

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ЖИДКОГО СВИНЦА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев*

*Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия*

*Казанский государственный педагогический университет
420021, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 30 апреля 2008 г.

Моделирование молекулярной динамики атомов жидкого свинца при температуре $T = 613$ К выполнено с помощью трех различных моделей потенциала межчастичного взаимодействия: парного потенциала Джуготова и двух многочастичных потенциалов («клеевый» потенциал и потенциал Гупты). Одна из целей настоящей работы заключается в определении оптимальной модели взаимодействия атомов жидкого свинца. Вычисленные структурные статические и динамические характеристики сравнены с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей и рассеянию нейтронов. Все три модели потенциалов, в целом, верно воспроизводят экспериментальные данные. Обнаружено, что расчеты на основе парного потенциала Джуготова наилучшим способом воспроизводят структурные свойства и динамику жидкого свинца на наномасштабах. В работе также исследуется роль многочастичного вклада в «клеевый» потенциал и потенциал Гупты, а также его влияние на динамические свойства жидкого свинца в нанометровых пространственных областях. Показано, что пренебрежение этим вкладом приводит, в частности, к заметному уменьшению частоты акустической моды.

PACS: 61.20.-p, 61.05.F-, 67.25.du

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время компьютерное моделирование молекулярной динамики находит широкое применение в исследованиях в области материаловедения и физики конденсированного состояния вещества [1, 2]. Одной из центральных проблем, возникающих в моделировании реальных материалов (металлов, полупроводников и других веществ), является поиск адекватных моделей потенциалов межчастичных взаимодействий, способных достаточно точно воспроизводить как статические структурные, так и динамические свойства веществ. Еще в 70-х–80-х годах прошлого столетия была предложена целая иерархия модельных потенциалов межчастичных взаимодействий [3–11]. При этом речь шла о простых эмпирических потенциалах и псевдопотенциалах, а также о потенциалах, развитых на основе теории функционала плотности (ТФП)

с помощью *ab-initio* квантово-механического моделирования. Несмотря на точность ТФП-моделей и их успешное применение в области исследования свойств достаточно широкого диапазона материалов и систем, они имеют один существенный недостаток. Он связан с затратами больших вычислительных ресурсов на определение межатомарных сил и энергий, которые накладывают ограничения на размер исследуемой системы. Модели, основанные на эмпирических потенциалах, лишены такого недостатка. В результате оказалось возможным исследовать системы, состоящие из сотен тысяч и миллионов атомов. Тем не менее такие модели являются менее точными и весьма чувствительными к изменениям термодинамических параметров системы (температуры, плотности, давления и т. д.) [12, 13].

Следует отметить, что самые первые исследования жидкостей с помощью неупругого рассеяния нейтронов в 50-х годах прошлого века были выполнены именно для расплава свинца [14, 15]. Здесь наиболее известны работы Эгельстаффа [16] и Брокха-

*E-mail: avm@kazan-spu.ru

уза [17]. Так, в работах [17, 18] приведены спектры рассеяния нейтронов в жидком свинце вблизи точки плавления при температуре $T = 620$ К (температура плавления $T_m = 600.61$ К). Там же на основе экспериментальных данных впервые была найдена пространственно-временная функция Ван Хова $\mathcal{G}(r, t)$ (при этом отмечено влияние эффектов многократного рассеяния на результаты эксперимента). В этих же работах были приведены экспериментальные данные по одночастичной динамике жидкого свинца. В 1961 г. Палевским и другими [19] экспериментально была измерена температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого свинца.

С 1965 г. практически одновременно выполняется новая серия экспериментов по исследованию микроскопической динамики расплава свинца несколькими независимыми группами. Рандольф и Сингви [20] получили более точные результаты для спектров динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ жидкого свинца при температуре $T = 625$ К, а в работе [21] была представлена дисперсия высокочастотных возбуждений на основе анализа спектров $\omega^2 S(k, \omega)$.

Позже Эгельстаффом и другими [22] экспериментально были получены спектры $\omega^2 S(k, \omega)$ жидкого свинца при температуре $T = 613$ К, в которых наблюдались два (!) «неупругих пика». Согласно заключениям авторов работы [22], низкочастотная ветвь объяснялась распространением поперечных коллективных возбуждений, а высокочастотная ветвь связывалась с продольными коллективными возбуждениями в жидком свинце. Однако позже авторы отказались от такой трактовки своих результатов, связав появление низкочастотной ветви с проявлением эффектов многократного рассеяния в эксперименте.

Подобные экспериментальные исследования с целью изучения коллективных возбуждений в длинноволновой области ($0.3 \text{ \AA}^{-1} < k < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$) жидкого свинца вблизи температуры плавления были выполнены также другой группой под руководством Дорнера [23]. В полученных спектрах $S(k, \omega)$ кроме центрального упругого пика ($\omega = 0$) было обнаружено также наличие двух пиков на частотах $\omega \neq 0$. Возникновение пика в низкочастотной области спектров динамического структурного фактора вновь было интерпретировано как результат проявления эффекта многократного рассеяния в эксперименте. В более поздних экспериментальных исследованиях по рассеянию нейтронов в расплаве свинца при температурах $T = 623$ К и $T = 1173$ К (вблизи и значи-

тельно выше температуры плавления) низкочастотные коллективные возбуждения не были обнаружены [24–26].

С другой стороны, с развитием вычислительной техники наряду с традиционными экспериментами по рассеянию нейтронов в жидком свинце стали интенсивно развиваться исследования по компьютерному моделированию молекулярной динамики (МД). В работе [27] исследована дисперсия коллективных возбуждений, определяемая из данных по моделированию молекулярной динамики на основе эффективного парного потенциала [28]. Авторами рассматривалась система атомов свинца при температуре $T = 613$ К и плотности $n = 0.3065 \cdot 10^{23}$ атомов/см³. Анализ найденной дисперсии коллективных возбуждений показал значительное расхождение с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов. Это отчасти свидетельствовало о неадекватности предложенной модели потенциала.

Несколько позже парноаддитивный межатомарный потенциал был получен на основе анализа экспериментальных данных для статического структурного фактора жидкого свинца [5]. Данная модель потенциала состоит из короткодействующей отталкивающей составляющей части и далекодействующей медленно-затухающей части, отвечающей за притяжение между частицами. Однако вычисленные равновесные структурные характеристики жидкого свинца при $T = 617$ К показали несоответствие с экспериментальными данными для радиальной функции распределения частиц, а найденные с помощью моделирования значения коэффициента самодиффузии оказались заниженным по сравнению с экспериментальными данными.

В данной работе представлены результаты компьютерного моделирования молекулярной динамики жидкого свинца вблизи точки плавления на основе трех различных модельных потенциалов межчастичного взаимодействия. Нами использовались парный потенциал Джугутова [29] и два многочастичных потенциала (так называемый клеевый потенциал [30] и потенциал Гупты [31]). Одна из целей работы состоит в определении наиболее адекватной модели потенциала в предсказании структурных свойств и динамики частиц жидкого свинца на нанометровых пространственных масштабах. Другая цель работы заключалась в оценке вклада, отвечающего за многочастичные взаимодействия, в потенциал и его влияния на равновесные структурные и динамические свойства жидкости вблизи точки плавления. И, наконец, нами изучена диспер-

сия коллективных возбуждений жидкого свинца на основе использованных моделей потенциалов межчастичных взаимодействий.

2. ДИНАМИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ РАССЕЯНИЯ

Информация о микроскопической динамике жидких металлов может быть получена с помощью методов акустической спектроскопии, а также экспериментов по рассеянию [14, 15, 32–34]. Последние включают в себя эксперименты по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и рассеянию нейтронов.

При неупругом рассеянии фотонов на некотором образце дифференциальное поперечное сечение рассеяния пропорционально интенсивности [15, 32–34]:

$$I(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\langle A_k^\dagger(0) A_k(t) \right\rangle, \quad (1)$$

где конкретный вид оператора A_k зависит от физической природы системы, а также от частоты падающей электромагнитной волны, \mathbf{k} — волновой вектор.

Независимо от конкретного вида величины A_k дифференциальное поперечное сечение рассеяния определяется временной корреляционной функцией (или функцией рассеяния)

$$F_r(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l(0)} \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \right\rangle = \left\langle \rho(\mathbf{k}, 0) \rho^*(\mathbf{k}, t) \right\rangle, \quad (2)$$

частотный спектр которой

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \left\langle \sum_{l,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l(0) - \mathbf{r}_j(t))} \right\rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt \cos(\omega t) F_r(\mathbf{k}, t) \quad (3)$$

есть динамический структурный фактор, скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по ансамблю частиц. В результате основная неупругая часть поперечного сечения рассеяния в соответствии с выражением (3) отражает корреляции флуктуации локальной плотности в различные моменты времени:

$$\begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{k}, t) &= \rho(\mathbf{k}, t) - \langle \rho(\mathbf{k}) \rangle, \\ \rho(\mathbf{k}, t) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j(t)}. \end{aligned} \quad (4)$$

В экспериментах по рассеянию нейтронов дифференциальное поперечное сечение также пропорционально интенсивности рассеяния, которая состоит из суммы двух различных вкладов [34, 35]:

$$I_n(\mathbf{k}, \omega) = \frac{N}{4\pi} \left[\sigma_{coh} S(\mathbf{k}, \omega) + \sigma_{incoh} S_s(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (5)$$

где величины σ_{coh} и σ_{incoh} представляют собой весовые вклады соответственно когерентного и некогерентного рассеяния. Величина $S(\mathbf{k}, \omega)$ является динамическим структурным фактором и представляет собой когерентную часть спектра, которая является единственной в рассеянии фотонов. В отличие от рассеяния рентгеновских лучей, полный спектр рассеяния здесь содержит также некогерентный вклад $S_s(\mathbf{k}, \omega)$, который описывает одночастичную динамику.

Временная корреляционная функция флуктуации плотности числа частиц может быть также найдена на основе траекторий частиц, оцениваемых с помощью моделирования молекулярной динамики [34, 36, 37]:

$$F_r(k, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{l,j} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_l(0) - \mathbf{r}_j(t))} \right\rangle. \quad (6)$$

С другой стороны, в соответствии с уравнением (3) величина $F_r(k, t)$ непосредственно связана с экспериментально измеряемым динамическим структурным фактором [35]:

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_r(k, t). \quad (7)$$

В однокомпонентных жидкостях на пространственных масштабах, соизмеримых с областью «свободного пробега» (т.е. при $k \gg 2\pi/\sigma$, где σ — размер частиц), динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ описывается простой гауссовой функцией (по частоте ω) [12]. В гидродинамическом пределе (при $k \ll 2\pi/\sigma$) динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ хорошо описывается комбинацией лоренцевых функций [37]: рэлеевским пиком, расположенным на частоте $\omega = 0$, и высокочастотным пиком, наличие которого связано с акустическими возбуждениями. Отметим, что акустические возбуждения сохраняются вплоть до значений волнового числа

$k \approx k_m/2$, где k_m — положение первого дифракционного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$. С увеличением k до значений, соответствующих области свободного пробега, эти коллективные возбуждения исчезают [38, 39].

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А. Описание метода

Моделирование молекулярной динамики позволяет оценить траектории, импульсы и энергии частиц (атомов, молекул) на основе некоторой выбранной модели потенциала межчастичного взаимодействия, наиболее адекватно описывающей структурные и динамические особенности.

В настоящей работе при моделировании динамики атомов жидкого свинца нами рассматривается система при температуре $T = 613$ К (т. е. вблизи температуры плавления $T_m = 600.61$ К) с численной плотностью $n = 0.031 \text{ \AA}^{-3}$, что соответствует массовой плотности $\rho_\mu = nm_0 = 10.662 \text{ г/см}^3$ (где m_0 — масса атома свинца). Размер системы составляет $N = 4000$ частиц, взаимодействующих в кубической ячейке с ребром $L = (n/N)^{-1/3}$. Он определяется, главным образом, имеющимися вычислительными ресурсами (затраты времени на расчет траекторий атомов, накопление оптимальной статистики для вычисления структурных и динамических характеристик исследуемого вещества). В качестве начальной конфигурации для моделирования выбирается гранецентрированная кубическая структура с нулевыми значениями скоростей и ускорений.

Траектории частиц определялись в соответствии законами классической механики [1]:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i}. \quad (8)$$

Здесь m_i — масса i -й частицы, \mathbf{F}_i — сила, действующая на нее со стороны остальных взаимодействующих частиц:

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial E_{pot}(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (9)$$

где $E_{pot}(\mathbf{r})$ — потенциальная энергия, зависящая от взаимного расположения всех частиц. Полная энергия исследуемой системы в микроканоническом (NVE) ансамбле

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + E_{pot} \quad (10)$$

является интегралом движения, $dE/dt = 0$.

В соответствии с методами молекулярной динамики [2] на основе начальной конфигурации с помощью уравнения движения (8) выполняется расчет траекторий и скоростей частиц, образующих систему, в последующие моменты времени $t = \mathcal{N}\tau$, где τ — временной шаг или шаг интегрирования уравнений движения частиц, \mathcal{N} — номер временного шага. Для этого используются различные алгоритмы интегрирования уравнений движения частиц, среди которых наиболее известный и оптимальный — алгоритм Верле в скоростной форме [40]:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + \tau) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \left[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \tau) \right] \tau, \\ \mathbf{r}_i(t + \tau) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\tau + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t)\tau^2 \end{aligned} \quad (11)$$

с корректирующей поправкой на половинном шаге [1]:

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\tau}{2} \right) = \sqrt{\frac{T}{T(t)}} \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t)\tau. \quad (12)$$

Здесь T — заданная температура исследуемой системы, мгновенная температура $T(t)$ определяется соотношением

$$T(t) = \frac{1}{3k_B N} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i(t)^2. \quad (13)$$

Важным моментом при интегрировании уравнений движений частиц является определение размера временного шага. Так, временной шаг τ , с одной стороны, определяет точность нахождения траекторий и влияет на точность вычисляемых динамических характеристик системы: чем меньше τ , тем выше точность. С другой стороны, τ определяет время наблюдения системы за заданное число шагов \mathcal{N} , которое зачастую должно быть достаточно большим. В соответствии с величиной $\mathcal{N}\tau$ также определяется область фазового пространства, соответствующая динамике системы. Последнее является аргументом в пользу выбора τ с большими значениями. Кроме этого, временной шаг τ должен быть таким, чтобы была возможность наблюдать явления, характеризующиеся различными временными масштабами (например, масштабы внутримолекулярных и межмолекулярных процессов). Далее, выбор величины τ не должен вести к «перекрыванию» частиц даже в случае встречного движения самых быстрых из них. Таким образом для системы, состоящей из сферически-симметричных частиц, для моделирования динамики атомов жидкого свинца достаточно

выбрать $\tau = 10^{-14}$ с. На верность выбора такого значения τ указывает отсутствие дрейфа внутренней энергии системы после того, как этап коррекции температуры завершен, и достигнуто состояние равновесия.

Для увеличения эффективного размера системы и повышения точности расчетов нами используются так называемые периодические граничные условия [1]. Для этого основной куб со всем его содержимым транслируется по трем осям координат, образуя тем самым простую кубическую сверхрешетку [2]. При этом частицы взаимодействуют не только с другими частицами основного куба, но и с частицами в соседних кубах сверхрешетки. Следует отметить, что использование периодических граничных условий при моделировании системы позволяет избежать появления нежелательных поверхностных эффектов.

Для получения жидкого свинца вблизи точки плавления мы «расплавили» кристалл и уравновесили систему при температуре $T = 613$ К в течение $\mathcal{N} = 10000$ временных шагов, что соответствует $t = \mathcal{N}\tau = 100$ пс. Для расчета временных корреляционных функций выполнялось 60000 временных шагов.

В. Модельные потенциалы

Практически любой (даже одноатомный) металлический расплав можно рассматривать как двухкомпонентную систему, энергия которой определяется ионным, электронным и электрон-ионным взаимодействием [41]. Тем не менее, сложное взаимодействие между ионами, на которое влияет электронный газ, при моделировании динамики может быть задано эффективно модельным потенциалом [1], где влияние свободных электронов отражается в форме потенциала. В данной работе нами рассматриваются три модельных потенциала межчастичного взаимодействия: парный потенциал Джугутова [29], многочастичный клеевый потенциал [30] и многочастичный потенциал Гупты [31].

Аналитически потенциал Джугутова представляется в следующем виде [29]:

$$\begin{aligned} E_{pot} &= \psi_1(r) + \psi_2(r) + \psi_3(r); \\ \psi_1(r) &= a_1 \left(\frac{b_1}{r}\right)^{12} \exp\left(\frac{d}{r-c_1}\right), \quad r < c_1, \\ \psi_1(r) &= 0, \quad r \geq c_1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_2(r) &= a_2 \left(\frac{b_2}{r} - c_2\right) \exp\left(\frac{d}{r-b_2}\right), \quad r < b_2, \\ \psi_2(r) &= 0, \quad r \geq b_2, \\ \psi_3(r) &= \frac{a_3}{r^3} \cos(2k_F r). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь введены модуль вектора Ферми $k_F = 1.5417 \text{ \AA}^{-1}$ и следующие подгоночные параметры парного потенциала [29]: $a_1 = 102.5$ мэВ, $b_1 = 3.284 \text{ \AA}$, $c_1 = 5.72 \text{ \AA}$, $a_2 = 90.0$ мэВ, $b_2 = 4.83 \text{ \AA}$, $c_2 = 0.5$, $a_3 = 418.3$ мэВ $\cdot \text{ \AA}^{-3}$, $d = 1.0 \text{ \AA}$. Два других потенциала, рассматриваемых в работе, являются многочастичными и относятся к классу вложенных потенциалов следующего вида [30]:

$$E_{pot} = E_{pair} + E_{embed} = \sum_{i < j} \psi(r_{ij}) + \sum_i U(\bar{\rho}_i). \quad (15)$$

Здесь $\psi(r)$ — короткодействующий парный потенциал, $U(\bar{\rho})$ — многочастичная функция, а функция $\bar{\rho}_i$ определяется следующим выражением:

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho(r_{ij}), \quad (16)$$

где $\rho(r)$ — локальная атомарная плотность.

Для клеевого потенциала функции $\psi(r)$, $U(\bar{\rho})$ и $\rho(r)$ известны лишь в табличном виде [30], в то время, как для потенциала Гупты они имеют следующий аналитический вид:

$$\begin{aligned} \psi(r) &= 2Ae^{-p(r/r_0-1)}, \\ U(\bar{\rho}) &= -\xi\sqrt{\bar{\rho}}, \\ \rho(r) &= e^{-2q(r/r_0-1)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь величины A , ξ , p , q и r_0 представляют собой подгоночные параметры, которые взяты из работы [31]. Более того, функции, входящие в уравнение (17), не являются единственными [42], а принадлежат к классу функций, удовлетворяющих следующим условиям:

$$\begin{aligned} \psi'(r) &= \psi(r) + 2g\rho(r), \\ U'(\bar{\rho}) &= U(\bar{\rho}) - g\bar{\rho}, \\ g &= \left. \frac{dU(\bar{\rho})}{d\bar{\rho}} \right|_{\bar{\rho}=\bar{\rho}_{xtal}}, \end{aligned} \quad (18)$$

где $\bar{\rho}_{xtal}$ соответствует значению $\bar{\rho}$ кристалла. Условие (18) позволяет перераспределить полную потенциальную энергию E_{pot} между соответствующими вкладками, которые отвечают за парные E_{pair} и многочастичные E_{embed} взаимодействия (детальное описание процедуры преобразования энергии для рассматриваемой системы представлено в работе [43]).

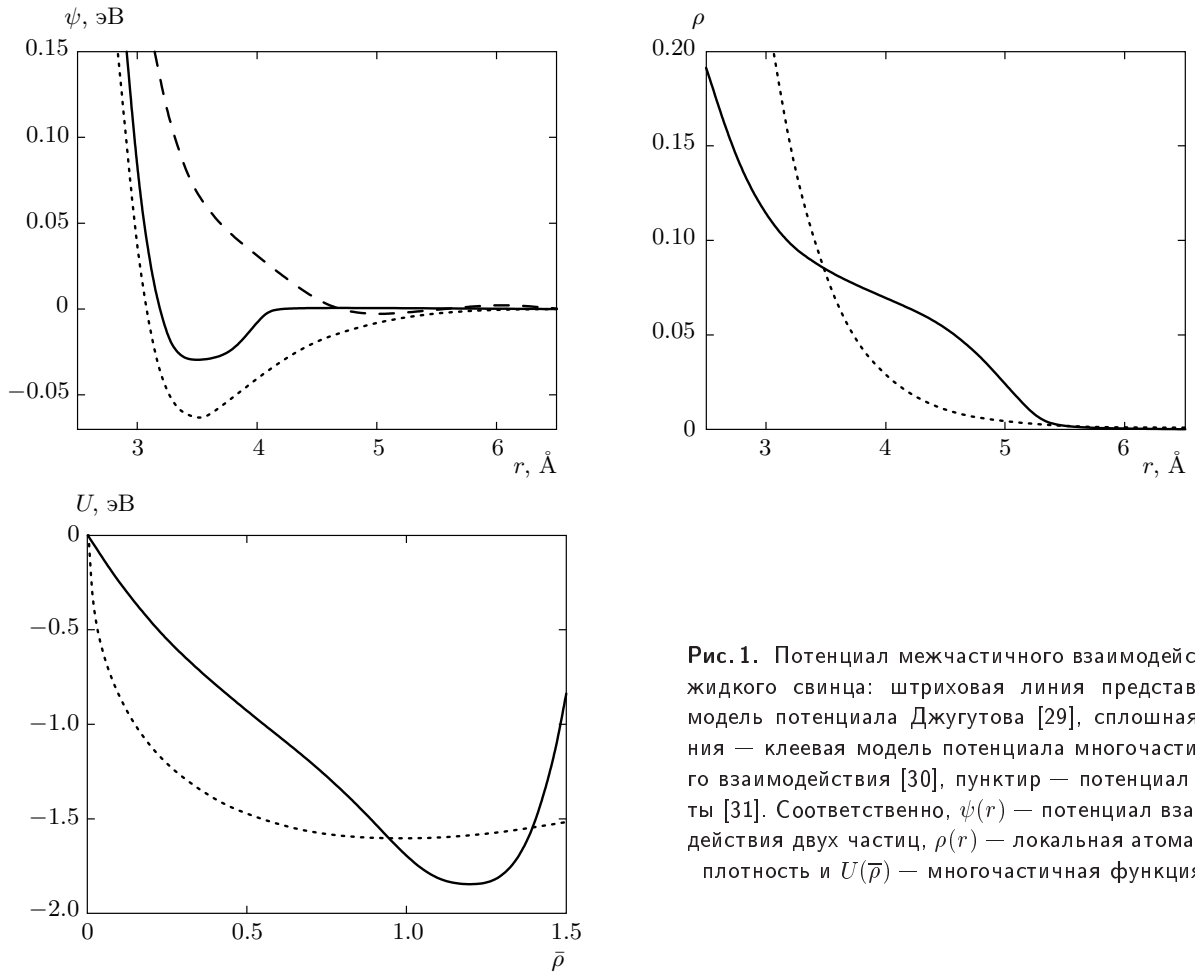


Рис. 1. Потенциал межчастичного взаимодействия жидкого свинца: штриховая линия представляет модель потенциала Джугутова [29], сплошная линия — клеевая модель потенциала многочастичного взаимодействия [30], пунктир — потенциал Гупты [31]. Соответственно, $\psi(r)$ — потенциал взаимодействия двух частиц, $\rho(r)$ — локальная атомарная плотность и $U(\bar{\rho})$ — многочастичная функция

Для сокращения времени расчета мы пренебрегли взаимодействиями между частицами на расстояниях $r \geq r_c$, где $r_c = 6.5 \text{ \AA}$ является радиусом усечения потенциала. Графики функций $\psi(r)$, $\rho(r)$ и $U(\bar{\rho})$ для потенциалов представлены на рис. 1.

4. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. Функция радиального распределения и статический структурный фактор

Простой и удобный способ проверки корректности модели потенциала межчастичного взаимодействия, выбранной (или развитой) для конкретной физической системы, состоит в вычислении радиальной функции распределения частиц [44, 45]

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{j=1}^N \frac{\Delta n_j(r)}{\Delta r} \right\rangle \quad (19)$$

и статического структурного фактора

$$S(k) = 1 + 4\pi n \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (20)$$

и сравнении этих величин с экспериментальными данными по рассеянию рентгеновских лучей [46, 47]. Величина $\Delta n_j(r)$ определяет число частиц в сферическом слое толщиной Δr на расстоянии r от j -й частицы.

На рис. 2 функции $g(r)$ и $S(k)$, вычисленные на основе различных потенциалов межчастичных взаимодействий, сравниваются с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [46, 47] и результатами *ab-initio* квантово-механического моделирования [48]. На рисунках видно, что все три модельных потенциала, в целом,

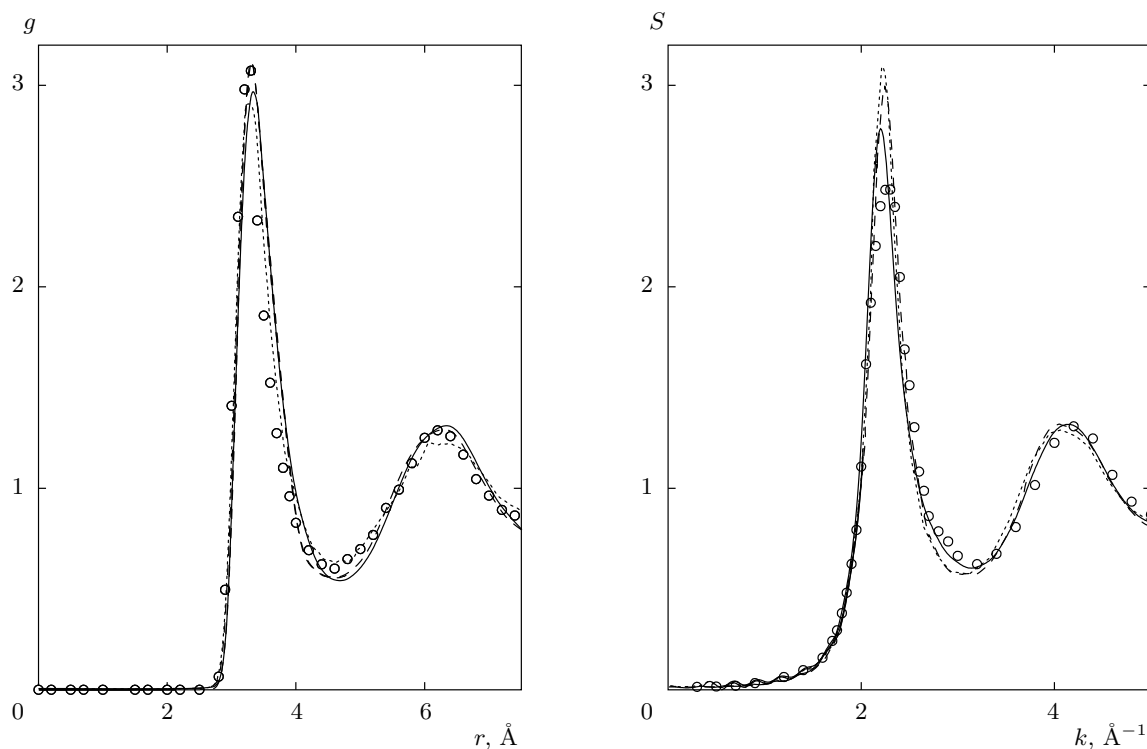


Рис. 2. Радиальная функция распределения частиц $g(r)$ и статический структурный фактор $S(k)$ жидкого свинца при температуре $T = 613$ К: сплошная линия — результаты моделирования с потенциалом Джугутова [29], штриховая линия — результаты моделирования с многочастичным клеевым потенциалом межчастичного взаимодействия [30]; пунктир — результаты моделирования с многочастичным потенциалом Гупты [31], \circ — экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [46, 47], штрихпунктирной линией представлены результаты *ab-initio* квантово-механического моделирования динамики атомов жидкого свинца при температуре $T = 650$ К [48]

верно воспроизводят «структурные» особенности системы и довольно хорошо описывают экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей. Тем не менее на некоторых участках наблюдается незначительное отклонение от экспериментальных кривых. Так, например, высота первого максимума в статическом структурном факторе, полученная из молекулярной динамики с модельными потенциалами, характеризуется несколько завышенными значениями по сравнению с экспериментальными данными. При этом наибольшее разногласие между экспериментом и моделированием наблюдается для клеевого потенциала межчастичного взаимодействия и потенциала Гупты. Для этих же потенциалов заметен значительный «провал» в минимумах как радиального распределения частиц $g(r)$, так и статического структурного фактора $S(k)$. Наиболее близкое к экспериментальным значениям поведение дает потенциал Джугутова.

В. Влияние многочастичных взаимодействий в модельных потенциалах на структурные особенности

Дальнейшее исследование заключалось в оценке роли многочастичных вкладов во взаимодействии частиц в структурных особенностях жидкого свинца. Для этого нами выполнено моделирование молекулярной динамики отдельно с потенциалом Гупты и клеевым потенциалом, но без соответствующих многочастичных поправок. Нами было обнаружено, что отсутствие многочастичных вкладов в потенциалах приводит к занижению высот пиков как в радиальной функции распределения $g(r)$, так и в статическом структурном факторе $S(k)$ и уменьшению минимумов. Некоторое расхождение с экспериментальными данными, в целом, сохраняется. Уменьшение интенсивности первого пика в радиальной функции распределения двух частиц связано с заметным уменьшением роли аттрактивной компо-

Таблица. Параметр Вендта–Абрахама r^{WA} , параметр трансляционного порядка ϱ и его первые три вклада ϱ_i ($i = 1, 2, 3$) для жидкого свинца вблизи температуры плавления, определенные на основе экспериментальных данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей [46, 47], результатов компьютерного моделирования с различными модельными потенциалами межчастичного взаимодействия и квантово-механического моделирования [48]

	r^{WA}	ϱ	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3
Эксперимент	0.1954	4.766	3.983	0.525	0.179
Потенциал Джугутова	0.2081	5.064	4.188	0.512	0.206
Клеевый потенциал	0.1778	5.292	4.213	0.637	0.250
Потенциал Гупты	0.1806	5.317	4.196	0.639	0.258
Клеевый потенциал (парный вклад)	0.2606	4.464	3.817	0.431	0.138
Потенциал Гупты (парный вклад)	0.2775	4.416	3.777	0.426	0.134
Квантово-механическое моделирование	0.2143	4.059	4.059	0.472	—

ненты многочастичных потенциалов межчастичных взаимодействий (см. рис. 1) в данной пространственной области ($r \sim \sigma$, где σ — среднее межатомарное расстояние).

С. Параметр Вендта–Абрахама и параметр трансляционного порядка

Дополнительная информация о структурных особенностях исследуемой системы может быть получена путем вычисления параметра Вендта–Абрахама [49]:

$$r^{WA} = \frac{g_{min}(r)}{g_{max}(r)} \tag{21}$$

и параметра трансляционного порядка [50]:

$$\varrho \equiv \int_0^{r_0} |g(r) - 1| dr. \tag{22}$$

Здесь $g_{max}(r)$ и $g_{min}(r)$ представляют собой соответственно главный максимум и первый минимум в радиальной функции распределения; r_0 — расстояние, которым ограничивается рассмотрение структурных особенностей системы¹⁾. Уменьшение значений параметра r^{WA} свидетельствует об увеличении доли двухчастичных структурных образований в системе, которые могут возникать, например, при

¹⁾ Очевидно, что в случае анализа данных моделирования молекулярной динамики, где элементарная моделируемая ячейка имеет конечные размеры, величина r_0 не должна превышать половины наименьшего ребра моделируемой ячейки.

уплотнении системы, а также характеризовать ее переход в кристаллическую или аморфную фазу. Увеличение параметра ϱ указывает на усиление эффектов структурного упорядочения в системе. Следуя работе [51], параметр трансляционного порядка ϱ удобно рассматривать в виде совокупности вкладов, учитывающих особенности различных координационных оболочек:

$$\varrho = \sum_i \varrho_i, \quad \varrho_i = \int_{r_{i-1}}^{r_i} |g(r) - 1| dr. \tag{23}$$

Несмотря на то, что оба приведенных выше параметра, r^{WA} и ϱ , являются вполне информативными в характеристике структурных особенностей системы, в настоящей работе мы выполняем их расчет для сравнения предсказаний модельных потенциалов и экспериментальных данных.

В таблице представлены значения параметра Вендта–Абрахама, трансляционного порядка и его первых трех вкладов, вычисленные для жидкого свинца вблизи температуры плавления. Лучшее соответствие с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей по всем представленным величинам наблюдается в случае потенциала Джугутова. Это подтверждает вывод, сделанный нами ранее на основе анализа функций $g(r)$ и $S(k)$. Весьма примечательным является также тот факт, что модель Джугутова демонстрирует наилучшее соответствие с экспериментом даже по сравнению с результатами квантово-механического моделирования.

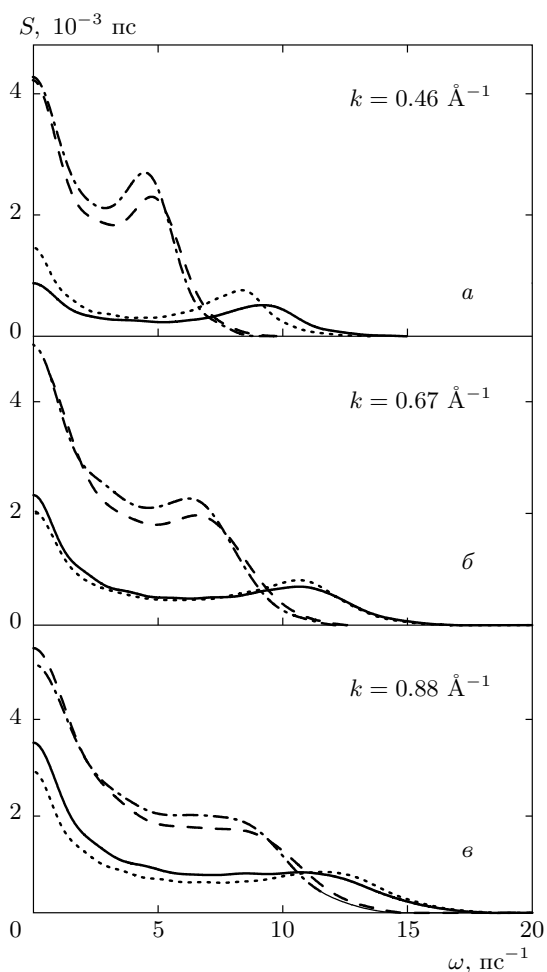


Рис. 3. Динамический структурный фактор жидкого свинца при температуре $T = 613$ К. Сплошная линия представляет результаты моделирования молекулярной динамики с помощью многочастичного клевого потенциала, пунктир — результаты моделирования с помощью потенциала Гупты, штриховой и штрихпунктирной линиями обозначены соответственно результаты моделирования на основе клевого потенциала и модельного потенциала Гупты без учета многочастичного вклада

5. ДИНАМИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР И ДИСПЕРСИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЖИДКОГО СВИНЦА

На рис. 3 представлены спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ жидкого свинца при температуре $T = 613$ К, полученные для различных моделей потенциала. Прежде всего отметим, что для всех трех потенциалов как с учетом, так и без учета многочастичной составляющей отчетли-

во наблюдаются низко- и высокочастотные пики. На рисунке видно, что в спектрах динамического структурного фактора имеются существенные различия. Наиболее ярко выраженные различия в спектрах $S(k, \omega)$ для различных потенциалов наблюдаются в области малых значений волнового числа k . Примечательно, что результаты моделирования на основе клевого потенциала и потенциала Гупты без учета многочастичных вкладов, представленные на рис. 3, также несколько разнятся между собой. Далее, интенсивность спектров $S(k, \omega)$, полученных с этими модифицированными потенциалами, значительно выше результатов, полученных с помощью полных потенциалов. Интересно также то, что игнорирование в потенциале поправок, ответственных за многочастичное взаимодействие, приводит к смещению положений высокочастотных пиков в область более низких частот. Таким образом, многочастичная составляющая потенциалов межчастичных взаимодействий (клевого потенциала и потенциала Гупты) оказывает существенное влияние на структурные особенности и динамику частиц на нанометровых пространственных областях в жидком свинце вблизи температуры плавления. С увеличением размеров исследуемого пространственного масштаба роль многочастичного взаимодействия в коллективной динамике заметно возрастает.

На рис. 4 спектры интенсивности рассеяния нейтронов в жидком свинце вблизи температуры плавления [25] сравнены с результатами компьютерного моделирования молекулярной динамики на основе различных модельных потенциалов межчастичного взаимодействия. Для этого спектры $S(k, \omega)$, найденные с помощью моделирования, были преобразованы с учетом функции экспериментального разрешения:

$$I(k, \omega) = E(k) \int R(k, \omega - \omega') S_q(k, \omega') d\omega', \tag{24}$$

$$S_q(k, \omega) = \frac{\hbar\beta\omega}{1 - e^{-\hbar\beta\omega}} S(k, \omega).$$

Здесь $S_q(k, \omega)$ — квантовый динамический структурный фактор, $\beta = 1/(k_B T)$ — обратная температура, $E(k)$ — нормировочный множитель, а $R(k, \omega)$ — функция экспериментального разрешения [53]:

$$R(k, \omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\omega_0(k)} e^{-\omega^2/\omega_0(k)^2}, \tag{25}$$

удовлетворяющая условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(k, \omega) d\omega = 1. \tag{26}$$

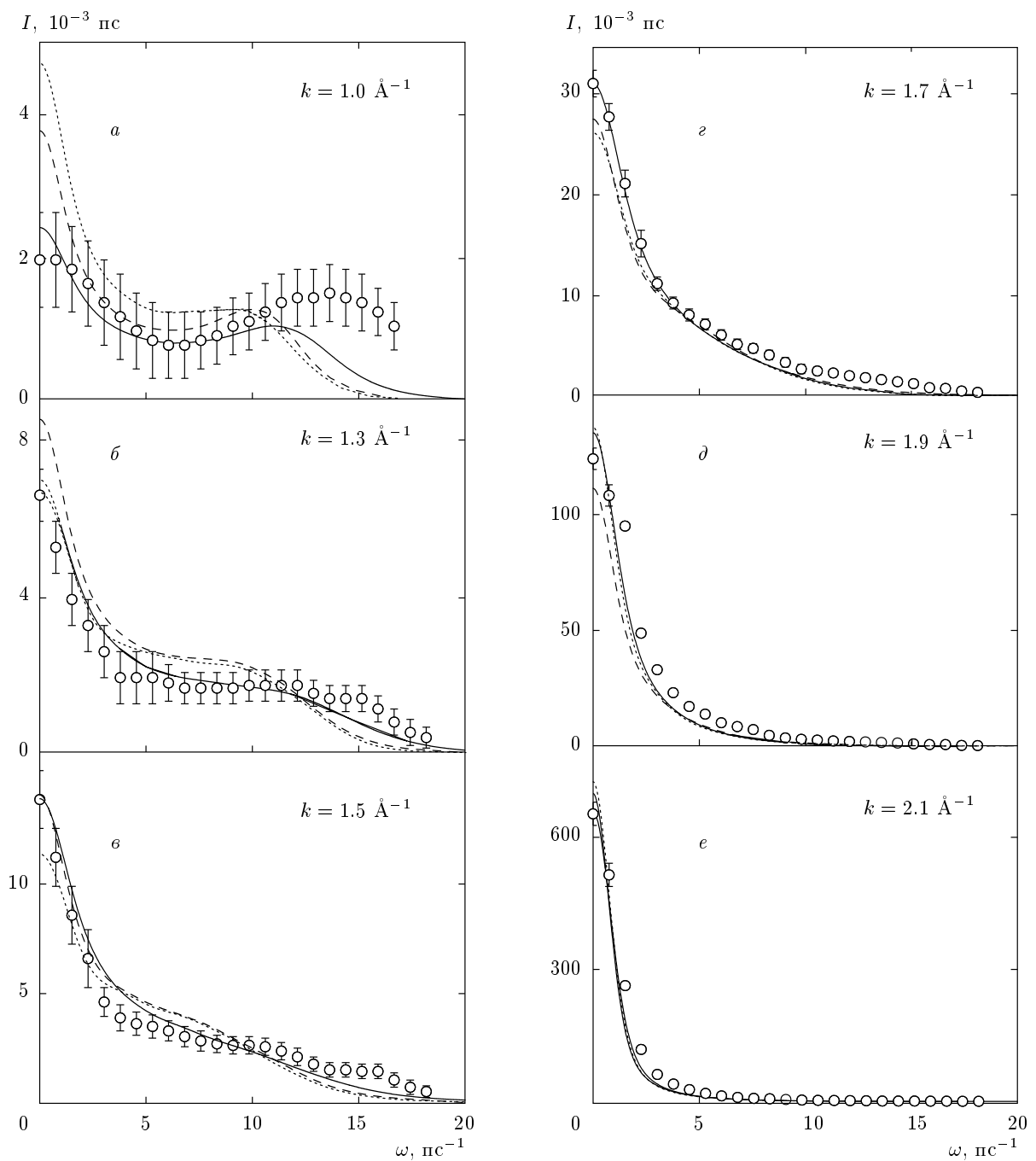


Рис. 4. Спектры интенсивности рассеяния нейтронов $I(k, \omega)$ в жидком свинце при температуре $T = 613 \text{ K}$ и различных значениях волновых чисел k . Сплошная линия представляет результаты моделирования на основе парного потенциала Джуготова, штриховая и штрихпунктирная линии представляют результаты моделирования на основе соответственно многочастичного клеевого потенциала и многочастичного потенциала Гупты, \circ — экспериментальные данные по рассеянию нейтронов в жидком свинце при температуре $T = 623 \text{ K}$ [25]. Для сравнения с экспериментальными спектрами результаты моделирования молекулярной динамики преобразованы с учетом экспериментального разрешения в соответствии с выражением (24)

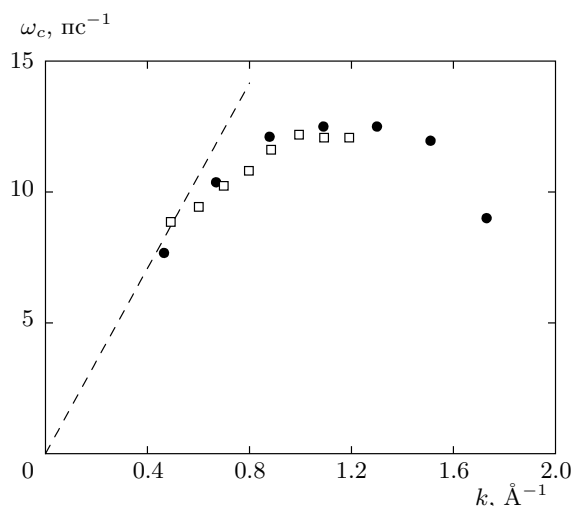


Рис. 5. Дисперсия высокочастотных коллективных возбуждений в жидком свинце: □ — экспериментальные данные по рассеянию нейтронов [20], ● — результаты моделирования на основе парного потенциала Джугутова, штриховая линия отображает экстраполированный гидродинамический результат $\omega_c(k) = c_s k$, где $c_s = 1760$ м/с — скорость распространения звука [52]

Значения параметра $\omega_0(k)$ взяты из работы [25].

Из рисунка видно, что результаты молекулярной динамики со всеми тремя рассмотренными в данной работе модельными потенциалами довольно близки к экспериментальным данным интенсивности рассеяния нейтронов $I(k, \omega)$ [25] и, в целом, правильно воспроизводят особенности спектров, связанные, в частности, с появлением и исчезновением высокочастотного пика. Тем не менее моделирование с парным потенциалом Джугутова наиболее точно соответствует эксперименту, что отчетливо проявляется в спектрах при малых значениях волнового вектора k .

На рис. 5 представлена дисперсия высокочастотных коллективных возбуждений жидкого свинца, полученная из вычисленных и экспериментальных спектров $S(k, \omega)$ и $I(k, \omega)$. На рисунке видно, что результаты компьютерного моделирования на основе парного потенциала Джугутова находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по рассеянию нейтронов [20, 25]. Затухание коллективных возбуждений при высоких волновых числах ($k > 1.2 \text{ \AA}^{-1}$) связано с тем, что на пространственных масштабах с этими значениями k начинают проявляться эффекты взаимной непроницаемости частиц.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе выполнено компьютерное моделирование молекулярной динамики жидкого свинца при температуре $T = 613 \text{ K}$ ($T_m = 600.61 \text{ K}$) с различными модельными потенциалами межчастичного взаимодействия: парным потенциалом Джугутова, вложенным многочастичным клеевым потенциалом и вложенным многочастичным потенциалом Гупты. Замечательным и неожиданным является то, что по достоверности воспроизведения экспериментальных данных парный потенциал Джугутова превосходит как вложенные многочастичные потенциалы, так и результаты *ab-initio* квантово-механического моделирования. В частности, вычисленные на основе потенциала Джугутова радиальная функция распределения $g(r)$ и статистический структурный фактор $S(k)$ демонстрируют наилучшее согласие с экспериментальными данными по неупругому рассеянию рентгеновских лучей. Количественная оценка параметра Вендта–Абрахама и параметра трансляционного порядка и сопоставление этих величин с экспериментальными данными также уверенно свидетельствуют в пользу потенциала Джугутова.

Как правило, наиболее сложная задача при установлении конкретного вида модельного потенциала состоит в корректном воспроизведении динамических свойств описываемой системы [12, 13]. Для соответствующего тестирования нами были вычислены спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и интенсивности рассеяния $I(k, \omega)$ на основе рассматриваемых потенциалов. Нами обнаружено, что парный потенциал Джугутова намного лучше других моделей воспроизводит экспериментальные данные по рассеянию нейтронов, а также дисперсию высокочастотных коллективных возбуждений в жидком свинце.

Другая задача настоящей работы заключалась в исследовании влияния многочастичных взаимодействий на структурные свойства и динамику частиц жидкого свинца на наномасштабах вблизи температуры плавления. В частности, обнаружено, что поправки во вложенных потенциалах, связанные с многочастичными взаимодействиями, необходимы для корректного описания структурных особенностей системы, и их учет оказывает существенное влияние на динамику частиц. Отсутствие многочастичного вклада в клеевом потенциале и модельном потенциале Гупты приводит к существенным изменениям в поведении равновесных структурных характеристик. В частности, наблюдается умень-

шение интенсивности первого пика в радиальной функции распределения двух частиц. Этот факт является следствием ослабления притягивающей составляющей в многочастичных потенциалах. Кроме того, отсутствие многочастичных вкладов приводит к изменению динамических характеристик. Так, например, интенсивность спектров $S(k, \omega)$ повышается, а частоты коллективных возбуждений, связанных с распространением звука в среде, уменьшаются. Эта особенность отчетливо видна по смещению высокочастотного пика в спектрах $S(k, \omega)$ в область низких частот. Отметим, что многочастичный вклад в потенциале взаимодействия несуществен при воспроизведении динамических свойств системы лишь с приближением к области волновых чисел, соответствующим длинам свободного пробега.

Авторы выражают искреннюю благодарность Л. Е. Гонзалесу (L. E. Gonzalez, Universidad de Santiago de Compostela) за предоставленные данные по квантово-механическому моделированию. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-00123-а) и РНП (грант № 2.1.1.741).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
2. B. Smit and D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulations*, Academic Press, New York (1996).
3. R. Kumaravadivel and R. Evans, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **9**, 3877 (1976).
4. M. Hasegawa and W. H. Young, *J. Phys. F: Met. Phys.* **8**, L81 (1978).
5. S. K. Mitra, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **11**, 3551 (1978).
6. I. Yokoyama and S. Ono, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1215 (1985).
7. M. W. C. Dharma-Wardana, G. C. Aers, P. W. M. Jacobs, Z. A. Rycerz, and K.-E. Larsson, *Phys. Rev. A* **37**, 4500 (1988).
8. W. Jank and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **41**, 1497 (1990).
9. K.-E. Larsson, W. Gudowski, and M. Dzugutov, *Phys. Rev. A* **46**, 1132 (1992).
10. W. Gudowski, M. Dzugutov, and K.-E. Larsson, *Phys. Rev. E* **47**, 1693 (1993).
11. M. Dzugutov, *Phys. Rev. A* **40**, 5434 (1989).
12. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, R. M. Khusnutdinoff, and P. Hänggi, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 046209 (2007).
13. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, Р. М. Хуснутдинов, П. Хангги, *ЖЭТФ* **130**, 974 (2006).
14. J. R. D. Copley and S. W. Lovesey, *Rep. Prog. Phys.* **38**, 461 (1975).
15. T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 881 (2005).
16. P. A. Egelstaff, *Acta Crystallogr.* **7**, 673 (1954).
17. B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.* **98**, 1171 (1955).
18. B. N. Brockhouse and N. K. Pope, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 259 (1959).
19. H. Palevsky, *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, IAEA, Vienna (1961).
20. P. D. Randolph and K. S. Singwi, *Phys. Rev.* **152** (1), 99 (1966).
21. P. D. Randolph, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 531 (1968).
22. S. J. Cocking and P. A. Egelstaff, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **1**, 507 (1968).
23. B. Dorner, T. Plessner, and H. Stiller, *Physica* **31**, 1537 (1965).
24. O. Söderström, J. R. D. Copley, J.-B. Suck, and B. Dorner, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **10**, L151 (1980).
25. O. Söderström, *Phys. Rev. A* **23** (2), 785 (1981).
26. O. Söderström, U. Dahlborg, and M. Davidovič, *Phys. Rev. A* **27**, 470 (1983).
27. M. Goda and Sh. Yoshioki, *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1839 (1975).
28. M. Hasegawa and M. Watabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 14 (1972).
29. M. Dzugutov, K. E. Larsson, and I. Ebbsjö, *Phys. Rev. A* **38**, 3609 (1988).
30. H. S. Lim, C. K. Ong, and F. Ercolessi, *Surf. Sci.* **269/270**, 1109 (1992).
31. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
32. Л. И. Комаров, И. З. Фишер, *ЖЭТФ* **43**, 1927 (1962).
33. И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света*, Наука, Москва (1965).

34. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, *Микроскопическая динамика простых жидкостей*, Центр инновационных технологий, Казань (2006).
35. В. Ф. Турчин, *Медленные нейтроны*, Госатомиздат, Москва (1963).
36. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 200601 (2005).
37. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, Физматгиз, Москва (1959).
38. Н. Н. Боголюбов, *Динамические проблемы в статистической физике*, Гостехиздат, Москва (1946).
39. Р. М. Юльметьев, А. В. Мокшин, П. Хангги, В. Ю. Шурыгин, *Письма в ЖЭТФ* **76**, 181 (2002).
40. W. C. Swope, H. C. Anderson, P. H. Berens, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
41. Я. И. Френкель, *Введение в теорию металлов*, Наука, Ленинград (1972).
42. R. A. Johnson and D. J. Oh, *J. Mater. Res.* **4**, 1195 (1989).
43. J. P. K. Doye, *Comp. Mater. Sci.* **35**, 227 (2006).
44. Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Репке, *Статистическая механика неравновесных процессов*, Физматлит, Москва (2002).
45. *Amorphous Solids and the Liquid State*, ed. by N. H. March, R. A. Street, and M. Tosi, Plenum Press, New York (1985).
46. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, New York (1980).
47. IAMP database of SCM-LIQ, Tohoku University. <http://www.iamp.tohoku.ac.jp/database/scm>.
48. M. M. G. Alemany, R. C. Longo, L. J. Gallego, D. J. Gonzalez, L. E. Gonzalez, M. L. Tiago, and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **76**, 214203 (2007).
49. H. R. Wendt and F. F. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1244 (1978).
50. H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5750 (1998).
51. Zh. Yan, S. Buldyrev, P. Kumar et al., *Phys. Rev. E* **76**, 051201 (2007).
52. R. B. Gordon, *Acta Metall.* **7**, 1 (1959).
53. J.-D. Chai, D. Stroud, J. Hafner, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 104205 (2003).