.
- [8] Zeng Z Y, Hu C E, Cai L C, et al. Lattice dynamics and thermodynamics of molybdenum from first-principles calculations[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114: 298.
- [9] Zeng Z Y, Hu C E, Liu X, et al. Ab initio study of acoustic velocities in molybdenum under high pressure and high temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99: 191906.
- [10] Santamaría P D, Ross M, Errandonea D, et al. X-ray diffraction measurements of Mo melting to 119 GPa and the high pressure phase diagram[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 124509.
- [11] Cazorla C, Gillan M J, Taioli S, et al. Ab initio melting curve of molybdenum by the phase coexistence method [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 194502.
- [12] Errandonea D. Improving the understanding of the melting behaviour of Mo, Ta and W at extreme pressures [J]. *Physica B*, 2005, 357: 356.
- [13] Errandonea D, Schwager B, Ditz R, et al. Systematics of transition-metal melting[J]. *Physical Review B*, 2001, 63: 132104.
- [14] Dewaele A, Mezouar M, Guignot N, et al. High melting points of tantalum in a laser-heated diamond anvil cell[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 255701.
- [15] Belonoshko A B, Simak S I, Kochetov A E, et al. High-pressure melting of molybdenum [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 195701.
- [16] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, et al. Molecular dynamics simulations of the melting curve of tantalum under pressure[J]. *Physical Review B*, 2008, 77: 024103.
- [17] Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 4005.

- [18] Ming L, Manghnani M H. Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar[J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49:208.
- [19] Müller A P, Cezairliyan A. Thermal expansion of molybdenum in the range 1500–2800K by a transient interferometric technique[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1985, 6:695.
- [20] Miller G H, Ahrens T J, Stlper E M. The equation of state of molybdenum at 1400 °C [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 63:4469.
- [21] McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, et al. High-velocity impact phenomena[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [22] Hixson R S, Fritz J N. Shock compression of tungsten and molybdenum[J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 71:1721.
- [23] Zeng Z Y, Hu C E, Chen X R, et al. Density functional theory investigation of phonon instability, thermal equation of state and melting curve of Mo[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13:1669.
- [24] Cazorla C, Alfè D, Gillan M J. Constraints on the phase diagram of molybdenum from first-principles free-energy calculations[J]. *Physical Review B*, 2012, 85:064113.
- [25] Zhang X L, Cai L C, Chen J, et al. Melting behaviour of Mo by shock wave experiment[J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25:2969.

Molecular Dynamics Study of the Melting Curve of Transition Metal Mo

HU Cui'e^{1,2}, ZENG Zhaoyi^{1,2}, ZHANG Wei², CAI Lingcang²

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;

2. Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan 621900, China)

Abstract: The melting temperatures of Mo under high pressure were investigated from classical MD simulations combining with the EAM potential. The thermal equation of state of Mo is very successful in reproducing the previous experiments and our previous data from quasi-harmonic approximation. It is found that there is no phase transition before melting. Fitting the well-known Simon form to our T_m values yields the melting curves for Mo. The two-phase simulations can eliminate the superheating effectively. Our melting data confirm the Shock melting data.

Key words: molecular dynamic simulation; transition metal; melting curve

(责任编辑 许 甲)