

第一性原理分子动力学计算核幔边界条件下 Ni 的结构和动力学性质

尹丽媛, 孙民华*

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨 150025

* 联系人, E-mail: smhuaa@gmail.com

2012-06-29 收稿, 2012-09-07 接受

国家自然科学基金(10947009)、哈尔滨市科技创新人才研究专项资金(2010RFQXG028)、黑龙江省 2011 年研究生创新科研项目(YJSCX2011-419HLJ)资助

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学计算了在地幔与外地核(核幔)边界条件下 Ni 的结构和动力学, 发现在核幔条件(4000 K, 139 GPa)下, Ni 是一种液态结构. 常压下液态 Ni 的原子排列主要是二十面体序, 在压强的作用下, 二十面体序有一个增加的过程, 当压强大于 68 GPa 后, 二十面体序的增强过程发生逆转, 大量的完整二十面体结构受到破坏, 缺陷二十面体急剧增加. 核幔边界条件下的液态 Ni 形成了一种由完整二十面体、缺陷二十面体、面心以及密排六方等其他原子排列方式并存的复杂结构. 我们计算了液态 Ni 的扩散系数, 其数量级大约为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 与相应条件下 Fe 的扩散系数的数量级相同. 由于核幔边界条件下的高压作用, 液态 Ni 原子比常压和低压下的 Ni 原子扩散得更慢, 且在弛豫过程中出现了 β 弛豫.

关键词

核幔边界
压强
液体结构
动力学

地核成分结构及性质的确定一直是研究者们对地球深入研究的重要课题. 地核的内部是固体, 外部是液体^[1-4]. 在地幔和地核的界面上, 深度约为 3000 km, 压强约为 135 GPa, 温度约为 4000 K. 在外地核和内地核边界处, 压强约为 300 GPa, 温度在 5000 K 左右^[3]. 研究表明, 地幔可能受地核的间接影响, 使地幔的温度分布和地质过程都有不同程度的改变, 近年来发现地球表面的很多热点就起源于核幔边界, 所以掌握核幔边界条件下物质的性质对了解地核行为具有重要意义. 但是, 核幔边界的高温高压环境很难在实验室中得到再现, 而经典分子动力学模拟则需要根据实验数据及经验调整势函数, 有其不确定性. 因此, 第一性原理的研究显得尤为重要, 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算可准确地重现电子间的复杂作用, 从而直接求解电子运动方程. 它能克服实验上的局限性, 对极端条件下物质的研究取

得了很大的成功, 得到了许多有价值的结论. 人们已经采用第一性原理预测了内地核的成分与结构, 计算了地核内部的热力学环境、地核杂质及磁场等^[1,5], 也采用第一性原理研究了矿物质的压致相变过程^[6,7]. 由此可见, 第一性原理为极端条件下的物质研究打开了一个广阔的研究领域.

研究表明, 核幔边界条件下的主要成分是液态的铁、镍及少量的硅、硫等. 目前, 人们对地核中铁的结构和性质进行了诸多研究^[8,9]. 第一性原理也曾广泛地用于研究高压对液体铁结构和性质的影响^[10-12]; 由铁组成的矿物质也有相应的报道^[11-13]. 但是, 至今人们对地幔和地核中的液态 Ni 却研究甚少. 镍作为地核的重要组成元素, 对地核和地幔的影响不可忽略. 本文采用第一性原理模拟了核幔边界条件下的 Ni, 计算了 Ni 的基本结构和物性, 探究在压强作用下 Ni 的结构和动力学的变化.

引用格式: 尹丽媛, 孙民华. 第一性原理分子动力学计算核幔边界条件下 Ni 的结构和动力学性质. 科学通报, 2013, 58: 426-431

Yin L Y, Sun M H. Structure and relaxation dynamics of liquid nickel of Earth's core-mantle by first-principles molecular dynamics (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 426-431, doi: 10.1360/972012-138

1 模拟方法

近年来,第一性原理已成为计算机模拟实验中最先进和最重要的方法之一. 1985年, Car 和 Parrinello^[14]把密度泛函理论与分子动力学有机地结合起来,提出了将电子运动与原子核运动一起考虑的第一性原理分子动力学方法,使基于局域密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算直接用于统计力学模拟成为可能,极大地扩展了计算机模拟实验的广度和深度. 第一性原理采用广义梯度近似(GGA)描述交换关联能,使用投影扩充波(PAW)势能计算离子和电子间的相互作用.

本文所有模拟都是在 NVT 系综下进行的,并采用 Nosé-Hoover 热浴进行控温. 牛顿运动力学方程采用 Verlet 算法,积分的时间步长为 1 fs. 本文模拟了 108 个 Ni 原子,使用 Γ 点网格进行计算. 每个压强下的体系大约运行 4 ps,取多个构型的平均作为体系的最终构型,根据能量的稳定波动监测液体的热平衡状态. 本文计算的核幔边界温度为 4000 K,压强从低压 19 GPa 逐渐增大到核幔边界条件下的 139 GPa.

2 结构和动力学分析方法

2.1 径向分布函数及静态结构因子

径向分布函数 $g(r)$ 和静态结构因子 $S(Q)$ 是广泛用于研究液体和非晶态物质结构的重要函数. 径向分布函数 $g(r)$ 描述的是在距离中心原子 r 处找到另外一个原子的几率,它与静态结构因子 $S(Q)$ 互为傅里叶变换:

$$S(Q) = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr, \quad (1)$$

其中 $\rho = NV$ 为粒子数密度, Q 为倒空间波矢.

2.2 键对分析技术和键角分布函数

键对分析是研究液体或者固体中团簇的有效方法. Jónsson 和 Anderson^[15]提出的键对分析技术,用 4 个指数 i, j, l 和 m 对原子团簇进行分类. 在这种方法里,若原子 A 和原子 B 能够成键,则 $i=1$,反之则为 2. j 表示与 A 原子和 B 原子共同成键的最近配位层上的原子数目. l 代表近邻原子之间的成键数目. m 是一个特殊的参数,表示这些团簇的分类. 两个原子间的成键距离要在一个截断半径内,截断距离我们取为径向分布函数第一个最小值所对应的位置. 在不同状

态的体系中,代表短程有序的键对类别也不相同. 在液体和非晶态中大量存在的是 1551, 1541 和 1431 键对,其中 1551 键对表征完整二十面体结构,1541 键对和 1431 键对表示缺陷二十面体结构,1431 键对代表了体系的不稳定性;在 fcc 和 hcp 晶体中以 1421 键对为主;在 bcc 晶体中主要以 1441 和 1661 键对为主;代表菱面体和六角结构的是 1311, 1321, 1301, 1201 和 1211 键对^[16-18].

短程有序的拓扑结构也可以通过键角分布函数 $g(\theta)$ 来分析. 例如,在完整二十面体中原子之间角度分布为 $\theta_1=63.4^\circ$, $\theta_2=116.5^\circ$ 和 $\theta_3=180^\circ$ ^[19-21]. 理想的四面体对应的角度为 $\theta_1=60^\circ$, $\theta_2=109.47^\circ$ ^[19-21].

2.3 均方位移和扩散系数

均方位移(MSD)是表征原子运动能力的重要参数,它是体现动力学性质的重要函数之一,其形式为

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle. \quad (2)$$

为了更细致地描述函数的中间区域,横坐标和纵坐标均是取对数的值. 根据 MSD,由 Einstein 关系式 $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ 可以计算得出表示原子运动的另外一个重要参数——扩散系数 D .

2.4 中间自散射函数和范霍夫函数

范霍夫函数 $G_s(\vec{r}, t)$ 可以用来描述原子运动的演化过程,对于一个具有 N 个粒子的体系,

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)) \right\rangle. \quad (3)$$

范霍夫自相关函数的物理意义: $4\pi r^2 G_s(\vec{r}, t) dr$ 是 t 时刻离开初始位置距离为 r 时找到粒子的可能性,其中粒子的初始时刻 $t=0$. 在范霍夫函数图像中, $G_s(\vec{r}, t)$ 最大值所对应的位置为原子运动的平均距离. $F_s(Q, t)$ 表示的是密度起伏随时间变化的弛豫过程,它是范霍夫函数的傅里叶变换.

3 模拟结果与讨论

我们给出了核幔温度下 Ni 的 $g(r)$ (图 1),主要的特征数据见表 1. 从 $g(r)$ 可以看出,在这些条件下, Ni 是一种典型的液态结构. 在压强增大的过程中,曲线的所有峰位稍微向小 r 处移动,且峰值高度逐渐增加,同时,第三峰和第四峰也越来越明显. 这说明,在高压的作用下,原子间的平均距离减小,原子排列越来越

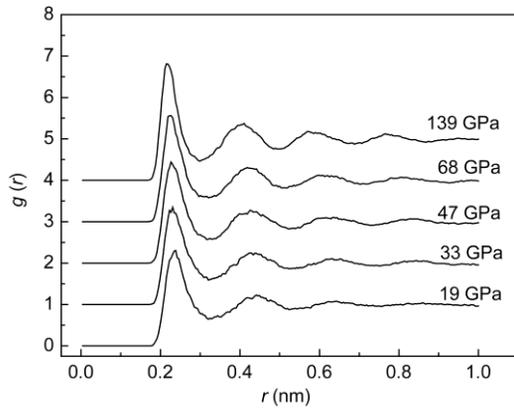


图1 4000 K 液体 Ni 在不同压强下的径向分布函数

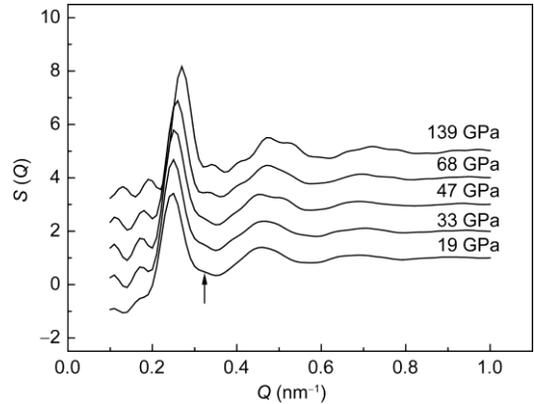


图2 4000 K 液体 Ni 的静态结构因子 $S(Q)$ 随压强的变化
箭头指出了 0.34 nm^{-1} 处的小肩峰

表1 径向分布函数的第一峰、第二峰对应的位置和高度

压强 (GPa)	第一峰		第二峰	
	位置	高度	位置	高度
19	0.238 nm	2.30	0.441 nm	1.23
33	0.230 nm	2.35	0.430 nm	1.24
47	0.226 nm	2.44	0.426 nm	1.27
68	0.223 nm	2.56	0.418 nm	1.31
139	0.215 nm	2.81	0.410 nm	1.37

越紧密,各配位层逐渐明显,短程有序度增强.这符合液态物质结构在高压下的变化规律.

图2给出了不同压强下液态 Ni 的结构因子.我们可以看到随着压强的增大,其第一峰逐渐移向 Q 增大的方向,并且变得尖锐;当压强为 139 GPa 时,其第二峰发生了劈裂,并且在压强逐渐增大的过程中,曲线在 $Q=0.34 \text{ nm}^{-1}$ 处(如图中箭头所示)逐渐出现一个小肩峰,这也可以推测,在核幔边界条件下的液态 Ni 中逐渐形成了另外的某种有序结构.

图3给出了核幔边界温度下液体 Ni 的键对随压强的变化关系.在常压下的简单液体中,1551,1541和1431键对是主要的键对形式.从图3我们可以看到,在压强增大的过程中,相对比较来看,菱面体和六角结构的1311,1321,1301,1201,1211键对(图3(a))和 bcc 结构的1441,1661键对(图3(b))数量较少且变化不大.因此,下面重点对液体 Ni 中的1551,1541,1431和1421键对进行分析.

在图3(c)中观察到,随着压强增大,1551键对有一个缓慢增加过程,这说明在一定的压强范围内,压强促进了液体结构中二十面体序的形成.但是,当压强进一步增加且大于68 GPa时,各键型随压强的变

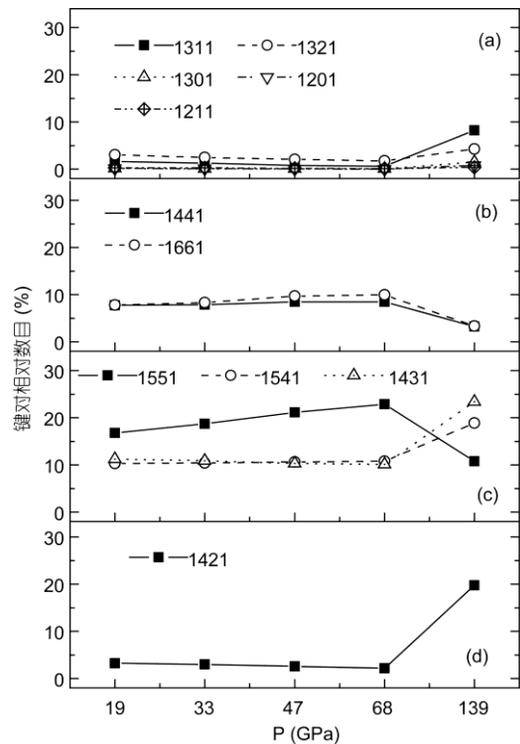


图3 4000 K 液体 Ni 的键对相对数目随压强的变化

化规律发生了变化:1551键对快速减少,而1541和1431键对急剧增加.这表明在核幔边界的高压作用下,原子间原有的成键关系被破坏,简单液体中的完整二十面体结构被扭曲或被破坏,其结果就是完整二十面体大量转化为缺陷二十面体.

同时,值得注意的是,与晶态结构特征有关的1421键对与1551键对的变化正好相反,在正二十面体减少的同时,与面心或密排六方体有关的键对数目大幅度增加,见图3(d).这些键型的变化充分说明,

在压强较高的情况下，完整二十面体转化成缺陷二十面体结构的同时，也出现具有与面心和密排六方特征的结构。

另外，1661 和 1441 键对随压强的变化规律与 1551 键对相同(图 3(b))，也是在压强增大到大于 68 GPa 后有所增加，说明在压强的作用下，液体变得越来越致密，而在 68 GPa 之后迅速减小，也预示液态 Ni 的近邻原子情况有所变化，在高压下，这种多近邻原子排列被压垮，向小近邻原子排列结构转化。

综上所述可以得出，从核幔边界温度下压强对液体 Ni 键对分析的影响结果可以看出，液体 Ni 的结构在高压的作用下会发生转变，压强对液态结构的影响不是线性的。与低压液态 Ni 比较，核幔边界条件下液态 Ni 的结构有很大的不同：Ni 的完整二十面体序受到了很大的破坏，代之以更多的缺陷二十面体及面心和密排六方结构，这些结构相互混合，组成了液体 Ni 中复杂的原子排列结构。

键角分布函数是分析液体结构有序的有效方法，见图 4。我们在键角分布函数上可以看到两个峰，分别在 $\theta_1=54^\circ$, $\theta_2=106^\circ$ 。我们知道，完整二十面体所对应的峰值为 $\theta_1=63.4^\circ$, $\theta_2=116.5^\circ$ ^[19-21]。随着压强增大，这两个峰都变得更加明显：第一峰和第二峰逐渐增高，且第二峰位略微向大角度偏移，第一个波谷值逐渐减小。液态 Ni 的键角分布与完整二十面体有很大的不同，说明在核幔边界处液态 Ni 中有大量的缺陷二十面体。值得注意的是，在压强的作用下， $\theta_3=150^\circ$ 逐渐出现了一个肩峰且逐渐明显，预示着液态 Ni 的结构变得更加复杂化。 $\theta=150^\circ$ 肩峰的出现也与文献[16,17]中的结果相吻合，所不同的是，在文献中该

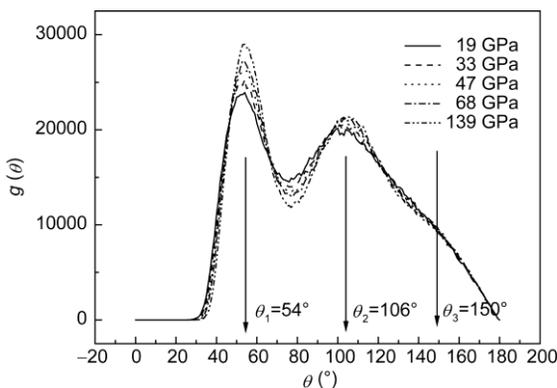


图 4 核幔边界温度下液态 Ni 原子间的键角分布随压强的变化

峰为液态 Ni 在常压过冷态(1600 K 和 1430 K)的条件下出现的。在我们的研究中，150°峰是在高温 4000 K 高压 139 GPa 时出现的，这也反映了核幔条件下的液态 Ni 具有常压下过冷液态 Ni 的一些结构特征。一般认为，150°肩峰代表了由四面体组成的复杂结构，这也是与上面键对分析的结果相一致的^[16,17]。

图 5 给出了核幔边界温度下液态 Ni 的 MSD 曲线。压强越大，MSD 随时间变化得越慢，原子扩散越慢。根据 MSD，我们计算了 Ni 的扩散系数。核幔边界条件下 Ni 原子的扩散系数 $D \approx 2.25 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这个结果也与相应条件下液体 Fe 原子扩散系数的量级 ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)一致^[3]。而常压液体 Ni 在 1000~2000 K 的扩散系数的数量级也为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[22-24]，这说明，虽然核幔边界的温度高达 4000 K，Ni 原子在此温度下应该扩散较快，但是由于压强的作用，原子的扩散速度与常压下 2000 K 左右下的 Ni 相似，原子的扩散运动在高压下被大大抑制。

图 6 中我们给出了 4000 K 的中间自散射函数 $F_s(Q_{\max}, t)$ ，其中 Q_{\max} 为相应的静态结构因子曲线最大值所对应的位置。当温度为 4000 K、压强为 19 GPa 时， $F_s(Q_{\max}, t)$ 曲线随时间呈高斯曲线形状下降，这是高温平衡液态弛豫的特征^[25,26]。随着压强的增大， $F_s(Q_{\max}, t)$ 曲线在 30 ps(图中 t_0 标示处)以后逐渐出现一个平台，此平台的出现表征着 β 弛豫，在 β 弛豫里，原子长时间地被束缚在周围原子形成的笼子里。而在常压下， β 弛豫一般出现在过冷区域，从文献[22]可以看到，在常压下当温度降低到 1795 K 时，液态 Ni 中依然没有出现 β 弛豫。这进一步说明液态的高压对于液态 Ni 原子扩散有很强的抑制作用。

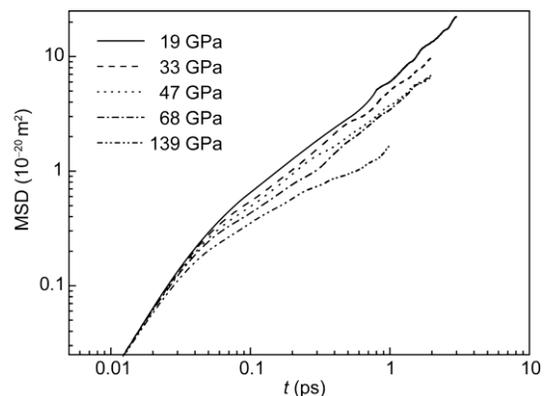


图 5 4000 K 液体 Ni 在不同压强下的 MSD

根据 Einstein 关系式 $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ ，由 MSD 可以得到扩散系数 D

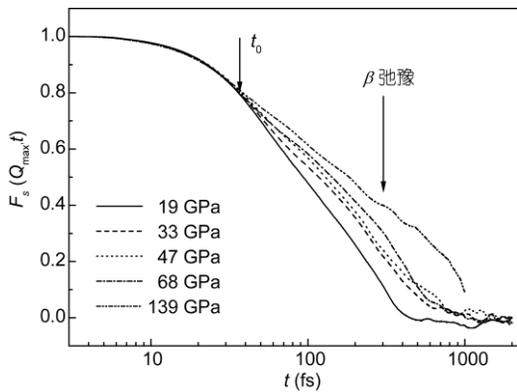


图 6 4000 K 液态 Ni 的中间自散射函数随压强的变化 t_0 表示 β 弛豫出现的时刻

图 7(a)和(b)分别描述了 4000 K 液体 Ni 在 19 和 139 GPa 下的 $G_s(\vec{r}, t)$. 两种条件下原子的运动时间均为 $0 < t \leq 1$ ps, 每条曲线的时间间隔为 0.05 ps. 从图中箭头所标示出的横坐标中可以看出, 当 Ni 原子运动到 1 ps 时, 19 GPa 的 Ni 原子(图 5(a))平均扩散距离为 0.2 nm, 而核幔边界条件下(图 5(b))原子的平均扩散距离只有 0.1 nm 左右. 19 GPa 下的 $G_s(\vec{r}, t)$ 曲线随时间变化较均匀, 但是 139 GPa 下范霍夫函数却不是这样的: 在 $t=0.4$ ps 之前的范霍夫函数随时间变化较快, 这与低压液态 Ni 的情况类似; 而在 $t=0.4$ ps 以后则有明显的差别, 高压液态 Ni 的范霍夫函数变化明显变慢, 呈现出一种“笼子效应”, 这说明 Ni 原子的扩散已经不是一种自由扩散, 而是开始受其周围原子形成的笼子的影响.

4 结论

本文采用第一性原理分子动力学模拟了压强作用下 4000 K Ni 的原子运动, 计算了核幔边界条件下 (4000 K, 139 GPa) Ni 的原子结构和动力学性质. 研究发现: (1) 在核幔边界处, Ni 以液态形式存在. (2) 在

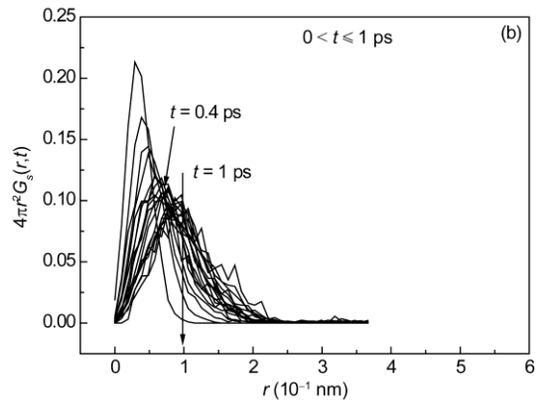
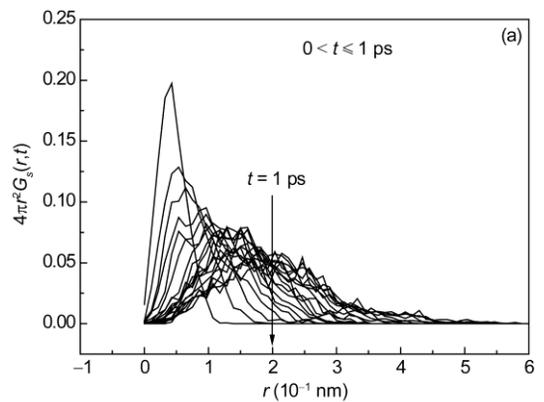


图 7 4000 K 液体 Ni 的范霍夫函数随时间的演化

(a) 19 GPa; (b) 139 GPa. 图中原子运动时间均为 $0 < t \leq 1$ ps, 越靠右的曲线表示原子的运动时间越长, 相邻曲线之间的时间间隔为 0.05 ps; 图中箭头标示出 $t=1$ ps 时原子运动的平均距离

高压作用下, 液体 Ni 的完整二十面体结构受到破坏, 缺陷二十面体增多, 因此核幔边界下的液态 Ni 是一种由完整二十面体、缺陷二十面体以及与面心和密排六方有关结构互相混合的复杂结构. (3) 核幔边界处液体 Ni 原子的扩散系数的数量级在 10^{-9} m^2/s , 这与相应条件下的液态 Fe 的运动相似. (4) 在核幔边界条件下, 原子运动减慢, 原子运动过程中产生 β 弛豫.

参考文献

- Alfe D, Gillan M J, Price G. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining *ab initio* calculations and seismic data. *Earth Planet Sci Lett*, 2002, 195: 91–98
- Alfe D, Price G D, Gillan M J. Iron under Earth's core conditions: Liquid-state thermodynamics and high-pressure melting curve from *ab initio* calculations. *Phys Rev B*, 2002, 65: 165118
- Alfe D, Kresse G, Gillan M. Structure and dynamics of liquid iron under Earth's core conditions. *Phys Rev B*, 2000, 61: 132–142
- 侯渭, 谢鸿森. 地球深部科学中的静态超高压实验研究. *科学通报*, 1997, 42: 785–791
- 崔航, 段振豪, 张志刚. 通过第一性原理预测内地核的成分与结构. *岩石学报*, 2010, 26: 1322–1328

- 6 巫翔, 秦善, 吴自玉. 从头计算在矿物压致相变研究中的应用. 地质科技情报, 2005, 24: 26–31
- 7 Tsuchiya T, Tsuchiya J, Umemoto K, et al. Phase transition in MgSiO₃ perovskite in the earth's lower mantle. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 224: 241–248
- 8 de Wijs G A, Kresse G, Vočadlo L, et al. The viscosity of liquid iron at the physical conditions of the Earth's core. *Nature*, 1998, 392: 805–807
- 9 Steinle-Neumann G, Strxruide L, Cohen R E, et al. Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core. *Nature*, 2001, 413: 57–60
- 10 Koci L, Belonoshko A, Ahuja R. Molecular dynamics study of liquid iron under high pressure and high temperature. *Phys Rev B*, 2006, 73: 224113
- 11 Sherman D M. Stability of possible Fe-FeS and Fe-FeO alloy phases at high pressure and the composition of the Earth's core. *Earth Planet Sci Lett*, 1995, 132: 87–98
- 12 Alfe D, Gillan M J. First-principles simulations of liquid Fe-S under Earth's core conditions. *Phys Rev B*, 1998, 58: 8248–8256
- 13 Alfe D, Price G D, Gillan M J. Oxygen in the Earth's core: A first-principles study. *Phys Earth Planet Inter*, 1999, 110: 191–210
- 14 Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 2471–2474
- 15 Jónsson H, Andersen H C. Icosahedral ordering in the Lennard-Jones liquid and glass. *Phys Rev Lett*, 1988, 60: 2295–2298
- 16 Jakse N, Pasturel A. *Ab initio* molecular dynamics simulations of local structure of supercooled Ni. *J Chem Phys*, 2004, 120: 6124–6127
- 17 Jakse N, Wax J F, Pasturel A. Transport properties of liquid nickel near the melting point: An *ab initio* molecular dynamics study. *J Chem Phys*, 2007, 126: 234508
- 18 Li H, Wang G H, Bian X F, et al. Local cluster formation in a cobalt melt during the cooling process. *Phys Rev B*, 2001, 65: 035411
- 19 Celino M, Rosato V, di Cicco A, et al. Role of defective icosahedra in undercooled copper. *Phys Rev B*, 2007, 75: 174210
- 20 Ganesh P, Widom M. Signature of nearly icosahedral structures in liquid and supercooled liquid copper. *Phys Rev B*, 2006, 74: 134205
- 21 Ishimaru M, Yoshida K, Kumamoto T, et al. Molecular-dynamics study on atomistic structures of liquid silicon. *Phys Rev B*, 1996, 54: 4638–4641
- 22 Jakse N, Pasturel A. Molecular-dynamics study of liquid nickel above and below the melting point. *J Chem Phys*, 2005, 123: 244512
- 23 Cherne F, Baskes M, Deymier P. Properties of liquid nickel: A critical comparison of EAM and MEAM calculations. *Phys Rev B*, 2001, 65: 024209
- 24 Johnson M W, McCoy B, March N H, et al. Neutron scattering and atomic dynamics in liquid nickel. *Phys Chem Liq*, 1977, 54: 243–260
- 25 Sciortino F, Gallo P, Tartaglia P, et al. Supercooled water and the kinetic glass transition. *Phys Rev E*, 1996, 54: 6331–6343
- 26 Sciortino F, Fabbian L, Chen S H, et al. Supercooled water and the kinetic glass transition. II. Collective dynamics. *Phys Rev E*, 1997, 56: 5397–5404

Structure and relaxation dynamics of liquid nickel of Earth's core-mantle by first-principles molecular dynamics

YIN LiYuan & SUN MinHua

Key Laboratory for Photonic and Electric Bandgap Materials of Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China

First-principles molecular-dynamics simulations based on density-functional theory are used to study the structural and dynamical properties of liquid nickel under boundary conditions between Earth's core and mantle. We present the pressure-induced structure transformations when pressure is up to 139 GPa. At 139 GPa, the icosahedron order is partly destroyed, and transforms to defected icosahedron and other more complex orders. A remarkable feature of dynamic properties of nickel is that β -relaxation regime appeared under the pressure of Earth's core-mantle. The diffusion coefficient of nickel atom is measured as 10^{-9} m²/s roughly in earth's core-mantle, as similar as that of iron atoms under the same conditions. The movement of nickel atom is much slower than that of liquid Ni at lower pressure.

Earth's core-mantle, pressure, microstructure, dynamics

doi: 10.1360/972012-138