

熔融 Rb_2ZnCl_4 的分子动力学模拟研究^{*}

程兆年 丁 弘 雷 雨

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

(1997 年 6 月 24 日收到)

采用在 RbCl 模拟和 ZnCl_2 模拟中选用的两体有效势, 进行了晶态和熔融态 Rb_2ZnCl_4 的分子动力学模拟. 模拟给出了 Rb_2ZnCl_4 6 种径向分布函数, Zn-Cl 和 Rb-Cl 间径向分布函数与新近的广延 X 射线吸收精细结构实验结果很好相符. 在模拟产生的瞬态构型基础上进行了键序参数分析, 研究了晶态和熔融态中的局部结构. 模拟结果表明, Zn 原子与其近邻 Cl 原子构成相当稳定的正四面体结构, 并且熔融 Rb_2ZnCl_4 中 Zn/Cl 正四面体结构比熔融 ZnCl_2 中更加稳定. 大量相当稳定的 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 的存在又未明显构成网络, 是熔融 Rb_2ZnCl_4 结构的主要特征. 晶态模拟未能反映晶态 Rb-Cl 间的复杂配位, 表明两体有效势对于描述晶态 Rb_2ZnCl_4 中 Rb 原子的行为是不够的.

PACC: 6120; 6125; 6160; 6190

1 引 言

Rb_2ZnCl_4 在固相时的一系列连续相变, 引起了人们的兴趣, 其结构和性质曾被广泛地研究^[1-4]. 在室温下, Rb_2ZnCl_4 是顺磁相, 空间群为 $Pnam$, 每一个正交的单胞里含有 4 个分子. 所有的 Zn 原子都有 4 个近邻 Cl 原子, 而 Rb 原子却具有两种近邻配位, 每个 Rb (1) 原子近邻有 8 个 Cl 原子, 每个 Rb (2) 原子近邻有 9 个 Cl 原子. 当温度由 303 K 升高时, Rb_2ZnCl_4 中每个 ZnCl_4 组合由一种可能的取向摆动到另一种取向, 发生固相相变. 在温度为 791 K 时熔解. 研究熔体 Rb_2ZnCl_4 结构和性质无疑也是一件有意义的工作, 不仅有益于认识原子间相互作用的实质, 而且有助于了解熔化现象和单晶生长机制. 新近, 中国科学院物理研究所陆坤权、李和风等^[5,6]在日本光子工厂同步辐射源上用广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 方法测定了固相 ($T = 300$ K) 和熔融相 ($T = 823, 923$ K) Rb_2ZnCl_4 中 Zn-Cl 的径向分布函数 (RDF), 以及熔融相 ($T = 823$ K) 中 Rb-Cl 的 RDF, 研究了 Rb_2ZnCl_4 中 Zn-Cl 和 Rb-Cl 近邻结构.

在分子动力学 (MD) 模拟方面, 1992 年 Lu 和 Hardy^[7] 进行了晶相 Rb_2ZnCl_4 模拟, 用量子化学方法计算了 $\text{Zn} + 4\text{Cl}$ 的位能面, 得到了 $\text{Zn}^{2+} - \text{Cl}^-$ 有效电荷, 拟合得 $\text{Zn}^{2+} - \text{Cl}^-$ 短程势, 所得到的晶体结构与实验符合得很好. 但熔融 Rb_2ZnCl_4 的 MD 模拟尚未见报道. 我们在以前熔融 RbCl ^[8,9], ZnCl_2 ^[10] MD 模拟基础上, 进行了熔融 Rb_2ZnCl_4 的模拟. 本文报

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

道模拟结果,并与 RbCl , ZnCl_2 结果进行比较.

2 原理与方法

本文采用等压分子动力学方法进行模拟.1980年,Andersen^[11]提出了等压 MD 模拟方法(N, T, P 系统).Parrinello 和 Rahman^[12]改进了 Andersen 方法,使模拟过程中原胞形状可以变化,Nose 和 Klein 进一步推广了 Parrinello 和 Rahman 方法,用于离子系统^[13]和分子晶体系统^[14],Nose 还对各种等压 MD 模拟方法作了比较和分析^[15].等压 MD 模拟被认为是 MD 模拟的一大突破,它已逐步应用于研究熔盐及玻璃的结构^[16]、分子晶体的取向序^[17]和某些相变现象^[18].

计算原胞的形状和体积可以由三个有不同长度和任意方向的基矢 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 所完全描述.设粒子 i 在真实空间中的坐标(真实坐标)为 $\mathbf{r}_i$,在原胞基矢上的坐标(标度坐标)为 $\mathbf{s}_i$,记坐标变换矩阵 $\mathbf{h} = \{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$,则

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i = \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c}. \quad (1)$$

由于在标度坐标下,原胞边长为 1,故 $0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$.

原胞体积

$$\Omega = \|\mathbf{h}\| = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}). \quad (2)$$

式中符号 $\wedge$ 表示叉乘.此公式中,假设 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ 满足右手定则的次序.

用符号“ $'$ ”表示矩阵转置,则粒子 i 和 j 之间的距离 r_{ij} 满足

$$r_{ij}^2 = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)' \mathbf{G} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j), \quad (3)$$

其中度规张量 $\mathbf{G}$ 为

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}'\mathbf{h}. \quad (4)$$

按文献[12],拉格朗日函数 $\mathcal{L}$ 可写为

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{s}}_i' \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} \mathbf{W} \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}' \dot{\mathbf{h}}) - p\Omega, \quad (5)$$

式中等号右边第一项和第三项是粒子动能,其中第三项是原胞体积改变对动能的贡献, $\mathbf{W}$ 是计算原胞内粒子总质量,Tr 表示矩阵的迹.因第一项动能不用常规 $\dot{\mathbf{r}}_i$ 而用 $\dot{\mathbf{s}}_i$,故出现第三项.第二项是系统位能,第四项是外压 p 的贡献.

从(5)式可得以下运动方程:

$$\begin{cases} m_i \ddot{\mathbf{s}}_i = - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\phi'}{r_{ij}} \right) (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - m_i \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i, \\ \ddot{\mathbf{h}} = (\boldsymbol{\pi} - p) \boldsymbol{\tau}, \end{cases} \quad (5a)$$

式中 $\boldsymbol{\pi}$ 是原胞内产生的压力张量.

$$\Omega \boldsymbol{\pi} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(\frac{\phi'}{r_{ij}} \right) \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \quad \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad (6)$$

矩阵 $\boldsymbol{\tau}$ 的 α, β 元素通过矩阵 $\mathbf{h}$ 的 α, β 元素定义,

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{\delta \Omega}{\delta h_{\alpha\beta}}. \quad (7)$$

由此定义, 可得

$$\tau = \Omega \hbar'^{-1}. \quad (8)$$

在 $\hbar = \text{const.}$ 时, MD 原胞不随时间而改变, 则 $\dot{\hbar} = 0$, $\dot{\mathbf{G}} = 0$, 此时等压 MD(N, T, P) 系统即过渡到等容 MD(N, T, V) 系统.

模拟程序为自编 MDPZC. 计算原胞为长方体, 原胞中粒子数为 336, 其中 Rb 原子 96, Zn 原子 48, Cl 原子 192. 模拟中使用周期性边界条件, 采用 Ewald 求和处理长程力. 采用跳步算法(leapfrog algorithm)数值求解运动方程组.

模拟中, 各原子间相互作用势分别取用 RbCl 模拟^[8,9]和 ZnCl_2 模拟^[10]中的两体有效势. Rb 原子和 Zn 原子间的相互作用势取用 Zn-Zn 势和 Rb-Rb 势的平均值. 初始晶格位置取文献[7]中 $Pnam$ 相的晶体结构数据. 模拟时间步长取 $5 \times 10^{-15} \text{ s}$.

本文涉及的主要物理量算式如下:

(1) 径向分布函数 $g_{\alpha\beta}(r)$

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{L^3}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} n_{i\beta}(r) / 4\pi r^2 \Delta r \right\rangle, \quad (9)$$

其中 $n_{i\beta}$ 表示以第 i 个 α 粒子为球心, 在半径为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳内找到 β 粒子的质心数, L 为单胞边长, $\langle \cdot \rangle$ 表示 MD 平均, 指对所有 α 粒子平均后再对各时间步平均.

(2) 均方位移 $\overline{r^2}(t)$

$$\overline{r^2}(t) = \frac{1}{N} \sum_i |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2. \quad (10)$$

(3) 键序参数 $Q_l^{[19,20]}$

$$Q_l = \left\langle \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q}_{lm}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right\rangle, \quad (11)$$

$$Q_{lm} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i), \quad (12)$$

式中 $Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i)$ 为球谐函数, 一般按 Nelson^[19,20], 取 $l=2, 4, 6, 8, 10$; $m=-l, \dots, l$. 设中心粒子的 N_b 个近邻构成 N_b 个键, θ_i, φ_i 为第 i 键的方位角. 采用我们新近提出的等近邻数键序参数方法^[21,22], 在 MD 模拟产生的瞬态构型中, 取离中心粒子最近的 N_b 个近邻计算键序参数. 同 RbCl 模拟^[8]和 ZnCl_2 模拟^[10], 取 $N_b=4$. 并使用键取向正态分布(BND)模型^[23,24]计算热运动造成的 Zn-Cl 正四面体构型的热波动方差.

3 MD 模拟计算结果

3.1 径向分布函数

图 1、图 2、图 3 分别给出 $T=923, 823, 300 \text{ K}$ 时 Rb_2ZnCl_4 的 6 种 RDF($g_{\text{Rb-Rb}}, g_{\text{Rb-Zn}}, g_{\text{Rb-Cl}}, g_{\text{Zn-Zn}}, g_{\text{Zn-Cl}}, g_{\text{Cl-Cl}}$) 的模拟结果, EXAFS 实验结果也一并示于图中. 表 1 给出了模拟 RDF 主要参数与 EXAFS 实验的比较. 模拟给出的 $T=923, 823 \text{ K}$ 熔态, $T=300 \text{ K}$ 晶

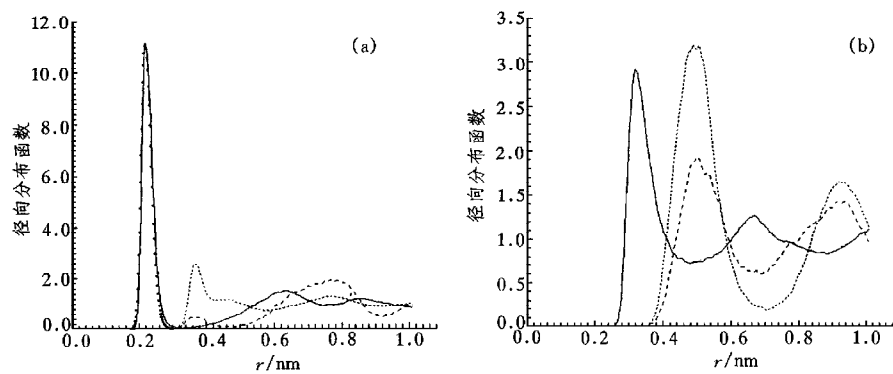


图1 $T=923\text{ K}$ 模拟 Rb_2ZnCl_4 径向分布函数 (a) ——为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-$,为 Cl^--Cl^- , -----为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$,为 EXAFS 实验; (b) ——为 Rb^+-Cl^- ,为 $\text{Rb}^+-\text{Zn}^{2+}$, -----为 Rb^+-Rb^+

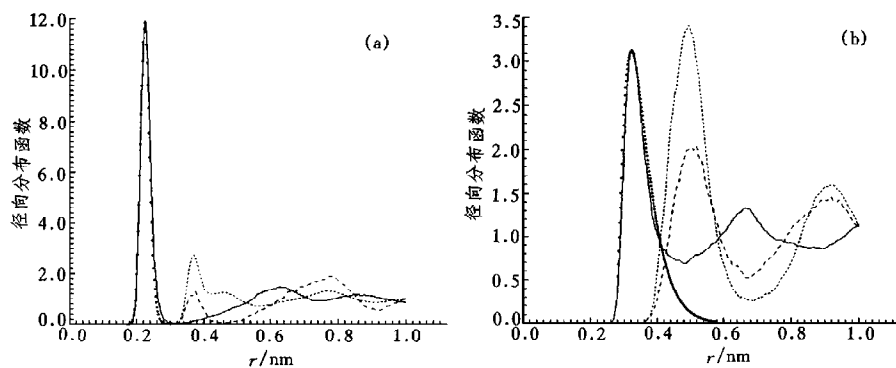


图2 $T=823\text{ K}$ 模拟 Rb_2ZnCl_4 径向分布函数 (a) ——为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-$,为 Cl^--Cl^- , -----为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$,为 EXAFS 实验; (b) ——为 Rb^+-Cl^- ,为 $\text{Rb}^+-\text{Zn}^{2+}$, -----为 Rb^+-Rb^+ ,为 EXAFS 实验

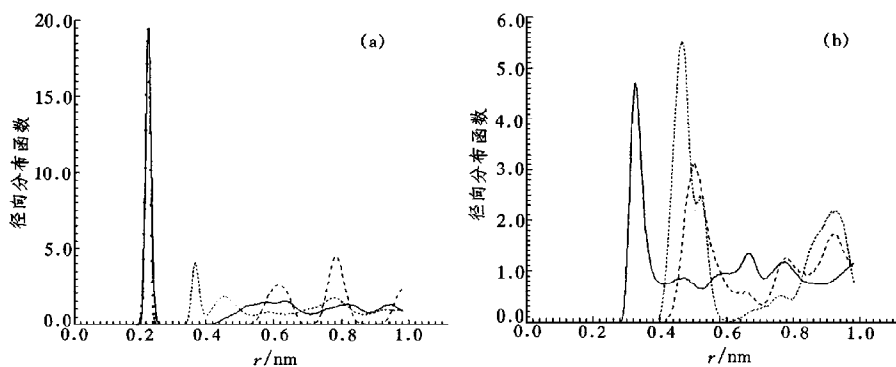


图3 $T=300\text{ K}$ 模拟 Rb_2ZnCl_4 径向分布函数 (a) ——为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}^-$,为 Cl^--Cl^- , -----为 $\text{Zn}^{2+}-\text{Zn}^{2+}$,为 EXAFS 实验; (b) ——为 Rb^+-Cl^- ,为 $\text{Rb}^+-\text{Zn}^{2+}$, -----为 Rb^+-Rb^+

态 Zn-Cl 间 RDF 与 EXAFS 实验结果的相符令人满意. $T=823\text{ K}$ 熔态模拟 Rb-Cl 间 RDF 也与 EXAFS 结果很好相符, 第一峰与 EXAFS 相近但略窄, 配位数也稍低. RDF 与实验相符, 表明 ZnCl_2 中 Zn-Cl 间和 RbCl 中 Rb-Cl 间的势参数, 仍可以很好地反映 Rb_2ZnCl_4 中 Zn 原子、Rb 原子和 Cl 原子间的相互作用.

为作比较, 表 1 还列出了 ZnCl_2 模拟^[10]、RbCl 模拟^[8] 结果. 表 2 给出了 Rb_2ZnCl_4 , ZnCl_2 和 RbCl 模拟 RDF (Zn-Cl, Rb-Cl) 第一峰的峰高.

表 1 Rb_2ZnCl_4 体系 MD 模拟 RDF 主要参数与 EXAFS 实验 RbCl 模拟、 ZnCl_2 模拟的比较							
方法	体系	相	温度/K	Zn-Cl		Rb-Cl	
				峰值位置/nm	配位数	峰值位置/nm	配位数
EXAFS	Rb_2ZnCl_4	熔态	923	0.221	4.2	—	—
		熔态	823	0.222	4.2	0.320	7.6
		晶态	300	0.224	4.0	—	—
MD 模拟	Rb_2ZnCl_4	熔态	923	0.220	4.2	0.314	5.8
		熔态	823	0.222	4.1	0.315	5.7
		晶态	300	0.224	4.0	0.325	6.1
		晶态	200	0.224	4.0	0.325	6.0
	ZnCl_2	熔态	613	0.224	4.4	—	—
		晶态	300	0.226	4.0	—	—
	RbCl	熔态	1023	—	—	0.310	5.6
		晶态	300	—	—	0.329	6.0
		晶态	80	—	—	0.328	6.0

表 2 模拟径向分布函数 $g_{\text{Zn-Cl}}$ 和 $g_{\text{Rb-Cl}}$ 第一峰峰高的比较							
体系	Rb_2ZnCl_4			ZnCl_2		RbCl	
相	熔态	熔态	晶态	熔态	晶态	熔态	晶态
温度/K	923	823	300	613	300	1023	300
峰高 (Zn-Cl)	11.1	11.9	19.5	6.7	14.5	—	—
峰高 (Rb-Cl)	2.8	3.2	4.7	—	—	4.3	8.2

由图 1—图 3 可见, Zn-Cl 径向分布函数的对称性很好, 且配位数(表 1)接近于 4, 反映了 Zn/Cl 近邻的正四面体(Zn 原子位于正四面体中心与 4 个 Cl 原子相配位)结构的特征. 与 ZnCl_2 中的径向分布函数相比, Zn-Cl 间 RDF 表现出以下几个特点: 1) 在熔融态和晶态, $g_{\text{Zn-Cl}}$ 第一峰峰值位置(即 Zn-Cl 间最可几距离, 见表 1)更小; 2) 第一峰的峰高(见表 2)更高; 3) 比较图 1—图 3 和文献[10]可以看出, 第一峰峰宽更窄, 对称性更好; 4) 配位数更接近于 4, 表明 Rb_2ZnCl_4 中的 Zn/Cl 近邻正四面体结构更加稳定.

比较图 1—图 3 中的 Rb-Cl 间 RDF 与 RbCl 模拟结果^[8], Rb_2ZnCl_4 中 $g_{\text{Rb-Cl}}$ 表现出的特点与 $g_{\text{Zn-Cl}}$ 不同: 1) $g_{\text{Rb-Cl}}$ 第一峰位置在晶态时比晶态 RbCl 为小, 但在熔态时比熔态 RbCl 为大(见表 1); 2) 第一峰峰高更低; 3) 第一峰峰宽更宽, 不对称展宽更显著. 反映在熔态 Rb_2ZnCl_4 中 Rb-Cl 结合更为松散, 在晶态 Rb_2ZnCl_4 中 Rb 原子占据的位置与晶态 RbCl 不同.

3.2 均方位移

图 4 给出了 $T=823\text{ K}$ 和 $T=200\text{ K}$ 时 Rb_2ZnCl_4 模拟体系均方位移随时间的变化. 由图 4 可见, $T=200\text{ K}$ 时粒子均在其初始晶格位置附近作热振动, 表明体系处于晶态; 而 $T=823\text{ K}$ 时, 体系中的离子迅速偏离晶格位置, 体系无序度增大, 表现出流动性, 表明此时模拟体系处于熔融态 (Rb_2ZnCl_4 熔点为 793 K).

熔融 Rb_2ZnCl_4 中 Zn^{2+} 均方位移比熔融 ZnCl_2 ^[10] 中高得多, 而 Rb^+ 均方位移比熔融 RbCl ^[8] 中低得多. Cl^- 均方位移处于 Rb^+ 与 Zn^{2+} 之间, 但略接近于 Zn^{2+} .

3.3 键取向序

为研究 Rb_2ZnCl_4 熔体和晶体中的局部结构, 我们对 $T=823, 300, 200\text{ K}$ 模拟体系就 Zn/Cl 近邻 (Zn 周围的 Cl) 进行了键序参数分析. 按键取向正态分布模型^[23,24], 计算 $N_b=4$ 下的模型键序参数 Q_l^M , 将模拟键序参数 Q_l^S 与 Q_l^M 作比较, 结果示于图 5. 由图 5 可见, 模拟体系 Zn/Cl 键序参数, 在熔融态 $T=823\text{ K}$ 和晶态 $T=300, 200\text{ K}$ 时均与正四面体模型键序参数一致, 表明在熔态和晶态中, 均保持稳定的 Zn/Cl 正四面体结构. 熔融态时方差的增大, 是由于温度升高时, 构成正四面体粒子的热运动增加, 引起键取向波动的增加所造成的.

表 3 给出了模拟 Rb_2ZnCl_4 和 ZnCl_2 中 Zn/Cl 正四面体结构热波动方差的比较. 由表 3 可见, Rb_2ZnCl_4 晶态中的 Zn/Cl 构型方差比 ZnCl_2 晶态高, 这可能是 Rb 原子的存在对 Zn/Cl 结构热扰动所致. 但 Rb_2ZnCl_4 熔态 ($T=823\text{ K}$, 略高于熔点 793 K) 中的 Zn/Cl 结构方差比 ZnCl_2 熔态 ($T=613\text{ K}$, 也略高于熔点 591 K) 反而更低, 表明熔融 Rb_2ZnCl_4 中的 Zn/Cl 正四面体结构更加稳定.

表 3 模拟 Rb_2ZnCl_4 和 ZnCl_2 中 Zn/Cl 正四面体结构热波动方差的比较

体系	Rb_2ZnCl_4			ZnCl_2	
	熔态	晶态	晶态	熔态	晶态
温度/K	823	300	200	613	300
$\sigma/(\circ)$	11.8	6.8	6.2	12.2	5.0

3.4 键角概率分布

图 6 给出了 $T=823, 300\text{ K}$ 时模拟体系 Zn/Cl 键角概率分布. 由图 6 可见, 在晶态和

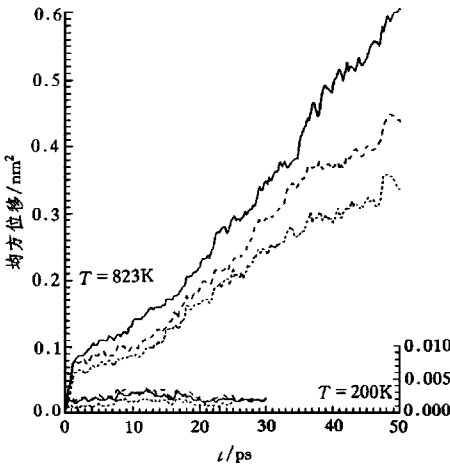


图 4 Rb_2ZnCl_4 模拟体系均方位移随时间的变化
——为 Rb^+ ,为 Zn^{2+} , -----为 Cl^-

熔融态中, Zn/Cl 键角概率均在 109° 处出现峰值, 也表明 Zn/Cl 仍保持稳定的正四面体局部构型. $T=823\text{ K}$ 熔融态键角分布比 $T=300\text{ K}$ 晶态峰值降低, 分布展宽, 说明熔融态时

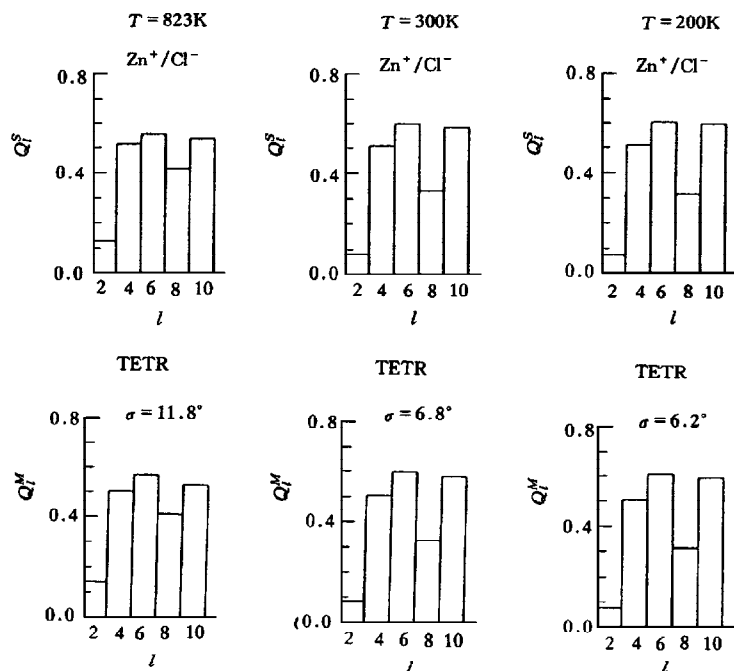


图 5 Rb_2ZnCl_4 模拟体系不同温度下的键序参数

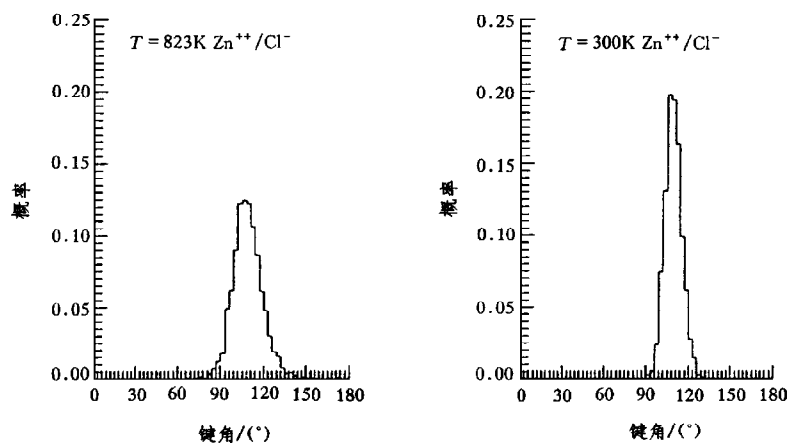


图 6 Rb_2ZnCl_4 模拟体系不同温度下的键角分布

形成正四面体顶点各 Cl 原子热运动明显增加. 而由于该概率峰沿 109° 键角基本上对称分布, 表明粒子仍是在形成正四面体结构的位置上左右波动.

3.5 构型显示

图 7 给出了直接由 MD 模拟数据生成的 $T=300\text{ K}$ 和 $T=823\text{ K}$ 时体系的三维构象. 由图 7 可见, 当 $T=300\text{ K}$ 时, 体系呈现有序性, 这是晶态的特征. 而 $T=823\text{ K}$ 时, 体系呈长程无序状态, 处于熔融态. 在两个温度间, 体系中均大量存在稳定的 Zn/Cl 正四面体结构. 但与熔融 ZnCl_2 [10] 不同, 熔态 Rb_2ZnCl_4 中 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 原子团相对独立地以正四面体结构形式存在, 没有明显地互联成网络结构.

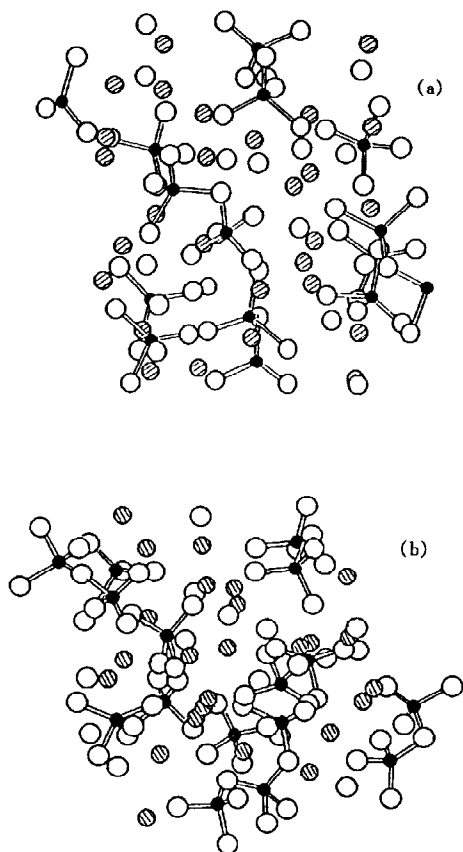


图 7 Rb_2ZnCl_4 模拟体系不同温度下的三维构象 (a) $T=300\text{ K}$,
(b) $T=823\text{ K}$, ●为 Zn , ○为 Cl , ⊙为 Rb

4 结论与讨论

1. 采用 RbCl 和 ZnCl_2 模拟中的实用势对 Rb_2ZnCl_4 进行的 MD 模拟, $\text{Zn}-\text{Cl}$ 径向分布函数和配位数的结果, 在晶态和熔融态均与 EXAFS 实验符合. 在 Rb_2ZnCl_4 体系中, 仍保持 ZnCl_2 中存在稳定的 Zn/Cl 正四面体结构. 并且与熔融 ZnCl_2 相比, 在 Rb_2ZnCl_4 熔体中

Zn-Cl 间形成正四面体结构的倾向更强烈, 正四面体 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 基团更稳定. 表现在径向分布函数中, $g_{\text{Zn-Cl}}$ 第一峰峰高更高, 峰值位置更小, 配位数更接近于 4; 表现在键序参数中, $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 正四面体结构的热波动方差更小. 这反映了熔体 Rb_2ZnCl_4 中 Zn-Cl 间保持晶体中的正四面体构型的能力更强, Zn-Cl 间的键长更短, 所以 Zn-Cl 结合的共价性也更强. 这可能是由于较大半径的 Rb^+ 离子挤进了 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 原子团之间的空隙, 减弱了 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 集团之间的共价网络结构, 促使一个个单独的 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 集团本身结合得更紧密的缘故. 由于 Rb^+ 离子阻碍了网络结构的形成^[25], 所以在 Rb_2ZnCl_4 熔体中, $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 原子团相对独立地以四面体结构的形式存在于熔体中, 而不明显互联成网络结构. 在含有 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 原子团的三元卤化物熔体中, Zn-Cl 间形成更稳定的正四面体结构是一种普遍现象, 例如在 K_2ZnCl_4 , Na_2ZnCl_4 ^[26] 中均存在同样的 Zn/Cl 正四面体稳定结构.

2. 在模拟 Rb_2ZnCl_4 体系中, 熔体 Rb-Cl 间径向分布函数 $g_{\text{Rb-Cl}}$ 与 EXAFS 实验结果基本符合. 与熔体 RbCl 相比其第一峰位置向 r 大的一侧移动, 峰高更低, 说明熔融 Rb_2ZnCl_4 中 Rb^+ 和 Cl^- 之间的离子结合更弱, 导致 Rb^+ 离子有更多的游动性, 其无规运动的程度更大.

3. 与熔融 ZnCl_2 相比, 虽然在 Rb_2ZnCl_4 熔体中存在更为稳定的 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 正四面体结构, 但各 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 原子团之间没有像熔融 ZnCl_2 那样形成明显的网络结构. 因此 Zn, Cl 原子的均方位移要比熔融 ZnCl_2 中高得多 (超过一个数量级). 而由于大量稳定的 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 的存在, Rb^+ 的均方位移却要比简单离子熔体 RbCl 低得多 (约低一个数量级). 此外, $T=923, 823 \text{ K}$ 熔融 Rb_2ZnCl_4 中 Rb-Zn 径向分布函数均有一个很明显的第二主峰 (图 1、图 2), 表明熔融 Rb_2ZnCl_4 可看作为 Rb^+ 离子和 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 构成的离子熔体, 因此也不会有明显的网络结构. 大量相当稳定的 $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ 的存在又未明显构成网络是熔融 Rb_2ZnCl_4 结构的主要特征.

4. $T=200, 300 \text{ K}$ 时, Rb_2ZnCl_4 体系的均方位移均显示出体系处于晶态, 然而在径向分布函数中的 $g_{\text{Rb-Cl}}$, $g_{\text{Rb-Rb}}$ 的第一峰均未压到底 (峰底 RDF 值不为 0), 这反映了离子的运动和 Rb_2ZnCl_4 晶体的复杂结构. 在室温下 Rb_2ZnCl_4 中, Zn 原子的 4 个近邻 Cl 原子有 3 种不同的 Zn-Cl 键长介于 $0.2233-0.2254 \text{ nm}$ 之间, Rb(1) 原子的 8 个近邻 Cl 原子有 5 种不同的 Rb-Cl 键长从 0.3261 到 0.3727 nm 不等, Rb(2) 原子的 9 个近邻 Cl 原子有 6 种不同的键长 ($0.3312-0.3861 \text{ nm}$). 本文的晶体模拟基本上反映了 Zn-Cl 配位, 但未得到 Rb-Cl 复杂配位. 模拟 Rb-Cl 配位数约为 6, 而实际晶体中 Rb-Cl 配位数应在 8—9 之间. 所以采用两体有效势是不够的, 本文进行的 Rb_2ZnCl_4 晶态模拟, 仅仅是粗略地反映径向分布函数的概貌. 反映晶体结构细节的模拟, 有必要引入三体有效势.

感谢中国科学院物理研究所陆坤权研究员和李和风同志提供 EXAFS 详细结果、对本工作的有益讨论和热情的帮助.

[1] P. J. Edwardson, J. R. Hardy, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2250.

[2] P. J. Edwardson, V. Katkanant, J. R. Hardy, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8470.

[3] M. Quilichini, J. Pannetier, *Acta Cryst.*, **B39**(1983), 657.

- [4] K. Itoh, A. Hinasada, H. Matsunaga *et al.*, *J. Phys. Soc. Jap.*, **52**(1983), 664.
- [5] Kunquan Lu, Hefeng Li, Zhonghua Wu *et al.*, *Physics*, **B208-209**(1995), 339.
- [6] Hefeng Li, Kunquan Lu, Wu Zhonghua *et al.*, *J. Phys. : Condens. Matter.*, **6**(1994), 3629.
- [7] H. M. Lu, J. R. Hardy, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 7609.
- [8] 丁 弘、程兆年, 物理学报, **44**(1995), 1081.
- [9] 程兆年、丁 弘、雷 雨等, 物理化学学报, **11**(1995), 890.
- [10] 程兆年、丁 弘、雷 雨, 化学学报, **56**(1998), 1.
- [11] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 6928.
- [12] M. Parrinello, A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**(1980), 1196.
- [13] S. Nose, M. L. Klein, *Mol. Phys.*, **50**(1983), 1055.
- [14] S. Nose, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 6928.
- [15] S. Nose, *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 511.
- [16] C. A. Angell, C. C. Phifer, *Mat. Sci. Forum.*, **32-33**(1988), 373.
- [17] M. L. Klein, L. J. Lewis, *Chem. Rev.*, **90**(1990), 459.
- [18] G. F. Signorini, J. L. Barrat, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **92**(1990), 1294.
- [19] D. R. Nelson, J. Toner, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 363.
- [20] J. Steinhard, D. R. Nelson, M. Ronchetti, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 784.
- [21] Z. Cheng, X. Lou, J. Ma *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 4278.
- [22] 程兆年、罗学才、马剑鹏等, 中国科学(A 辑), (1991), 440.
- [23] Z. Cheng, J. Chang, Z. Jia *et al.*, *Molec. Simul.*, **10**(1993), 27.
- [24] 程兆年、郑正明、张 静等, 中国科学(B 辑), **24**(1994), 697.
- [25] D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **94**(1991), 5071.
- [26] F. Milia, R. Kind, J. Slak, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6662.

MOLECULAR DYNAMICS STUDY ON THE STRUCTURES OF MOLTEN Rb_2ZnCl_4

CHENG ZHAO-NIAN DING HONG LEI YU

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 24 June 1997)

ABSTRACT

The structures of molten and crystalline states of Rb_2ZnCl_4 have been simulated by molecular dynamics with the effective potentials which had been applied in the simulations of RbCl and ZnCl_2 systems. Six radial distribution functions (RDF) simulated are presented, of which Zn-Cl and Rb-Cl RDFs are in good accordance with the recent EXAFS experimental results. Based on the instantaneous configurations given by the simulations, the local structures in molten and crystalline states have been studied with bond-order parameter method. The results show that the Zn atom and its neighboring Cl atoms form a stable tetrahedral structure, and the Zn/Cl tetrahedral structures in molten Rb_2ZnCl_4 are stabler than those in molten ZnCl_2 . The presence of a good quantity of stable $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ units without apparent network-like structures is the typical characteristics of the molten Rb_2ZnCl_4 . The simulations for crystalline state did not describe the complex coordinations between Rb and Cl atoms in detail, which showed that the two-body effective potentials are not enough to simulate the behaviors of Rb atoms in the crystalline Rb_2ZnCl_4 .

PACC: 6120; 6125; 6160; 6190