

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2016.11.022

# 高压下金属 Mo 熔化性质与其熔化结构的理论研究

王浩<sup>1,2</sup>, 夏继宏<sup>2</sup>, 程正富<sup>2</sup>

(1. 重庆邮电大学理学院, 重庆 400065; 2. 重庆文理学院电子电气工程学院, 重庆 402160)

**摘要:** 本文采用分子动力学结合镶嵌原子势方法研究了高温高压下金属 Mo 的熔化性质. 详细分析了 Mo 的熔化曲线并给出了熔化曲线 T-P(温度-压强)方程, 计算得到了 Mo 的等温压缩曲线和等压曲线. 理论上获得 Mo 在常压下的平衡点温度为 2695K, 与其他实验和理论数据都符合的很好. 同时我们还通过径向分布函数和 HA 指数研究了 Mo 在熔化过程中的结构变化情况.

**关键词:** 金属钼; 分子动力学; 熔化性质; 高温高压

**中图分类号:** O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)06-1317-05

## Theoretical study on melting properties and structures of Mo under high pressure

WANG Hao<sup>1,2</sup>, XIA Ji-Hong<sup>2</sup>, CHENG Zheng-Fu<sup>2</sup>

(1. Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;  
2. Chongqing University of Arts And Science, Chongqing 402160, China)

**Abstract:** In this work, the melting properties of Mo under high temperature and high pressure are studied by using the molecular dynamics simulations with embedded atom potential. We analyze the melting curves of Mo in detail and give the temperature-pressure equation. The isothermal compression curve and isobaric curve are computed at the same time. We obtain that the equilibrium temperature at atmospheric pressure is 2695K, which is in good agreement with experimental data. We also studied the structure change of Mo in the melting process through the radial distribution function and the HA index.

**Keywords:** Molybdenum; Molecular dynamics simulations; Melting property; High temperature and high pressure

## 1 引言

材料在高温高压下的熔化性质及其结构相变是当今凝聚态物理研究领域的一个重要课题,也是高压科学的研究热点. 尤其对于过渡金属材料,一方面因其具有熔点高、硬度大、导电导热性能好等特性,另一方面,研究其在不同状态下的熔化性质对深入理解它的平衡态性质有着重要的意义,所以,近年来人们对过渡金属的熔化性质进行了

广泛的研究. 目前,对过渡金属熔化性质的研究主要通过实验研究和理论研究两个方面进行. 其中,实验研究可分为 DAC<sup>[1-3]</sup>(金刚石压腔技术)实验和 SW<sup>[4,5]</sup>(冲击波技术)实验. 而理论研究也分为两类,一是基于密度泛函理论的第一性原理的计算<sup>[6-10]</sup>,二是基于经验势函数的分子动力学模拟<sup>[11-14]</sup>. 如 Daniel Errandonea<sup>[1]</sup>等人在通过 DAC 实验研究过渡金属熔化性质时发现,其熔化曲线斜率与金属的结构有关,具有 bcc 结构的金属比

收稿日期: 2016-05-04

基金项目: 重庆市人社局博士后科研项目特别资助项目(Xm2014109&Rc201449); 重庆市教委自然科学基金(KJ1401108); 重庆文理学院研究生科研项目(M2016ME09)

作者简介: 王浩(1990-), 主要研究领域为高压物理. E-mail: wanghaowuli@163.com

通讯作者: 夏继宏. E-mail: jhxiahf@163.com

较低,这说明 bcc 结构的金属熔化时的体积改变比其它结构的金属小; R. S Hixson<sup>[5]</sup> 等人通过 SW 实验得到金属 Mo 在压强为 2.1Mbar 时,其固液转变温度为 4100K; Cao Q L<sup>[15]</sup> 等人研究了金属 Ta 和 Mo 的输运性质,发现其研究对象在高压下的输运性质具有普适性; Chen X R<sup>[12]</sup> 等人在对金属 Ta 熔化性质的研究中,通过分子动力学模拟,运用了不同的势函数,结果发现,对于金属 Ta 的固相和液相,都能用 EFS 势函数进行有效的模拟,但这仍和 DAC 实验数据存在着巨大的差异;在对金属 W 的分子动力学模拟中, Liu C M<sup>[13]</sup> 等人发现,运用 EFS 势函数能有效的描述金属 W 的熔化性质,但其只能在低压下与 DAC 实验数据相符,只能在高压下与 SW 实验数据相符,最后作者还探讨了系统熔化熵随压强变化而改变的规律,结果表明,在高压下(大于 100GPa),压强对熔化熵体现出较小的压强效应。

如参考文献所介绍,人们对过渡金属(如 Fe、Co、Ni、W、Ta、V)的熔化性质开展了大量研究,获得了很多实验结果和理论成果,但根据文献调研我们发现,对高压下金属 Mo 熔化性质的研究还比较少,为了获得更多的熔化性质和微观结构信息,本文将采用分子动力学并结合镶嵌原子势模拟研究金属 Mo 在高温高压下的熔化性质,并结合径向分布函数和 HA 指数描述体系在不同温度和压强下的结构变化。

## 2 计算方法

本文运用分子动力学方法结合 EAM 势函数(镶嵌原子势),采用过热—过冷环状法,计算了金属 Mo 的熔化曲线和其熔化过程中体系的结构情况.具体的模拟细节和理论基础如下:

### 2.1 模型构建及参数设定

本文构建的 Mo 超胞模型大小为  $7 \times 7 \times 7$ ,其中包含有 686 个 Mo 原子,选取 EAM 势函数, NPT 系综(等温等压系综),周期性边界条件,压强范围是 0GPa 到 180GPa,每隔 10GPa 取一个压强点,在每个压强点下让体系从 300K 升温直到其完全熔化,再让体系从完全熔化的状态降温至 300K.其中模拟步长为 1fs,升温降温速率为 1K/fs.

### 2.2 理论基础

过热—过冷环状法是指在一相模拟过程中,固体熔化时会产生过热,而液体结晶时会产生过冷,其两种过程的 V-T 曲线从形态上能构成一个

相对封闭的环状,利用这个特点计算出“平衡温度”,从而能从经验上获得熔化温度.

EAM 势函数即镶嵌原子势,其  $E_{tot}$  势能表达式为<sup>[16]</sup>:

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

其中,  $V_{ij}$  表示距离为  $r_{ij}$  的原子  $i$  与原子  $j$  之间的对相互作用势,

$F_i(\rho_i)$  表示嵌入能,  $\rho_i$  则表示除原子  $i$  外所有原子在  $i$  处产生的电子密度.

## 3 结果与讨论

### 3.1 高压熔化曲线

图(1)描绘的是在 0GPa 压强下,通过单相法模拟体系在过热、过冷过程中的熔化、结晶曲线.从图中可以明显的看出体系在熔化、结晶过程中的体积跃变点,并得到其熔化温度  $T_+ = 3300 \pm 10K$ ,其结晶温度为  $T_- = 1900 \pm 10K$ ,从而根据公式  $T_m = T_+ + T_- - \sqrt{T_+ T_-}$  可以求得其平衡点温度为  $T_m = 2695 \pm 10K$ .表 1 给出了本次模拟结果与其他数据的对比.由表可知,在压强为 0GPa 时,本次模拟计算的结果与其它实验和理论数据都符合得很好,尤其和 Cao Q L 等人的模拟结果最为接近.

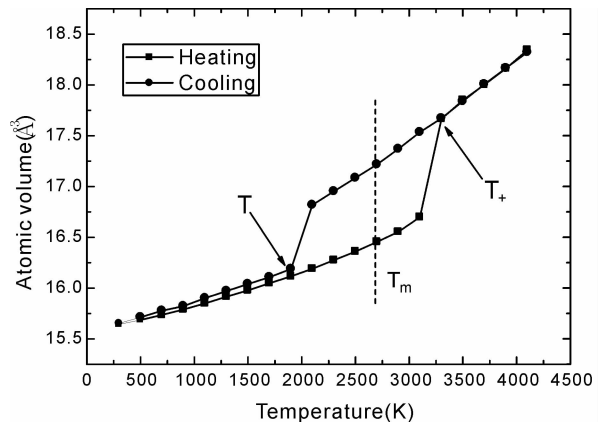


图 1 熔化、结晶进程中钼原子体积与温度的关系  
Fig. 1 The calculated atomic volume as a function of temperature in the process of melting and crystallization

表 1 压强为 0GPa 时钼的平衡点温度

Tab. 1 The equilibrium temperature of Mo at 0 GPa

	P(GPa)	$T_m(K)$
MD, EAM, this work	0	$2695 \pm 10$
MD, EFS, Cao Q L <i>et al.</i> <sup>[15]</sup>	0	$2710 \pm 10$
DAC, Errandonea <i>et al.</i> <sup>[1]</sup>	0	2883
Ab initio, Cazorla <i>et al.</i> <sup>[17]</sup>	0	2894

图 2 描绘的是在 0GPa 到 180GPa 范围内, Mo 超胞平衡点温度随压强的变化而改变的曲线, 拟合得到其方程如下:

$$T = a \cdot \exp(-P/b) + c \quad (2)$$

其中  $a = -2457.69, b = 74.20, c = 5113.60$ . 一并给出的还有其他理论数据和实验数据, 据图可以发现, 我们的模拟结果与其余两种理论数据都吻合得不错, 尤其是和 Cazorla 等人通过 Ab initio 方法得到的结果最为接近, 仅在极高的压强下存在着稍大的差异. 在 0—20GPa 低压, 模拟结果与 DAC 实验数据符合得很好, 但当压强大于 20GPa 后, 我们的结果与 DAC 数据就开始存在着较大的差异. 造成差异的原因一方面可能是因为 Daniel Errandonea 等人完成 DAC 实验的年代比较久远, 实验仪器不够完美, 再加上高压实验存在着一定的不可控性, 另一方面可能是由于我所构建的模型与当时的实验模型存在差别, 而且模拟计算的运行也是在理想的条件下进行的. 所以, 希望我们的模拟结果能够为进一步的高压熔化实验提供一定的理论参考.

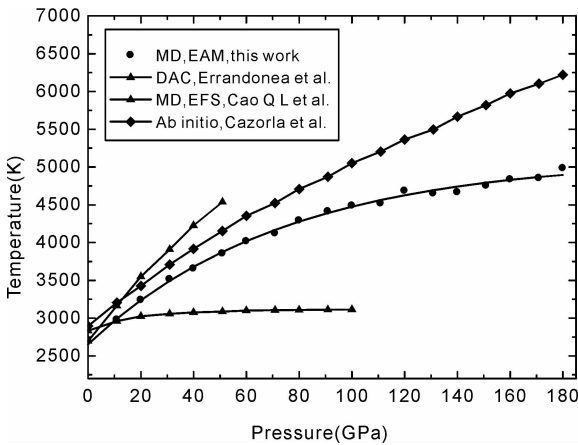


图 2 金属钼的熔化曲线以及其他理论和实验结果  
Fig2 Melting curves obtained with the one-phase simulation in comparison with DAC measurements and other calculations

### 3.2 状态方程

状态方程对于描述晶体材料的性质有着十分重要的作用, 通过状态方程, 可以获得材料一些基本的热力学性质如膨胀系数、压缩系数模量等. 为此, 我们在不同温度不同压强下对 Mo 进行了分子动力学模拟, 得到的等温压缩曲线如图 3 所示, 图中分别描绘了七条等温线, 温度分别 300K、1000K、2000K、3000K、4000K、5000K 和 6000K. 由图可以明显的看出, 在相同温度下, Mo 体积随着压强的增大而减小, 这说明在压强的作用下, 电

子之间的排斥力会随着压强的变大而不断增强, 而 4000K、5000K、6000K 三条等温线在压强刚开始增加时, 体积变化很快, 随后变得平缓. 通过前面的计算我们得知, 在 0GPa 时, Mo 的熔化温度为 3300K, 所以这三条曲线在最开始时便是以液相形式出现, 随后由于压强增大, 其熔点逐渐升高至大于等温线温度, 体系便会转变为固相结构. 而其他四条等温线所代表的体系则一直是以固相结构存在. 图 4 描绘的是不同压强下的等压曲线. 由图可以看出, 在压强较低时, 随着温度的增加, 系统体积急剧增大, 但在高压下, 体积随温度变化较为平缓. 而且, 在等压线上, 我们发现系统体积发生了突变, 这就意味着体系由固相变为了液相. 但随着压强的增加, 系统体积的跃变程度逐渐减小, 这说明高压下压强对原子间作用力的抑制作用增大, 展示出较强的压强效应.

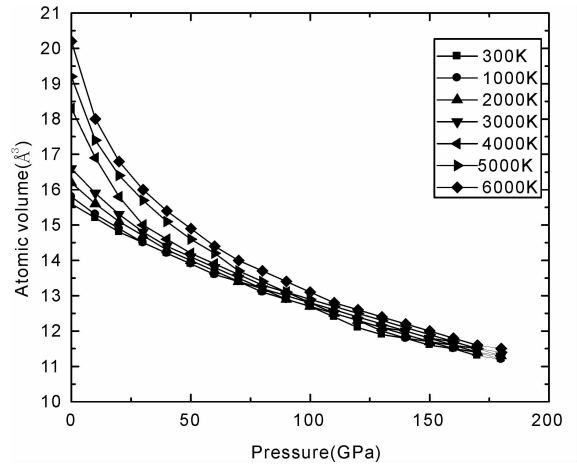


图 3 不同温度下的等温线  
Fig. 3 The volume-pressure relations of Mo at different temperatures

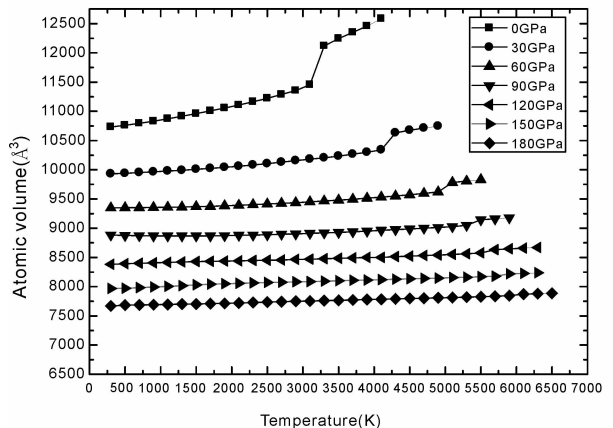


图 4 不同压强下的等压线  
Fig. 4 The volume-temperature relations of Mo at different pressures

### 3.3 固液钼的原子结构

径向分布函数指的是给定某个粒子的坐标, 其他粒子在空间分布的几率. 所以径向分布函数通常可以用来研究物质结构的有序性. 为了得到钼原子的结构信息, 我们在零压下分别计算了体系在 300K、1100K、2100K、3100K、3300K 和 4100K 温度下的径向分布函数, 如图 5 所示. 温度处于 300K、1100K 和 2100K 时, 其径向分布函数展示出明显的波峰, 这表明此时的结构为固态. 当温度升高 3100K 时, 波峰开始减小, 结构逐渐向液态转变, 当温度到达 3300K, 对应曲线显示出较低的第一峰和值接近于 1 的一条光滑曲线, 这就意味着体系转变成了液态结构. 而在 4100K, 径向分布函数与温度处 3300K 时的径向分布函数基本相同, 所以我们认为体系在 3300K 时已完全熔化. 在不同压强下重复上面的操作, 我们便能得到金属钼的高压过热熔化温度. 另外, 我们还通过 HA 指数来描述了体系空间结构的成键情况如图 6 所示. 其中 1441 键和 1661 键代表的是体心立方结构, 1431 键和 1541 键代表缺陷二十面体结构, 1421 键和 1422 键分别代表面心立方结构和六角密排结构, 1551 键表示结构体现出二十面体特征. 图 6 展示的是 0GPa 下 Mo 从固相转变为液相过程中部分 HA 指数随温度变化而改变的曲线. 由图我们可以看出, 在常温(300K)下, 只存在 1441 键和 1661 键, 即整个体系全为体心立方结构. 然后随着温度的升高, 1441 键和 1661 键缓慢减少, 1541 键、1551 键和 1431 键等表征液态结构的键位缓慢增加, 但当温度在接近 3300K 时, 我们发现 1441 键和 1661 键急剧减少, 一共只占 9.99%, 而 1541 键、1551 键和 1431 键急剧增多, 一共占 41.91%, 同时出现少许其他键位. 温度继续升高至 4100K, 此时表征体心立方结构的键位占 7.82%, 表征液态结构的键位占 40.02%, 与温度在 3300K 时的键位情况基本保持一致, 由此我们可以说在 3300K 时, Mo 已经完全熔化. 同样的方法, 改变体系压强, 我们便能得到 Mo 在不同压强下熔化的 HA 指数图, 从而判定其熔化温度.

## 4 总 结

本文采用分子动力学结合 EAM 势模拟研究了 Mo 的熔化性质. 研究得出了 Mo 的熔化曲线并拟合出了熔化曲线 T-P 方程, 结果在低压部分吻合了 DAC 实验数据, 在高压部分与其他理论数据

符合得不错但仍存在微小差距. 另外, 我们还得到了 Mo 的状态曲线, 即等温压缩曲线和等压曲线, 通过其状态曲线可以得到晶体材料的一些基本热力学性质如膨胀系数、压缩系数和体模量等. 最后, 我们还采用径向分布函数和 HA 指数描绘了常压下 Mo 超融熔化过程中的结构改变. 结果表明, 熔化前, 系统以体心立方结构存在, 熔化

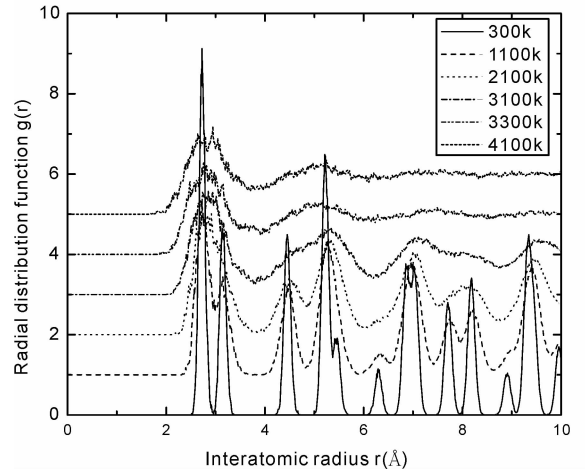


图 5 零压下, 在 300K、1100K、2100K、3100K、3300K 和 4100K 温度下钼的径向分布函数

Fig. 5 The radial distribution functions of Mo at  $P=0$  and  $T=300, 1100, 2100, 3100, 3300$  and  $4100\text{K}$ , respectively

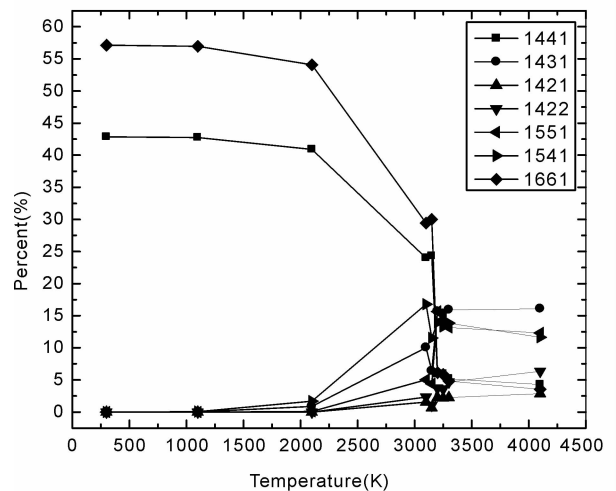


图 6 零压下体系的 HA 指数含量随温度变化的关系

Fig. 6 The relationship between temperature and HA index of the system at zero pressure

### 参考文献:

- [1] Errandonea D, Schwager B, Ditz R, *et al.* Systematics of transition-metal melting[J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(13): 849.
- [2] Errandonea D. Phase behavior of metals at very

- high P - T conditions: A review of recent experimental studies[J]. *J Phys Chem of Solids*, 2006, 67: 2017.
- [3] Errandonea D. Comment on 'Theoretical solid and liquid state shock Hugoniot of Al, Ta, Mo and W' [J]. *J Phys: Condens Matt*, 2004, 16(28): 4799.
- [4] Brown J M, Shaner J W. Chapter II: 17 - Rarefaction velocities in shocked tantalum and the high pressure melting point[J]. *Shock Waves in Condensed Matter*, 1984: 91.
- [5] Hixson R S, Boness D A, Shaner J W, *et al.* Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression[J]. *Phys Rev Lett*, 1989, 62(6): 637.
- [6] Wei Y K, Ge N N, Ji G F, *et al.* Elastic, superconducting, and thermodynamic properties of the cubic metallic phase of  $\text{AlH}_3$  via first-principles calculations [J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(11): 114905.
- [7] Cheng C, Lv Z L, Cheng Y, *et al.* Structural, elastic and electronic properties of  $\text{CuYO}_2$  from first-principles study[J]. *J Alloys Comp*, 2014, 603(16): 183.
- [8] 李强, 黄多辉, 曹启龙, 等. 高压下  $\text{Ni}_3\text{Al}$  热力学性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2013, 30(5): 798.
- [9] Zhang T, Lv Z L, Cheng Y, *et al.* Elastic and electronic properties of  $\text{MnTi}_2\text{O}_4$  under pressure: A first-principle study[J]. *Comput Mater Sci*, 2014, 84(1): 156.
- [10] 朱旭辉, 张田, 傅敏, 等.  $\text{Ti}_x\text{-Nb}_{1-x}$  合金结构及弹性性质的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2015, 52(6): 1318.
- [11] 王君, 郭峰, 程新路, 等. TATB 高温高压下初始分解反应的分子动力学模拟[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2013, 50(3): 580.
- [12] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, *et al.* Molecular dynamics simulations of the melting curve of tantalum under pressure [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(2): 4103.
- [13] Liu C M, Chen X R, Xu C, *et al.* Melting curves and entropy of fusion of body-centered cubic tungsten under pressure[J]. *J Appl Phys*, 2012, 112(1): 013518.
- [14] Cao Q L, Huang D H, Qiang L, *et al.* Improving the understanding of the melting curve of tantalum at extreme pressures through the pressure dependence of fusion volume and entropy[J]. *Physica B*, 2012, 407(14): 2784.
- [15] Cao Q L, Huang D H, Yang G S, *et al.* Transport properties and the Entropy-Scaling law for liquid tantalum and molybdenum under high pressure[J]. *Chin Phys Lett*, 2014, 31(6): 150.
- [16] Ackland G J, Mendelev M I, Srolovitz D, *et al.* Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in iron[J]. *Journal of the Korean Academy of Periodontology*, 2003, 33(1): 27.
- [17] Cazorla C, Gillan M J, Taioli S, *et al.* Melting curve and Hugoniot of molybdenum up to 400 GPa by ab initio simulations[C]. *J Phys: Confer Ser*, 2007: 541.