第17卷 第1期 高 压 物 理 学 报 Vol. 17, No. 1
2003年3月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Mar., 2003

文章编号：1000-5773(2003)01-0016-06

多孔铁冲击温度的分子动力学模拟*

张岱宇[1]，刘福生[1]，李西军[2]，经福谦[1,2]

（1.西南交通大学高压物理实验室，四川成都 610031；
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实验室，四川绵阳 621900）

摘要：采用Matsui和Anderson提出的Morse型有效原子对势及导带电子热激发能贡献，通过分子动力学方法(MD)对多孔铁的冲击温度进行了数值模拟。计算时，采用了在一定冲击压力下多孔铁样品已转变为均匀介质的近似。多孔铁冲击温度的模拟结果与经合理修正后的热力学计算结果相一致。这个结果表明：在一定的冲击压力下，多孔材料样品确实存在一个热力学平衡状态下的温度值。以上结论可能也适用于更高孔隙率的样品，当然这一观点还需要更多的实验结果给予证实。

关键词：多孔铁；冲击温度；分子动力学模拟；Morse势

中图分类号：O521$^+$.22 **文献标识码**：A

1 引 言

铁是构成地核的主要物质成分，其温度和压力随离地表的深度而变化。地核中压力变化的范围在135～360 GPa之间，而温度变化范围可能在4000～8000 K之间[1]。用冲击压缩技术测量Hugoniot状态方程(压力p_H与比容v_H关系)和冲击温度(T_H)是当代从事上述研究的主要手段[2]，对Hugoniot物态方程和冲击温度的研究，有助于揭示地核物质的压缩特性和热运动性质。另外，将铁的Hugoniot物态方程与静高压测量的等温状态方程相联系，还可以得到铁在相应密度点上的平均Grüneisen系数，后者对研究地核内部物质结构及其温度和压力的分布有重要意义。

迄今为止，密实铁的高压状态方程已有比较多的动、静高压测量结果。例如O. L. Anderson[3]和LASL[4]的测量数据。为了拓宽到更高温度区对铁的性质研究，考虑到在同一冲击压力下多孔样品比密实样品有更高的冲击温度这一特性，李西军等人[5,6]最近发表了孔隙度约为12.1%多孔铁样品的Hugoniot物态方程和冲击温度的测量结果。对于多孔材料Hugoniot物态方程测量数据的合理性及其适用的物理模型的描述，Wu和Jing[7]从热力学角度做了很好的论证。但是，由于迄今尚未在公开文献中见到对多孔材料冲击温度实验数据的报道，本文的主要目的是对冲击温度测量结果的合理性做一论证。其原因是：由于初始样品中有空隙存在，在冲击压缩下可能会导致冲击温度的不均匀分布，即在“铁颗粒相”与“气隙相”部位处出现不同的冲击温升；但按照冲击温度的定义，在整块多孔样品中应该有一个热力学平衡态的单一温度，即严格讲，该温度指的是对一个单一物相的均匀物质系统而言的。简而言之，多孔铁样品实际存在的初始两相物质，在强冲击压缩下能否在宏观尺度上呈现为单相物质系统，或具有单相物质系统的性质，这是论证实测冲击温度合理性的一个至关重要的问题。对此，我们准备通过分子动力学(MD)数值模拟讨论这个问题。

* **收稿日期**：2002-08-05；**修回日期**：2002-10-17
基金项目：国家自然科学基金资助(10299040)
作者简介：张岱宇(1973—)，男，硕士.

对密实铁压缩特性的分子动力学模拟研究的报道较多,例如文献[8,9]。但如前所说,对多孔样品冲击温度的分子动力学模拟研究工作迄今尚未见报导。原则上讲,多孔铁样品中的晶粒尺度大约为微米量级,要从这个尺度上计算晶粒及与其相邻空隙区之间的相互作用是十分困难的,其中既有物理建模的困难,也有当前计算机条件所带来的困难。所幸的是,由 Wu-Jing 模型[7]可以很方便地导出空隙体积在各冲击压力下对样品总体积的贡献的百分比(文献[7]中的(29)式和(32)式),或者也可以从文献[7]中图 7 的线 3 和线 4 的趋势看出:在不大于几吉帕的冲击压力下,初始空隙对样品总体积已经可以忽略不计了。实际上,李西军给出的冲击温度测量数据[6]是在 $p_H>80$ GPa 区,故我们在进行分子动力学模拟计算时,可以把此时的多孔铁样品当作"均匀单相系"物质处理,虽然严格讲此时温度的均匀程度仍是不能确定的。有了这个近似处理的热力学依据,我们就可以采用分子动力学方法在纳米尺度上模拟计算冲击压缩下多孔铁样品铁原子体系的压缩性质了。

2　分子动力学方法及铁原子的有效两体势

在模拟体系热力学性质时,采用了平衡态分子动力学方法及正则系综(NVT)。在求解原子的经典运动方程时,采用了三阶 Adams-Bashforth 方法[10]。每运算一步,对体系中原子的平均动能进行标定,以保证体系的温度恒定,相当于体系始终与一个大热源接触。在模拟低压 α 相铁时,模拟原胞由 432 个原子构成;模拟高压 ε 相铁时,原胞由 500 个原子构成,两者皆采用周期性边界条件。时间步长取 1 fs。当模拟达到平衡后,取 5000 步求其平均,得到热力学量的模拟值。

采用正则系综(NVT)[11]模拟铁的冲击压缩性质的基本方法是:在某一体积下通过改变温度 T,算出一系列对应的压力 p 和内能 E 的值,得到 $p(T)$及 $E(T)$关系,并与 Rankine-Hugoniot 能量方程

$$E_H - E_0 = \frac{1}{2}(p_H + p_0)(V_0 - V_H) \tag{1}$$

联立求解,就得到与该体积($V=V_H$ 条件)对应的 Hugoniot 状态点的(p_H,E_H,T_H)值。式中下标 0 代表初始值。在进行分子动力学模拟计算之前,需要选定适用于铁原子的有效两体势。本文中所采用的作用势是 Matsui 和 Anderson 给出的 Morse 型势[8]

$$\Phi(r) = A\{\exp[-2B(r-r_0)] - 2\exp[-B(r-r_0)]\} \tag{2}$$

式中 A、B 和 r_0 为势参数。在通过与 α 相、γ 相和 ε 相铁及液相铁的有关实验数据综合分析后,Matsui 和 Anderson 给出的最优化值是:$A=30.1$ kJ/mol, $B=18$ nm^{-1}和 $r_0=0.2626$ nm,并称该势能较好地描述铁压缩性质中弹性和晶格热振动部分的贡献。故体系的总内能可写为

$$E = (1/2)\sum_{\substack{ij=1\\ i\neq j}} \Phi(r_{ij}) + E_{el}(V,T) \tag{3}$$

式中导带电子热激发的贡献为

$$E_{el}(V,T) = \frac{1}{2}\gamma_{el}\beta_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{el}}\left(\frac{T^2}{V}\right) \tag{4}$$

零压下的 $V_0=6.8$ cm^3/mol,电子比热系数 $\beta_0=4.47$ mJ·K^{-2}·mol^{-1},$\gamma_{el}=1.5$[8]。

3　对 Matsui 和 Anderson 的铁原子两体势的有效性补充考核

为了考察(2)式的有效性,我们做了两方面的补充考核。

一是通过(2)式计算零温 bcc 相铁的结合能曲线,并与从头计算的结果[9]进行对比,结果见图 1。从图 1 可以看出,从头计算结果与本研究的分子动力学计算结果非常吻合,说明该势是可以很好地描述冷压下铁原子间的有效相互作用的。

二是通过(1)式～(4)式进行分子动力学模拟,计算密实铁的冲击压缩性质和冲击温度,模拟值的拟合曲线与实验结果[4]的比较示于图 2(a)。为了进行更全面的比较,在图 2(b)中还给出了用冲击波热

力学公式[2]

$$T_{\mathrm{H}}=T_0\exp(\gamma_0\eta)+\frac{c_0^2}{c_V}\exp(\gamma_0\eta)\int_0^{\eta}\frac{\lambda x^2}{(1-\lambda x)^3}\exp(-\gamma_0 x)\mathrm{d}x \tag{5}$$

$$\eta=1-V_{\mathrm{H}}/V_0 \tag{6}$$

$$c_V=3R/\mu+\beta_{\mathrm{e}}(\rho_0/\rho)^{\gamma_{\mathrm{e}}}T_{\mathrm{H}} \tag{7}$$

计算的冲击温度。计算时的有关参数取值是[6,14]：$c_0=3.955$ km/s，$\lambda=1.58$，$\gamma_0=2.5$，$\beta_{\mathrm{e}}=91.0$ J/(Mg·K^2)，$\gamma_{\mathrm{e}}=1.34$。

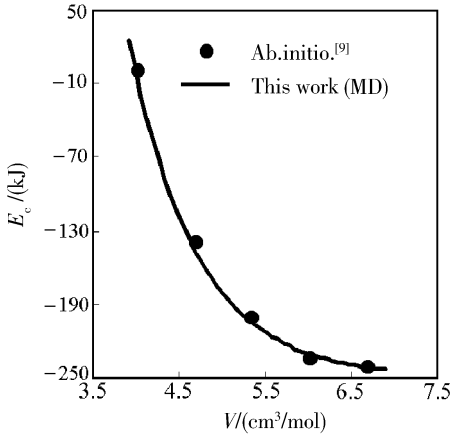


图 1 从头计算的冷能和模拟结果的比较

Fig. 1 Comparison of cold energy calculated using MD and ab. initio. methods

由图 2(a)看出：该势能够很好地再现密实铁的冲击压缩性质。图 2(b)表明用分子动力学方法摸拟计算的冲击温度在测量误差范围内与实验值[12,13]基本一致。冲击温度的热力学计算值与实验值随压强的变化趋势相同，但热力学计算值系统偏低约 800 K，其中本文的热力学计算方法与 Brown 和 McQueen 的方法[14]相同。热力学计算值比实验值偏低的事实表明，本工作在进行热力学计算时选用的比热和 Grüneisen 系数存在偏差，且这种偏差使冲击温度的计算值降低了 500～800 K。冲击温度的分子动力学模拟值仅比实验值系统偏低约 300 K，而这种偏差可能与忽略固-固相变有关，因此，我们认为该势不仅很好地描述了密实铁的冲击压缩性质，而且还能基本再现冲击温度，将它推广应用于多孔铁冲击压缩性质的分子动力学模拟计算，也应具有其适用性或合理性。

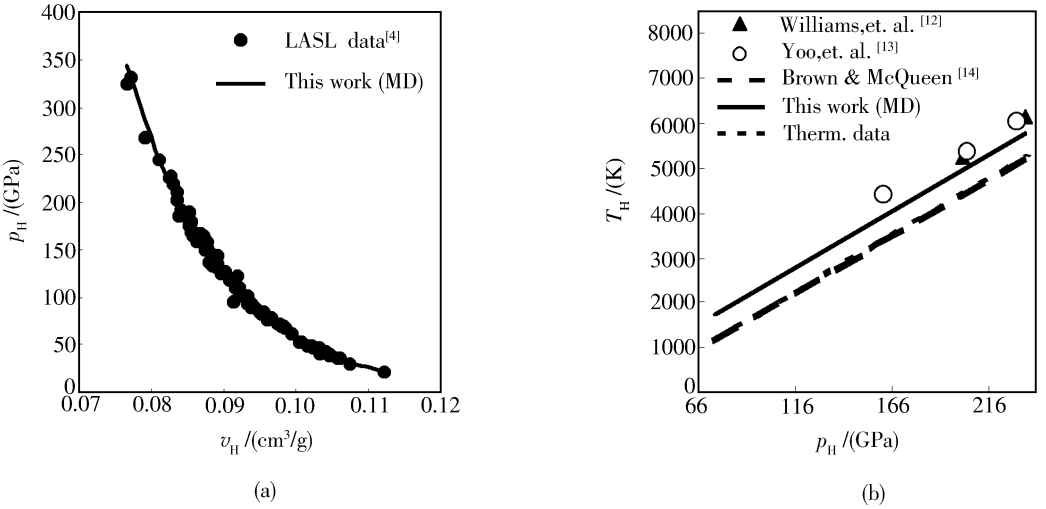


图 2 密实铁 Hugoniot 线及冲击温度的分子动力学模拟结果与热力学计算值及实验值的比较

Fig. 2 Comparisons of this MD simulations with experiments and thermodynamic calculations of the Hugoniot compression curve and Hugoniot temperature for solid iron

4　模拟结果分析

与密实铁相比,在相同冲击体积下,多孔铁的晶格原子热振动的振幅更大,对势函数要求更高。将多孔铁冲击压缩特性模拟值的拟合曲线与李西军的冲击压缩测量值[6,15,16]进行比较,结果见图 3。从图 3(a)中可以看出,多孔铁(初始密度为 6.904 g/cm^3)冲击压缩的分子动力学计算值拟合曲线(图中实线)和测量结果符合得很好。对于最高压强处(约 150 GPa),分子动力学模拟结果与实验值之间约 5 GPa 的压力偏差可以这样解释:由于该点已临近熔化区,故该偏差可能是由熔化引起的。

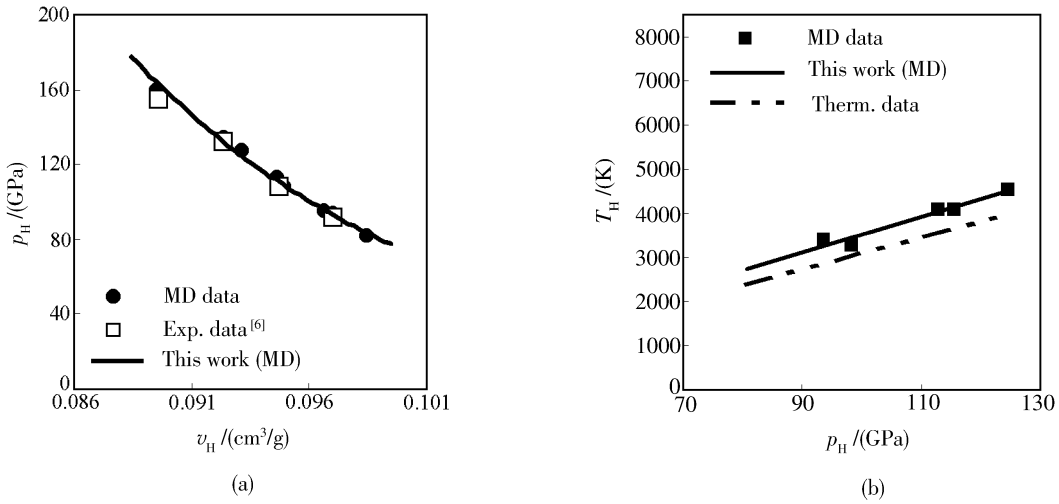


图 3　多孔铁 Hugoniot 线及冲击温度的分子动力学模拟结果与热力学计算值及实验值的比较

Fig. 3　Comparisons of this MD simulations with experiments and thermodynamic calculations of the Hugoniot compression curve and Hugoniot temperature for porous iron($\bar{\rho}_{00}$ = 6.904 g/cm^3)

多孔铁冲击温度分子动力学模拟值的拟合曲线与热力学计算值的拟合曲线的对比见图 3(b)。计算时的有关参数取值是[6,14]:c_0=2.997 km/s,λ=1.603,γ_0=2.5,β_e=91.0 J/(Mg·K^2),γ_e=1.34。图 3(b)表明:用分子动力学模拟和用热力学计算的温度值随压强的变化趋势在 60～130 GPa 压强范围内相同,而热力学计算值比分子动力学模拟值系统偏低约 600 K。在有关密实铁的讨论中,我们注意到,比热和 Grüneisen 系数取值的偏差使冲击温度的热力学计算值降低了 500～800 K。因此,我们将多孔铁的热力学计算温度与分子动力学模拟值进行比较时,应该对前者进行修正。可以看出经修正后的热力学计算温度与分子动力学模拟值符合较好,由此可以认为用分子动力学方法模拟多孔铁的冲击温度是合理的,这同时暗示多孔铁冲击压缩到一定压强时,确实存在一个热力学温度。

由以上对比可知,Hugoniot 线的模拟结果和实验测量结果相符合。由于 Hugoniot 线描述的是压强随体积的变化,它说明了作用势中的 $\Phi(r)$ 对于描述体积压缩方面的信息是准确的。同时,分子动力学模拟结果和热力学计算结果在密实铁及多孔铁冲击温度上的一致性表明,该势在较大范围内描述晶格原子热运动方面也是比较成功的。

综合以上结果,用本研究选用的势函数来模拟高度压缩情况下均匀系的热力学温度是可行的,在比较多孔铁冲击温度的模拟值与经合理修正的热力学计算值之后,可以得到这样一个结论:在一定的冲击压力下,由多孔或晶界引起的非均匀温度效应可以忽略,此时可将系统当成一个“均匀单相系”处理。

5　结　论

分子动力学模拟结果与李西军等人测量的多孔铁 Hugoniot 线和 LASL 密实铁 Hugoniot 线及冲

击温度的比较表明：

（1）我们所选用的 Matsui 和 Anderson 的作用势比较准确地描述了铁在高压下以及一定温度范围内，晶格原子间相互作用能随晶格原子间距离的变化关系，多孔铁冲击温度的模拟值和实验测量值在固相区的一致性说明，该势在描述晶格振动过程中原子间的相互作用具有相当的准确性；

（2）多孔铁 Hugoniot 线的分子动力学模拟结果与其实验测量数据相符合，多孔铁固相冲击温度的分子动力学模拟结果与经合理修正的热力学计算值一致，这表明由多孔或晶界引起的非均匀温度效应，确实可以忽略；多孔材料冲击温度测量可行并且是确定低压区冲击熔化线的可靠实验途径之一；

（3）用分子动力学方法对铁的冲击压缩线及冲击温度进行模拟，由于不显含 Grüneisen 系数，在讨论高温高压下多孔铁和密实铁热力学量实验测量值的一致性时，不失为一个在热力学演绎方法之外的有效手段；

（4）密实铁及多孔铁的冲击温度的分子动力学模拟结果和用热力学方法算得的结果，在不考虑相变的情况下，随压强的变化趋势基本一致，这表明，多孔铁在一定的冲击压力下存在平衡的热力学温度。这同时也表明：如果采用合理的比热和 Grüneisen 系数值，计算密实铁冲击温度的热力学方法在无相变发生时，可以有效地用于计算多孔铁的冲击温度。

References：

[1] Wang Y, Ahuja R, Johansson B. Melting of Iron and Other Metals at Earth's Core Conditions: A Simplified Computational Approach [J]. Phys Rev B, 2002, 65: 014104.

[2] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State(2nd) [M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引(第二版) [M]. 北京：科学出版社，1999.

[3] Anderson O L, Dubrovinsky L, Saxena S K, et al. Correction to "Experimental Vibrational Grüneisen Ratio Values for ε-Iron up to 330 GPa at 300 K" [J]. Phys Res Lett, 2001, 28(12): 2359.

[4] Marsh S P. LASL Hugoniot Data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980.

[5] Li X J, Zhou X M, Wang F H, et al. Restudy of Grüneisen Parameter of Iron in the Pressure Range of 90～160 GPa [J]. Chin Phys Lett, 2001, 18(1): 85－87.

[6] Li X J. Study on Iron's High Pressure Melting [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2000. (in Chinese)
李西军. 铁高压熔化线研究 [D]. 四川绵阳：中国工程物理研究院，2000.

[7] Wu Q, Jing F Q. Thermodynamic Equation of State and Application to Hugoniot Predictions for Porous Materials [J]. J Appl Phys, 1996, 80(8): 4343－4349.

[8] Matsui M, Anderson O L. The Case for a Body-Centered Cubic Phase α′ for Iron at Inner Core Conditions [J]. Phys Earth Planet Inter, 1997, 103: 55－62.

[9] Belonoshko A B, Ahuja R. Embedded-Atom Molecular Dynamic Study of Iron Melting [J]. Phys Earth Planet Inter, 1997, 102: 171－184.

[10] Durran D R. The Third-Order Adams-Bashforth Method: An Attractive Alternative to Leapfrog Time Differencing [J]. Mon Wea Rev, 1991, 119: 702－720.

[11] Shuichi Nosé. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods [J]. J Chem Phys, 1984, 81(1): 511－519.

[12] Williams Q, Jeanloz R, Bass J, et al. Science, 1987, 236: 181.

[13] Yoo C S, Holmes N C, Ross M. Shock Temperatures and Melting of Iron at Earth Core Conditions [J]. Phys Rev Lett, 1993, 70(25): 3931－3934.

[14] Brown J M, McQueen R G. Phase Transitions, Grüneisen Parameter, and Elasticity for Shocked Iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. J Geophys Res, 1986, 91(B7): 7485.

[15] Li X J, Zhou X M, Wang F H, et al. Shock Compression of a Kind of Porous Iron [J]. Chinese Journal of High

Pressure Physics,2000,14(3):224－228. (in Chinese)
李西军,周显明,王藩侯,等. 一种多孔铁的冲击压缩性 [J]. 高压物理学报,2000,14(3):224－228.
[16] Li X J,Gong Z Z,Liu F S,et al. A Problem in Measurements of High Pressure Melting Curve of Iron:Influence of Melting Mechanism on the Melting Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2001,15(3):221－225. (in Chinese)
李西军,龚自正,刘福生,等. 铁高压熔化线的测量——熔化机理的影响 [J]. 高压物理学报,2001,15(3):221－225.

Shock Temperatures of Porous Iron from MD Simulations

ZHANG Dai-Yu[1], LIU Fu-Sheng[1], LI Xi-Jun[2], JING Fu-Qian[1,2]

(1. *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: According to the assumption that porous iron sample has transformed to homogeneous medium under a given shock pressure, a Morse-type potential is used to simulate Hugoniot curve and shock temperatures of porous iron by MD method. The Morse potential has three adjustable parameters, which are determined from experimental data of iron's thermo-elastic properties by Matsui and Anderson. The simulation results are in good agreement with thermodynamic data for porous iron with a porosity of 12.1%, which implies that porous sample of a given porosity has a thermodynamic equilibrium temperature under a given shock pressure. However, whether the conclusion could be applicable to porous samples with larger porosities needs to be further verified by experiments.

Key words: porous iron; shock temperature; MD simulations; Morse-type potential

第 12 届全国高压学术讨论会会讯

经中国物理学会高压物理专业委员会决定,第 12 届全国高压学术讨论会计划于 2003 年 10 月中旬在湖北省武汉市召开,会期初步定为一周。会议由中国工程物理研究院流体物理研究所承办。

会议内容包括:(1)高压加载和测试技术,(2)高压下材料的物理和力学性质,(3)物态方程和相变,(4)人工合成新材料(包括纳米材料),(5)高压地学,(6)冲击和爆轰现象,(7)流体动力学现象,(8)断裂。

参加会议的论文,先提交论文详细摘要(说明具体的研究目的、方法和结果),待高压物理专业委员会评审通过后,再提交正式论文。经评审录用的论文将编入会议论文集,部分稿件将刊登在《高压物理学报》上。欢迎有关单位和从事相关研究的专家、学者和学生踊跃参会。论文详细摘要的截止日期为 2003 年 4 月 15 日。

投稿联系人:周菁菁(来稿请注明会议论文)
E-mail:gaoya@caep.ac.cn(投稿)
地　址:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码 621900
电　话:(0816)2490042
会务联系人:王晓梅
地　址:四川绵阳 919 信箱 111 分箱,邮政编码 621900
电　话:(0816)2485105
E-mail:LSD_A@21CN.com