

# 温度对液态重金属 Pb 结构变化的影响

边秀房<sup>1\*</sup> 李 辉<sup>1</sup> 张景祥<sup>2</sup> 李玉忱<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 山东工业大学材料学院, 济南 250061)

(<sup>2</sup> 济南联合大学, 济南 250002)

利用分子动力学模拟技术, 详细考察了在不同温度下液态金属 Pb 的结构特点。结果发现液态金属 Pb 的有序度随温度降低不断增强; 液态金属 Pb 中存在着不同类型的原子集团, 原子集团是以不同类型的键对存在的。利用键对分析技术, 计算出不同温度下的键对类型数和二十面体的两类键趋向序参数, 从微观上分析了液体与固体的结构相关性。说明了液态金属在不同温度下有不同的结构形式, 而不象人们想象得那样杂乱无章。

关键词: 紧束缚势 液态金属 键对分析 分子动力学

分类号: O614

液态金属是凝聚态物理中一个比较困难但又非常吸引人的研究领域, 其基本问题可来自物理、化学、冶金、材料及工程科学的各个领域; 本世纪六十年代初金属玻璃非晶态结构的成功制备<sup>[1]</sup>及八十年代中期金属熔体激冷凝固准晶相的发现<sup>[2]</sup>是两件具有里程碑意义的事件, 它使人们对物质结构的认识产生了全新的概念, 并促进了某些交叉学科及边缘学科的发展, 所有这一切都在激励人们探索这一物质的本质, 以开发利用其性能; 随着研究的不断深入, 越来越多的事实清楚地表明, 晶体结构与晶体缺陷与相变前其熔体的结构及相变动力学方式密切相关, 液态金属清晰、全面的微观物理图象将为揭示和建立液固两相之间的内在遗传联系奠定基础, 因此研究液态金属结构具有非常重要的意义, 富有远见的凝聚态物理学家、材料学家、化学家都在探索这一鲜为人知的领域<sup>[3,4]</sup>。

近年来, 描述金属体系的经验的和半经验的多体势有了很大发展, Cleri 等人的紧束缚势已经广泛地应用于材料科学的各个领域<sup>[5-9]</sup>, 但有关液态的报道很少。Cleri 等人利用紧束缚势研究了 Cu<sub>3</sub>Au 的有序-无序的转变过程<sup>[10]</sup>; H. B. Liu 利用紧束缚势研究了金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 在快速凝固条件下形成非晶态时微观结构的演化特点<sup>[11]</sup>, 他还利用紧束缚势研究了 Al 等面心立方金属的液态-气态界面特征<sup>[12]</sup>, 得出了许多重要而有趣的结论。无序体系的结构很难或无法由实验手段确定, 因此计算机模拟成为了解液态结构信息的重要手段, 本文报道了应用 Tight-bounding Potential (TB) 和分子动力学方法模拟 Pb 的结构所得到的结果。

## 1 原子间相互作用势

紧束缚势是基于二次动量近似的基础上发展起来的, 它不但克服了简单的两体势不能正确计算金属尤其是过渡金属的热力学性质和结构性质的缺点, 更重要的是紧束缚势的应用范围大大扩展了。这种势函数可以正确地描述面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 和密排六方 (hcp) 等

收稿日期: 1999 04 09。收修改稿日期: 1999 09 08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 59671046)。

\* 通讯联系人。

第一作者: 边秀房, 男, 47 岁, 博士生导师, 研究方向: 液体非晶体的微结构及材料遗传性研究。

所有的金属晶体, 它的形式简单, 表达式是两个指数函数的迭加, 并给出了四个可以调整模型参数, 使用起来非常方便。根据 TB 模型, 在体系中单个原子的能量分两部分, 一部分为吸引势, 即:  $E_B^i = \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right\}^{0.5}$ , 另一部分为排斥势, 即:  $E_R^i = - \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)}$ , 式中  $r_{ij}$  为  $i$  原子与  $j$  原子间的距离,  $r_0^{\alpha\beta}$  为第一近邻距离,  $A, p, \xi, q$  分别为可调整的模型参数, 对金属 Pb 而言,  $A = 0.0980, p = 9.576, \xi = 0.914, q = 3.648$ , 这样体系的内聚能为:  $E_c = \sum_j (E_R^i + E_B^i)$ , 作用在  $i$  原子上的合力为:  $F_i = - \nabla_i E_c$ ,  $\nabla$  为拉普拉斯算符, 文献有关于 TB 势的确定方法及势参数。

## 2 分子动力学模拟的基本过程

常规分子动力学模拟, 粒子数为 100~1000 之间。文中, 粒子数取 500, 粒子运动的空间采用施加周期性边界条件的立方盒子, 时间步长小于原子的振动周期, 取为 5fs。在整个模拟过程中, 通过对原子间相互作用势进行求导数运算, 得出作用于每个原子上的作用力。然后, 利用牛顿动力学求出每个原子的加速度, 最后根据牛顿运动学方程求解出 500 个原子的速度和位移, 这个过程不断循环进行, 直到我们认为体系处于平衡状态, 这时记录 500 个原子的位置坐标。利用 500 个原子的坐标, 根据 3.1 节介绍的双体分布函数计算方法统计出体系的双体分布函数, 根据 3.2 节、3.3 节、3.4 节介绍的方法, 利用自编的键对分析软件, 通过对得到的 500 个原子的坐标的统计分析, 分别计算出体系的键趋向序参数、键对的相对数和多面体数。模拟程序用 Fortran 语言自编, 在奔腾 266 个人计算机上运行。

## 3 结构分析方法

### 3.1 双体分布函数<sup>[13]</sup>

双体分布函数  $g(r)$  与结构衍射实验得到的干涉函数互为 Fourier 变换, 是理论和实验对照的基本依据, 也是描述液态与非晶态等无序体系的有效方法。双体分布函数的定义为:

$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{l^3}{n_{\alpha}n_{\beta}} \left\langle \sum_{i=1}^n n_i(r) / 4\pi r^2 \Delta r \right\rangle$ , 式中,  $n_{i\beta}$  表示以第  $i$  个粒子为中心, 在半径为  $r$  到  $r + \Delta r$  的球壳内找到  $\beta$  粒子的质心数,  $l$  为模拟单胞的边长,  $\langle \cdot \rangle$  表示 MD 平均。偶分布函数反映了以一个粒子为中心, 在半径为  $r$  处发现另一个粒子的几率。

### 3.2 键取向序<sup>[14]</sup>

键取向序用来度量体系局域结构的取向特性, 其原理是将两个近邻原子的连线定义为一个键, 将一组标准球谐函数赋予这个键, 为消除方向性的影响, 采用球谐函数的二次旋转不变量  $Q_m$ , 对一特定结构,  $Q_m (m = 1, 2, 3, \dots)$  的取值有相应的分布, 在过冷液态金属中, 二十面体起重要作用,  $Q_6$  在某种程度上度量了二十面体序。

### 3.3 对分析技术<sup>[15]</sup>

对分析技术采用指标  $ijkl$  描述两个近邻原子周围的环境,  $i$  表示两个原子构成一个键对,  $j$  表示与键对的两个原子都构成近邻的原子数目,  $k$  表示这些近邻原子之间也成键的数目。这里的键是按某一给定距离定义的, 通常选择  $g(r)$  的第一峰的最小值对应的  $r$  值,  $l$  则作为特殊区别指标, 对于不同的结构,  $ijkl$  也应有相应的分布, 例如 1551 就是二十面体序的度量, 对分析方法可以统计出各种对称性的多面体。

### 3.4 多面体<sup>[16]</sup>

体系中的多面体可以直接反应液态金属微观组团的特点, 液态金属中的多面体可由特定的键对种类和数目构成。12 个 1551 键对可构成包含 13 个原子的完整二十面体; 两个二十面体公用一个公共面可构成双二十面体; 一个 1441 键对和 10 个 1551 键对则可构成 1: 10 缺陷二十面体; 两个 1441 键对和 8 个 1551 键对可以构成 2: 8 缺陷二十面体等等。

## 4 结果和讨论

图 1 为液态纯金属 Pb 在不同温度下的双体分布函数。很明显, 随着温度的降低, 纯金属 Pb 的第一峰由驼峰逐渐变得尖锐, 这充分说明液态纯金属 Pb 在低温下的配位数增大, 原子集团的尺寸变大, 有序度不断增强; 双体分布函数的第二峰也随温度的降低从不明显逐渐变得清晰, 在 400K (过冷态) 开始出现劈裂迹象; 纯金属 Pb 的第三峰则由 2000K 时的近似一直线逐渐开始明朗, 在 300K 出现明显的峰高, 所有这一切都说明了低温下的液态有序度高于高温液态, 这是符合自然界热力学普遍规律的。从液态金属 Pb 的某一温度下的双体分布函数曲线分析可知, 液态金属的第一峰与固体非常相似, 明显地带有固体结构的特征和烙印, 这说明液态金属 Pb 在第一近邻处与固态金属相似而与气态相差甚远; 随着  $r$  的不断增大, 液态金属的第二峰、第三峰逐渐变弱, 出现气态的某些特征, 表现出一定的无序性, 说明了液态金属的短程有序、长程无序的重要特征。由于液态金属原子间相互作用势的存在, 使得原子排列在小范围内具有固态金属的某些特征, 即存在第一近邻与第二近邻。双体分布函数反映距离给定原子为  $r$  处发现另一个原子的几率。在 300K 时, 在第一近邻发现原子的几率最大, 其次是第二近邻, 第一近邻与第二近邻之间发现原子的几率最小, 出现一个峰谷, 这是液态金属原子特殊的结构排列方式决定的, 其它几个温度的双体分布函数也表现出这样的特点。从图 1 中可以看出, 双体分布函数是温度的函数, 但是要建立这样一个包含温度的关系式是非常困难的, 这也是目前液态金属研究的一个难题, 这个问题的解决对今后用双体分布函数法计算液态金属的比热是非常必要的。

图 2 给出了不同温度下的键取向序参数  $Q_6$  (图中 Tol 表示总的, Def 表示缺陷, Icosa 表示完整二十面体)。由结果可知, 当  $T > 1000\text{K}$  时, 液态金属中完整的二十面体序参数为 0, 说明

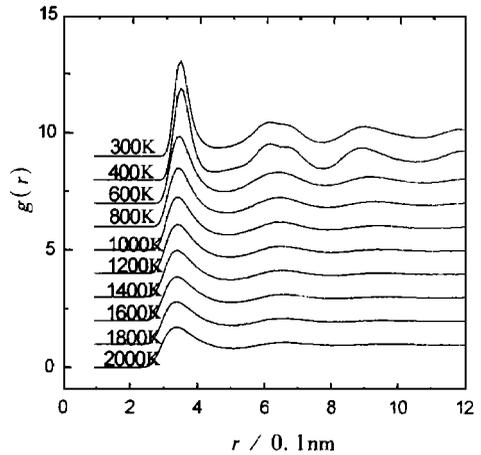


图 1 不同温度下的双体分布函数

Fig. 1 Pair distribution function at different temperatures

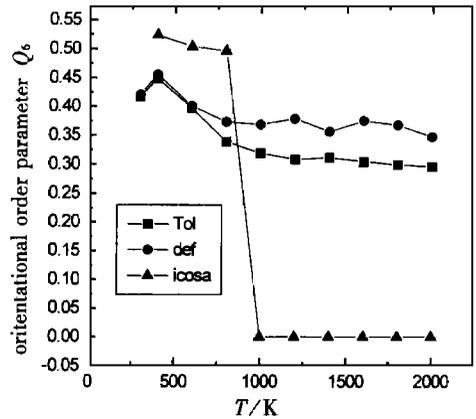


图 2 不同温度下的键取向序参数  $Q_6$

Fig. 2 Bond orientation order parameter  $Q_6$  at different temperatures

高温条件下不存在完整的二十面体; 当  $T < 1000\text{K}$  时, 完整二十面体序参数突然增大, 液态金属中的二十面体序不断增强; 液态金属中的缺陷二十面体序参数随温度降低也在不断增加, 但高温液态金属中存在缺陷二十面体, 液态金属中  $Q$  随温度变化趋势表明液态金属中存在明显的化学短程序。随着温度的降低,  $\text{Tol } Q_6 < \text{Def } Q_6$ , 这是因为  $\text{Tol } Q_6$  表示 12 个原子形成的二十面体的键趋向序参数 (二十面体分两种, 一种是十三个原子形成的二十面体, 其中一个原子位于二十面体中心; 另一种是十二个原子形成的二十面体, 二十面体中心无原子), 在温度较高

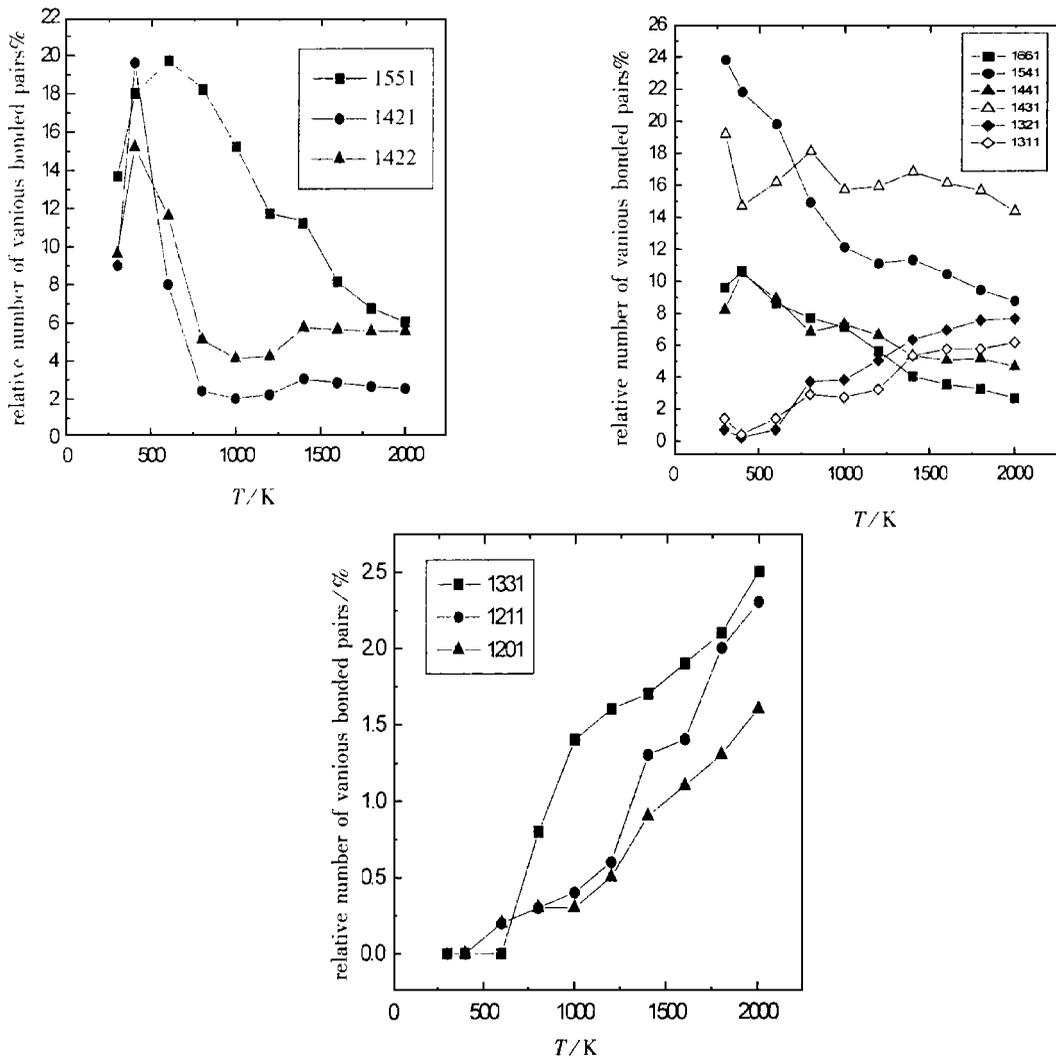


图 3 不同温度下的键对类型

Fig. 3 Relative number of bonded pairs at different temperatures

时, 完整二十面体的数量很少, 而缺陷的不完整的二十面体较多, 这就使得  $\text{Tol } Q_6 < \text{Def } Q_6$ 。  
 $\text{Icosa } Q_6$  是描述十三个原子的完整二十面体键趋向序参数的, 它在温度较高时存在的数量更少, 几乎为零。与二十面体密切相关的键对类型 1551、1541 (图 3 所示) 总体上也有相同的变化趋势, 表明模拟结果具有一致性。

图 3 为液态金属 Pb 中的各种键对类型随温度的变化关系。由结果可知, 与二十面体结构

密切相关的键对类型 1551、1541 随温度的下降而上升, 表明液态金属 Pb 中的短程二十面体序被加强; 与 fcc 结构密切相关的键对类型 1421 和与 hcp 结构密切相关的键对类型 1422 随温度下降在 800~2000K 之间变化不大, 但当  $T < 800\text{K}$  时, 变化极为剧烈, 说明高温不利于 fcc、hcp 结构的存在; 而与近程分布的菱形对称结构密切相关的键对类型 1201、1311 则随温度的下降而显著降低, 这则充分说明了低温不利于菱形对称结构的存在; 而无序体系中常见的几种键对类型 1321、1311、1331、1211、1201 等则随温度下降而下降, 这与反映有序程度的 1551 键对随温度下降而上升形成鲜明对照, 从而进一步说明了液态金属随温度下降有序度上升, 无序度下降这一普遍规律。与 bcc 结构密切相关的键对 1661、1441 随温度下降而上升。尽管晶体 Pb 为面心立方晶格, 但在低温条件下却存在许多体心立方、密排六方结构, 液态金属 Pb 的面心立方成分并不占很大优势。液态金属 Pb 中包含着固态晶体 Pb 的 fcc 的成分, 显示出液态与固态的相关性, 但液态 Pb 中又包含着其它固态金属的结构成分, 这又显示出液态金属的变异性, 液态金属与固态金属在微观上的结构差异还是比较大的。图五中, 键对相对数随温度的变化似乎有极值点, 这可能是这些键对的特殊的几何结构决定的, 因为液态金属结构是温度的函数, 但是要正确解释这个问题, 还必须从原子集团的结构及能量上来分析。

图 4 为液态纯金属 Pb 在不同温度下各类缺陷多面体存在情况, 结果告诉我们, 随着温度的降低, FK 缺陷多面体增加, 说明低温有利于 Frank-Kasper 缺陷多面体的形成; 随着温度的降低, 2:8 缺陷多面体也随温度的升高而增强, 但变化幅度没有 FK 多面体大; 1:10 缺陷多面体存在的最佳温度范围在 1000K 左右。液态金属中的多面体是液态金属中原子团的表现形式, 这些结果说明液态金属中的原子团类型是多样化的。

## 5 结 论

TB 模型能够有效地反映液态金属原子间的相互作用; 模拟结果表明, 液态金属有着不同于固态的许多特征, 但液态金属却表现出固态的短程有序性, 同时又兼有气态的长程无序性; 高温熔体中不存在二十面体序, 低温液态金属的有序度高于高温; 面心立方的 Pb 的熔体中并不全都是面心立方结构单元, 而是各种类型结构单元的集合体; 液态金属既表现出与固态金属的结构相关性, 即遗传性, 又表现出一定的结构多样性, 即变异性; 液态金属中的键对是金属熔体凝固结晶时的基本“构件”, 至于如何堆垛, 还有待于进一步深入研究。

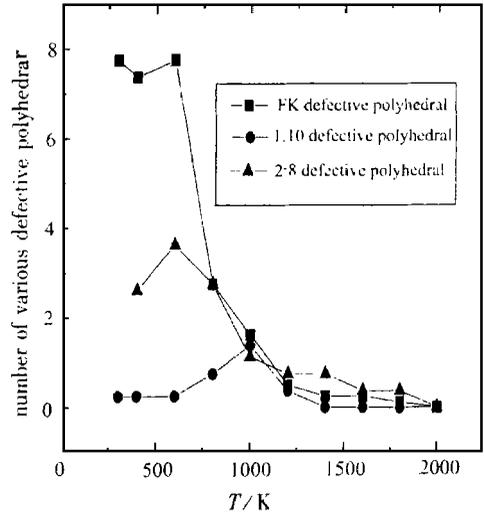


图 4 各类缺陷多面体数随温度的变化关系  
Fig. 4 Number of defective polyhedral as temperature varies

## 参 考 文 献

- [1] Klement W. Jr., Willens R.H., Duwez P. *J. Appl. Phys.*, **1960**, **31**, 1136.  
[2] Shechtman D., Blechi *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, **53**, 1951.  
[3] Zallen R. *Physics of Amorphous Solids*, Wiley: New York, **1983**, p73.  
[4] Jackle J. *Rep. Prog. Phys.*, **1986**, **49**, 171.  
[5] Cleri F., Rosato V. *Phys. Rev.*, **1993**, **48B**(1), 22.  
[6] Rey C., Gallego L.J., Rodeja J.G. *Phys. Rev.*, **1993**, **48B**(11), 8253.  
[7] Cardellini F., Cleri F., Mazzone G. *J. Mater. Res.*, **1993**, **8**(10), 2504.  
[8] Cleri F., Rosato V. *Phil. Mag. Letters*, **1993**, **67**(6), 369.  
[9] Rosato V., Massobrio C. *Journal of Alloys and Compounds*, **1993**, **194**, 439.  
[10] Cleri F., Mazzone G. *Phys. Rev.*, **1993**, **47B**(21), 14541.  
[11] Liu H. B., Chen K. Y. *Philosophical Magazine*, **1997**, **B76**(1), 75.  
[12] Liu H. B., Chen K. Y. *Philosophical Magazine*, **1997**, **A75**(4), 1067.  
[13] Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill: New York, **1981**, p292.  
[14] Nelson D. R., Toner J. *Phys. Rev.*, **1981**, **B24**, 363.  
[15] Honeycutt J. D., Anderson H. C. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**, 4950.  
[16] Qi D. W., Wang S. *Phys. Rev.*, **1991**, **B44**(2), 884.

## Effect of Temperature on the Structure of Liquid Pb

BIAN Xiu-Fang<sup>1</sup> LI Hui<sup>1</sup> ZHANG Jing-Xiang<sup>2</sup> LI Yu-Chen<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup> College of Materials Science, Shandong University of Technology, Jinan 250061)  
(<sup>2</sup> Jinan United University, Jinan 250002)

By means of molecular dynamics simulation technique, the structural characteristic of liquid metal Pb at different temperatures is investigated. It is found that the order degree of liquid Pb increases as temperature decreases. There are various clusters in liquid Pb and they are made up of kinds of bonded pairs. By use of pair analysis technology, the relative number of bonded pairs and the bond orientation order parameter are calculated. The relativity between the liquid and solid is discussed. It is demonstrated that the structure of liquid Pb is depended on the temperature and does not stay in a random state as people think of.

**Keywords:** tight bounding potential    liquid metals    pair analysis  
molecular dynamics simulation