

高压作用下相分离液体玻璃转变的 分子动力学研究^{*}

李美丽^{1,2)} 付兴烨²⁾ 孙宏宁¹⁾ 赵洪安¹⁾ 李 丛¹⁾ 段永平¹⁾ 闫 元¹⁾ 孙民华^{1)†}

1) 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 先进功能材料与激发态黑龙江省重点实验室, 哈尔滨 150025)

2) 绥化学院物理与电子信息系, 绥化 152061)

(2008 年 10 月 29 日收到, 2009 年 1 月 7 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法, 研究了二元混合液体在不同外压作用下的相分离与玻璃转变过程, 计算了相分离液体在玻璃转变过程中的结构和动力学特征. 研究发现, 外压会促进相分离的产生, 并提高玻璃转变温度, 会使 β 弛豫出现的温度更高、存在的时间更长, 导致系统扩散性降低. 同时还发现, 相分离液体的玻璃转变过程存在微观不均匀现象.

关键词: 相分离, 玻璃转变, 分子动力学模拟, 外压影响

PACC: 6470, 7115Q

1. 引 言

压力是影响合金凝固组织的关键因素之一, 快速冷却或压缩液体可以获得玻璃相^[1]. 但由于过冷熔体的热稳定性较差, 实验研究压力对玻璃转变的影响很困难, 有关凝固组织与压力间关系研究的报道甚少^[2-4]. 而计算机模拟是研究压力对凝固过程及组织影响的有效途径. 近年来, 材料科学工作者开始借助于分子动力学(MD)模拟方法研究压力对液-固转变的影响. Li 等在对于纯 Al 的研究中发现, 高压使熔体中二十面体非晶原子团数量增加^[5,6], 但也有利于 bcc 类晶态原子团的形成. Zhang 等在研究纯 Au 凝固时发现, 高压下强烈增加了非晶 Au 中晶态原子团的数量^[7]. 迄今为止人们尚不明确压力对熔体在冷却过程中形成非晶的影响. 本文应用 MD 模拟方法, 研究高压下二元液体冷却过程, 探索压力对非晶形成的影响.

对材料中相分离过程的理论和实验研究不但具有重要的实际意义^[8-14], 而且也是深入理解一级相变问题的主要方面. 几十年来, 对这一问题进行了大量的理论和实验研究, 包括对金属、玻璃、高聚物和

生物材料相分离过程的研究^[15-18]. 一个二元系统从混溶温度开始进行快速冷却, 这个过程驱使两个相的形成和生长. 相分离主要以两种不相同的方式进行: 处于相图中亚稳定区域的成核生长, 或处于不稳定区域的自发分相(spinal decomposition)^[9]. 在自发分相的过程中, 浓度涨落的自发增大导致体系从均相到不相容的两相转变. 近年来, 用计算机模拟方法研究聚合物相图和相分离动力学的工作日渐增多^[19-30]. Velasco 和 Toxvaerd 等用 MD 模拟方法, 采用 Lennard-Jones(LJ)势、LJ^{*} 势和 LJ-WCA 势对二元流体的相分离进行研究^[10-12,31], 计算了相分离域尺寸、结构因子和分子内能, 得到相分离域尺寸随时间按幂规律 $R(t) \sim t^a$ 生长, 发现相分离域的初期生长指数为 1/2, 后期生长指数为 2/3, 还研究了剩余能随时间的变化关系. 在 MD 研究中, 更多的人研究了相分离过程随时间的演化规律和外压对玻璃转变的影响, 而外压的变化对相分离液体玻璃转变过程影响以及相分离对玻璃转变影响的研究还未见报道.

2. 相互作用模型与模拟方法

本文研究的是由 A 和 B 两类粒子组成的二元混合系统, A 类粒子和 B 类粒子之间无相互作用势,

^{*} 黑龙江省教育厅科研基金(批准号: 11511125)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: smhuaa@gmail.com

同类粒子间所用的相互作用势为 LJ 势,在 LJ 势的作用下,异类粒子之间无相互作用,可以表示为

$$\begin{aligned}\phi_{AA}(r) &= \phi_{BB}(r) = \phi_{ij}(r), \\ \phi_{AB}(r) &= 0.\end{aligned}\tag{1}$$

LJ 势函数的形式为

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right),\tag{2}$$

其中 ϵ 为 LJ 势垒深度,单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, σ 为 LJ 组元尺寸,单位是 \AA , r_{ij} 为组分 i, j 粒子间距,单位是 \AA .

上述势参数的单位是归一化单位,在实际计算中,需要转化成实际参数.我们以 Ar 原子的势参数为单位计算得到势参数如下: $\epsilon_{AA} = 3.984 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_{AA} = 3.41 \text{\AA}$, $\epsilon_{BB} = 0.5\epsilon_{AA} = 1.992 \text{ kJ/mol}$, $\sigma_{BB} = 0.88\sigma_{AA} = 3.0008 \text{\AA}$.

MD 模拟在 1000 个粒子的立方盒子中进行,其中 A 粒子占 80%, B 粒子占 20%,时间步长选取 $3 \times 10^{-16} \text{ s}$,初始温度为 400 K,分别在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压作用下,进行 200000 个步长的模拟以获得平衡状态,再以 $6.7 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 的速率降温到 10 K,观察不同外压下体系的相分离过程与玻璃转变过程,探索外压对相分离液体玻璃转变的影响以及相分离对玻璃转变的影响.

3. 分析方法

径向分布函数 $g(r)$ 被广泛地应用于液态和非晶态结构的研究.这里我们通过径向分布函数来分析外压对相分离液体玻璃形成能力的影响.其定义如下:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j),\tag{3}$$

其中 $g(r)$ 是 r 到 $r + dr$ 范围内找到一个原子的概

率, ρ 为系统数密度, δ 为 Dirac 符号, r 为原子的位置, \cdot 表示对时间求平均.

粒子位移平方的平均值称为均方位移(mean-squared displacement, MSD),其定义为

$$\Delta r^2 = \frac{1}{N} \sum_i |r_i(t) - r_i(0)|^2,\tag{4}$$

其中 $r_i(0)$ 为原子在零时刻的位矢, $r_i(t)$ 为原子在 t 时刻的位矢.根据 Einstein 扩散定律,MSD 随时间的变化表征了液态原子的扩散行为.

MD 模拟计算扩散性质有两种方法,即相关函数求积分的 Green-Kubo 法和对 MSD 求斜率的 Einstein 法.可由如下 Einstein 关系得到系统的扩散系数 D :

$$|r(t) - r(0)|^2 = 6Dt.\tag{5}$$

4. 模拟结果与讨论

MD 模拟是以相同的降温速率 $6.7 \times 10^{12} \text{ K/s}$ 使系统温度由 400 K 降到 10 K.在这个降温过程中,系统有相分离现象发生,并且相分离程度随外压增加而增大.为了清楚观察,我们对温度为 100 K 时系统在不同外压作用下的相分离过程进行了可视化显示(如图 1),图 1 中分别显示出在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压下体系的粒子分布情况.为了显示清楚,图中只画出了 B 类粒子的分布,黑色小球代表 B 粒子,空白处是 A 粒子.我们可以清楚地看出,100 K 时 B 粒子由 0 GPa 的散乱分布到 2.75 GPa 时的聚集分布,显示出体系逐渐形成两个不同的相,在 2.75 GPa 时可以明显观察到体系形成了两个分开的相.由图 1 可以观察到,在同一温度、不同外压下体系相分离的程度有所不同,外压越大相分离现象就越明显,说明外压的增加促进了液体相分离的发生.

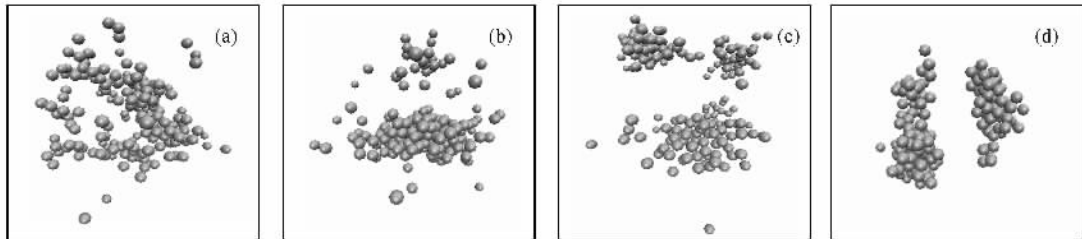


图 1 B 粒子温度为 100 K 时不同外压作用下的粒子分布.图中黑色小球代表 B 粒子,空白处是 A 粒子.为了显示清楚,图中只画出了 B 类粒子的分布.(a) 0 GPa, (b) 0.75 GPa, (c) 1.75 GPa, (d) 2.75 GPa

为了研究外压对相分离液体玻璃转变的影响以

及相分离对玻璃转变的影响,我们观察体系的偏径

向分布函数,如图 2 所示.从图 2 可以看出,温度为 100 K 时 A 粒子的偏径向分布函数第二峰在 2.75 GPa 时劈裂得明显,而在无外压时几乎无劈裂.40 K 时 B 粒子的偏径向分布函数第二峰在 2.75 GPa 时劈裂得明显,而无外压时无劈裂.这说明外压越大,第二峰发生劈裂时的温度越高,体系玻璃转变越容易.但外压越大,偏径向分布函数峰值越大,峰宽越窄,说明体系的有序度增加,这可以由图 3 看出,峰值随温度升高而减小,并随外压的增加而增大.

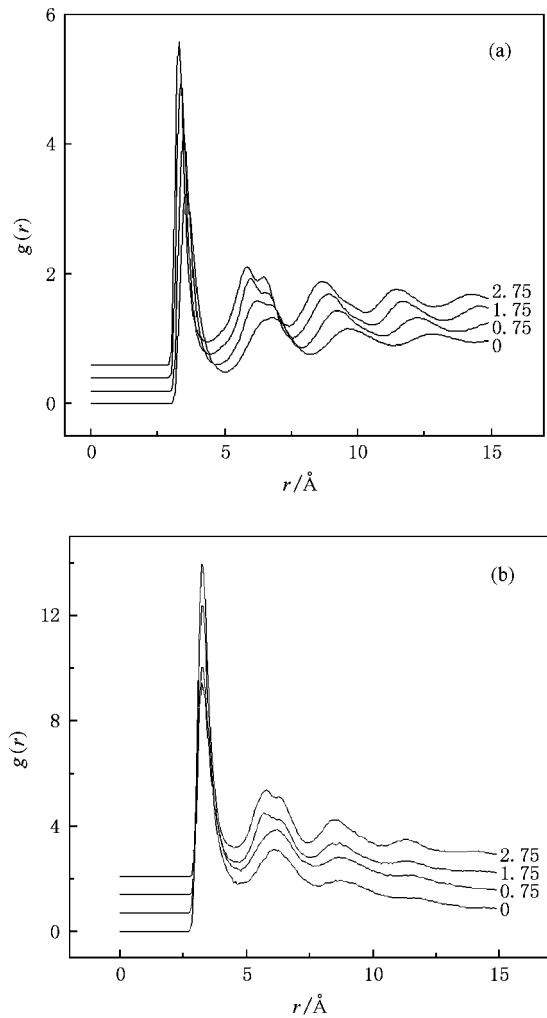


图 2 体系在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压下的偏径向分布函数 (a)100 K 时 A 粒子在四种外压下的偏径向分布函数 (b)40 K 时 B 粒子在四种外压下的偏径向分布函数

另外,由图 2 可以看出, A 类粒子的偏径向分布函数在 100 K 时就有劈裂发生,发生玻璃转变,而 B 类粒子的偏径向分布函数在 40 K 时才有劈裂发生,可见两类粒子发生玻璃转变的温度不同.粒子数多、尺寸大并且势能大的 A 粒子玻璃转变温度高,先形

成玻璃态,而 B 粒子玻璃转变温度低,后形成玻璃态,即体系所形成的两相发生玻璃转变的先后顺序不同、温度不同,说明这种相分离液体在玻璃转变过程中存在微观不均匀现象.

外压以及相分离对体系的影响也可以由体系偏径向分布函数第一峰峰值 g_{\max} 随温度及外压的变化看出(如图 3). g_{\max} 随温度的增加而减小,高温时粒子呈均匀分布,粒子周围同类粒子数相对较少,随温度降低,同类粒子在外压及势函数作用下发生聚集并逐渐发生相分离.这使 g_{\max} 逐渐增大.而且外压愈大, g_{\max} 愈大.但是,体系的两相受外压的影响有所不同.随外压增加 A 粒子的 g_{\max} 变化幅度较大,而 B 粒子的 g_{\max} 变化幅度较小,如图 3 所示.这是由于 B 粒子尺寸小、所占比例小,受外压作用较快聚集,形成的相分离域比较稳定,所以 g_{\max} 变化幅度不大,而 A 粒子所占比例大,几乎分布于整个盒子,受外压影

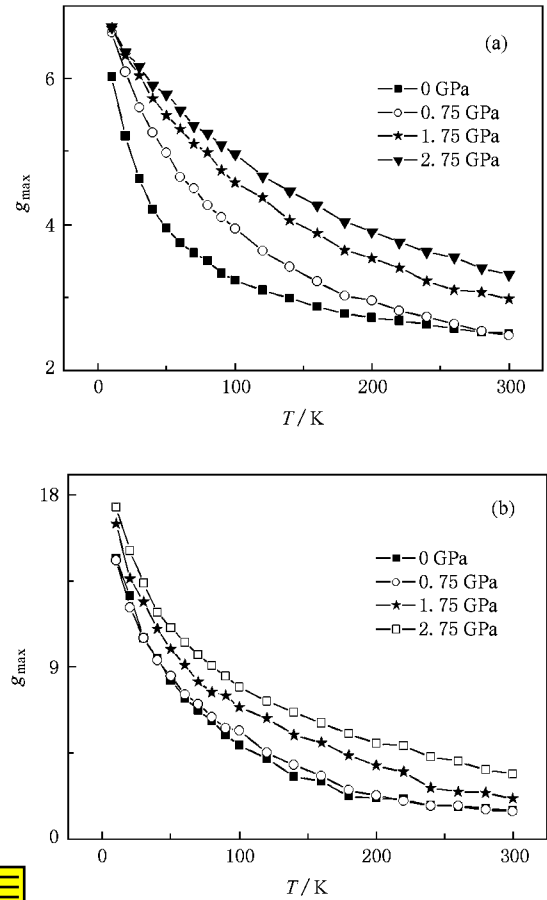


图 3 体系偏径向分布函数第一峰峰值在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压下随温度的变化 (a) A 粒子偏径向分布函数第一峰峰值在不同外压随温度的变化 (b) B 粒子偏径向分布函数第一峰峰值在不同外压随温度的变化

响明显， g_{\max} 变化幅度大。

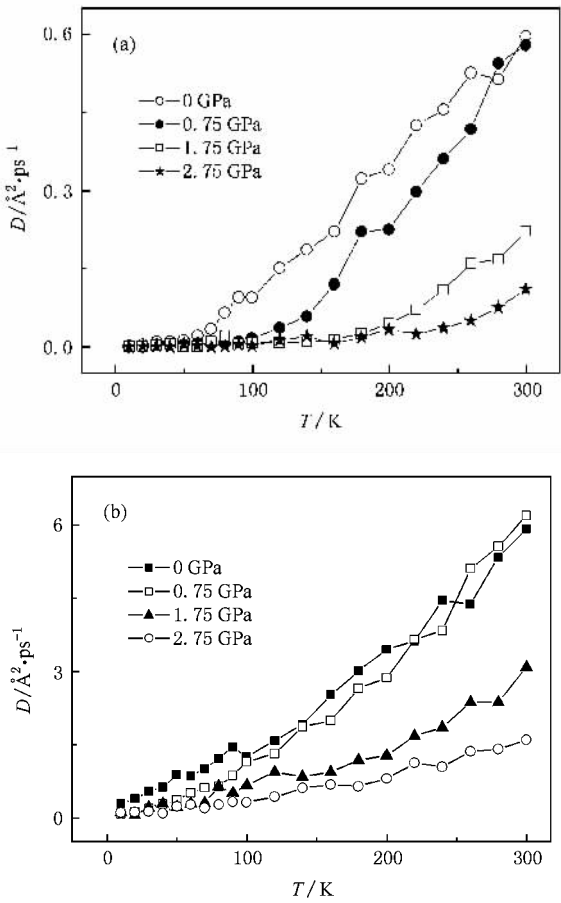


图4 体系扩散系数 D 在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压下随温度 T 的变化 (a) A 粒子的扩散系数在四种外压下随温度的变化 (b) B 粒子的扩散系数在四种外压下随温度的变化

我们模拟了粒子的扩散系数随温度的变化过程. 根据 (5) 式, 可以计算出粒子的扩散系数, 得到扩散系数随温度变化的 D - T 曲线(图 4), 由此可以观察到粒子扩散系数随温度的降低而减小, 当温度在 10 K 时两种粒子的扩散系数基本相同, 接近零. 此时粒子是被冻结的, 扩散性很弱. 系统的扩散性随外压的增加而降低, 高压下粒子的扩散性远低于无外压时粒子的扩散性, 并且高压时粒子较快地被冻结住, 而且 A 粒子被冻结的温度比 B 粒子被冻结的温度要高很多, 在 2.75 GPa 外压下, A 粒子在 100 K 时就被冻结了, 而 B 粒子被冻结的温度大约在 40 K, 这和粒子的偏径向分布函数图相对应, A 粒子的玻璃转变温度更高些. 这也说明了相分离改变了液体玻璃转变温度, 使液体在玻璃转变过程中存在微观不均匀现象. 这也可以由系统 MSD 曲线看出(如图 5). 从图 5 可以看出, MSD 曲线随时间演化逐渐出现

一平台, 粒子逐渐被周围粒子束缚住, 即出现笼子效应. 这是 β 弛豫阶段, 在 β 弛豫阶段以后, MSD 曲线随着时间增长又逐渐上升, 这是由于粒子逐渐逃脱笼子束缚, 而进入 α 弛豫阶段. 由图 5 还可以看出, 同一温度下, 外压越大, 平台越明显. 这说明在外压作用下粒子越容易被束缚, 粒子逃出笼子所需时间越长, 即 β 弛豫时间变得越长. 比较图 5(a) 和 (b) 可以看出, 在相同压力下, A 粒子在 100 K 时出现明显的 β 弛豫, 而 B 粒子在 40 K 时才出现 β 弛豫, 并且不明显, 这和体系的偏径向分布函数图以及 D - T 曲线一样显示出系统的微观不均匀特征.

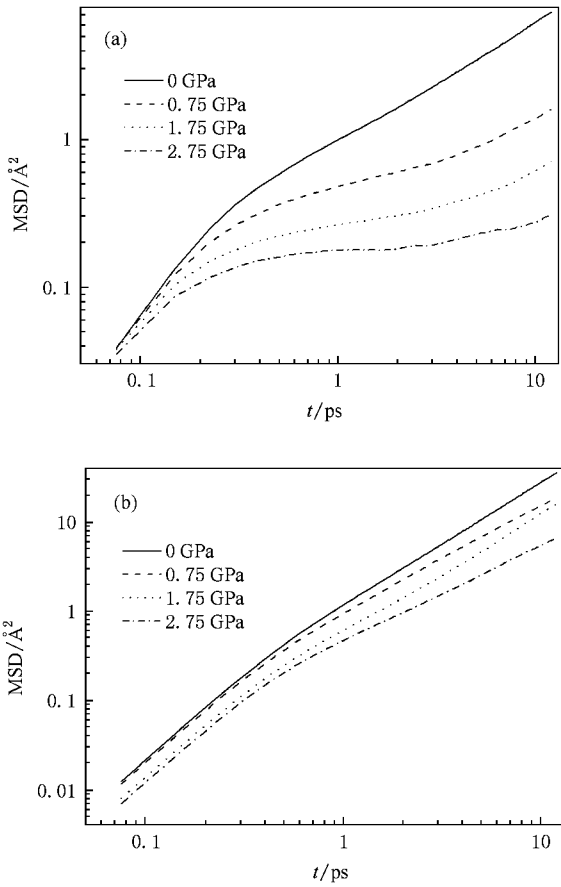


图5 体系 MSD 在 0, 0.75, 1.75 和 2.75 GPa 外压下随时间的演化 (a) A 粒子 100 K 时在不同外压下的 MSD (b) B 粒子 40 K 时在不同外压下的 MSD

综上所述, 由 A 粒子和 B 粒子组成的二元混合系统快速降温过程得到相分离液体并发生玻璃转变. 外压越大, 体系发生相分离的温度和玻璃转变温度越高, 扩散性越弱; 相同外压下, 分离的两相玻璃转变温度不同, A 粒子组成的相玻璃转变温度高于 B 粒子组成的相玻璃转变温度, 系统在玻璃转变过

程中出现微观不均匀现象.

5. 结 论

本文用 MD 模拟方法研究了二元混合体系随温度的生长动力学,计算了相分离液体在玻璃转变过程中的结构和动力学特征,并讨论了不同的外压对

分相过程以及玻璃转变过程的影响规律,探讨了相分离对玻璃转变的影响.所得结论如下:

- 1)外压促进液体相分离现象的发生.
- 2)外压越大,粒子被冻结得越快,玻璃转变温度越高,即外压促进液体形成玻璃态.
- 3)液体发生相分离后,两相的玻璃转变温度不同,使玻璃转变过程存在微观不均匀现象.

[1] Ediger M D , Angell C A , Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 200

[2] Jin H J , Gu X J , Wen P , Wang L B , Lu K 2003 *Acta Mater.* **51** 6219

[3] Samwer K , Busch R , Johnson W L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 580

[4] Wang H Y , Liu R P , Ma M Z , Gao M , Yao Y S , Wang W K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2378 (in Chinese)[王海燕、刘日平、马明臻、高 明、姚玉书、王文魁 2004 物理学报 **53** 2378]

[5] Li H , Wang G H , Bian X F , Zhang L 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 495

[6] Li H , Bian X F , Wang G H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094202

[7] Zhang Y N , Wang L , Wang W M , Liu X F , Tian X L , Zhang P 2004 *Phys. Lett. A* **320** 452

[8] Bray A J 1994 *Adv. Phys.* **43** 357

[9] Rubinstein M , Colby R H 2003 *Polymer Physics* (New York :Oxford University Press) pl37

[10] Velasco E , Toxvaerd S 1996 *Phys. Rev. E* **54** 605

[11] Velasco E , Toxvaerd S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 388

[12] Velasco E , Toxvaerd S 1994 *J. Phys. A* **6** 205

[13] Xu J F , Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese)[徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 **53** 1909]

[14] Li M L , Zhang D , Sun H N , Fu X Y , Yao X W , Li C , Duan Y P , Yan Y , Mu H C , Sun M H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7157 (in Chinese)[李美丽、张 迪、孙宏宁、付兴烨、姚秀伟、李 丛、段永平、闫 元、牟洪臣、孙民华 2008 物理学报 **57** 7157]

[15] Liu X R , Wang N , Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese)[刘向荣、王 楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]

[16] Wang Z X , Li X P , Yu L P , Ma Y G , He G W , Hu G , Chen Y , Duan X F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 620 (in Chinese)[王震遐、李学鹏、余礼平、马余刚、何国伟、胡 岗、陈 一、段晓峰 2002 物理学报 **51** 620]

[17] Liao B , Xue Y , Chen G Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 215 (in Chinese)[廖 波、薛 郁、陈光旨 2002 物理学报 **51** 215]

[18] Li Y S , Chen Z , Lu Y L , Xu G D 2007 *Chin. Phys.* **16** 854

[19] Sariban A , Binder K 1988 *Macromolecules* **21** 711

[20] Jo W H , Kim S H 1996 *Macromolecules* **29** 7204

[21] Yah Q , de Palblo J J 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 5954

[22] Tarjus G , Kivelns D , Viot P 2000 *J. Phys.* **12** 6497

[23] Liu B , Tong C H , Yang Y l 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 10091

[24] Zhou S Y , Wang Y , Ning X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 387 (in Chinese)[周诗韵、王 音、宁西京 2008 物理学报 **57** 387]

[25] Zhao J Z , Liu J , Zhao Y , Hu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 443 (in Chinese)[赵九洲、刘 俊、赵 毅、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 443]

[26] Hou Z Y , Liu R S , Wang X , Tian Z A , Zhou Q Y , Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 376 (in Chinese)[侯兆阳、刘让苏、王 鑫、田泽安、周群益、陈振华 2007 物理学报 **56** 376]

[27] Yu D Q , Chen M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1628 (in Chinese)[余大启、陈 民 2006 物理学报 **55** 1628]

[28] Xu Y , Pan Z Y , Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 (in Chinese)[徐 毅、潘正瑛、王月霞 2001 物理学报 **50** 88]

[29] Wu Z M , Wang X Q , Yang Y Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 405

[30] Li M E , Yang G C , Zhou Y H 2005 *Chin. Phys.* **14** 838

[31] Walter K 1995 *Phys. Rev. E* **52** 4134

Molecular dynamics investigation of the glass transition at high-pressure in the phase separation liquid^{*}

Li Mei-Li^{1,2)} Fu Xing-Ye²⁾ Sun Hong-Ning¹⁾ Zhao Hong-An¹⁾

Li Cong¹⁾ Duan Yong-Ping¹⁾ Yan Yuan¹⁾ Sun Min-Hua¹⁾†

¹ *Key Laboratory for Advanced Functional Materials and Excited State Process of Heilongjiang Province ,*

School of Physics and Electronic Engineering , Harbin Normal University , Harbin 150025 , China)

² *Department of Physics and Electronic Information , Suihua University , Suihua 152061 , China)*

(Received 29 October 2008 ; revised manuscript received 7 January 2009)

Abstract

Molecular dynamics simulation is performed to study the phase separation and the glass transition of a binary liquid mixture when the external pressure is increased from 0 to 2.75 GPa. The structure and dynamic characteristics in the glass transition process are calculated. We find that external pressure will promote the phase separation , and make the glass transition temperature increase. The external pressure will make the transition temperature become higher , at which the β relaxation emerge , the time of β relaxation becomes longer , and the diffusibility of the system becomes lower. We first found that in the phase separation liquid microscopic heterogeneity exists during the glass transition.

Keywords : phase separation , glass transition , molecular dynamics simulation , pressure effect

PACC : 6470 , 7115Q

^{*} Project supported by the Scientific Research Foundation of the Education Bureau of Heilongjiang Province , China (Grant No. 11511125).

† Corresponding author. E-mail : smhuaa@gmail.com