

纳米铁热力学性质的分子动力学计算¹⁾

丁家强 陈致英

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 应用分子动力学方法计算了包括纳米铁晶体的熵、Helmholtz 自由能等一系列热力学性质, 发现纳米晶体的熵比单晶体的熵值高得多, 且这些差别随温度增高而迅速加大, 这些结果可以用纳米晶体的特殊结构来解释. 纳米晶体中大量不规则原子的存在是熵值增大的根本原因. 因而, 只要改变纳米晶体的尺寸(事实上也是改变了其中不规则原子的数目)将会改变它的熵值及其它的热力学量, 从微观结构与热力学量的关系来说, 它将有助于改善纳米晶体的性能.

关键词 纳米晶体, 熵, 分子动力学

引 言

纳米晶体具有一系列特殊的物理和力学性质, 它的扩散性、比热、热膨胀系数和弹性系数等, 与相应的单晶相比有很大的差别. 这些宏观性质与其微观结构的关系的研究并不多见. 本文的目的是用分子动力学计算机模拟的方法, 计算纳米晶体铁的一些热力学性质, 包括压力, 内能, 熵及自由能, 借以阐明它们同微观结构的关系.

1 物理模型

本文采用与文献 [1] 类似的方法, 基本计算模块由 8 个直径相同的圆球组成, 这 8 个球按紧密六方的方式排列并利用周期性边界条件扩展成为大块纳米晶体材料的模型. 每个球含有 869 个原子, 它们按体心立方的方式排列而成. 各球的晶格取向是随机的. 基本模块的总原子数是 6952 个. 铁原子间的相互作用势采用 Johnson^[2] 的四参数势

$$V(R_{ij}) = -C_1(R_{ij} - C_2)^3 + C_3R_{ij} - C_4 \quad (1)$$

势 V 是原子 i, j 的距离 R_{ij} 的函数, 不同区间的系数如下:

R	C_1	C_2	C_3	C_4
1.9 - 2.40	2.195 976	3.097 910	2.704 060	7.136 449
2.4 - 3.00	0.639 230	3.115 829	0.477 871	1.581 570
3.0 - 3.44	1.115 035	3.066 403	0.466 892	1.547 967

V 和 R 的单位分别为 eV 和 Å.

单晶的模块由 210 个原子组成.

2 热力学函数的计算方法

Helmholtz 自由能 F 与内能 U , 熵 S 有如下关系

1999-02-02 收到第一稿, 2000-01-05 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金资助项目 (19682008).

$$F = U - TS \quad (2)$$

在恒容体系中

$$dU = TdS - vdP \quad (3)$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_1^2 (dU/T) + \int_1^2 (vdP/T) \quad (4)$$

理论上计算物质的熵值, 首先是计算零点熵, 即计算零温度下 ($T_0 = 0\text{K}$) 的熵值, 再按 (4) 式计算其它温度下的熵值. 应用分子动力学方法无法计算温度为零的熵值, 因此, 像计算晶界熵时^[3]一样, 选参考温度 T_0 为 Debye 温度 (460 K). 在这个温度下, 我们的体系既有较小的量子效应, 同时又可以用简谐振子模型来简化计算. 应用分子动力学方法, 先求出 N 个原子与时间相关的速度分布, 再用傅立叶变换转换成与频率相关的速度分布, 并计算出这个温度下的熵值. 从分子动力学的计算中, 可以求出恒容下温度与压力及温度与内能的关系, 再利用 (4) 式求出其它温度下的熵值. 有了 U, T, P, v , 和 S , 便可由 (2) 式计算出自由能 F 值. 各有关值均为克分子量.

应用单晶模块和上述的方法, 可以求出单晶的相应量.

3 结果及分析

由于初始模块是远离平衡的, 首先, 采用同步压缩的方法对上述模块加压, 逐渐将压力上升到 5 GPa, 然后再使其膨胀到零压, 这样便得到经过高压固化的纳米晶体模块的模型. 在加压与膨胀过程中始终保持 x, y, z 三个方向的应力值一致, 以便使之接近实验中高压固化过程的条件. 这样得到的模块就作为计算热力学函数的基本模块.

当把体系调至温度 T_0 后, 我们能够获得全部原子随时速度分布, 并可求出这个温度下的熵值 $S(T_0) = 19.8671\text{J/K}$. 以这个温度为起点, 我们求出恒容下直到 800 K 的温度与压力及温度与内能的关系, 图 1 及图 2 显示它们均有线性的关系

$$P = 0.000656T - 0.183296$$

及

$$U = 0.000243T - 1.453125$$

其中压力的单位是 GPa, 而能量的单位则是 $16.0207 \times 10^{-20}\text{J}$. 有了上述关系, 利用 (4) 式可以求出不同温度下纳米晶体的熵值 $S(T)$, 在图 3 中用 S_n 表示. 用同样方法, 可以求出单晶的熵, 在图 3 中用 S_s 表示. 图 3 是温度在 800 K 以下 S_n 与 S_s 随温度变化的曲线. 非常明显, 纳米晶体比其单晶有高得多的熵值, 随着温度的升高, 纳米晶体的熵值增长比单晶快得多. 到 800 K 时, 其熵值几乎增长了一个数量级. 这当然要归结于纳米晶体具有大量的不规则的界面. 这正是纳米晶体有别于单晶而具有许多特殊性质的根本原因.

图 4 是一个典型的纳米晶体剖面图, 在各晶粒的界面处约有 50% 的原子, 它们的排列是不规则的. 它们是体系高熵值的本质. 随着温度的升高, 界面原子的数目有所增加, 这正是纳米晶体的熵值随温度增长比单晶快的原因.

图 5 及图 6 分别是单晶及纳米晶体的内能 U_s 和 U_n 及 Helmholtz 自由能 F_s 和 F_n . 同样表 1~ 表 4 分别是计算的 S_n, F_n, S_s, F_s 的部分数值. 尽管纳米晶体比单晶具有高得多的内能, 但

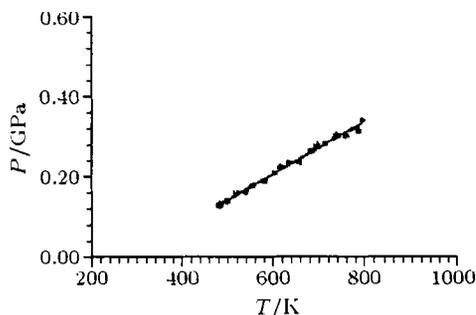


图 1 纳米铁的压力与温度关系图

Fig.1 Relation between pressure of nanocrystalline α -iron with temperature

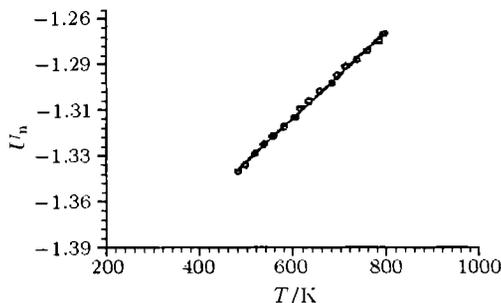


图 2 纳米铁的内能与温度关系图

Fig.2 Relation between internal energy of nanocrystalline α -iron with temperature

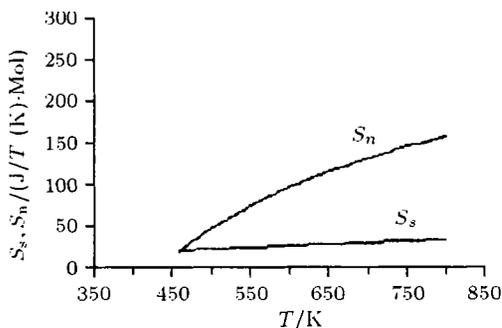


图 3 纳米铁及其单晶体的熵与温度关系图

Fig.3 Relation between entropies of nanocrystalline α -iron and it's single crystal with temperature

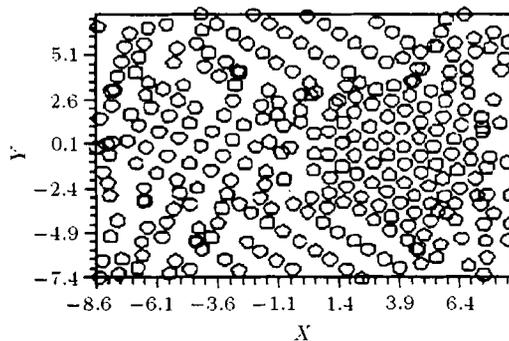


图 4 典型的纳米铁模块的剖面图

Fig.4 Profile of block for nanocrystalline α -iron

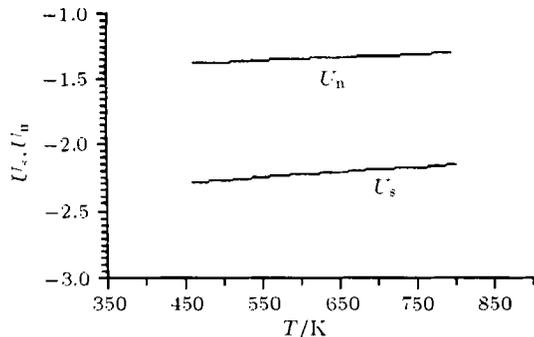


图 5 纳米铁及其单晶体内能与温度关系图

Fig.5 Relation between internal energy of crystalline α -iron and it's single crystal with temperature

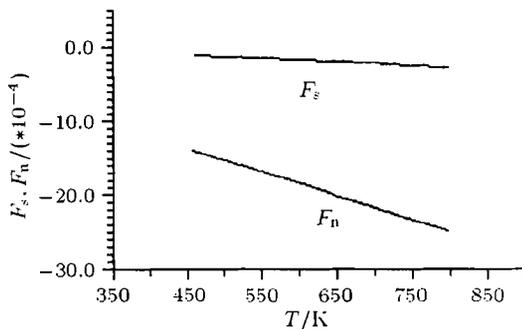


图 6 纳米铁及其单晶体的 Helmholtz 自由能关系图

Fig.6 Relation between Helmholtz free energy of nanocrystalline α -iron and it's single crystal with temperature

从 (2) 式可以看到，由于纳米的熵值大大高于单晶的熵值，而其 Helmholtz 自由能却大大低于单晶的值。

表 5 还列出 $\Sigma = 9, \alpha$ 为 Fe 的熵值 S_b [3]，可以看到，具有晶界的双晶体的熵值比单晶的略高一些，但远低于纳米晶体的值。这是由于双晶体中原子的无序程度远不如纳米晶体的缘故。

表 1 纳米铁的熵

Table 1 Entropy of nanocrystalline α -iron

T (K)	S_n (J/T (K))
457.90	19.87
485.83	38.44
513.75	54.99
541.68	69.84
569.61	83.22
597.53	95.36
625.46	106.42
646.40	114.08
674.33	123.56
702.26	132.28
730.18	140.34
758.11	147.80
800.00	158.02

表 2 纳米铁的 Helmholtz 自由能

Table 2 Helmholtz free energy of nanocrystalline α -iron

T (K)	F_n
457.89	-13.86E04
485.83	-14.75E04
513.75	-15.65E04
541.68	-16.54E04
569.61	-17.43E04
597.53	-18.32E04
625.46	-19.22E04
653.39	-20.11E04
681.31	-21.00E04
709.24	-21.90E04
737.16	-22.79E04
765.09	-23.68E04
800.00	-24.80E04

表 3 铁单晶的熵

Table 3 Entropy of single crystal α -iron

T (K)	S_s
459.80	20.81
499.01	22.81
547.34	25.11
597.54	27.26
648.73	29.31
693.22	30.90
747.15	32.78
798.55	34.42

表 4 铁单晶的 Helmholtz 自由能

Table 4 Helmholtz free energy of single crystal α -iron

T (K)	F_s
459.80	-0.96E04
499.01	-1.14E04
547.34	-1.37E04
597.54	-1.63E04
648.73	-1.90E04
693.22	-2.14E04
747.15	-2.45E04
798.55	-2.75E04

表 5 铁多晶 ($\Sigma=9$) 的熵Table 5 Entropy for grain boundary of α -iron ($\Sigma=9$)

T (K)	S_b (J/T (K))
460.30	21.57
498.36	23.55
564.34	25.81
597.61	28.08
647.65	30.19
699.28	32.14
747.00	33.82
797.42	35.50

4 结 论

应用分子动力学的方法, 我们计算了纳米铁的一系列热力学性质, 它包括温度, 压力, 内能, 熵及自由能. 这些热力学性质的确定将有助于更加深入研究纳米晶体的微观结构与其宏观性质的关系. 计算结果表明, 纳米晶体具有比其单晶高得多的熵值, 而且随温度升高迅速增大. 我们认为, 这是由于纳米晶体具有比其单晶多得多的不规则原子所致. 因而, 我们可以想象, 纳米尺寸的改变 (实质上也改变了其不规则原子的数量) 将会改变其熵值及其它的热力学性质.

参 考 文 献

- 1 Chen Zhiying, Yuan Quan, Ding Jiaqiang. *Chinese Phys, Lett*, 1993, 10(2): 103
- 2 Johnson RA. *Phys Rev*, 1964, 134(5A): A1329
- 3 丁家强, 陈致英. 力学学报, 1991, 23(4): 443 (Ding Jiaqiang, Chen Zhiying. *Acta Mechanica Sinica*, 1991, 23(4): 443 (in Chinese))

MOLECULAR DYNAMICS CALCULATION OF THERMO-
DYNAMIC PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE
 α -IRON¹⁾

Ding Jiaqiang Chen Zhiying

(*Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract Thermodynamic properties of nanocrystalline α -iron are calculated by means of molecular dynamics. It is shown that the entropy of nanocrystalline α -iron are higher than that of single crystal, and their difference increases rapidly with temperature. These results may be explained by the special structure of nanocrystalline.

There are a large number disorder atoms in nanocrystalline, it is an important reason that possess will higher entropy in it. Since we may well say so that it will be a variety of entropy and thermodynamic properties so long as change the size of nanocrystalline (which should consist with variety number disorder atoms). It is hardly too much to say that we may be improve the functions of nanocrystalline if we make use of it.

Key words nanocrystal, molecular dynamics, entropy

Received 2 February 1999, revised 5 January 2000.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (19682008).