文章编号：1000-5773(2008)01-0053-04

Mo 高压熔化的分子动力学模拟*

张弓木，刘海风，段素青

（北京应用物理与计算数学研究所，北京 100088）

摘要：采用第一原理方法计算了钼在零温下的结构，表明钼在 500 GPa 以下一直保持 bcc 结构（常温），与实验一致。在零压附近计算了 *E-V* 关系，利用 Murnaghan 物态方程拟合得到了零压体积及其模量，与实验结果符合得很好。采用第一原理分子动力学模拟了钼的高压熔化性质。采用 *NVT* 系综计算了 128 个原子的系统，初始构形为 bcc 结构，体积分别为 0.015 48、0.012 19、0.010 98、0.009 84、0.009 10 nm^3/atom，计算了几个温度点，拟合得到了熔化曲线，熔化温度明显高于金刚石压砧（DAC）实验结果；将初始构形改变为 fcc 结构，模拟其熔化特性，得到的熔化温度明显下降，与激光加载 DAC 实验结果一致，认为可能的原因是钼熔化后形成的液体结构类似于 fcc 结构，而不是常态时的 bcc 结构。

关键词：第一原理；分子动力学；高压熔化；钼

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

基础科学（如材料的基本物性研究）与应用科学（如地球物理与星际物理）研究中的许多重要问题都涉及到高温高压下物质熔化的性质。过渡金属由于其特殊的电子结构（如部分填充的 d、f 壳层、变价等）而呈现出复杂的物理特性。最近的实验和理论[1-3]分别指出，由于未充满 d 电子的效应，使得钼、钨、钽、镍等过渡金属的高压熔化曲线斜率（dT_m/dp）明显小于铝、铜等金属，而且钒、铌等金属的冲击熔化实验数据和激光加热金刚石压砧（DAC）实验得到的数据差距很大[2]，理论计算也与 DAC 实验相差较远[4]。实验上，Hixons 等人[5]认为，钼在高压冲击下，在 210 GPa 压强和 4 100 K 温度时发生固-固相变，在 390 GPa 压强和 10 000 K 温度时发生熔化；但 Errandonea 等人[1]测得的钼的高压熔化温度远低于文献[5]中的值，其 dp/dT 几乎为零。我们采用第一原理分子动力学方法计算了钼的熔化特性。采用不同的初始构形得到了不同的熔化温度，说明固体熔化与初始构形有密切关系。

2 计算方法

在零温下计算了不同压力下钼 fcc、bcc、hcp 三种结构的焓，结果表明，一直到 500 GPa 压强，钼仍保持 bcc 结构（见图 1）。在零压附近计算了 *E-V* 关系，利用 Murnaghan 物态方程拟合得到了零压体积及其模量，与实验结果符合得很好。零温零压体积下的实验值为 0.015 54 nm^3/atom，计算值为 0.015 64 nm^3/atom，体弹模量的实验值 $B_{0,exp}=261$ GPa，计算值 $B_{0,cal}=262$ GPa。计算采用量子分子动力学方法，考虑一含有 N 个核和 N_a 个电子的立方超原胞，边长为 L，粒子数密度为 N/L^3。外势场的贡献采用超软赝势（USPP）处理，交换关联函数采用能较好描述电荷分布不均匀的广义梯度近似（参数化的PW91形式[6]）。计算采用VASP程序[7]（维也纳科技大学开发研制的第一原理模拟程序），基于密

* **收稿日期**：2007-02-23；**修回日期**：2007-05-18

基金项目：国家自然科学基金（10135010）；工程物理研究院科学技术基金（2002Z01041）；中国工程物理研究院科学技术基金（20060107）

作者简介：张弓木（1978—），男，硕士，助理研究员，主要从事凝聚态物理研究. E-mail：zhang_gongmu@iapcm.ac.cn

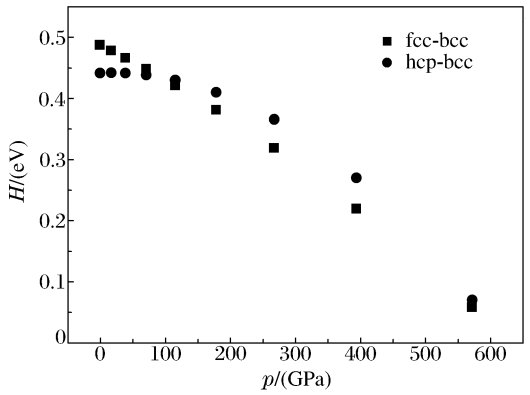


图 1 零温下不同结构的焓差值(以 bcc 为基准)

Fig. 1 Enthalpy differences as a function of p between bcc and other phases of Mo at $T=0$

度泛函理论,计算了 500 GPa 压强以内钼的 bcc、hcp 和 fcc 相的自由能,发现 bcc 最稳定,与实验结果一致[8-12]。在零压附近计算了 E-V 关系,利用 Murnaghan 物态方程拟合得到了零压体积及其模量,与实验结果符合得很好。计算了 NVT 系综下的总能和总压。粒子温度控制采用 Nose 热浴方法,粒子的运动是经典的,不包括零点振动。对系统作局域热平衡假设,电子温度和粒子温度相等。对每个粒子位形,都由量子力学海曼-费曼(Hellmann-Feynman)定理计算作用于核上的力和电子对压强的贡献。在系统趋衡后对 1 000～2 000个粒子位形计算的压力和能量进行统计平均,统计平均计算的量尽可能收敛。用于表示电子波函数的平面波基矢截断能量为 224.6 eV,粒子运动积分步长取 3 fs。计算采用了 128 个原子的超原胞,原子初始化位形采用体心立方,原子均匀排列。体积分别为 0.015 48、0.012 19、0.010 98、0.009 84、0.009 10 nm^3/atom,计算了几个温度点。比较了不同状态下粘性系数、扩散系数、能量、压强及径向分布函数等物理量,可以明显看到固、液两相不同的性质,由此判断是否发生熔化,并拟合得到熔化曲线。

同时,研究了引入空洞情况下体系的熔化特性。在 $V=0.010\,98$ nm^3/atom,$T=6\,500$ K 的条件下,在没有空洞的情况下是固体状态。在此条件下,在 128 个原子体系中分别引入 1、2、4、8 个原子空洞,其中 1 个和 2 个原子空洞的情况置于系统中心,对于 4 个和 8 个空洞的分布分两种情况,一种是置于中心,另一种是分散随机放置。结果表明,对于 1 个和 2 个空洞的情况,对熔化性质影响不大;对于 4 个原子空洞的情况,置于中心时体系仍然没有熔化,但是分散放置时体系发生熔化;对于 8 个原子空洞的情况,无论怎么放置空洞均发生熔化。由此说明空洞的存在影响了体系的熔化性质,空洞数量较少时,影响不大,但增多时有较大影响,但还不足以解释 DAC 实验的结论。

将初始构形改变为 fcc 结构,进行同样的模拟,得到的熔化温度明显下降,计算得出在 200 GPa 压强下,熔化温度低于 3 500 K;在 300 GPa 压强下,熔化温度低于 4 000 K,与静压实验结果很接近。Oelhafen等人指出[13],钼熔化后形成的液体结构类似于 fcc 结构,我们认为可能钼在熔化过程中其原子进行了重排,改变了近程有序结构,降低了熔化所需能量,使得熔化温度降低。

3 结果分析

计算得到了几个状态点,拟合出了 Mo 的高压熔化曲线,见图 2。对其中几个状态的径向分布函数(见图 3)、粘性系数、扩散系数和总能量(见表 1 和表 2)进行了计算分析,可以看出明显的固、液相特征区别。将初始构形改变为 fcc,模拟了 200 GPa 时的熔化情形,熔化温度低于 3 500 K;在 300 GPa 压强下熔化温度低于 4 000 K。见图 4 所示的径向分布函数。

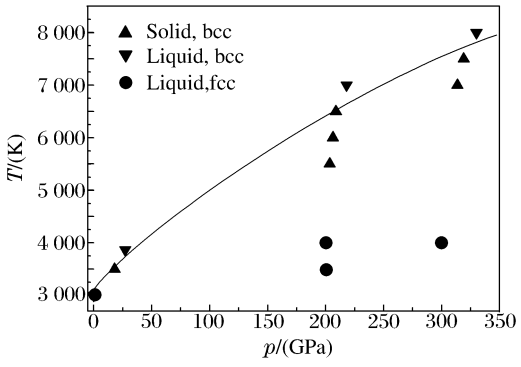


图 2 Mo 的高压熔化曲线

Fig. 2 Melting curve of Mo at high pressure

表 1　不同体积温度下的扩散系数和粘性系数(初始 bcc)

Table 1　Diffusion coefficient and viscocity coefficient for different volumes and temperatures(for bcc)

V/(nm^3/atom)	T/(K)	D/(10^{-9}m^2/s)	η/(mPa·s)
0.015 48	3 500	1.460	16.35
	3 869	5.116	5.158
0.010 98	5 500	0.189	259.2
	6 500	0.192	222.6
	7 000	6.669	8.028

表 2　200 GPa 附近时不同温度的压力、能量(初始 bcc)

Table 2　The pressure and energy at 200 GPa for different temperatures(for bcc)

V/(nm^3/atom)	T/(K)	p/(GPa)	E/(eV)
0.010 98	5 500	203.5	−999.0
	6 000	206.3	−978.3
	6 500	208.8	−962.9
	7 000	218.0	−877.2

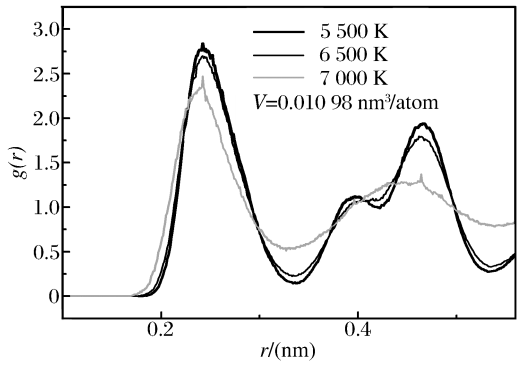


图 3　径向分布函数(初始 bcc 结构)

Fig. 3　The radial distribution function(for bcc)

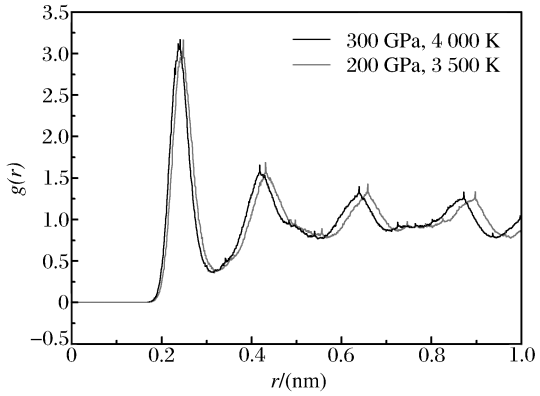


图 4　径向分布函数(初始 fcc 结构)

Fig. 4　The radial distribution function(for fcc)

4　结　论

采用第一原理分子动力学模拟了钼的高压熔化,初始位形为 bcc 时,所得熔化温度远远高于金刚石压砧(DAC)实验的数据。有实验指出,钼熔化以后形成的液体结构可能是类 fcc 结构,将初始构形改变为 fcc 结构,其熔化温度下降很多,与静压实验结果一致,故认为在熔化过程中,钼原子的短程有序结构发生了改变,从类 bcc 结构变成为类 fcc 结构。

References:

[1]　Errandonea D, Schwager B, Ditz R, et al. Systematics of Transition-Metal Melting [J]. Phys Rev B, 2001, 63: 132104.

[2]　Japel S, Schwager B, Boehler R, et al. Melting of Copper and Nickel at High Pressure: The Role of *d* Electrons [J]. Phys Rev Lett, 2005, 95: 167801.

[3]　Williams Q, Jeanloz R, Bass J, et al. The Melting Curve of Iron to 250 GPa: A Constraint on the Temperature at Earth's Center [J]. Science, 1987, 236: 181.

[4]　Belonoshko A B, Simak S I, Kochetov A E, et al. High Pressure Melting of Molybdenum [J]. Phys Rev Lett, 2004, 92: 195701.

[5]　Hixons R S, Boness D A, Shaner J W, et al. Acoustic Velocities and Phase Transitions in Molybdenum under Strong Shock Compression [J]. J Phys Rev Lett, 1989, 62: 637.

[6]　Wang Y, Perdew J P. Correlation Hole of Spin-Polarized Electron Gas, with Exact Small-Wave-Vector and High-Density Scaling [J]. Phys Rev B, 1991, 44: 13298.

[7]　Kresse G, Hafner J. *Ab Initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals [J]. Phys Rev B, 1993, 47: R558.

[8]　Kresse G, Furthmuller J. Efficency of *ab Initio* Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a

Plane Basis Set [J]. Comput Mater Sci,1996,6:15.

[9] Kresse G,Furthmuller J. Efficient Iterative Schemes for *ab Initio* Total Energy Calculations Using a Plane Wave Basis Set [J]. Phys Rev B,1996,54:11169.

[10] Mao H K,Shaner J W. Specific Volume Measurements of Cu,Mo,Pd and Ag and Calibration of th Ruby Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar [J]. J Appl Phys,1978,49:3276-3283.

[11] Mao H K,Bell P M,Shaner J,et al. A System of Pressure Calibration for the Range 0.05～1.0 Mbar Based on Shock Wave Equations of State for Cu,Mo,Pd,and Ag [A]//Proc 6 AIRAPT Int Conf High Pressure Science and Technology [C]. Boulder,1977:739-747.

[12] Vohra Y K,Ruoff A L. Static Compression of Metals Mo,Pb and Pt to 272 GPa:Comrasision with Shock Data [J]. Phys Rev B,1990,42:8651-8654

[13] Oelhafen P,Wahrenberg R,Stupp H. Electronic Structure of Liquid Transition Metals Studied by Time Resolve Photoelectron Spectroscopy [J]. J Phys:Condens Matter,2000,12:A9-A18.

Melting Property of Mo at High Pressure from Molecular Dynamics Simulation

ZHANG Gong -Mu,LIU Hai-Feng,DUAN Su-Qing

(*Institute of Applied Physics and Computation Mathematics*,*Beijing* 100088,*China*)

Abstract:*Ab initio* calculations are performed on Mo to investigate the structure at zero Kelvin,indicating that Mo is stable in a bcc phase up to the pressure of at least 500 GPa. *Ab initio* molecular dynamics simulations are also performed on Mo to reveal the melting property under high pressure. An NVT (N,number of particles;T,temperature) ensemble at five volumes (V=0.015 48,0.012 19,0.010 98,0.009 84,and 0.009 10 nm^3/atom) and N=128 atoms arranged initially in an ideal bcc lattice are used in the simulations. The obtained melting curve is located above the one determined in diamond anvil cell experiments. Change of the initial arrangement to fcc phase leads to the decreasing of melting temperature and approaching of melting curve to that from laser-heating diamond anvil cell experiments. It is possibly revealed that the Mo melt under high pressure is similar to fcc rather than bcc structure at ambient conditions.

Key words:*ab initio*;molecular dynamics;high pressure melting;molybdenum