



КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Микроскопическая динамика и структура однокомпонентных жидкостей. Жидкий галлий

А. В. Мокшин

Казанский (Приволжский) федеральный
университет,

Институт физики, кафедра вычислительной физики

с Р.М. Хуснутдиновым (г. Казань), А.Г. Новиковым ,
Н.М. Благовещенским, А.В. Пучковым (г. Обнинск, г. Дубна)

Школа-конференция “Идеи и методы физики конденсированного состояния”,
11-20 сентября 2015 г.



Микроскопическая динамика:

одночастичная/коллективная динамика атомов, молекул, ионов;

10^{-12} сек - характерный временной масштаб;

$T_{Гц}$ - характерные частоты;

неупругое рассеяние медленных нейтронов и рентгеновских лучей;

моделирование атомарной/молекулярной динамики;

кинетические, микроскопические теоретические модели...

Структура:

мгновенная или усредненная конфигурация многочастичной системы, характеризующая взаимное расположение частиц.



Цель:

Что можно узнать о *структуре и микроскопической динамике* однокомпонентных жидкостей, используя экспериментальные данные по INS/IXS и результаты моделирования молекулярной/атомарной динамики ?

Каким образом результаты МД-моделирования могут помочь в интерпретации данных по рассеянию нейtronов и рентгеновских лучей в жидкостях?

На примере жидкого *Ga*



Эксперимент, МД-моделирование. Жидкий *Ga*

Рассеяние медленных нейтронов в жидким галлии, 2014г.

(А.Г. Новиков, Н.М. Благовещенский, А.В. Пучков)

Спектрометр ДИН-2ПИ (реактор ИБР-2, г. Дубна),

Начальная энергия нейтронов $E_0 = 7.65 \text{ meV}$.

МД-моделирование

$N=13500$ атомов,

EAM-потенциал (модель «погруженного» атома) [Д.К. Белащенко, УФН (2013)],

NpT -ансамбль,

кубическая ячейка + периодические граничные условия,

$T=313, 400, 500, 600, 700, 823, 900, 1073, 1273$ К (т-ра плавления $T_m=303$ К),

$p=1$ бар.



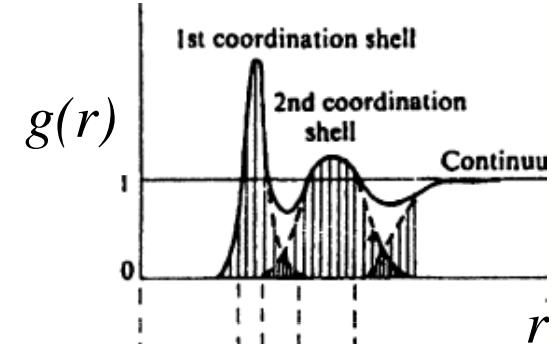
Структура

Статический структурный фактор $S(k)$:

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \rho \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [g(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r},$$

$\rho = \frac{N}{V}$ - количественная плотность,

$g(\mathbf{r})$ - функция радиального распределения частиц.



В случае неупорядоченной системы имеем

$$\begin{aligned} S(k) &= 1 + \frac{4\pi\rho}{k} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin(kr) dr = \\ &= 1 - \frac{4\pi\rho}{k} \frac{d}{dk} \int_0^\infty [g(r) - 1] \cos(kr) dr. \end{aligned}$$

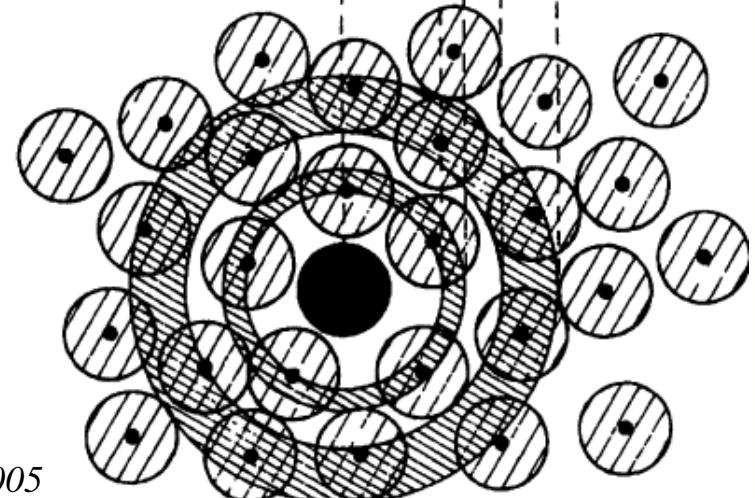
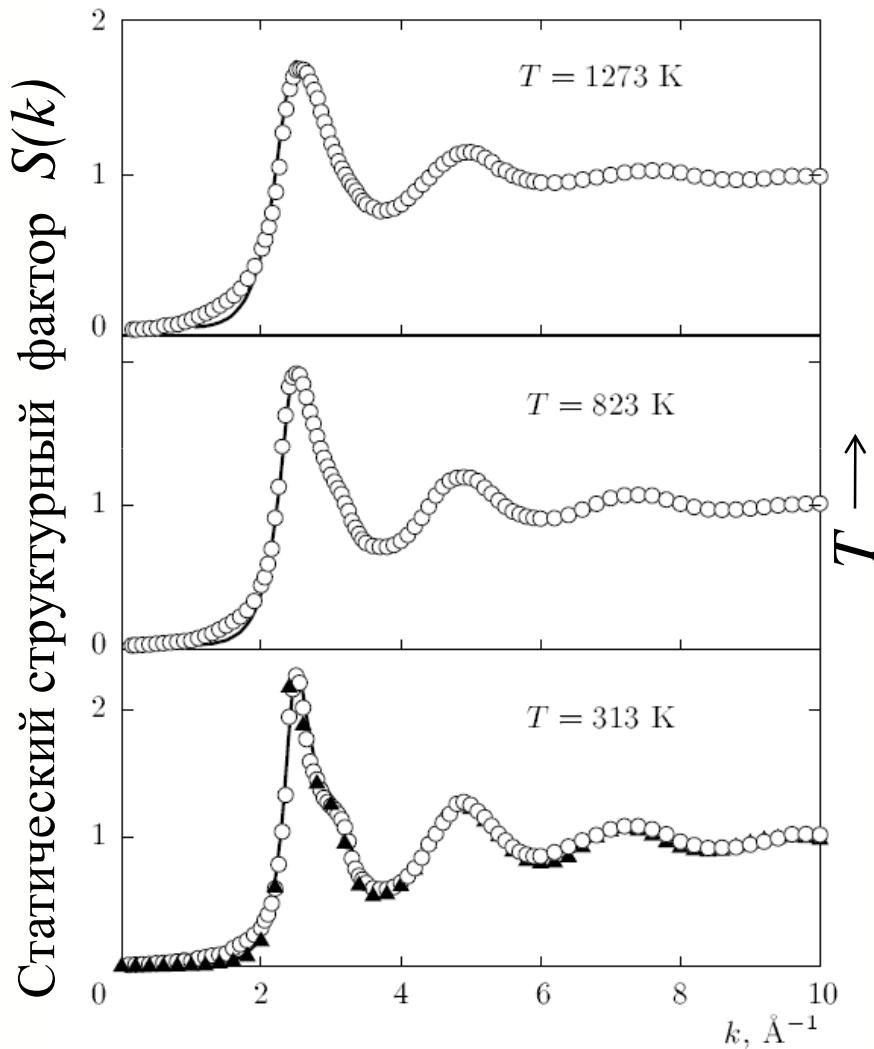


Fig. is from K. Binder, W. Kob, *Glassy materials & disordered solids*, 2005



Структура (жидкий галлий)



Треугольники – данные по рассеянию нейтронов (при $T=313$ K) ,

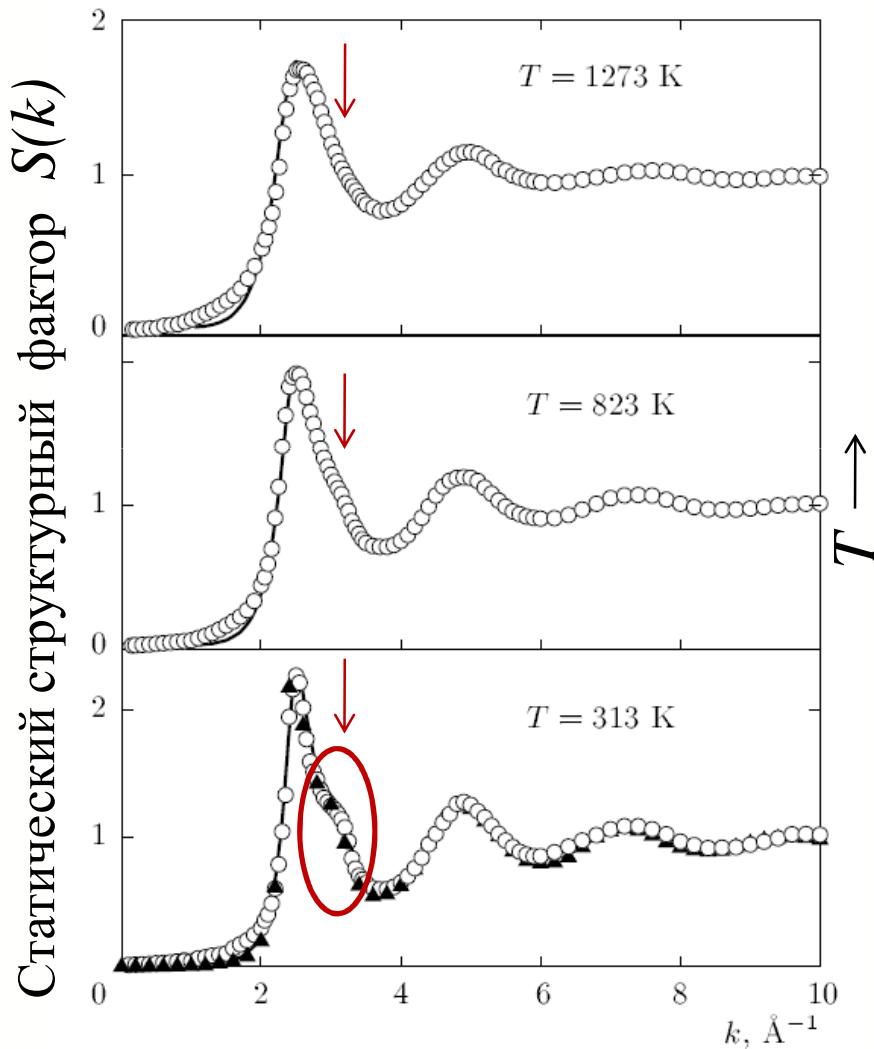
Кружки – данные по рассеянию рентгеновских лучей [Y. Waseda et al., 1980],

Сплошная линия – результаты МД-моделирования.

Согласие между NS, X-rayS и МД-моделированием.



Структура (жидкий галлий)



Треугольники – данные по рассеянию нейтронов (при $T=313 \text{ K}$),

Кружки – данные по рассеянию рентгеновских лучей [Y. Waseda et al., 1980],

Сплошная линия – результаты МД-моделирования.

Причина появления «плеча» в главном максимуме $S(k)$?

в Ge, Se, H₂O и др.



Структура (жидкий галлий)

Предположение:

*Наличие в жидкости упорядоченных областей
(локальных кристаллических доменов-кластеров,
кристаллитов)*



Структура (жидкий галлий)

Локальные параметры порядка:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2}, \quad q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}),$$

$$q_6(i) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2 \right)^{1/2}$$

Disordered system:

$$\max P[q_6(i)] \leq 0.4,$$

ГЦК: $\max P[q_6(i)] \in [0.45; 0.46]$,

ОЦК: $\max P[q_6(i)] \in [0.52; 0.55]$.

Параметр порядка (усреднение по образцу):

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_b(i)} Y_{6m}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \right|^2 \right)^{1/2}.$$

Disordered system: $Q_6 \rightarrow 0$;

$$Q_6^{(\Gamma\text{ЦК})} = 0.5745;$$

$$Q_6^{(\text{БЦК})} = 0.5106;$$

$$Q_6^{(\text{ОЦК})} = 0.3536;$$

$$Q_6^{(\text{ГПУ})} = 0.4848$$

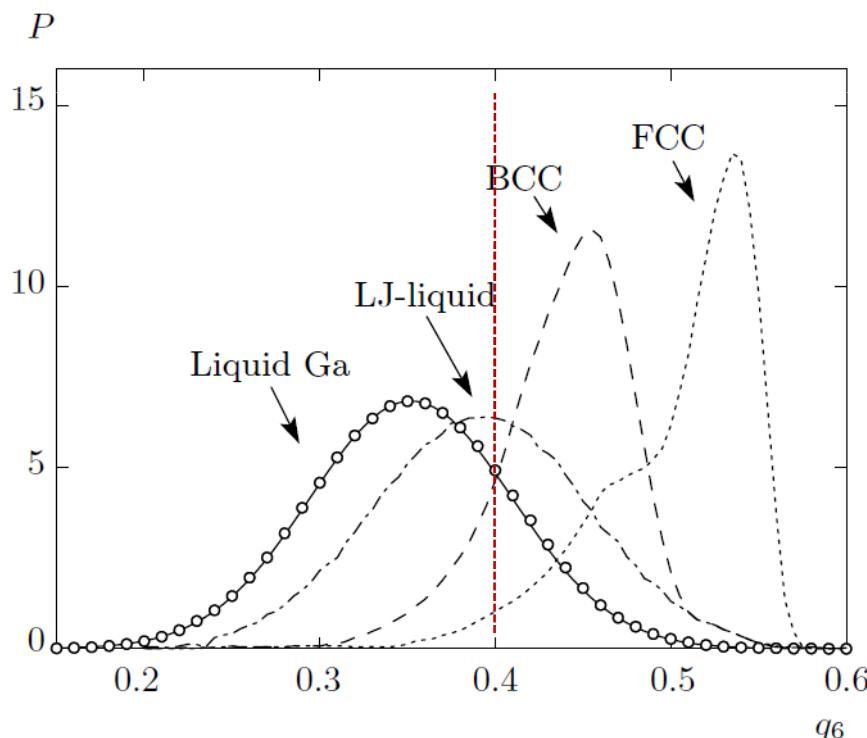


Структура (жидкий галлий)

1. Параметр порядка: $Q_6 = 0.005 \pm 0.002$

тически для неупорядоченной системы

2. Распределение $P[q_6(i)]$:



Жидкий *Ga* при $T=313$ К:

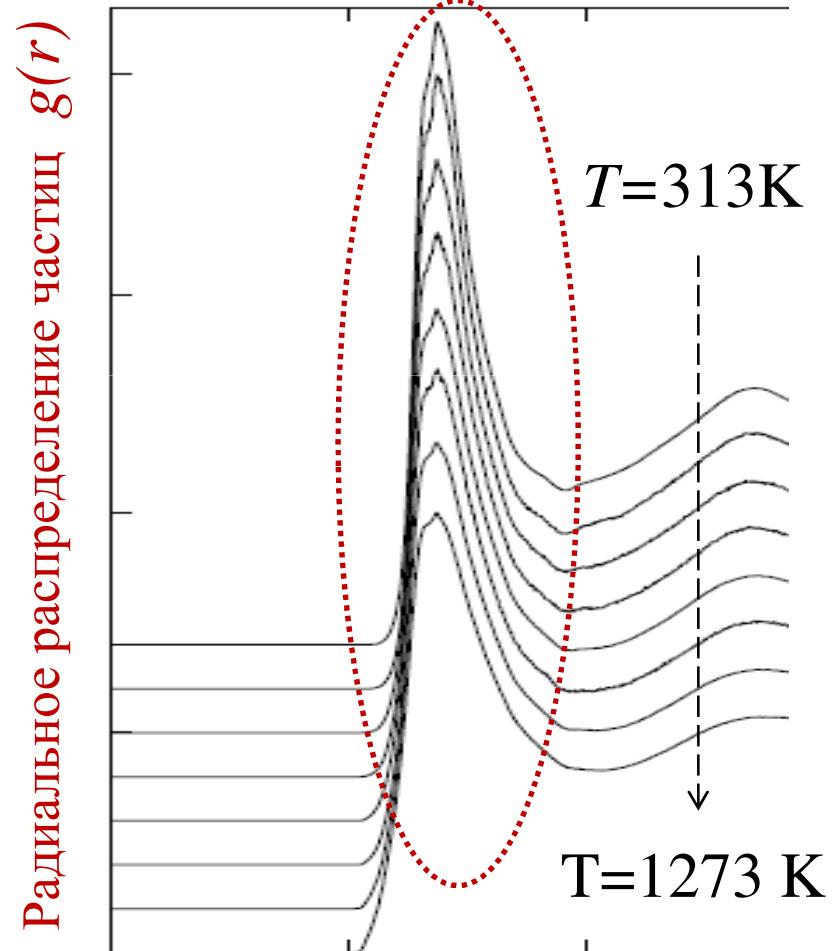
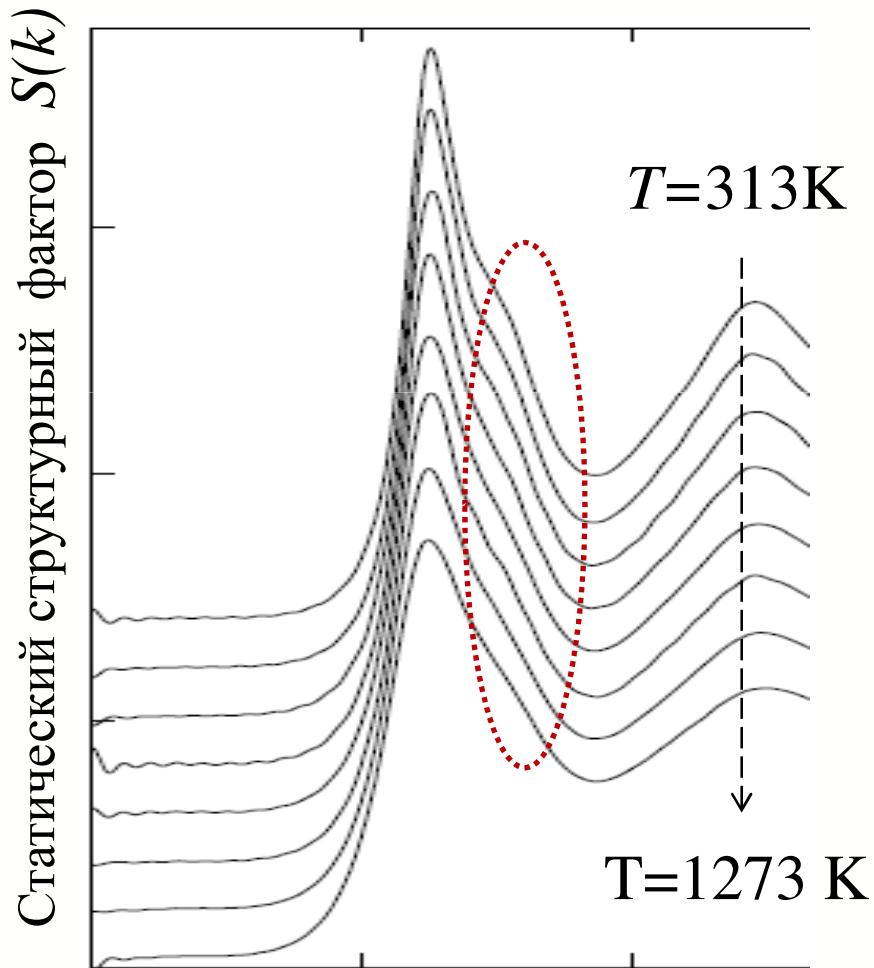
$$P(q_6) = A \exp[-C(q_6 - q_6^{max})^2],$$

где $A = 6.84$, $C = 150$ и $q_6^{max} = 0.352$.

Равновесная жидкость



Структура (жидкий галлий)





Структура (жидкий галлий)

Радиальное распределение частиц $g(r)$ в простых жидкостях

1. Полная форма $g(r)$:

$$g(r) = \sum_i \frac{n_i}{\sqrt{2\pi\xi_i^2}} \exp\left(-\frac{(r - r_i)^2}{2\xi_i^2}\right)$$

i – порядковый номер максимума.

Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Л.: Наука, 1975

2. Эмпирическое правило для k_m - положения главного максимума в $S(k)$:

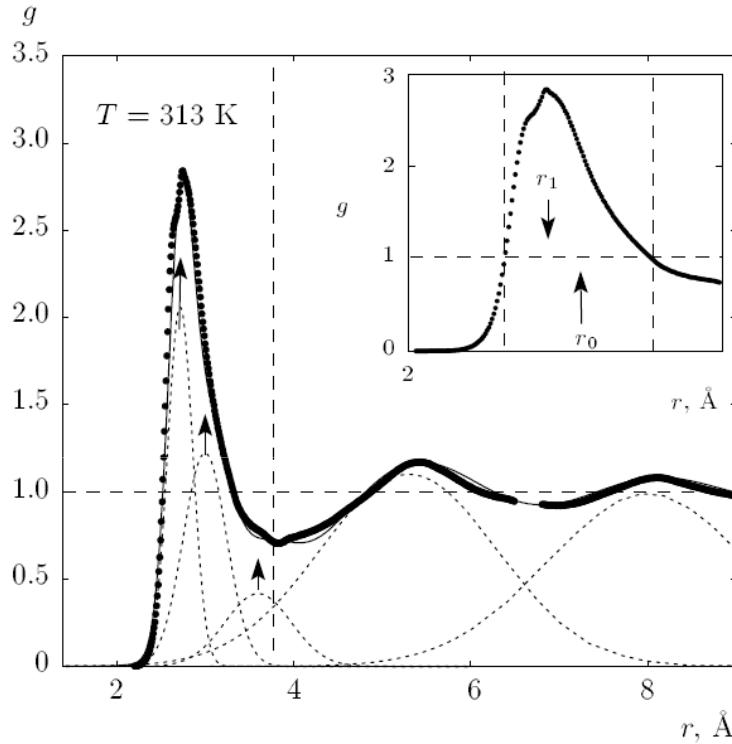
$$k_m = \frac{6\pi}{\sum_{i=1}^3 (r_{i+1} - r_i)}, \quad i = 1, 2, \dots$$

3. В наборе $[r_1, (r_2 - r_1), (r_3 - r_2), \dots]$ величина r_1 принимает максимальные значения. При этом выполняется

$$\frac{r_1}{r_2 - r_1} \geq 1.1.$$



Структура (жидкий галлий)



$$g(r) = \sum_i \frac{n_i}{\sqrt{2\pi\xi_i^2}} \exp\left(-\frac{(r-r_i)^2}{2\xi_i^2}\right)$$

i	1	2	3	4
$r_i, \text{ \AA}$	2.749	5.41	8.09	10.09
$r_i^{(g)}, \text{ \AA}$	2.72	3.0	3.6	5.30
$\xi_i^2, \text{ \AA}^2$	0.02	0.06	0.14	1.0
n_i	0.73	0.75	0.39	2.75
	2.8	1.3	1.35	2.43

- Правила «простых жидкостей» не выполняются;
- Первая координационная сфера характеризуется диапазоном корреляционных длин, а не единственным значением;
- Наличие пар частиц с короткой связью 2.5\AA-2.65\AA.



Микроскопическая динамика

коллективная

Динамический структурный фактор:

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

Спектральная плотность ВКФ
продольного потока:

$$\tilde{C}_L(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega)$$

Спектральные плотности ВКФ
продольного и поперечного потоков:

$$\tilde{C}_\alpha(k, \omega) = \frac{1}{t_M} \left| \int_{0}^{t_M} j_\alpha(k, t) e^{i\omega t} dt \right|^2, \alpha = \{L, T\},$$

$$j_L(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=1}^N \left(\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t) \right) e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}$$

$$j_T(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l \left| \left[\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t) \right] \right| e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}$$

одночастичная

Функция некогерентного рассеяния:

$$S_s(k, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_j \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \right\rangle$$

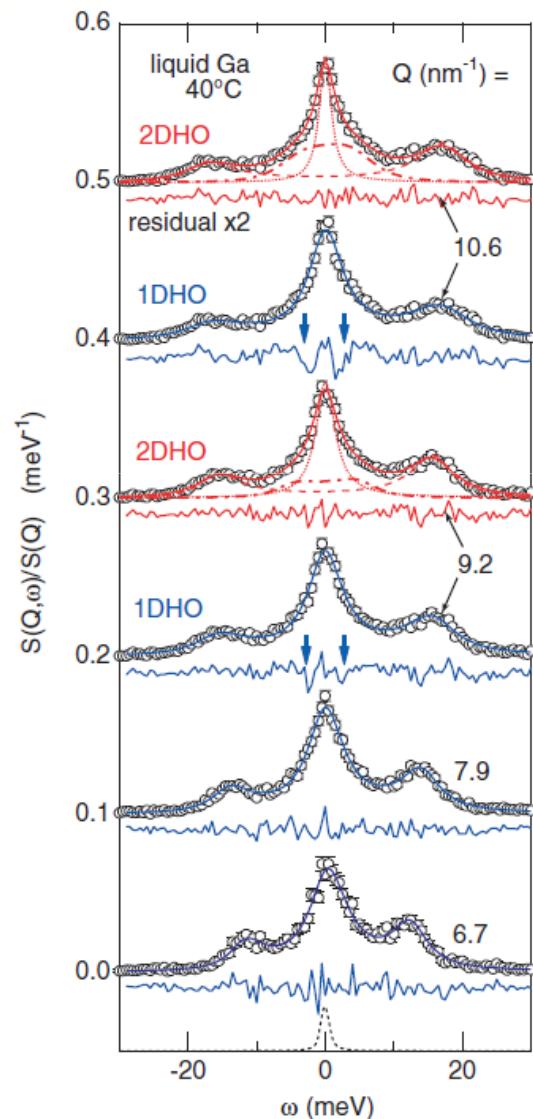
Спектральная плотность
автокоррелятора скорости частиц:

$$\tilde{Z}(\omega) = \omega^2 \lim_{k \rightarrow 0} \frac{S_s(k, \omega)}{k^2}$$

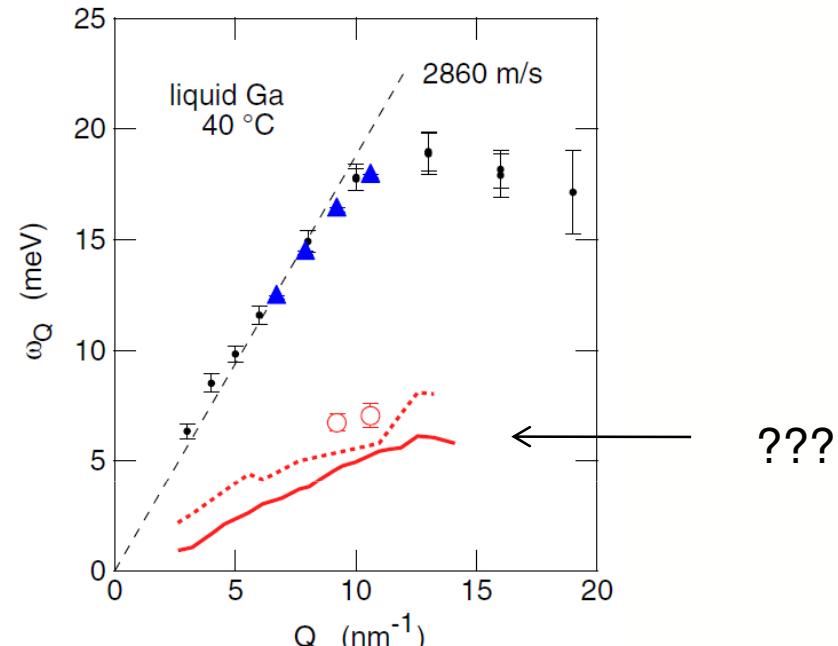
где

$$\begin{aligned} \tilde{Z}(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\langle \boldsymbol{\vartheta}(0) \boldsymbol{\vartheta}(t) \rangle}{\langle |\boldsymbol{\vartheta}|^2 \rangle} e^{i\omega t} dt, \\ \langle |\boldsymbol{\vartheta}|^2 \rangle &= 3k_B T/m \quad \text{и} \quad \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\omega) d\omega = 1. \end{aligned}$$

Микроскопическая динамика (жидкий галлий)



IXS



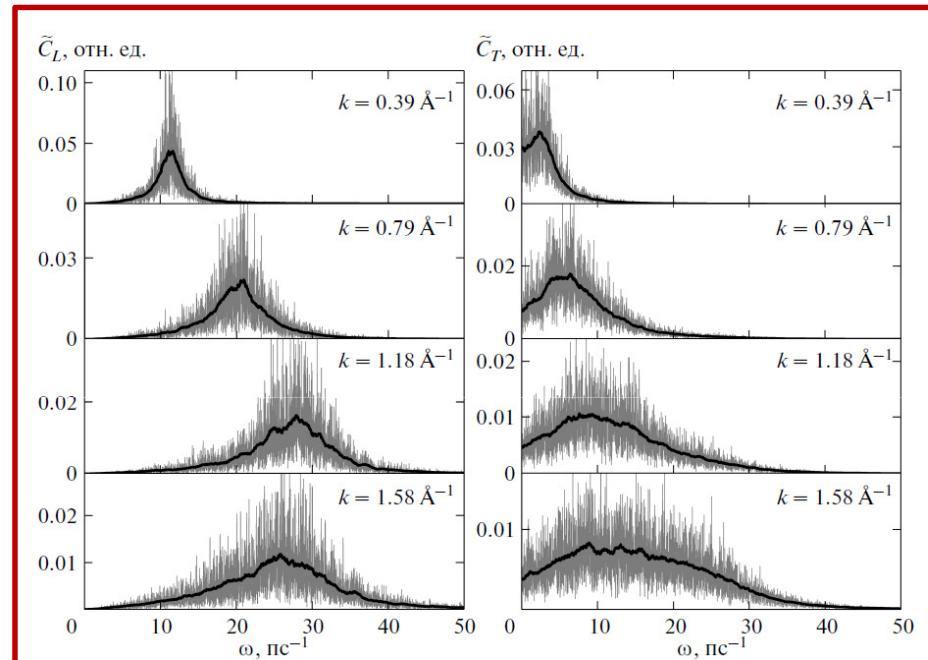
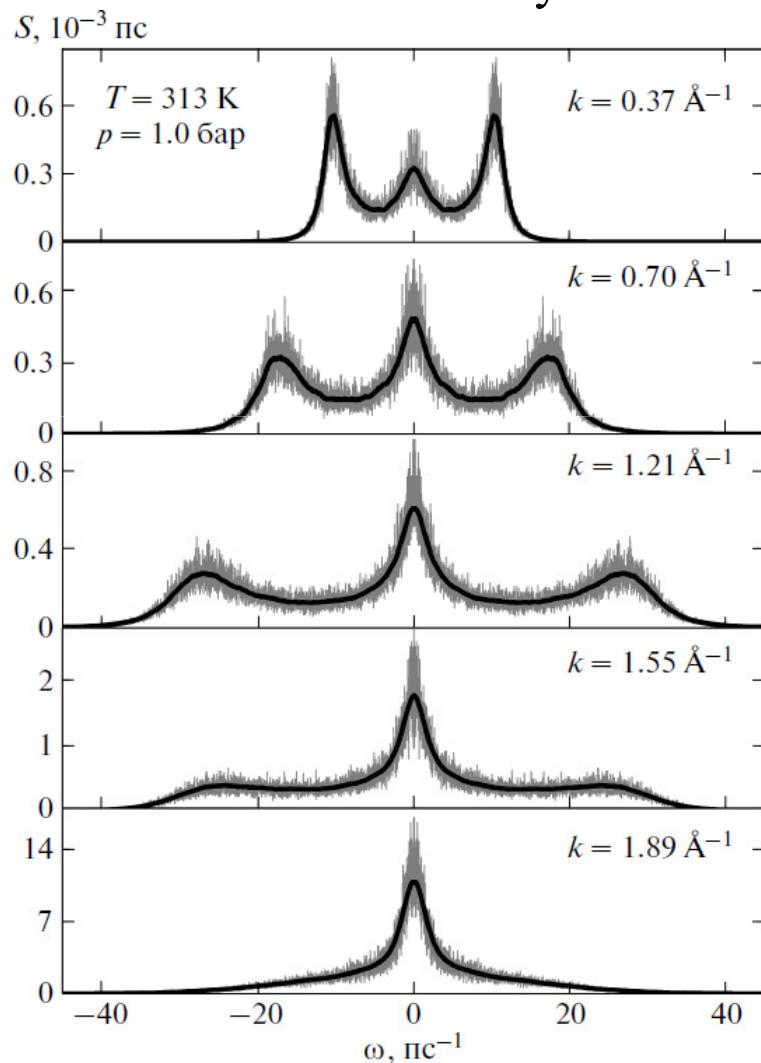
Дисперсионные кривые из IXS
[S. Hosokawa *et al.*, PRL 102, 105502 (2009)]

Причина появления нижней ветви?
Эффект многократного рассеяния?
Поперечные возбуждения?



Микроскопическая динамика (жидкий галлий)

Результаты МД-моделирования



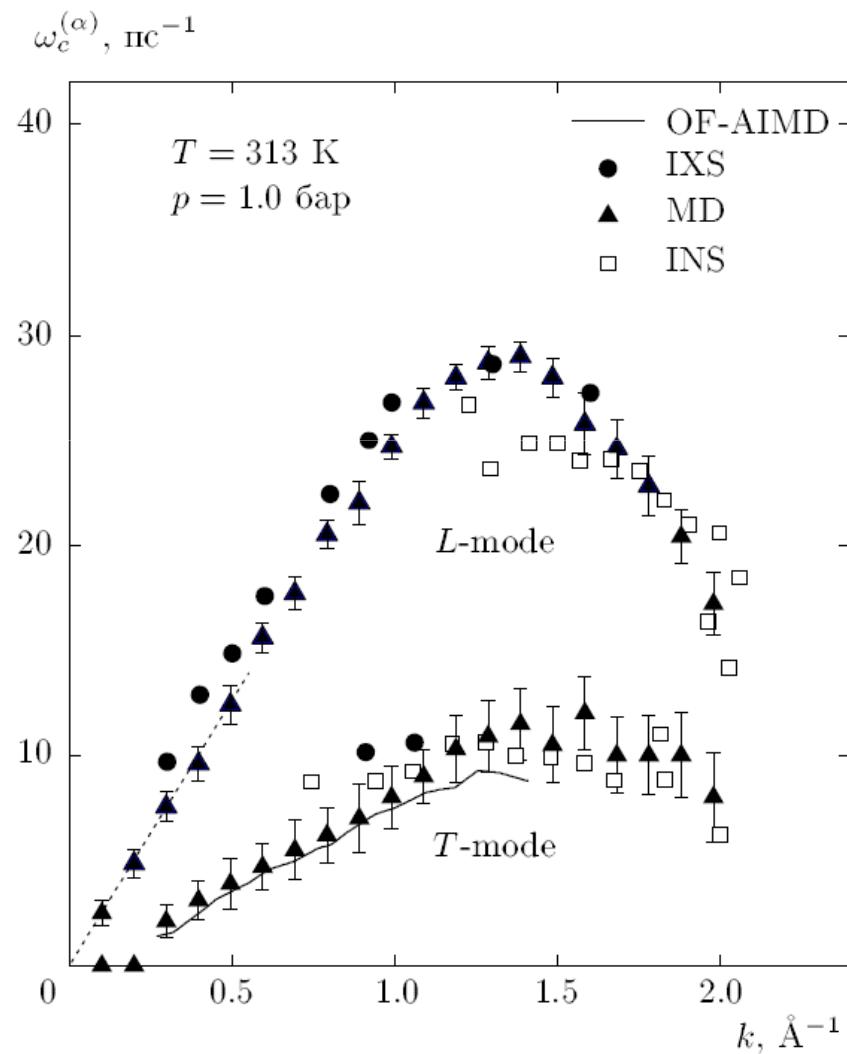
$$\tilde{C}_\alpha(k, \omega) = \frac{1}{t_M} \left| \int j_\alpha(k, t) e^{i\omega t} dt \right|^2, \alpha = \{L, T\},$$

$$j_L(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N \left(\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t) \right) e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}$$

$$j_T(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N \left| \left[\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t) \right] \right| e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}$$



Микроскопическая динамика (жидкий галлий)



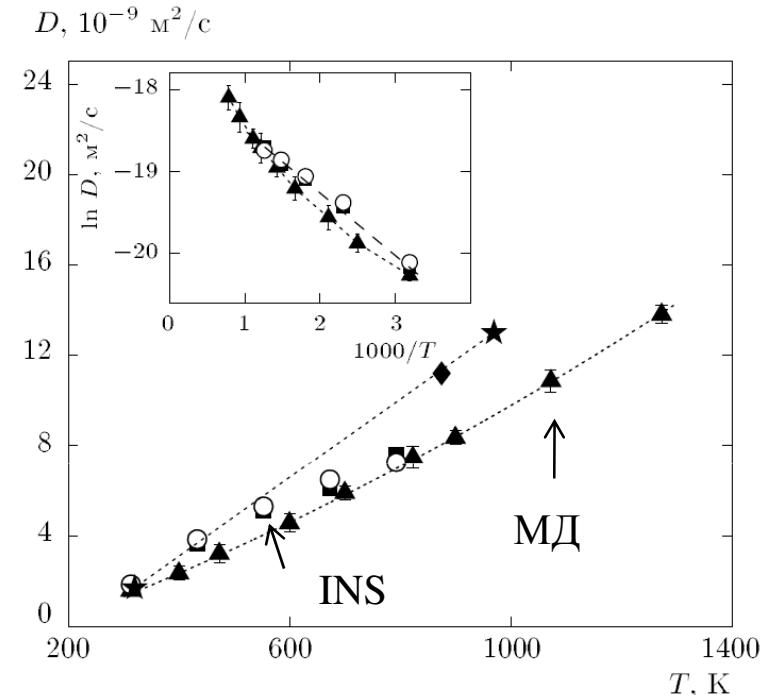
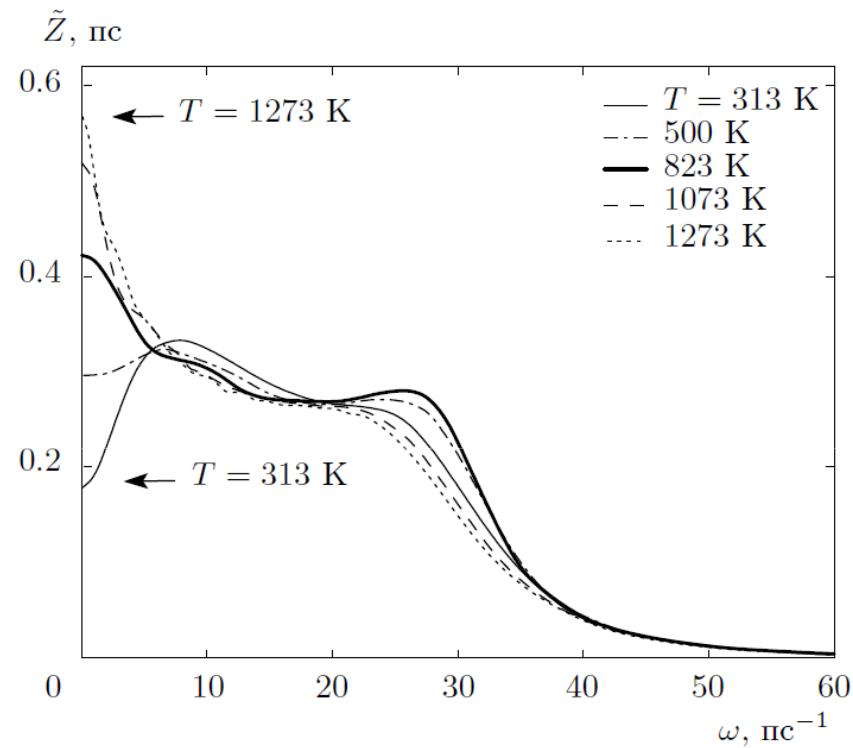
Дисперсия коллективных возбуждений
продольной (L-mode) и поперечной
(T-mode) поляризаций

$\vartheta_L = 2523 \text{ м/с}$ и $\vartheta_T = 798 \text{ м/с.}$

T-mode: квазиупругость, обусловленная
межчастичным взаимодействием



Микроскопическая динамика (жидкий галлий)



К вопросу о линии Френкеля

$$D = \frac{k_B T}{m} \int_0^\infty \frac{\langle \vartheta(0) \vartheta(t) \rangle}{\langle |\vartheta|^2 \rangle} dt = \frac{\pi}{2} \frac{k_B T}{m} \lim_{\omega \rightarrow 0} \tilde{Z}(\omega).$$

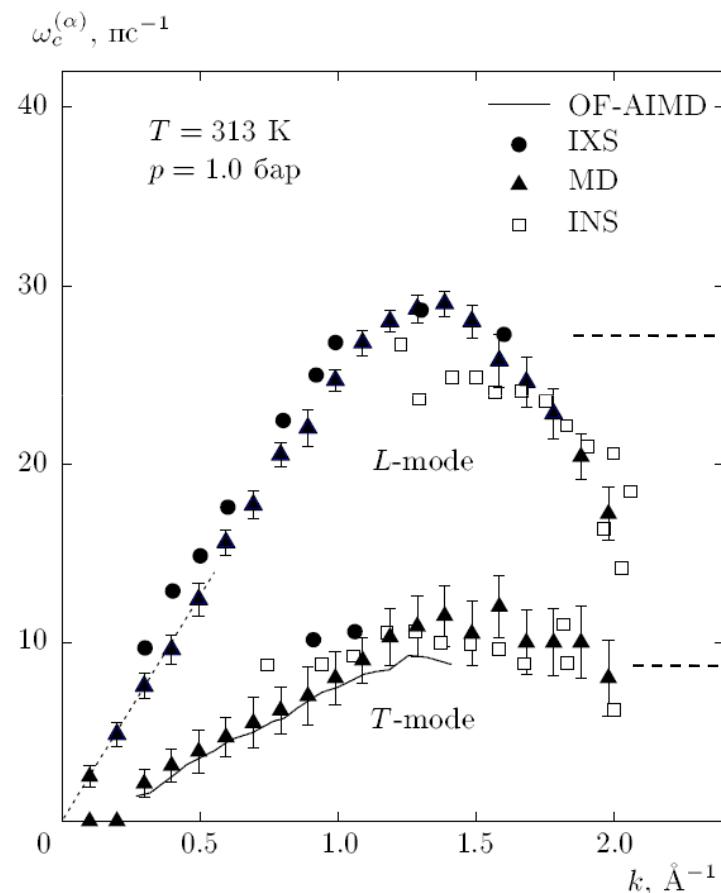
выражение Кубо-Грина

$$R = \frac{\tilde{Z}(0)}{\tilde{Z}(\omega \neq 0)}.$$

↖ диффузионный вклад
↖ колебательный вклад

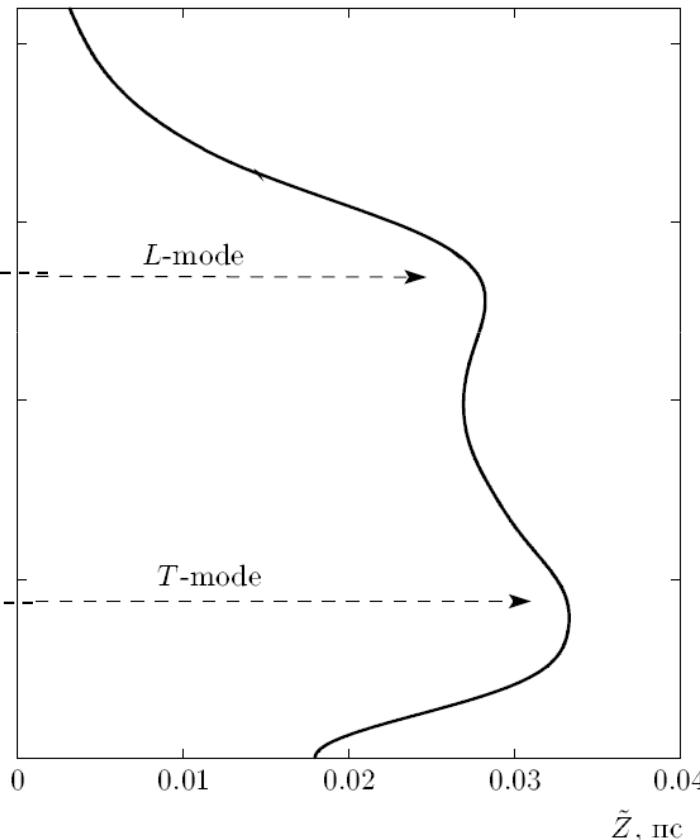
Микроскопическая динамика (жидкий галлий)

Коллективная динамика



Дисперсионные кривые

Одночастичная динамика



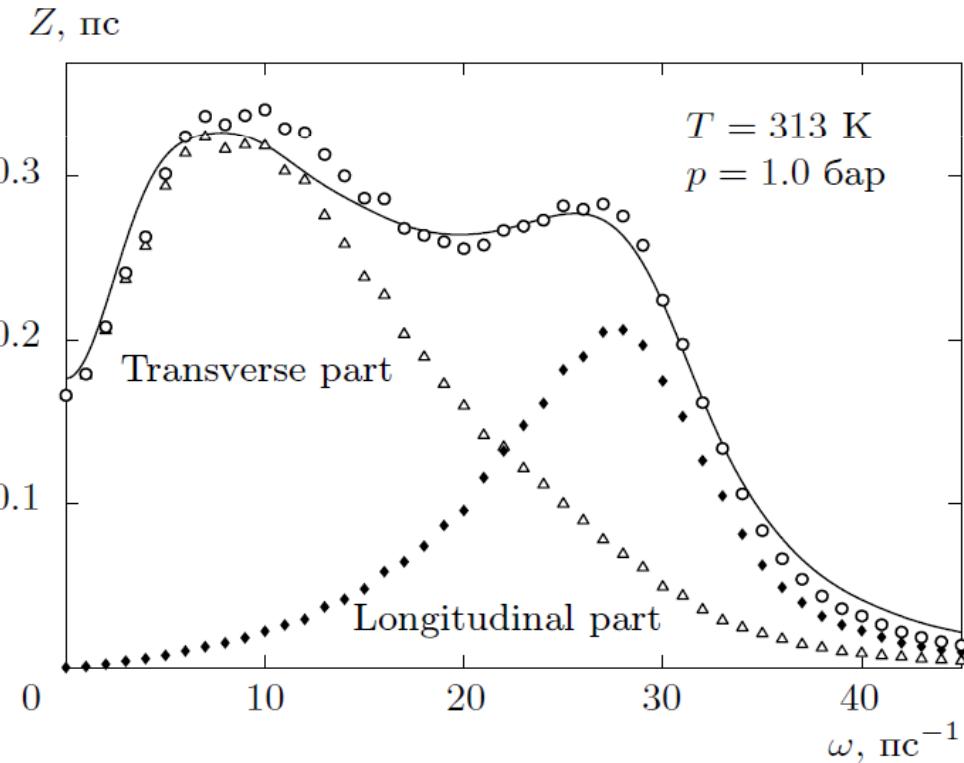
Плотность колебательных состояний

Микроскопическая динамика (жидкий галлий)

Обобщенная дебаевская модель

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{2m}{k_B T k_D^3} \int_0^{k_D} k^2 \left[\tilde{C}_L(k, \omega) + 2\tilde{C}_T(k, \omega) \right] dk,$$

$k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3} = 1.46 \text{ \AA}^{-1}$.



Интерпретация VDOS без подгоночных параметров

1. *W. Schirmacher et.al, JNCS 407, 133 (2015);*
2. *A.B. Мокшин, Р.М. Хуснутдинов, А.Г. Новиков и др., ЖЭТФ (2015).*



- Спасибо за внимание!



Некоторые определения:

Простая жидкость:

- атомы/молекулы - «одного сорта»,
- сферический потенциал межчастичного взаимодействия $U(r)$
(твердые сферы, мягкие сферы, потенциал Леннард-Джонса и др.)

Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Л.: Наука, 1975

Простые жидкости: Ar, Kr, Ne, Xe, ... Li, Na, K, Rb, ...