

LiCl 玻璃急冷过程的分子动力学 计算机模拟研究*

邵 俊 舒 光 裕

上海科学技术大学, 上海, 201800

徐 桦 程 兆 年 陈 念 贻

苏州师范专科学校, 苏州 中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1989 年 3 月 17 日收到

用分子动力学方法对 LiCl 玻璃的急冷过程进行了计算机模拟。计算了急冷过程中各温度模拟体系的径向分布函数、配位数和 Li^+ , Cl^- 的自扩散系数。对模拟体系的键角进行了统计。讨论了不同温度下系统中微观空孔的分布。计算和分析清楚地表明模拟系统的玻璃态转变温度为 498—298K。

PACC: 6140D; 6120; 6610; 8290

卤化物玻璃目前已成为引人注目的光纤新材料, 用分子动力学方法研究液态急冷形成非晶态的过程、结构变化等, 对于卤化物玻璃的形成过程研究也是有用的^[1]。鉴于碱金属卤化物是最简单的熔盐, 其动态结构亦很清楚^[2], 用分子动力学方法研究其急冷以形成玻璃的过程以及在此过程中结构的变化是有意义的。本文报道 LiCl 熔盐急冷过程的计算机模拟结果。

一、分子动力学计算机模拟的基本原理和方法

分子动力学模拟描述的是系统的真实运动, 它能从时间和空间两方面给出系统的信息。它不仅能模拟平衡过程而且能模拟各种非平衡过程和弛豫过程, 甚至还能模拟象冲击波传播这样一个远离平衡的过程^[3]。分子动力学方法是联系物体微观性质和宏观性质的桥梁。

分子动力学方法通过数值积分系统的运动方程组, 求出系统的相轨道, 在此基础上研究系统的热力学性质、结构动力学性质、非平衡输运性质和其它性质。

1. 分子动力学方法的基本原理

对本文所讨论的离子系统(或者简单球形分子), 其哈密顿量为

* 国家自然科学基金资助的课题。

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{P}^N, V) = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_i}{2m_i} + U(\mathbf{r}^N). \quad (1)$$

系统的哈密顿正则方程组为

$$\begin{aligned} d\mathbf{r}_i/dt &= \partial H/\partial \mathbf{P}_i = \mathbf{P}_i/m_i, \\ d\mathbf{P}_i/dt &= \partial H/\partial \mathbf{r}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}^N) \quad i=1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 N 为粒子数; t 为时间; V 为系统体积; m_i , $\mathbf{P}_i$ 和 $\mathbf{r}_i$ 分别为 i 粒子的质量、动量和位置; $\mathbf{P}^N$, $\mathbf{r}^N$ 和 $U(\mathbf{r}^N)$ 为 N 个粒子的动量、位置和系统的总势能。

分子动力学方法的关键是在确定 $U(\mathbf{r}^N)$ 下数值解正则运动方程组 (2), 求出系统相轨道 $\{\mathbf{r}^N(t), \mathbf{P}^N(t)\}$ 。

碱金属卤化物系的粒子间势可较精确地描述, 双粒子近似亦较适用^[4], 故采用两体有效势能近似

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i \neq j} u_{ij}, \quad (3)$$

式中 u_{ij} 称为有效对势。

这是一个重要近似(对碱卤化物是适用的), 但它将使计算大为简化。

物质的宏观性质是大量粒子的统计行为, 模拟系统的粒子数必须非常庞大才能准确地再现真实系统的行为。但现有的计算机只能处理几百到几千个粒子的系统。解决上述矛盾的传统方法就是采用周期性边界条件。

应用周期性边界条件后, 模拟系统的粒子数为无限, 减小了界面效应。体系势能包括粒子与象粒子间的相互作用在内。

本文的分子动力学模拟假定准爱高狄假设满足: 时间平均等效于系综平均。一个相函数 $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{P}^N)$ 的分子动力学平均值 $\langle f \rangle$ 为

$$\langle f \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M f[\mathbf{r}^N(n\Delta t), \mathbf{P}^N(n\Delta t)]. \quad (4)$$

2. 基本方法

如上所述, 各向同性连续势分子动力学方法归结为在初始条件和周期性边界条件下解运动方程组

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} &= \sum_{j(\neq i)} \frac{\partial u_{ij}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \\ \mathbf{r}_{ij} &= \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i \quad i, j=1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (5)$$

碱金属卤化物计算用离子对势采用 Tosi-Fumi 式^[5]

$$u_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp[B_{\alpha\beta}(\sigma_{\alpha\beta} - r_{ij})] - C_{\alpha\beta}/r_{ij}^6 - D_{\alpha\beta}/r_{ij}^8 + q_{\alpha}q_{\beta}/r_{ij}, \quad (6)$$

式中 α, β 分别为 i, j 离子的种类; q_{α}, q_{β} 为每种离子的电荷; $A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta}, D_{\alpha\beta}$ 为势参数。

Tosi-Fumi 势是各向同性的, 它分成库仑势和非库仑势两部分。应用周期性边界条件后, 体系势能包括粒子与粒子、粒子与象粒子间的相互作用, 势能求和极为复杂。采用 Ewald 求和技术加速库仑势部分的收敛, 应用最近邻象变换和平均密度近似简化非库仑

势部分的计算。

1. Ewald 求和^[6,7]

离子间有效对势最重要的一项是库仑势,它是一种衰减得很慢的长程势,采用 Ewald 求和技术,能使库仑势迅速收敛。

采用该技术后,模拟系统库仑势能为

$$U_c(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_i q_i \sum_{j(\neq i)} q_j \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2 L^3} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\ - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j q_i q_j \sum_h \frac{\text{erfc}[\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{h}L|]}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{h}L|}, \\ \mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{h} = \frac{2\pi}{L} (l, m, n) \quad l, m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (7)$$

式中 α, k 为参数,取 $\alpha L = 5.6, k_{\max}^2 = 27$ 。对 $\mathbf{h}$ 求和中带撇表示当 $l = m = n = 0$ 时,必须排除 $l = i$ 。

2. 最近邻象变换^[8]

选取截断半径 $r_c (r_c \leq L/2)$ 。当 $r \leq r_c$,就一对粒子 ij ,粒子与粒子,粒子与象粒子间的相互作用只须考虑距离最短的一对。

当 $|x_{ij} + lL| \leq L/2$ ($x_{ij} + lL$) 代替 x_{ij} ,

当 $|y_{ij} + mL| \leq L/2$ ($y_{ij} + mL$) 代替 y_{ij} ,

当 $|z_{ij} + nL| \leq L/2$ ($z_{ij} + nL$) 代替 z_{ij} ,

$l, m, n = 0, \pm 1$. (8)

(8) 式就是最近邻象变换的公式表示。

对于被最近邻象变换略去的 $r > r_c$ 的相互作用,可用平均密度近似求得修正,非库仑势能的长程修正项 U_{RC} 为

$$U_{RC} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{\pi N_\alpha N_\beta}{L^3} (2 - \delta_{\alpha\beta}) \left(-\frac{C_{\alpha\beta}}{3r_c^3} - \frac{D_{\alpha\beta}}{5r_c^5} \right). \quad (9)$$

3. 初始坐标和初始速度

计算开始时采用 NaCl 理想晶格排列设定的粒子坐标。粒子初始速度取值 $\sqrt{3kT/m_i}$, 初始速度方向余弦为 -1 至 $+1$ 间的随机数。

用标定动能来标定温度,用标定总动量为零来校准相轨道累积误差。温度允许涨落 2%, 时间步长 Δt 根据模拟系统温度取值 $5 \times 10^{-16} - 1 \times 10^{-14}$ s。当模拟系统接近零压、总能量涨落在 0.2% 以内,即认为系统已趋于平衡态。

二、LiCl 熔盐急冷过程的模拟模型与计算方法

LiCl 熔盐急冷的计算机模拟采用立方元胞和周期性边界条件。立方元胞内含 216

个粒子,正负离子各半。元胞边长由模拟温度时实测熔体和固相密度算出^[9]。

先模拟 1200K 熔融 LiCl 系统,方法如上所述。以 1200K 时的平衡构型作为 1100 K 模拟的初始构型运行 3000 至 5000 步,直至平衡,然后再运行 1000 步以统计各物理量,如此进行,直至温度为 198K,完成约 $5 \times 10^{12} \text{Ks}^{-1}$ 的 LiCl 熔盐急冷的计算机模拟。温度分段为 1200, 1100, 1050, 1000, 950, 900, 800, 698, 498, 298 和 198K。由于每次降温不大,时间步取得合适,弛豫几千步模拟体系可达平衡,统计有效:

全部计算在上海科学技术大学 IBM-4361 中型机上进行,每时间步需 CPU 约 12 s。

三、计算结果与讨论

1. 各热力学量的计算

表 1 为 LiCl 系统在不同温度下诸热力学量的分子动力学计算模拟值。

从理论温度和压力(即计算值)以及诸量的方均根涨落值可以看出,本文模拟计算的质量是可靠的,结果是可信的。

各系统的非库仑势能为正值,其中长程修正项为负值,但只占整个非库仑能的 0.5%,这表明采用最近邻象变换和用平均密度近似求长程修正是合理的。

从表 1 中可以看到,随着系统温度的升高,密度降低和元胞边长的加大,它们的动能、势能、总能和马德隆常数等均有规律地变化。特别值得指出的是,系统的马德隆常数从 1200K 的 2.07556 降至 198K 的 1.9006,清楚地表明温度升高使系统的有序度减小。理想 NaCl 晶格的马德隆常数为 1.748,因此它们的无序度均比理想 NaCl 晶格的大(晶态 LiCl 亦为 NaCl 晶格)。

马德隆常数与库仑能由 $M = -\frac{8\pi L\epsilon_0}{3N_0e^2}U_c$ 相联系。看来温度升高削弱系统中离子间的库仑作用,导致元胞边长增大是造成无序度增加的主要原因。

表 1 不同温度下 LiCl 系统热力学量计算值 (kJ/mol)

温 度 (K)	势能长程修正	库仑能	非库仑能	势 能	动 能	总 能	维 里	马德隆常数
1200	-0.432	-969.37	136.04	-833.90	29.85	-804.05	59.65	2.07556
1100	-0.461	-978.76	140.90	-838.54	27.30	-811.24	54.64	2.06088
1050	-0.477	-983.84	141.63	-841.88	26.18	-815.07	53.04	2.05835
1000	-0.492	-985.22	142.35	-842.89	24.99	-817.90	52.84	2.05715
950	-0.507	-986.66	143.58	-843.18	23.14	-820.04	45.99	2.04587
900	-0.522	-992.58	147.06	-846.57	22.24	-824.34	44.20	2.04147
698	-0.912	-1015.75	155.95	-859.80	17.52	-841.58	34.87	1.91060
498	-0.956	-1022.99	148.89	-874.10	13.44	-860.65	25.16	1.90942
298	-1.002	-1026.98	151.52	-875.77	8.90	-866.88	19.77	1.90169
198	-1.045	-1028.08	146.56	-881.93	4.79	-877.13	9.31	1.90060

2. 径向分布函数

图 1 和表 2 是不同温度下 LiCl 系统径向分布函数曲线和特征参数。

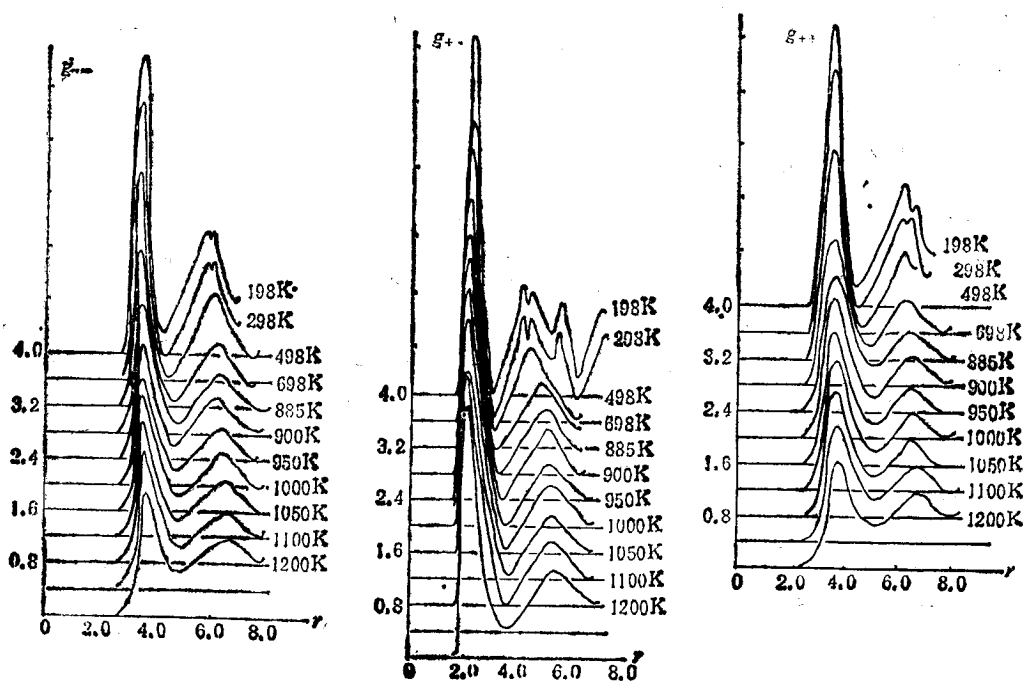


图1 各种不同温度下 LiCl 系统径向分布函数曲线

表2 不同温度下 LiCl 径向分布函数特征参数

温度 (K)	1200	1100	1000	900	698	498	298	198
$g_{\text{Li}^+-\text{Li}^-}(r)$								
$d(\text{\AA})$	2.4	2.4	2.5	2.5	2.6	2.6	2.7	2.7
$r_{\text{max}}(\text{\AA})$	3.8	3.8	3.7	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
h_{max}	1.65	1.81	1.99	2.12	2.24	3.23	3.97	4.23
$r_{\text{min}}(\text{\AA})$	5.2	5.2	5.2	5.1	4.9	4.5	4.3	4.3
h_{min}	0.69	0.67	0.65	0.64	0.61	0.45	0.34	0.28
$g_{\text{Li}^+-\text{Cl}^-}(r)$								
$d(\text{\AA})$	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8
$r_{\text{max}}(\text{\AA})$	2.0	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
h_{max}	3.95	4.06	4.49	4.48	4.92	4.94	5.78	6.48
$r_{\text{min}}(\text{\AA})$	3.7	3.6	3.5	3.2	3.1	3.0	3.0	3.0
h_{min}	0.45	0.41	0.40	0.34	4.09	3.99	3.99	4.02
$g_{\text{Cl}^--\text{Cl}^-}(r)$								
$d(\text{\AA})$	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.9	2.9
$r_{\text{max}}(\text{\AA})$	3.8	3.7	3.7	3.7	3.5	3.6	3.6	3.6
h_{max}	1.88	2.12	2.14	2.17	2.79	3.60	4.24	4.49
$r_{\text{min}}(\text{\AA})$	5.2	5.2	5.1	4.9	4.8	4.5	4.3	4.3
h_{min}	0.69	0.67	0.62	0.58	0.42	0.42	0.3	0.3

众所周知,当液体温度升高、密度减小时,径向分布函数逼近玻耳兹曼分布,图1清楚

地表现出这种倾向。温度升高,各部分径向分布函数第一峰峰高变低、半峰宽增大、主峰位右移,第一峰极小值处的峰高增高。次峰变得宽而平坦。这些都是系统无序度随温度升高增大的标志。特别是在 498K 冷至 298K 的过程中,各部分径向分布函数曲线出现第二峰的分裂,即有过冷变化。第二峰分裂是非晶态固体的一个显著特征^[10,11]。

由径向分布函数可求出积分径向分布函数。从对应于径向分布函数第一极小值处的 $r_{\min}$ 可得第一配位数 N 。计算表明,温度升高, N 值略有减小。298K 时 Li^+ 离子和 Cl^- 离子的第一配位数约为 4。离子排序表明,各离子最近邻离子的至少前四个都为异号离子,这也正是非晶态固体的特征^[10,11]。

由于模拟立方元胞中只含 216 个粒子,所以得不出径向分布函数第三峰的信息(低温下 g_{+-} 除外),第二峰的计算也会受到边界粒子的影响。周期性边界条件(各向异性的)的应用,对模型存在各向异性影响。

3. 扩散系数

用平均平方位移法计算了不同温度下 LiCl 系统的 Li^+ 离子和 Cl^- 离子的自扩散系数,部分结果如表 3 所示。

温度升高,自扩散系数增大, Li^+ 离子的变化比 Cl^- 离子明显些,这是由于它们质量上的差异造成的。另外,可以看到,在 498K 至 298K 间,自扩散系数急剧减小 ($D_{\pm}^{498}/D_{\pm}^{298}$ 约为 1.5; D_{+}^{498}/D_{-}^{498} 约为 4—8),这表明恰在径向分布函数第二峰开始分裂的温度区间,液态向玻璃态转变。

表 3 各种温度下 LiCl 系统的自扩散系数计算值
(单位 M^2s^{-1})

温度 (K)	1200 ¹⁾	900	698	498	298	198
D_{+}	1.8×10^{-8}	1.2×10^{-8}	3.7×10^{-9}	2.6×10^{-9}	3.4×10^{-10}	2.2×10^{-10}
D_{-}	1.3×10^{-8}	8.9×10^{-9}	1.7×10^{-9}	1.2×10^{-9}	3.0×10^{-10}	2.1×10^{-10}

1) 1200K 时的实验值为 $D_{+} = 2.0 \pm 0.4$, $D_{-} = 0.95 \pm 0.2$ ^[12]

由径向分布函数和扩散系数的分析,可以说在 LiCl 熔盐急冷过程中,从 498K 至 298K 是玻璃态转变温度。

4. 键角统计

图 2 为不同温度下 LiCl 系统中 $\text{Li}^+(\text{Cl}^-)$ 最近邻 4 个 $\text{Cl}^-(\text{Li}^+)$ 所构成诸键角的统计分布图 $\text{LiCl}_{+/-}$ 和 $\text{LiCl}_{-/+}$ 。

从图 2 中可以非常清楚地看到,在 498K 至 298K 之间键角分布发生了质的变化。在 298K 中,无论是 $\text{LiCl}_{+/-}$ 还是 $\text{LiCl}_{-/+}$,键角集中分布在 110° 附近,198K 这种分布表现得更为明显。这正是四配位键角分布的特征。而在其它温度,键角分布局域在 90° — 120° 之间,温度愈高,角度分布愈宽。键角统计从另一方面证实了玻璃态转变温度确在 498K 至 298K 之间,并且也反映了 LiCl 非晶固体结构特征的一个侧面。

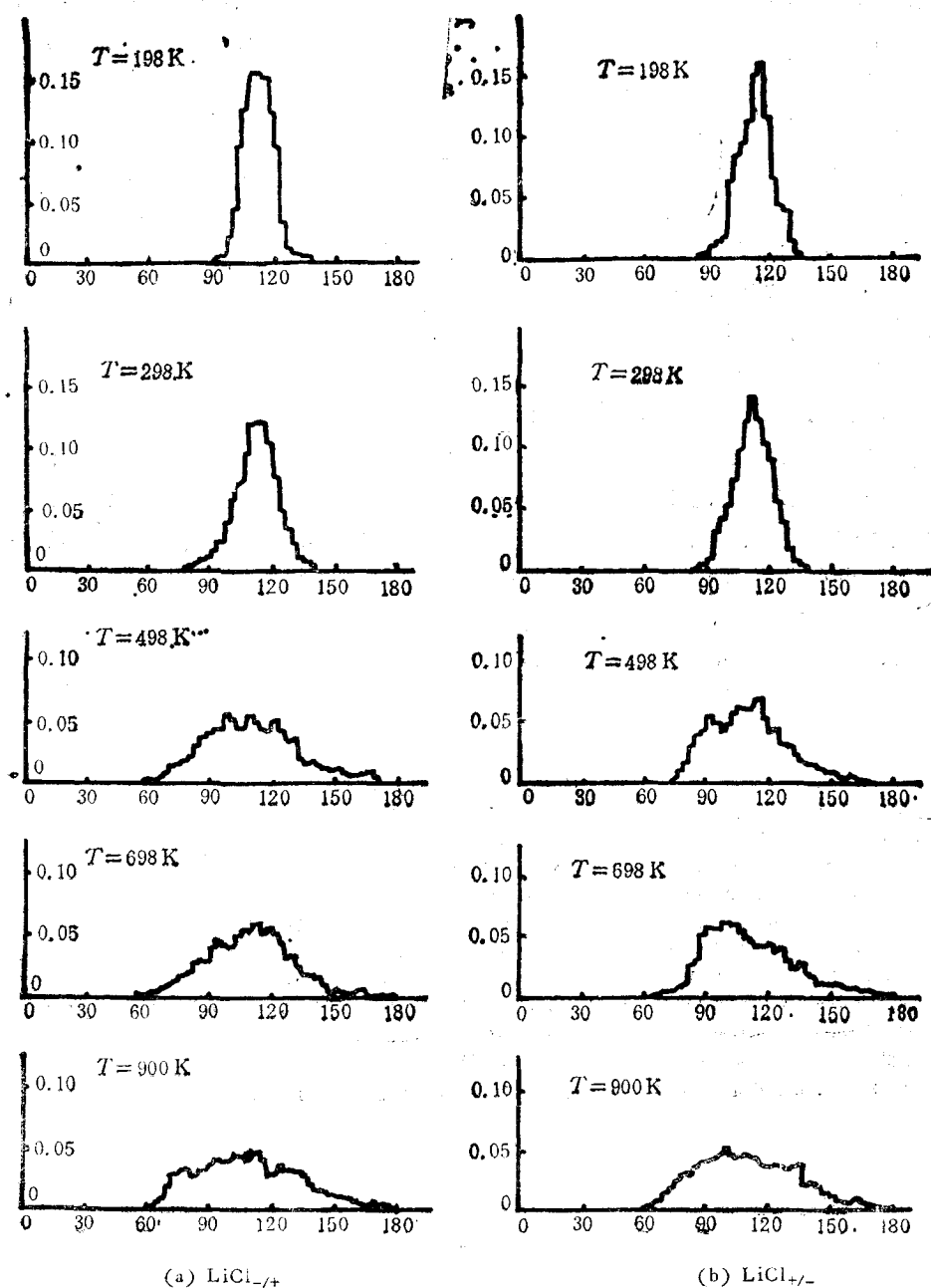


图2 不同温度下的键角分布 横坐标为角度;纵坐标为频率

5. 微观空孔

对模拟体系瞬态构型的剖面图考查表明,在熔融和非晶 LiCl 系统中存在不少微观空孔和缝隙。若以空孔的内切球半径表示空孔大小,计算表明:与 Li^+ 离子甚至是 Cl^- 离子尺寸相当的微观空孔是存在的。若以内切球球心与 Li^+ , Cl^- 离子的球心距离为根

据,空孔周围阴、阳离子数目大致相等,故这些空孔大体上是不带电的。传统上人们常将晶体中“阳离子空穴”、“阴离子空穴”的概念用于描述熔盐中的空穴,看来这一说法未必符合实际。熔盐中的空孔中电场较弱,不存在严格意义下的“阳离子空穴”和“阴离子空穴”。

对 298K 的 LiCl 系统离子分布剖面考查也表明, LiCl 非晶固体中也存在不少尺寸与离子直径相当的空孔。这表明熔盐中的微观空孔在急冷后并未完全消失。以 Li^+ 离子半径作为空孔半径,采用逐点扫描法可以算出不同温度下模拟立方元胞中空孔的个数。计算表明,温度对微观空孔的分布有重要影响。降温微观空孔数目减少。900K 时,微观空孔的数目约为 1200K 的 80%。熔点以下过冷 LiCl 液态和非晶态中微观空孔数目只占 1200K 时的 20%。并且半径大于 Cl^- 离子的空孔基本消失。这很可能是由于温度下降自由体积分布均匀化所造成的。

Bernal 的液态无规多面体模型将液体视为以原子(离子)为中心的 Voronoi 多面体的堆积。这一模型不能有效地描述空孔,因为空孔总是被“瓜分”在许多以原子(离子)为中心的 Voronoi 多面体之中。为了更好地描述和研究空孔的规律,建议修改 Bernal 的简单无规多面体模型。将内切球半径大于某数值(例如:大于原子或离子半径)的空孔的内切球球心也看成为 Voronoi 多面体的核心。这样构筑的无规多面体模型将含有“实心”的和“空心”的两种 Voronoi 多面体。对于离子系统,还可将“实心”的 Voronoi 多面体区分为阳离子 Voronoi 多面体和阴离子 Voronoi 多面体两类。研究熔盐 LiCl 急冷过程中各种 Voronoi 多面体的排布及其统计规律将是十分有趣的课题。

- [1] Y. Kawamoto, T. Horisaka and H. Hira, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 2398.
- [2] M. Rovere and M. P. Tosi, *Rep. Prog. Phys.*, **49**(1986), 1001.
- [3] W. G. Hoover, *Phys. Rev.*, **A22**(1980), 1690.
- [4] M. J. L. Sangster and M. Dixon, *Advance in Phys.*, **25**(1976), 247.
- [5] F. G. Fumi and M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**(1964), 45.
- [6] N. Anastasion and D. Fincham, *Computer Phys. Commun.*, **25**(1982), 159.
- [7] L. V. Woodcock and K. Singer, *Trans. Faraday Soc.*, **67**(1971), 12.
- [8] S. W. de Leeuw and J. W. Perram, *Proc. Roy. Soc.*, **A373**(1980), 27.
- [9] J. J. George, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1967), p. 6.
- [10] S. A. Brawer, *J. Chem. Phys.*, **75**(1981), 3516.
- [11] 郭贻诚、王震西主编,非晶态物理学,科学出版社,(1984), 29 页.
- [12] R. Lenke, W. Uebelhack and A. Klemm, *Z. Naturforschung*, **A28**(1973), 881.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF SUPERCOOLED LITHIUM CHLORIDE GLASS

SHAO JUN SHU GUANG-YU

Shanghai University of Science and Technology, Shanghai, 201800

XU HUA

Suzhou Normal College Suzhou

CHENG ZHAO-NIAN CHEN NIAN-YI

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 17 March 1989)

ABSTRACT

Using the Tosi-Fumi pair potential, we have performed simulations of the cooling of molten salt, lithium chloride, at the rate about $5 \times 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ to study the glass transition and the structural and dynamic properties of the simulated supercooled liquid. It can be seen from our calculation that over the range from 498K to 298K, the peak of the radial distribution function is split into two subpeaks, the self-diffusion coefficient decrease rapidly and the distribution of bond angle has a high peak. So the simulated glass transition temperature should occur at this range. At 298K the first coordination number of Li^+ or Cl^- calculated from the cumulative coordination number curve $N(r)$ is about 4. The simulation indicates the existence of microscopic holes in melt and glass. The relationship between the temperature and the number of holes is discussed.

PACC: 6140D; 6120; 6610; 8290