

文章编号: 1006-9941(2012)05-0571-04

ReaxFF 反应力场在金属铝中的适用性

宋文雄, 赵世金

(上海大学材料研究所, 上海 200072)

摘要: 为了研究基于键级的反应力场(ReaxFF)对金属体系的适用性,采用 ReaxFF 势计算单质铝的多种物理性能,并与嵌入原子势(EAM)计算值、第一性原理(DFT)计算值、实验值对比。结果表明,在描述体系能量和弹性系数方面,DFT 与 EAM 两种方法得到的结果与实验值吻合非常好,ReaxFF 整体吻合较好。DFT、EAM、ReaxFF 三种方法能很好地区分金属铝面心(fcc)、体心(bcc)、简单立方(sc)三种结构。ReaxFF 计算 fcc 的结合能为 4.0248 eV,实验值为 4.05 eV; ReaxFF 计算空位形成能 $E_v = 1.136$ eV 稍微偏大,实验值为 0.68 eV; ReaxFF 得到的弹性系数与实验值差别较大; ReaxFF 不能正确预测柯西压力 $P_{\text{Cauchy}} = (C_{12} - C_{44})/2 \approx 0$,一般情况下柯西压力并不为零。因此,ReaxFF 势对亚稳态分子间复合物(MICs)体系在能量释放和传播方面的研究能得到较好的结果,对弹性性能描述欠缺。

关键词: 物理化学; 分子动力学; 反应力场(ReaxFF)

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.011

1 引言

颗粒尺寸为纳米级别(1~100 nm)时,材料具有纳米效应,特别是表面与界面效应。由于表面与界面上原子间键的不对称性,导致了它们比体内的原子具有更高的能量,因而此类原子具有更大的活性,比如反应活性与扩散活性。当铝热剂中的颗粒尺寸控制在纳米级别时,它们被称之为亚稳态分子间复合物(Metastable Intermolecular Composites, MICs)。黄辉^[1]等人研究了铝粉颗粒尺寸对含铝炸药爆轰性能的影响,发现粒径为 50 nm 的含铝炸药驱动铜板的最大速度(作功能力)明显高于含 5 μm 和 50 μm 的铝粉。与传统铝热剂(1~100 μm)相比, MICs 具有更高的能量释放($\Delta H = 4705 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[2])和高能量密度,点火时间减小约 3 个数量级^[3],更快的能量释放速率($\sim 1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)^[4-5]。因而, MICs 在军事(如发射药、用于点火用途的换能元、火箭推进器),民用(如精敏热障/热绝缘、超灵敏保险丝)及医药(如生化治疗与疾病处置中的局部超

快加热源)等领域具有非常广阔的应用前景。

MICs 的燃烧过程一般都发生在远离平衡态并且是在极端情况下,如高温、高温梯度场、反应时间极短,表现出优异性能的机理很难通过实验手段进行研究。这需要在原子尺度通过分子模拟对燃烧的反应机理进行研究。因为分子动力学(Molecular Dynamics, MD)在时间与空间上具有很好的分辨特性,能直观、生动地观察迅速燃烧的整个过程,所以它是在原子尺度上对大体系 MICs 反应机理进行的最有效方法。

原子间相互作用势的函数形式及其理论假设或近似的合理性将决定势的精确度和可靠度,进而影响 MD 模拟结果的精确度和可靠度,因而选取合理的势至关重要。一般 MD 势只能描述平衡状态的性质,当偏离平衡态时,计算结果就会出现较大的误差甚至得到错误结论。这主要是因为这些势的理论假设或近似不合理,一般的相互作用势假设能量曲线是简谐的。但实际上,能量曲线并非简谐。到目前止,能较好描述非平衡态的势有 Daw 与 Baskes 基于准原子理论和有效介质理论提出的嵌入原子势(Embedded Atom Method, EAM)^[6-8]和 Adri 与 Goddard 等人基于键级概念提出的反应力场(ReaxFF)^[9-10]。这两种势的理论基础决定它们能描述非平衡态。

EAM 势主要描述金属体系,但有用修正的嵌入原子势(Modified Embedded Atom Method, MEAM)来描

收稿日期: 2012-03-21; 修回日期: 2012-04-08

基金项目: 上海市教委科技创新重点项目(批准号:10ZZ62); 上海市科委项目(09520500100, 10PJ1403900); 曙光计划项目(09SG36)

作者简介: 宋文雄(1986-),男,硕士研究生,主要从事亚稳态分子间复合物(MICs)的研究。e-mail: songwx@shu.edu.cn

通讯联系人: 赵世金(1972-),男,教授,主要从事纳米含能材料与生物材料,核材料,金属合金等研究。e-mail: shijin.zhao@shu.edu.cn

述半导体材料,如 Si。ReaxFF 势是基于共价键的键级发展而来。共价键具有很强的方向性,而金属键无方向性。为了研究 ReaxFF 对金属体系的适用性,用 ReaxFF 势计算了单质 Al 的晶格常数、弹性系数、内聚能、空位形成能,并与 DFT 值、EAM 值和实验值对比。为了研究 ReaxFF 对既含金属键又含非金属键 MICs 体系的适用性,本论文主要研究 ReaxFF 对金属铝的适用情况。

2 势函数

20 世纪 80 年代,Stott 与 Zaremba^[11] 基于密度泛函理论提出准原子理论和 Norskov 与 Lang^[12] 提出的有效介质理论。Daw 与 Baskes^[7-8] 在准原子理论和有效介质理论的基础上提出了嵌入原子方法。EAM 理论的基本思想是将纯元素固体中的每个原子都看作嵌入

$$BO_{ij}' = \exp\left[\rho_{bo,1}\left(\frac{r_{ij}^{\sigma}}{r_o}\right)^{\rho_{bo,2}}\right] + \exp\left[\rho_{bo,3}\left(\frac{r_{ij}^{\pi}}{r_o}\right)^{\rho_{bo,4}}\right] + \exp\left[\rho_{bo,5}\left(\frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o}\right)^{\rho_{bo,6}}\right] \quad (2)$$

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} BO_{ij}^{\sigma} \exp[\rho_{be1}(1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{\rho_{be2}})] - D_e^{\pi} BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} BO_{ij}^{\pi\pi} \quad (3)$$

$$E_{val} = f_7(BO_{ij})f(BO_{jk})f_8(\Delta_j)\{\rho_{val1} - \rho_{val1}\exp[-\rho_{val2}(\Theta_o(BO) - \Theta_{ijk})^2]\} \quad (4)$$

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl})\sin\Theta_{ijk}\sin\Theta_{jkl}\left[\frac{1}{2}V_1(1 + \cos\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_2\exp\{\rho_{tor1}(BO_{jk}^{\pi} - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k))^2\}(1 - \cos2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos3\omega_{ijkl})\right] \quad (5)$$

$$E_{vdW} = Tap D_{ij}\left\{\exp\left[\alpha_{ij}\left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right] - 2\exp\left[\frac{1}{2}\alpha_{ij}\left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right]\right\} \quad (6)$$

$$E_{coulomb} = Tap C \frac{q_i q_j}{[r_{ij}^3 + (1/r_{ij})^3]^3} \quad (7)$$

式(2)中, BO_{ij}' 代表未修正的键级,等式右边分别代表未修正的 σ 键, π 键和 $\pi-\pi$ 键的键级。式(3)~(5)分别为键能、键角能和二面角能的能量表达式,都是键级(BO)的函数。ReaxFF 势还考虑了范德华力和库仑力。范德华力使用 Morse 函数表达式,如式(6)所示;而库仑相互作用中的原子电荷根据电负性均衡原理(Electronegativity equalization method, EEM)求得^[14],作用势如式(7)所示。ReaxFF 势函数的详细介绍可参照相关文献^[9-10]。

式(2)中的两原子之间的键级是通过它们的距离 r_{ij} 求得。当两原子间的距离改变时,两原子间的键级也随之发生变化,而相应的能量值(键能,键角能,二面角能)也随之发生变化。因而,ReaxFF 势通过描述键断裂与形成过程中键级的变化来描述化学反应。

3 计算结果与讨论

为了研究 ReaxFF 势对内聚能和晶体晶格常数的预测能力,我们分别用 ReaxFF 势^[9-10]和 EAM 势^[15]计算了

基体晶格中的杂质,即准原子理论的嵌入能。当我们还考虑原子之间的排斥能后,体系的总能量可以表示为:

$$E_{tot} = \sum_r \left[\sum_{j \neq i} \frac{1}{2} V(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \right] \quad (1)$$

式中, E_{tot} 为体系总能量,等式右第一项表示短程排斥能,第二项为嵌入能,具体函数形式可参考相关文献^[7-9]。针对金属体系,特别是 d、f 轨道没有填满的原子,如过渡元素、稀土元素,EAM 势能可以很好反映体系中每个原子周围的电荷分布及其嵌入能。因而,EAM 描述金属体系非常成功,它既可以描述平衡体系的物理过程,也能描述金属键的断裂与形成的化学过程^[13]。

ReaxFF 力场通过键级(bond order, BO)来计算键能、键角能和二面角能。键级和相关能量的表达式如式(2)~式(7)所示。

金属铝的面心(fcc)、体心(bcc)和简单立方(sc)三种结构的能量随晶格常数变化的状态方程(EOS),如图 1 所示。因为 EAM 势对内聚能的拟合结果较好,在此,默认其 EOS 曲线是真实值。由图 1 可见,ReaxFF 势对稳定状态(fcc, bcc 结构)平衡位置附近的描述非常好,并能很好地区分 fcc 和 bcc 两种结构;对远离稳定结构的 sc 晶体描述的不是特别理想,结果有较大偏差,但由于其相对重要性大大降低,因而对实际模拟的结果影响不大。另外发现在偏离平衡位置较远的地方,ReaxFF 的 EOS 曲线均出现拐点,能量迅速变化至零。拐点出现后,ReaxFF 没有能很好地描述实际 EOS 曲线走势,因而拐点之后的那一段误差较大。ReaxFF 对金属的描述能力不如 EAM 势那样精确,但相对对势的简谐模式而言要精确得多。当原子偏离平衡位置时,简谐原子间的相互作用急剧减小。所以,ReaxFF 势能很好地描述稳定结构平衡位置附近相当长一段范围内能量的变化情况,对金属间的化学反应描述能力不如 EAM,但结果相对准确。

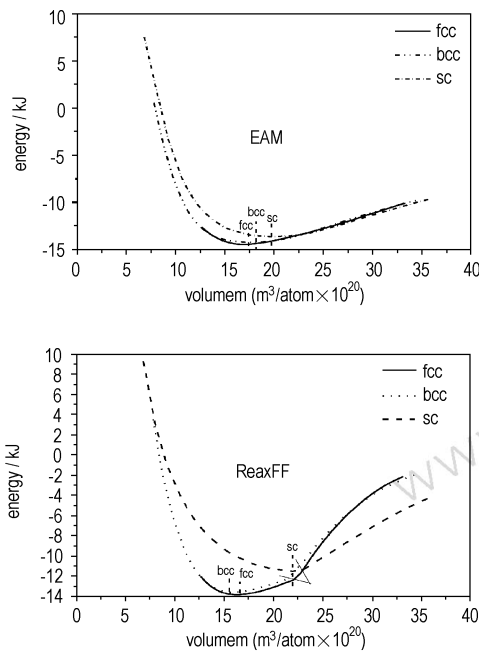


图 1 ReaxFF 势和 EAM 势计算 fcc, bcc 和 sc 结构的状态方程 (EOS) (ReaxFF 图中的三条竖直线的位置代表相应晶体结构的平衡位置, 两条细线与相应 EOS 曲线的交点代表拐点)

Fig. 1 The equation of states of three structures fcc, bcc and sc calculated using ReaxFF and EAM potential. (The vertical lines represent the equilibrium positions of three related structures in ReaxFF EOS curves, and the two fine lines intersect with three EOS curves represent the turning points)

固体材料一个重要特征是有固定的外形和一定的强度。为了研究 ReaxFF 对金属材料弹性性能的描述能力, 我们计算了 fcc-Al 的弹性系数。立方晶系的弹性系数只有 3 个是独立变量 (C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44})。根据弹性应变能和应变的关系。

当施加这样的应变 $e = (\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$ 计算 C_{11} :

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{11} \cdot \delta^2 \quad (8)$$

施加应变 $e = (\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$ 得到 $C_{11} + C_{12}$:

$$\frac{\Delta E}{V_0} = (C_{11} + C_{12}) \cdot \delta^2 \quad (9)$$

施加应变 $e = (0, 0, 0, \delta, 0, 0)$ 得到 C_{44} :

$$\frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} C_{44} \cdot \delta^2 \quad (10)$$

表 1 给出了 DFT、EAM、ReaxFF 三种方法具体的 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 值, 并在表 1 的最后一行列出了实验值。表 1 说明, DFT 和 EAM 的弹性系数与实验吻合得非常好。ReaxFF 与对势一样, 都存在着不能很好的描述柯西压力的缺陷, 一般 $P_{Cauchy} = (C_{12} - C_{44})/2 \neq 0$ 。

表 1 三种不同计算方法得到 fcc-Al 的晶格常数、弹性系数、结合能和空位形成能, 并与实验值对比

Table 1 Calculated the lattice constant, elastic constant, binding energy and vacancy formation energy by three methods and comparison with the experimental

| methods | a /nm | C_{11} /GPa | C_{12} /GPa | C_{44} /GPa | E_{coh} /eV | E_v^f /eV |
|---------|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------|
| DFT | 4.0495 | 91.1 | 65.2 | 31.0 | 3.459 | - |
| EAM | 4.0817 | 125.8 | 80.0 | 36.3 | 3.580 | 0.717 |
| ReaxFF | 4.0248 | 161.7 | 86.5 | 86.1 | 3.421 | 1.136 |
| Expt. | 4.05 | 114.0 | 61.9 | 31.6 | 3.36 | 0.68 |

按照 Jhi 等^[16] 的观点, 材料的硬度与弹性系数 C_{44} 存在单调对应关系, 即 C_{44} 越大, 材料硬度越高。DFT 和 EAM 方法得到的 C_{44} 与实验值一致, 而 ReaxFF 与实验值相差较大, 约大 2 倍。柯西压若为负值则材料显脆性, 若是正值则表明材料显韧性即延展性, 其值越高表明体系的延展性越好^[17]。DFT 和 EAM 方法得到的柯西压力表明, 单质铝有很好的延展性, 与实际情况相符; 而 ReaxFF 的柯西压力近似为零, 表明单质铝的延展性不好, 与实际情况不相符。因而, ReaxFF 预测金属材料弹性性能的结果不太可靠。

C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 三个弹性系数虽然预测不够准确, 但它们和实验值都在一个数量级。因而, ReaxFF 得到的声子谱也将会比较合理, 与之相联系的原子扩散也将比较接近实际情况。故 ReaxFF 可以较合理的描述体系中原子的扩散情况, 这使得固体材料燃烧过程中的主要热传递机制 - 热传导, 较接近实际情况。

为了描述 ReaxFF 对缺陷的描述能力, 我们计算了空位形成能, 其表达式为:

$$E_V^{for}(A) = E[(N-1)A + V] - (N-1)E(A) \quad (11)$$

EAM 值与实验值吻合得非常好, ReaxFF 吻合得较好, 有一定的偏差, 但, 比一般对势结果好很多, 一般对势计算的空位形成能等于结合能, 而这里 ReaxFF 的空位形成能约为结合能的 1/3。

4 结 论

DFT 与 EAM 两种方法在描述体系能量和弹性系数方面与实验值吻合得非常好, ReaxFF 整体吻合较好。ReaxFF 对金属铝性能的描述能力总结如下:

(1) DFT、EAM、ReaxFF 三种方法能很好地区分 fcc、bcc、sc 三种结构, 结构越稳定描述能力越好, 如对 fcc、bcc 的描述能力比 sc 要好;

(2) ReaxFF 计算 fcc 的结合能为 4.0248 eV, 实

验值为 4.05 eV, 误差较小;

(3) ReaxFF 计算空位形成能 $E_v = 1.136$ eV, 实验值为 0.68 eV, 计算值相对于同实验值结果稍微偏大, 但约只有结合能的 1/4, 比较合理;

(4) ReaxFF 得到的弹性系数与实验值差别较大;

(5) ReaxFF 不能正确预测柯西压力 $P_{\text{Cauchy}} = (C_{12} - C_{44})/2 = 0$, 一般情况下柯西压力并不为零。

因为 ReaxFF 对能量预测结果比较合理; 对弹性系数的预测结果偏差较大, 但弹性系数都属于同一个数量级。所以, 它对材料含金属键部分能量变化和原子的扩散能进行合理的描述, 即可以描述金属铝反应过程中的能量释放量和传播情况。因而, ReaxFF 对金属体系也能较合理地描述能量变化情况; 键级对具有方向性的共价键描述得也较好, 但 ReaxFF 对 MIC 反应过程中材料弹性性能预测的精度与可靠度欠缺, 还需通过其它方法或途径进行相关研究。这为我们进一步采用 ReaxFF 势的分子动力学方法来研究 MICs 的能量释放和传播速度方面的反应机理做了铺垫。

参考文献:

- [1] 黄辉, 黄勇, 李尚斌. 含纳米级铝粉的复合炸药研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 1-3.
HUANG Hu, HUANG Yong, Li Shang-bin. Research on composite explosive with nano-aluminium[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(2): 1-3.
- [2] Bockmon B S, Pantoya M L, Son S F, et al. Combustion velocities and propagation mechanisms of metastable interstitial composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98: 064903-1-7.
- [3] Granier J J, Pantoya M L. Laser ignition of nanocomposite thermites[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 138: 373-383.
- [4] Asay B W, Son S F, Busse J R. Ignition Characteristics of Metastable Intermolecular Composites[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 216-219.
- [5] Plantier K B, Pantoya M L, Gash A E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique[J]. *Combustion and Flame*, 2004, 140: 299-309.
- [6] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method functions for the FCC metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys[J]. *Physical Review B*, 1986, 33: 7983-7991.
- [7] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Physical Review B*, 1984, 29: 6443-6453.
- [8] Daw M S, Baskes M I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals[J]. *Physical Review Letters*, 1983, 50: 1285-1288.
- [9] van Duin A C T, Strachan A, Stewman S, et al. ReaxFF (SiO) reactive force field for silicon and silicon oxide systems[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107: 3803-3811.
- [10] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105: 9396-9409.
- [11] Stott M J, Zaremba E. Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems[J]. *Physical Review B*, 1980, 22: 1564-1583.
- [12] Norskov J K, Lang N D. Effective-medium theory of chemical binding: Application to chemisorption[J]. *Physical Review B*, 1980, 21: 2131-2136.
- [13] Zhao S, Germann T C, Strachan A. Molecular dynamics simulation of dynamical response of perfect and porous Ni/Al nanolaminates under shock loading[J]. *Physical Review B*, 2007, 76: 014103-1-6.
- [14] Mortier W J, Ghosh S K, Shankar S. Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, 108: 4315-4320.
- [15] Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49: 4005-4015.
- [16] Jhi S H, Ihm J, Louie S G, et al. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides[J]. *Nature*, 1999, 399: 132-134.
- [17] Pettifor D G. Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics[J]. *Materials Science and Technology*, 1992, 8: 345-349.

Applicability of ReaxFF Potential in Aluminum

SONG Wen-xiong, ZHAO Shi-jin

(Institute of Materials Science, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to evaluate the applicability of ReaxFF in Aluminum, some physical properties about aluminum were calculated by reaction force field (ReaxFF), and compared with embedded atom method (EAM), DFT and the experimental value. The result is that the energy and the elastic constant calculated by ab initio and EAM methods are in accord with the experimental well, and ReaxFF values are reasonable. DFT, EAM, and ReaxFF methods could distinguish the face center cubic (fcc), body center cubic (bcc) and simple cubic (sc) structures well. ReaxFF obtains the fcc-Al cohesive energy, $E_v = 4.0248$ eV, while the experimental is 4.05 eV. ReaxFF calculates the vacancy formation energy, 1.136 eV, while the experimental is 0.68 eV. ReaxFF calculates the elastic coefficients not well; ReaxFF predicts the Cauchy pressure, approximate zero, which it always nonzero. Thereby, the energy released and propagation velocity could be researched by ReaxFF well, but it is not good to describe elastic properties.

Key words: physical chemistry; molecular dynamics; reaction force field (ReaxFF)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.011