

Ru 950 2430

ФЭИ-2415



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ —
ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. В. КУЗИН, В. А. МОРОЗОВ, А. Л. ШИМКЕВИЧ,
И. Ю. ШИМКЕВИЧ

**О структуре молекулярно-динамической
модели жидкого калия**

Обнинск — 1994

ФЭИ - 2415

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ-
ФИЗИКО - ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. В. Кузин, В. А. Морозов,
А. Л. Шимкевич, И. Ю. Шимкевич

О СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ
МОДЕЛИ ЖИДКОГО КАЛИЯ

Обнинск - 1994

УДК 530.1:536.4

В.В.Кузин, В.А.Морозов, А.Л.Шимкевич, И.Ю.Шимкевич

О структуре молекулярно-динамической модели жидкого калия.

ФЭИ - 2415, Обнинск, 1994. - 18 с.

В рамках статистической геометрии исследованы мгновенная и термически релаксированная структуры молекулярно-динамической модели жидкого калия. Показано, что плотная часть жидкой матрицы построена на основе слабдеформированных тетраэдров, имеющих тенденцию к объединению по смежным граням. Скейлинговое поведение образующихся разветвленных кластеров позволяет говорить об их фракталоподобной геометрии.

Momentary and thermally relaxed structure of molecular dynamics model of liquid potassium has been examined within the framework of statistical geometry. It has been shown that dense part of atomic density fluctuation is constructed with slightly distorted tetrahedral local atomic configurations. Such tetrahedra trend to aggregate sharing common faces. Scaling behaviour of ramified tetrahedra-based clusters can be the evidence of their fractal-similar geometry.

© - Физико - энергетический институт (ФЭИ), 1994.

Проблема корректного описания структуры жидкости является одной из наиболее сложных в физике конденсированных сред. Своеобразие жидкого состояния как промежуточного между кристаллическим и газообразным проявляется в наличии локального упорядочения наряду с топологическим беспорядком в пространственном расположении молекул. Вместе с тем, интерпретация результатов экспериментов по малоугловому рассеянию медленных нейтронов или рентгеновских лучей на жидких образцах /1/ затруднена. Ибо дифракционная картина рассеяния, по сути, трансформирует неизотропные локальные конфигурации рассеивающих центров в сглаженную одномерную функцию радиального распределения (ФРР). При этом даже для регулярной матрицы две близкие ФРР могут отвечать существенно различным кристаллическим решеткам.

Недостаток информации пытаются компенсировать построением моделей. Дж.Бернал /2/ был, по-видимому, первым, кто объяснил свойства жидкости, используя представление о случайной плотной упаковке атомов. Результаты исследования случайных упаковок твердых сфер показали преобладание в атомных конфигурациях элементов симметрии пятого порядка, недопустимых для кристаллической решетки, что подтверждается статистическим анализом многогранников Вороного (МВ) /3/. Преимущественная доля пентагональных граней в сетке Вороного обуславливает отличие жидкой и аморфной структур от регулярных упаковок /4, 5/. МВ, характерных для кристаллических структур, в жидкости не более 5% /6/. Кроме того, анализируя "межатомные" полости, Бернал /2/ выделил пять типов пор - канонические поры Бернала. 73% от общего числа пор (48% от общего объема) составили почти правильные тетраэдры. Для сравнения, в плотнейшей регулярной ГЦК-упаковке отношение числа тетраэдров и полуоктаэдров равно единице.

Далее, механизм теплового расширения жидких металлов принципиально отличается от такового в кристаллах. При увеличении удельного объема расплава наиболее вероятное межатомное расстояние (положение первого максимума ФРР) не только не увеличивается, но часто даже уменьшается /7/. Это можно объяснить увеличением доли больших полостей /2/, т.е. увеличением объема разреженных областей при сохранении общей тенденции максимального локального уплотнения атомов. Тетраэдрическое размещение четырех атомов,

обладающее наивысшим коэффициентом упаковки, таким образом, становится характерным и преобладающим элементом жидкой структуры.

Приведенные выше соображения позволяют сделать вывод о том, что структура простой жидкости качественно отличается от кристаллической и не может быть адекватно описана в рамках квазикристаллических концепций. На это указывает также отсутствие лабильной области при переохлаждении жидкости /5, 8/. Это принципиальное отличие жидкой и регулярной упаковок препятствует скачкообразной трансформации жидкой матрицы в кристалл.

Вместе с тем, топологический беспорядок в простой жидкости, в принципе, может порождать относительно упорядоченные элементы, структура которых имеет мало общего с кристаллической упорядоченностью. Так, в /2, 6/ отмечается характерное объединение почти правильных тетраэдров в цепочки по смежным граням (рис. 1) и, далее, образование сложных разветвленных кластеров. Подобные агрегаты Бернал /2/ назвал *псевдозародышами*, противопоставляя их зародышам кристаллической фазы.

Возможность представления жидкой матрицы как совокупности двух подсистем - плотной в виде разветвленных цепей, базисным элементом которых является жесткая тетраэдрическая конфигурация, и рыхлой с разупорядоченным расположением атомов - исследуется в /9/. Показано, что положения первых пяти максимумов ФРР, построенной на основе модели, практически совпадают или попадают в интервалы экспериментальных данных для аморфных переходных и жидких щелочных металлов. В настоящей работе рассматривается степень применимости этих модельных представлений к структуре молекулярно-динамической модели жидкого калия.

При исследовании структуры реальных простых жидкостей, ввиду невозможности извлечь из ФРР информацию о конкретных атомных конфигурациях, используют методы компьютерного моделирования: Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) /10/. Первый из них сводится к моделированию равновесного статистического ансамбля на основе алгоритма Метрополиса, второй заключается в получении траекторий движения частиц путем численного интегрирования уравнений движения. Метод МД, в отличие от МК, позволяет рассчитывать кинетические характеристики системы. Кроме того, считается, что конфигурации частиц в МД-моделях ближе к реальным, чем реализуемые случайным смещением

(МК). Оба метода численного моделирования часто используются в качестве эталонов при проверке различных аналитических моделей.

Анализ мгновенных снимков атомных конфигураций, полученных в численных экспериментах, так называемой I-структуры жидкости, в целом, подтверждает правильность выбора модели случайной плотной упаковки жестких сфер как первого приближения к описанию структуры простой жидкости. Однако тепловое движение атомов и мягкость модельных потенциалов межчастичного взаимодействия приводят к значительным отличиям структуры мгновенной сетки Вороного по сравнению с таковой для механических моделей.

По данным МД-экспериментов нельзя однозначно разделить движение атомов жидкости на миграционное и колебательное. Вместе с тем, изучение автокорреляционных функций скорости атомов позволяет условно говорить о периоде колебаний атома в положении равновесия, равном $\tau_0 \sim 10^{-13}$ сек, и времени оседлой жизни в поле почти постоянного окружения $\tau \sim 10^{-11}$ сек [5, 11]. Типичные атомные конфигурации в жидкости, таким образом, можно получить, рассматривая положения частиц на интервале времени Δt , удовлетворяющем условию $\tau_0 \ll \Delta t \ll \tau$. На практике обычно используют F-структуру, получаемую из I-структуры быстрым замораживанием с сохранением плотности [12]. Преимуществом F-структуры является почти полное "отсечение" в ней колебательного движения - атомы фактически релаксируют к локальным минимумам своих потенциалов. Поэтому вопрос о структурном образе жидкой системы, по сути, можно свести к выявлению характерных элементов F-конфигураций и учету влияния на них термического возмущения, формирующего в результате I-структуру.

В данной работе исследовалась МД-модель жидкого калия при $T = 550\text{K}$, межчастичное взаимодействие которого описывалось модифицированным потенциалом Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad (1)$$

где $\varepsilon = 0.06141\text{эВ}$, $r_0 = 4.99\text{Å}$, $n = 6.5$, $m = 4.5$. МД-ячейка с периодическими граничными условиями включала 1024 атома калия. F-структура была реализована термической релаксацией системы при $T = 30\text{K}$.

На рис. 2 представлены график $\varphi(r)$ и первые два пика ФРР $g(r)$ I- и F- структур.

Основной проблемой идентификации в системе жестких тетраэдрических конфигураций является выбор критерия их распознавания. В статистической геометрии неупорядоченных систем наряду с методом МВ часто используется симплицальное разбиение Делоне [3, 13]. Симплекс Делоне - деформированный тетраэдр, имеющий в вершинах атомы, каждый из которых является ближайшим соседом остальных на языке МВ. В [13] предложен параметр, описывающий степень отклонения формы симплекса от правильной, - коэффициент *тетраэдричности* K_T :

$$K_T = \frac{9\sqrt{3}V}{8R^3} \quad (2)$$

где V - объем симплекса, R - радиус описанной сферы. K_T меняется от 0 до 1: для правильного тетраэдра $K_T = 1$ и монотонно убывает при искажении его формы. Так, для прямоугольных тетраэдров ОЦК-решетки $K_T = 0.93$, а для четверти октаэдра ГЦК-решетки $K_T = 0.65$.

Однако коэффициент тетраэдричности не несет информации о масштабе связей в симплексе. Его можно ввести в рассмотрение, используя длину ребер тетраэдра. Такой подход представляется более корректным. Однозначность, присущая симплицальному разбиению Делоне, не нарушается, если максимально допустимая длина ребра r_{\max} варьируется в небольшом диапазоне в пределах первой координационной сферы.

Зависимости числа тетраэдров n_T и числа атомов n_a , входящих в них, от r_{\max} для двух систем (I и F) представлены на рис. 3. Видно, что n_T/n_a достигает единицы при $n_a \sim 10^3$, т.е. когда практически все атомы МД-ячейки включены в тетраэдры. При этом $r_{\max} = 5.55 \text{ \AA}$ и 5.28 \AA для I- и F- структур соответственно. В таком случае, исходя из положения минимума потенциала (1) $r_0 = 4.99 \text{ \AA}$, интервалы вариации длины ребер тетраэдрических конфигураций плотной части I- и F- структур можно определить соответственно как $4.43 \text{ \AA} \leq r_{\max} \leq 5.55 \text{ \AA}$

и $4.70 \text{ \AA} \leq r_{\max} \leq 5.28 \text{ \AA}$. Из рис. 3 видно, что именно в этих интервалах r_{\max} реализуется тетраэдрическое построение плотной части нерегулярной решетки. Коэффициент тетраэдричности таких образований в F-структуре, как видно из рис. 4б, превышает 0.95, а в I-структуре почти правильные тетраэдры ($K_T \geq 0.9$) составляют около 70% от общего числа (см. рис. 4а).

Степень деформации симплексов мгновенного снимка атомной конфигурации жидкой матрицы по сравнению с таковой для замороженной показана на плоте тетраэдров (см. рис. 5) в координатах (r_{\max}, K_T), где каждой точке соответствует обнаруженный тетраэдр. Сравнительно слабая корреляция между K_T и r_{\max} для жидкой матрицы калия указывает на необходимость использования обоих параметров при статистическом анализе I-структуры в отличие от F-структуры, где определяющую роль играют метрические характеристики, которые, главным образом, и отвечают за степень "плотности" симплицальной конфигурации замороженной матрицы.

Это лишний раз подчеркивает затруднение, возникающее при переходе от случайных насыпок жестких сфер к реальным жидким структурам: приходится констатировать неоднозначность, связанную с идентификацией в жидкой матрице элементов, отвечающих естественным образом выделяемым в механических моделях "хорошим" тетраэдрам. Такой поиск облегчается для F-структуры, топологически эквивалентной I-снимку. Замораживание колебательных степеней свободы атомов позволяет наилучшим образом выделить характерные структурные особенности жидкости. При устранении термического возмущения оказывается, что примерно треть объема системы сосредоточена в симплексах, по степени тетраэдричности превосходящих прямоугольные тетраэдры ОЦК-решетки (см. рис. 4).

Рассматривая далее F-структуру жидкого калия как отражающую истинные особенности локальных атомных конфигураций, для нее был проведен поиск кластеров, построенных из слабдеформированных тетраэдров. Зависимость числа кластеров от r_{\max} , приведенная на рис. 6, показывает, что максимум распределения приходится на верхнюю границу $r_{\max} = 5.28 \text{ \AA}$ рассматриваемого выше интервала. Это подтверждает правильность выбора критерия выделения плотной части жидкой матрицы. Характерные черты в строении тетраэдрических объединений - берналовских псевдозародышей - хорошо

видны на рис. 7, где показаны четыре проекции кластера из 32 симплексов, соединенных смежными гранями, при $r_{\max} = 5.28\text{Å}$. Межатомные расстояния (длины ребер) этих тетраэдров отличаются от наиболее вероятного межатомного расстояния не более, чем на 11%, их форма исключительно близка к правильной ($K_T \geq 0.95$). Цепи с ответвлениями и кольца из пяти тетраэдров формируют и общую картину плотной части расплава (см. рис. 8, где точки соответствуют изолированным тетраэдрам, а отрезки соединяют центры сфер, описанных вокруг симплексов, смежных по грани). Видно, что она некомпактна и не содержит кристаллоподобных областей, а "половинки футбольных мячей", по-видимому, являются частями искаженных икосаэдрических конфигураций.

Особый интерес представляет геометрия разветвленных кластеров, напоминающих многочастичные образования, полученные, например, в результате ограниченной диффузией агрегации (ОДА) и представляющие собой один из многочисленных физических объектов *фрактальной* природы /14, 15/. Хотя строгого определения фракталов нет, этим понятием обычно обозначают множество, состоящее из частей, которые в каком-то смысле подобны целому. Фрактальная геометрия, оперирующая статистическими свойствами пространственного распределения, широко используется при описании неупорядоченных, стохастических систем. Отличительным свойством фрактальных кластеров является дилатационная симметрия, выражающаяся зависимостью "масса-радиус" /15/:

$$M(r) \sim r^D, \quad (3)$$

где $M(r)$ - среднее число точек множества (частиц) в сфере радиуса r . Т.е. средняя плотность кластера на расстоянии r от выбранной точки в среднем $\rho(r) \sim r^{D-E}$, где E - евклидова размерность пространства. Для компактных агрегатов $D = E$. Если $D < E$ в определенном диапазоне r , говорят, что кластер фрактален с фрактальной размерностью D . Для кластеров ОДА $D = 2.5$ при $E = 3$ и $D = 1.71$ при $E = 2$. Небольшой размер кластеров не позволяет оценить их скейлинговые свойства при $r_{\max} = 5.28\text{Å}$ (рис. 9). Последнее было выполнено для $r_{\max} = 5.5\text{Å}$. Из-за учета периодических условий большой кластер состоит из "кусочков" меньшего размера, не связанных между собой в центральной МД-ячейке, и, во избежание эффектов периодичности,

рассматривался максимальный "кусоч", включающий $S_* = 274$ симплекса (ср. с рис. 9): в качестве элементов множества выбирались центры сфер, описанных вокруг симплексов, \bar{r}_i и подсчитывалось число элементов, лежащих в сфере радиуса r с центром в центре инерции

$$\bar{r}_c = \frac{1}{S_*} \sum_i \bar{r}_i, \quad (4)$$

График зависимости (3) в дважды логарифмических координатах (рис. 10) имеет наклон $D \approx 2.53$, причем, естественно ожидать меньшие значения D при уменьшении r_{\max} . Вертикальные линии на рис. 10 соответствуют 4.75 Å и 12.58 Å. Верхнее ограничение аппроксимационного участка - радиус гирации /15/

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{2S_*^2} \sum_{i,j} (\bar{r}_i - \bar{r}_j)^2} = \sqrt{\frac{1}{S_*} \sum_i (\bar{r}_i - \bar{r}_c)^2}, \quad (5)$$

представляющий собой среднеквадратичный радиус кластера, измеряемый от центра инерции последнего. Ввиду небольшого размера кластера и, как следствие, явно недостаточной статистики, трудно говорить о строгом выполнении требований фрактальности. Тем не менее, даже при вынужденно небольшом числе атомов в МД-ячейке в геометрической форме флуктуаций уплотнения, выделяемых на основе цепочечно-связанных тетраэдрических межатомных полостей, явно прослеживаются признаки фрактальных свойств.

Статическая картина (лишь одна мгновенная реализация), разумеется, не может дать ответ на вопрос о временной эволюции таких объектов, однако можно предполагать, что в реальном расплаве, помимо тепловой деформации за счет колебательного движения атомов, будет иметь место распад одних крупных кластеров и образование других при сохранении общей тенденции формирования фракталоподобных разветвленных плотных тетраэдрических цепей, которые в бинарном расплаве типа металл-металлоид, по-видимому, могут несколько стабилизироваться за счет преимущественного заполнения разрежений атомами примеси.

Выводы, касающиеся МД-модели жидкого калия, распространяются на большинство других однокомпонентных жидких металлов и,

вообще, на все простые жидкости, для которых определяющим является свойство ненаправленности и ненасыщаемости межатомных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа. 1980.
2. Bernal J.D. The Structure of Liquids // Proc. Roy. Soc. Lond. 1964. V.280A.
3. Роджерс К. Укладки и покрытия. М.: Мир. 1968.
4. Finney J.L. Random Packings and the Structure of Simple Liquids // Proc. Roy. Soc. Lond. 1970. V.319A.
5. Скрипов В.П., Галашев А.Е. Структура простых жидкостей // Успехи химии. 1983. Т.52. №2.
6. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. Об икосаэдрических и кристаллических координациях атомов в жидкости // Расплавы. 1987. Т.1. №1.
7. Татарина Л.И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука. 1983.
8. Скрипов В.П., Байдаков В.Г. Переохлажденная жидкость - отсутствие спинодали // Теплофизика высоких температур. 1972. Т.10. №6.
9. Шимкевич А.Л., Шимкевич И.Ю. Полифрактальная модель неоднородных расплавов // Препринт ФЭИ-2239. Обнинск. 1992.
10. Полухин В.П., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. Наука. 1981.
11. Медведев Н.Н. Динамика и клеточный эффект в леннард-джонсовской жидкости // Журнал физической химии. 1992. Т.66. №1.
12. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. Исследование межатомного пространства в моделях одноатомных систем с помощью методов Вороного-Делоне // Журнал физической химии. 1992. Т.66. №1.

13. Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И. Симплексы Делоне простых жидких и аморфных веществ // Доклады АН СССР. 1986. Т.288. №5.
14. Фракталы в физике /Под ред. Л.Пьетронеро, Э.Тозатти. М.: Мир.1988.
15. Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1991.

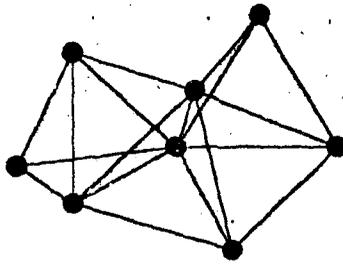


Рис. 1 Цепь из пяти тетраэдров

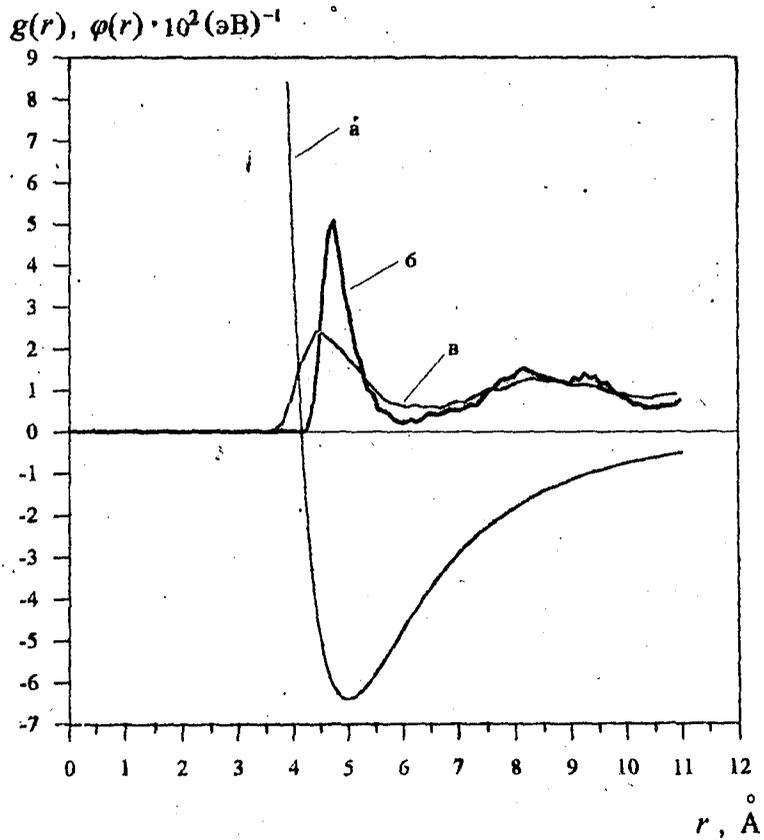


Рис. 2 Модельный парный потенциал (а) межчастичного взаимодействия (1), ФРР I- (б) и F- (в) структур

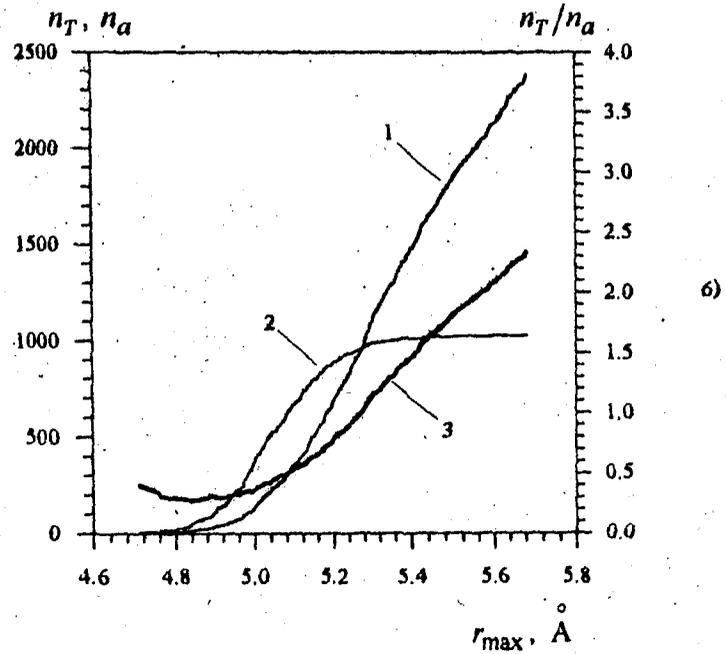
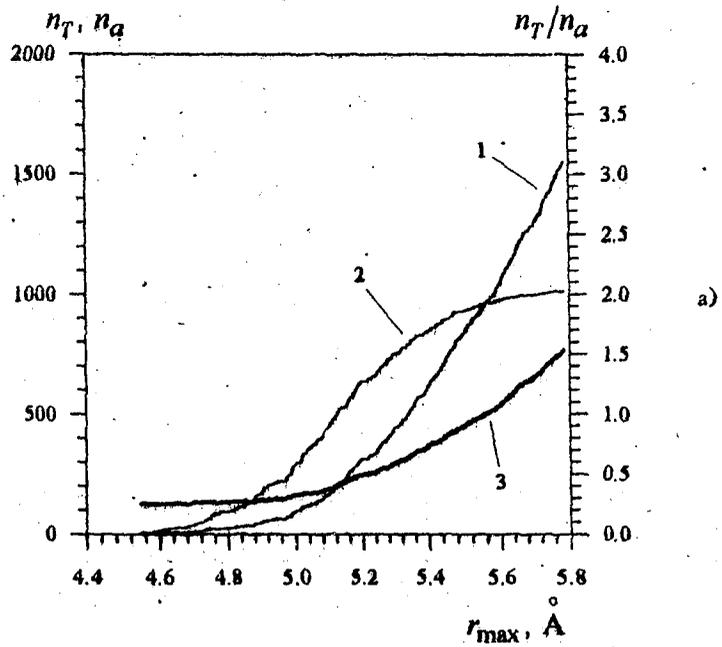


Рис. 3 Число тетраэдров n_T (1), атомов в тетраэдрических построениях n_a (2) и отношение первого ко второму (3) для I- (а) и F- (б) структур

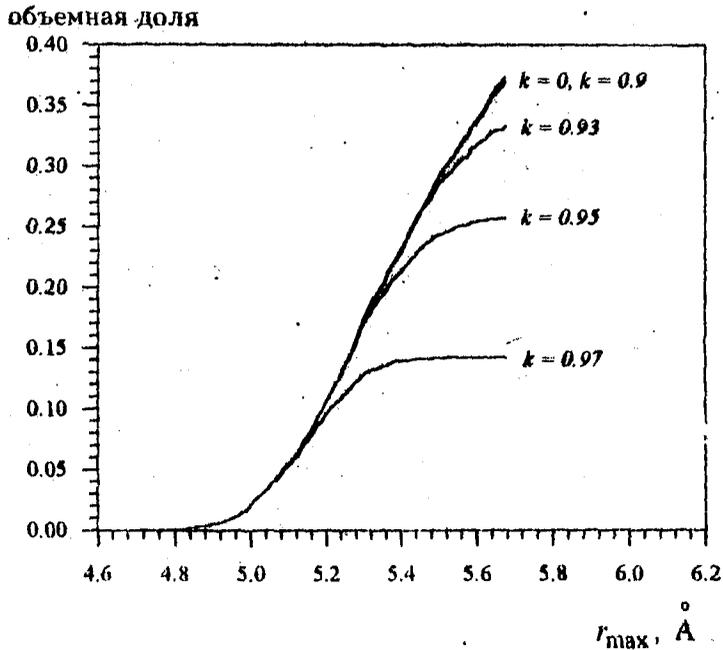
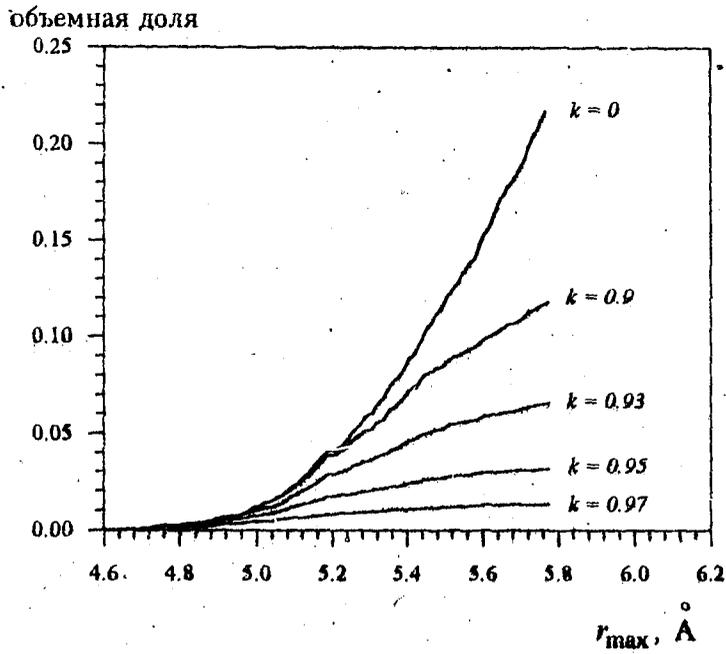


Рис. 4 Доля объема системы, заключенная в симплексах с $K_T \geq k$ для I- (а) и F- (б) структур

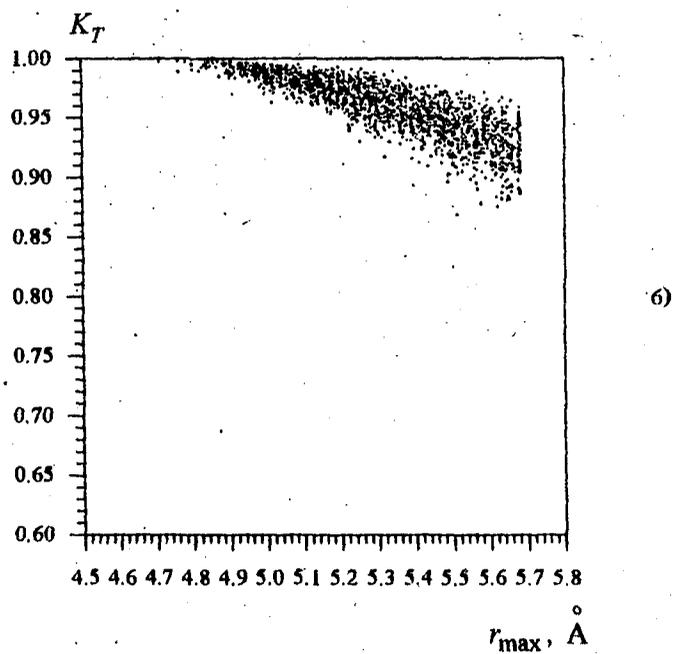
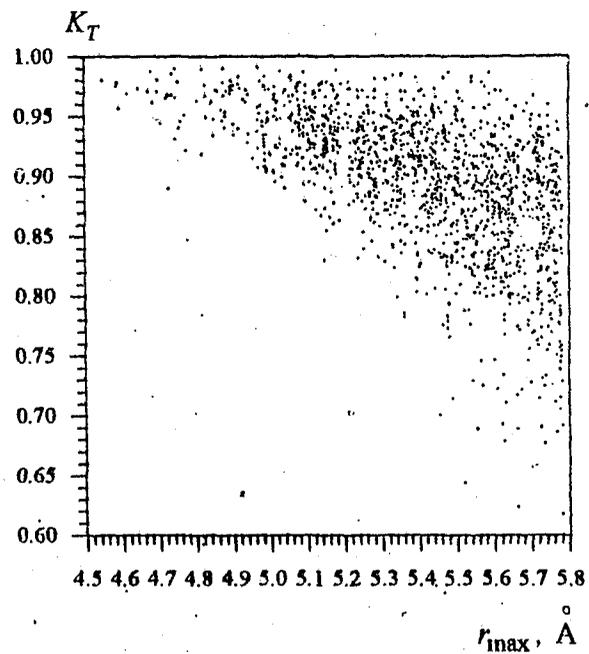


Рис. 5 Плоты симплексов: каждой точке в координатах (r_{\max}, K_T) соответствует тетраэдр: а) I-структура, б) F-структура

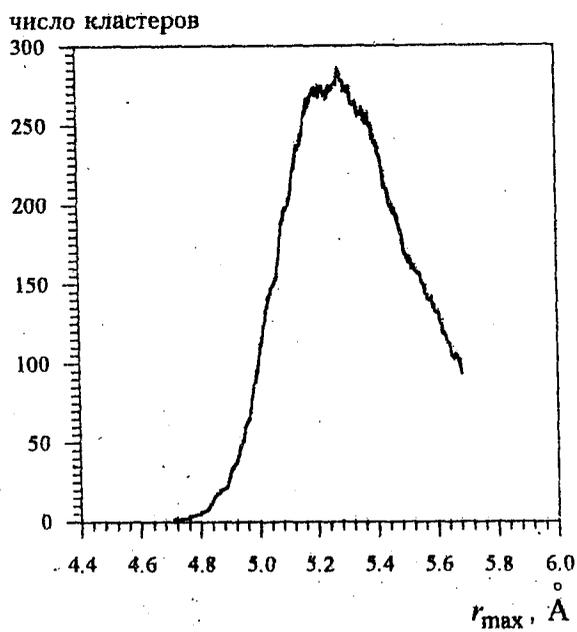


Рис. 6 Зависимость числа кластеров от r_{\max} , F-структура

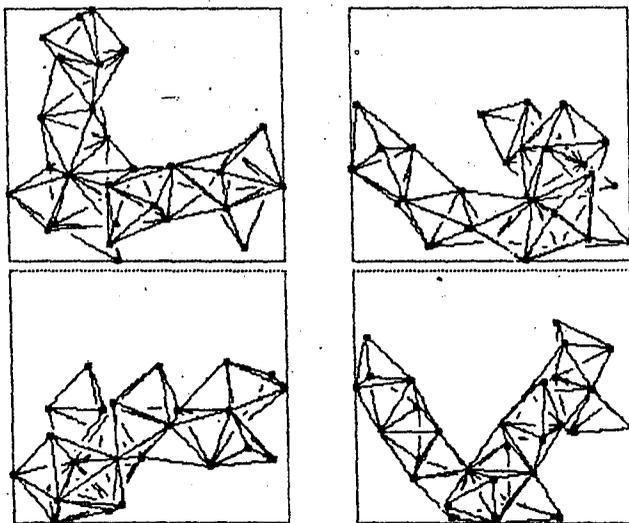


Рис. 7 Четыре проекции кластера из 32 симплексов
в F-структуре при $r_{\max} = 5.28 \text{ \AA}$

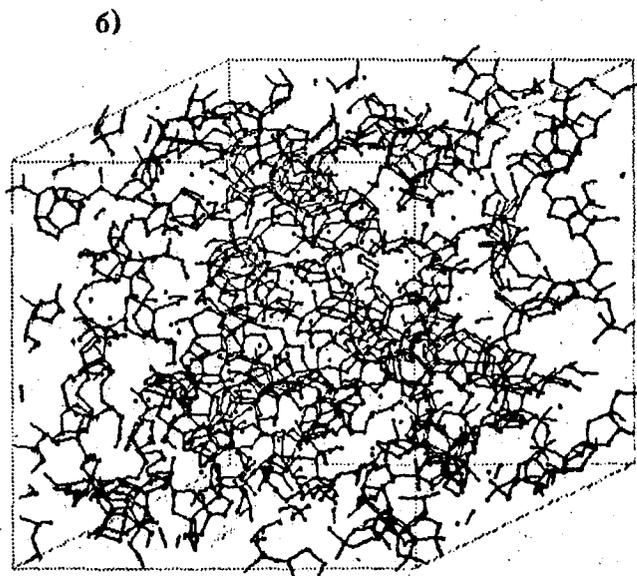
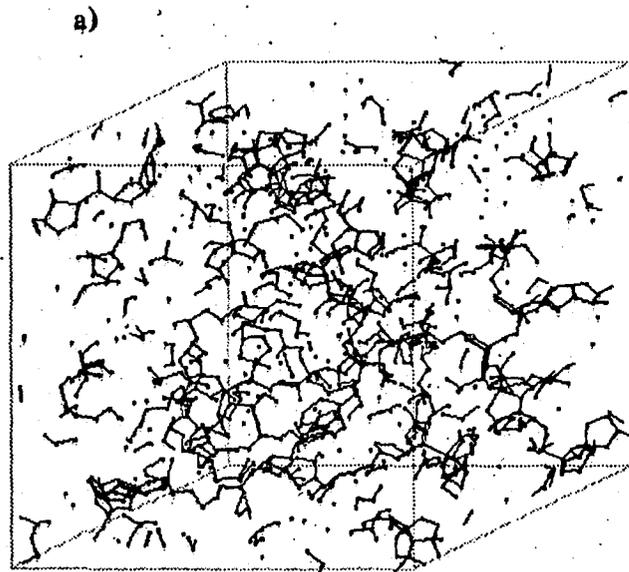


Рис. 8 МД-ячейка, F-структура: точки - центры сфер, описанных вокруг симплексов, отрезки соединяют смежные тетраэдры;
 а) $r_{\max} = 5.28 \text{ \AA}$, б) $r_{\max} = 5.5 \text{ \AA}$

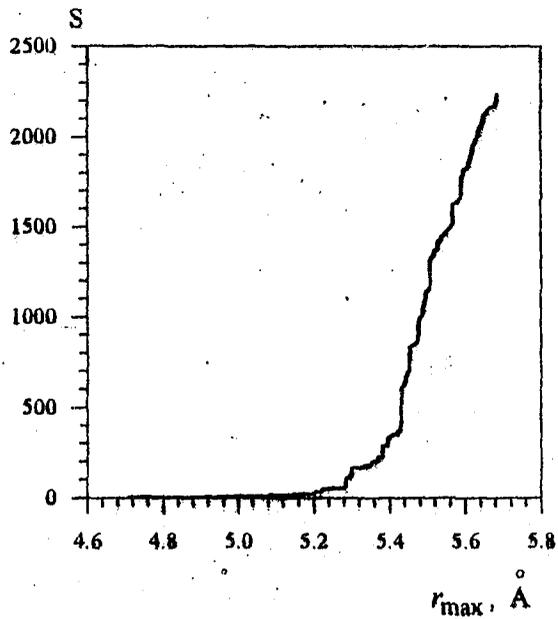


Рис. 9 Число симплексов в максимальном кластере, F-структура

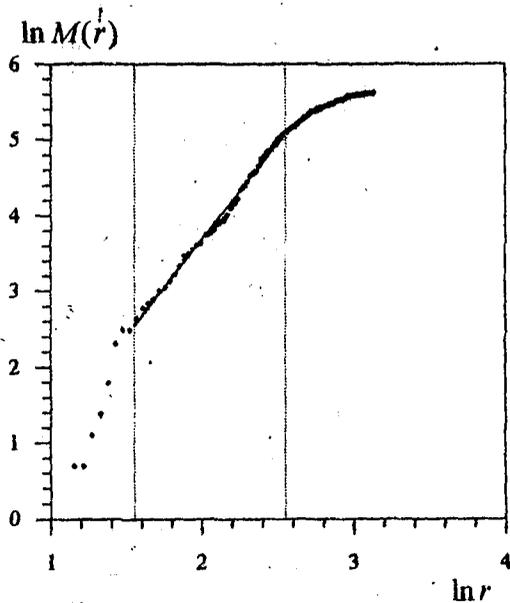


Рис. 10 Зависимость (3) для множества центров сфер, описанных вокруг симплексов; кластер из 274 симплексов в F-структуре. Вертикальные линии отвечают 4.75Å и 12.82Å (радиус гирации). Наклон аппроксимационной прямой $D \approx 2.53$

Технический редактор Н. П. Герасимова

Подписано к печати 12.01.95 г.

Бумага писчая № 1

Формат 60×90¹/₁₆

Усл. п. л. 1,1

Уч.-изд. л. 0,8

Тираж 84 экз.

Индекс 3649

ФЭИ-2415

Отпечатано на ротапринте.

249020, г. Обнинск Калужской обл., ФЭИ.

О структуре молекулярно-динамической модели жидкого калия.

ФЭИ-2415. 1994. 1-18.