

## RbCl 溶解的分子动力学模拟研究\*

程兆年 丁 弘 雷 雨 许 立

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

**摘要** 采用等压分子动力学模拟方法, 研究了从晶相到液相不同温度下 RbCl 体系的结构和性质. 等压模拟给出与等容模拟一致的平衡性质、输运性质和结构特征. 键序参数计算表明, 在不及导热过程情形下, 体系在振荡弛豫时间量级内完成熔化过程. 由于不需要密度数据, 等压模拟有望发展成为材料设计中的一种手段.

**关键词:** RbCl, 溶解过程, 等压分子动力学模拟

RbCl 作为一种阴阳离子半径相仿的简单离子液体, 在实验和理论上已引起不少的兴趣. Mitchell 等<sup>[1]</sup> 采用同位素中散射技术得到了熔体 RbCl 的三种径向分布函数 (RDF), Dixon、Sangster<sup>[2]</sup> 的等容 ( $N, T, V$  系综) 分子动力学 (MD) 模拟, 得到与中子散射实验一致的 RDF. 新近, 李和风和陆坤权<sup>[3]</sup> 在日本光子工厂同步辐射源上的晶态和熔融态 EXAFS 实验得出 RDF 与中子散射结果一致. 我们前不久进行的  $T=80, 300, 1023\text{K}$  等容模拟<sup>[4]</sup> 表明, 采用温度无关的 Fumi-Tosi 形式的两体有效势与 Dixon 和 Sangster 给出的势参数<sup>[2]</sup>, 可很好地重复三个温度下晶态、熔融态的中子散射和 EXAFS 实验结果. 由于等容模拟很好地重复了实验结果, 因此采用等压模拟 ( $N, T, p$  系综) 进一步研究 RbCl 体系的温度变化和溶解将是很有意义的.

### 1 等压分子动力学模拟

Andersen<sup>[5]</sup> 首先提出了等压 MD 模拟方法. Parrinello 和 Rahman<sup>[6]</sup> 改进了 Andersen 方法, 使模拟过程中元胞形状可以变化. Nose 和 Klein 进一步推广文 [6] 方法用于离子系统<sup>[7]</sup> 和分子晶体系统<sup>[8]</sup>. Nose 还对各种等压 MD 模拟方法作了比较和分析<sup>[9]</sup>. 等压 MD 模拟被认为是 MD 模拟一大突破, 它已逐步应用于研究熔盐、玻璃的结构<sup>[10]</sup>、分子晶体的取向序<sup>[11]</sup> 和某些相变现象<sup>[12]</sup>.

依文 [6], 等压模拟系统的拉格朗日函数可以写为

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i s_i' G s_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} w T_r(h' h) - p \Omega \quad (1)$$

式中符号 ' 表示矩阵转置,  $T_r$  表示矩阵的迹;  $m_i$  为  $i$  粒子质量,  $w$  为计算原胞内粒子总质量;  $r_i$  为粒子  $i$  在真实空间中的坐标 (真实坐标),  $s_i$  为粒子在计算原胞基矢上的坐标 (标度坐

1994-12-31 收到初稿, 1995-03-07 收到修改稿. 联系人: 程兆年. \* 国家自然科学基金资助项目

标), 计算原胞的三个基矢在模拟中随时间变化 (长度、方向均可变化);  $h$  为标度坐标变换为真实坐标的坐标变换矩阵,  $r_i = h s_i$ ;  $G$  称度规张量,  $G = h' h$ ;  $\phi(r_{ij})$  是  $i, j$  粒子间相互作用势,  $p$  外压,  $\Omega$  原胞体积,  $N$  原胞内粒子数. 拉格朗日函数  $L$  的第一项和第三项是粒子动能, 第三项是原胞体积改变对动能的贡献, 因第一项动能不用常规  $\dot{r}_i$  而用  $\dot{s}_i$ , 故出现第三项. 第二项是系统位能, 第四项是外压贡献.

运动方程可以写为

$$\begin{cases} m_i \ddot{s}_i = - \sum_{j \neq i} (\frac{\phi'}{r_{ij}}) (s_i - s_j) - m_i G^{-1} \dot{G} \dot{s}_i \\ w \dot{h} = (\pi - p) \sigma \end{cases} \quad (2)$$

式中  $\pi$  是原胞内产生的压力张量,

$$\Omega \pi = \sum_{i=1}^N m_i v_i v_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (\frac{\phi'}{r_{ij}}) r_{ij} r_{ij}, \quad r_{ij} = r_i - r_j \quad (3)$$

矩阵  $\sigma$  可由  $h$  计算,  $\sigma = \Omega h^{-1}$ .

在  $h$  为常数时, MD 原胞不随时间而改变, 则  $\dot{h} = 0, \dot{G} = 0$ . 此时过渡到等容情形.

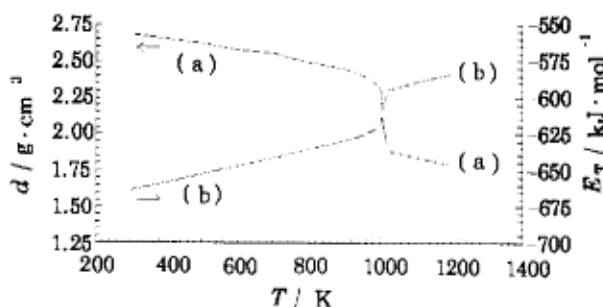


图 1 不同温度下的密度和内能

Fig.1 Densities and total energies at different temperatures

(a) densities; (b) total energies

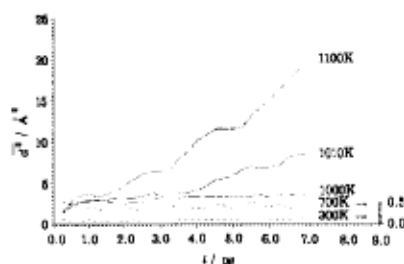


图 2 Rb<sup>+</sup> 离子的均方位移  $\overline{d^2}$

Fig.2 Mean square displacements,  $\overline{d^2}$  of Rb<sup>+</sup> ions

## 2 模拟结果

与等容模拟<sup>[4]</sup>相同, 离子间相互作用势取用 Fumi-Tosi 形式有效两体势<sup>[13]</sup>

$$\phi(r_{ij}) = \frac{e_i e_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp[B_{ij}(\sigma_{ij} - r_{ij})] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} \quad (4)$$

式中  $e_i, e_j$  分别为  $i, j$  离子的电荷,  $\sigma_{ij}, A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij}$  均为势参数, 取用由 RbCl 压缩模量等宏观性质给出的数值<sup>[2]</sup>, 与温度无关, 等压模拟也使用周期边界条件, 采用 Ewald 求和处理库仑力. 计算原胞粒子数 216, 正负离子各 108. 数值求解运动方程组也同等容模拟, 采用蛙跳 (leapfrog) 算法, 时间步长  $5 \times 10^{-15}$  s.

### 2.1 平衡和输运性质

模拟得到的不同温度下密度、内能变化示于图 1. 密度和内能出现的跳跃表明体系发生了熔解. 由图可得模拟 RbCl 体系熔点在 1000-1010K 之间, 与实验熔点  $T_m = 988$  K 甚为一致. 模拟得到的一些与体积变化有关的宏观性质: 熔化热、恒压热容和热膨胀系数, 与实验值一起示于

表 1. 熔化热、恒压热容实验值取自 [14], 热膨胀系数实验值取自 [15]. 考虑到分子动力学模拟仅仅使用了离子间相互作用势而未引入其他经验参数, 符合是令人满意的.

表 1 氯化铷的熔化热 ( $\Delta_{\text{fus}} H_m$ )、恒压热容 ( $C_p$ ) 和热膨胀系数 ( $\alpha$ ) 的模拟计算值与实验值  
Table 1 Heat of fusion ( $\Delta_{\text{fus}} H_m$ ), heat capacities ( $C_p$ ) and thermal expansivities ( $\alpha$ ) from calculation and experiment for rubidium chloride

T/K	$C_p/\text{J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$10^3\alpha/\text{k}^{-1}$	
	calc.	expt.	calc.	expt.
300	56.51	51.54	4.49	4.25
500	58.18	53.34	4.74	4.42
700	59.95	55.44	5.10	4.57
900	61.82	57.53	5.51	4.68
1100	54.40	-	0.32	0.43
$\Delta_{\text{fus}} H_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		calc.: 25.33		expt.: 23.72

表 2 径向分布函数  $g_{+-}(r)$  主峰的特征参数

Table 2 Characteristic values of the first peak of radial distribution function  $g_{+-}(r)$

T/K	Peak position		Peak value		Coordination number	
	MD(N,T,V)	MD(N,T,p)	MD(N,T,V)	MD(N,T,p)	MD(N,T,V)	MD(N,T,p)
1023	3.10	3.14	4.138	4.246	5.60	5.10
300	3.29	3.30	8.125	7.866	6.00	6.00

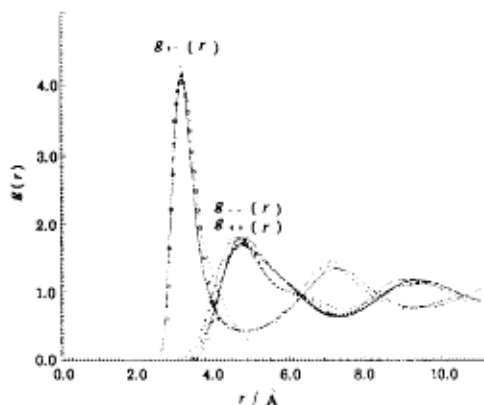


图 3  $T=1023\text{K}$  时 RbCl 的径向分布函数  
Fig.3 Radial distribution functions for RbCl at  $T=1023\text{K}$

— MD( $NTp$ , this work),  
 - - - MD ( $NTV$  [4]),  
 ····· neutron scattering [1],  
 □□□ EXAFS [3]

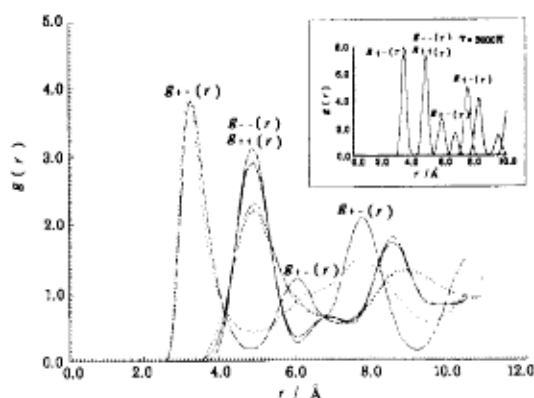


图 4  $T=1000\text{K}$  和  $1010\text{K}$  等压模拟径向分布函数

Fig.4 Radial distribution functions from constant pressure ( $NTp$ ) MD simulation at  $T=1000\text{K}$  and  $T=1010\text{K}$ ,  
 —  $T=1000\text{K}$ , crystalline,  
 - - -  $T=1010\text{K}$ , molten

图 2 给出了  $T=300, 700, 1000, 1010, 1100\text{K}$  五个温度下模拟 RbCl 体系中  $\text{Rb}^+$  离子的均方位移. 在  $T=300, 700, 1000\text{K}$  下  $\text{Rb}^+$  离子均在其晶格平衡位置附近运动, 表明体系处于晶相固态. 在  $T=1010, 1100\text{K}$  均方位移随时间单调上升, 表明体系处于熔融液态. 模拟得到的各温度下的均方位移, 在数值上与等容模拟 [4] 一致.

## 2.2 径向分布函数和瞬态构型

反映结构特征的主要物理量是径向分布函数  $g(r)$ . 图 3 给出了  $T=1023\text{K}$  下 RbCl 体系等压模拟得到的三种径向分布函数: 阳离子-阴离子  $g_{+-}(r)$ , 阳离子-阳离子  $g_{++}(r)$ , 阴离子-阴离子  $g_{--}(r)$ . 为作比较, 等容模拟结果, 中子散射、EXAFS 实验结果一起在图中给出. 表 2 给出了在三种径向分布函数中最重要的  $g_{+-}(r)$  主峰(第一峰)的特征参数. 由图 3 和表 2 可见, 等压模拟的结果与等容模拟十分一致. 尤其是  $g_{+-}(r)$  主峰几乎完全吻合. 但对  $g_{++}(r)$  和  $g_{--}(r)$ , 等压模拟峰值位置比等容模拟略大, 且  $g_{+-}(r)$  从第二峰起也表现出峰值位置略大于等容模拟, 其原因显然是由于等压模拟给出的密度值(见图 1)略低于等容模拟(见 [4]).

直至温度升高到  $T=1000\text{K}$ , 所得到的三种径向分布函数(图 4, 实线)仍具晶态特征. 晶态各峰依然存在, 且峰值位置也接近  $300\text{K}$ (图 4 右上框图)情形. 但在  $T=1010\text{K}$ , 径向分布函数(图 4, 虚线)出现本质变化:  $g_{+-}(r)$ ,  $g_{++}(r)$ ,  $g_{--}(r)$  的第二峰均告消失, 这是晶态熔解为液态的特征<sup>[16]</sup>. 在完全相同的相互作用势、完全相同的模拟条件下, 仅温度相差  $10\text{K}$ , 模拟得到的结构竟出现如此显著的差异, 分别表现出明显的晶态和熔融态特征, 足见等压模拟研究相变的实际意义.

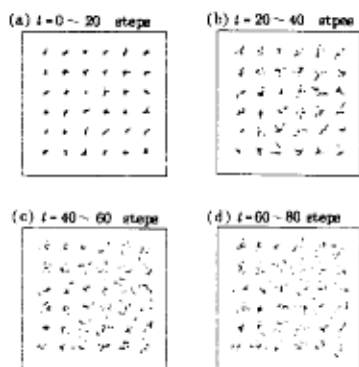


图 5  $T=1010\text{K}$  等压模拟头 80 步内原胞中 216 个粒子的 XY 平面投影轨迹

Fig.5 Trajectory plots for the first 80 time steps from constant pressure MD simulation at  $T=1010\text{K}$ . Trajectories of 216 particles in simulation cell are projected onto the XY plane.

为了显示  $T=1010\text{K}$  模拟体系中粒子的运动过程, 图 5 给出了模拟原胞中 216 个粒子在 XY 平面上的投影轨迹. 在  $t=0$  时刻, 216 粒子的排列为  $0\text{K}$  晶格点阵, 在 Z 方向共 6 层, 每层  $6 \times 6$  个粒子, 在 XY 平面上得 6 层重合的 36 个晶格投影点. 图 5(a) 为  $t=0 \sim 20$  时间步的投影轨迹. 216 个粒子从晶格位置(各轨迹线起点)开始热运动, 至 20 时间步已显著偏离晶格位置(各轨迹线末端), 形成的 6 段轨迹线表现出随机分叉. 图 5(b) 为  $t=20 \sim 40$  时间步的结果. 每一晶格投影点附近的 6 段轨迹线的起点( $t=20$  时间步)已不重合, 但由于各粒子运动得还不远, 故投影轨迹仍在晶格位置附近. 观察各段轨迹末端, 可见结构已偏离晶态特征. 图 5(c) 和图 5(d) 分别是  $t=40 \sim 60$  和  $t=60 \sim 80$  时间步的投影轨迹, 体系的结构已表现出液态特征.

从图 5(a) ~ 5(d) 可清楚地观察到粒子自晶格位置的飞散过程, 未见粒子受周围势阱约束

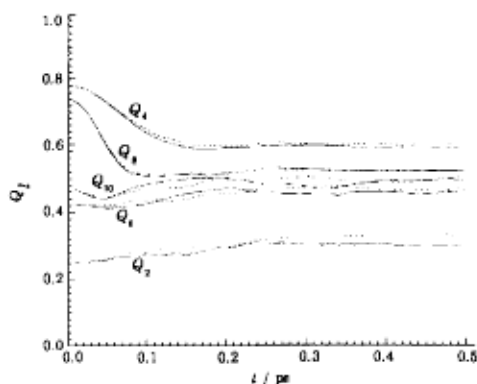


图 6  $T=1010\text{K}$  键序参数 ( $Q_i$ ) 随模拟时间的变化 ( $N_b=4$ )

Fig.6 Bond order parameters ( $Q_i$ ) as a function of MD time at  $T=1010\text{K}$  ( $N_b=4$ )

— Rb<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> bond, Rb<sup>+</sup> centred  
-- Rb<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> bond, Cl<sup>-</sup> centred

出现振荡运动. 一旦粒子得到高于熔点温度的动能, 粒子从其初始位置迅速飞散, 晶格点阵同时迅速崩溃.

### 2.3 键序参数 (BOP, bond order parameters)

虽然轨迹图给出了粒子排列随时间的变化, 但为了给出结构变化的定量描述, 我们计算了  $T=1010\text{K}$  时  $\text{RbCl}$  模拟体系在每一时刻的键序参数  $Q_l$ .

Nelson 等人发展的 BOP 方法, 基于将每一键和一组球谐函数相联系, 为粒子的近邻结构提供了定量的统计描述<sup>[17,18]</sup>. 键序参数  $Q_l$  (通常, 取  $l=2,4,6,8,10$ ) 的计算原理和细节可参见<sup>[19,20]</sup>. 采用等近邻数法<sup>[21,22]</sup> 计算键序参数, 计算中与等容模拟相同, 取近邻数  $N_b=4$ <sup>[4]</sup>.

图 6 给出了  $T=1010\text{K}$  等压模拟下键序参数  $Q_2, Q_4, Q_6, Q_8, Q_{10}$  随模拟时间的变化. 实线为以  $\text{Rb}^+$  离子为中心, 统计  $\text{Rb}^+-\text{Cl}^-$  键空间排布, 计算得到的键序参数  $Q_l$  随时间的变化. 虚线为以  $\text{Cl}^-$  离子为中心,  $\text{Rb}^+-\text{Cl}^-$  键空间排布的键序参数时间变化. 两者结果十分一致表明, 由于原胞中粒子数已足够多, 就每一时刻进行统计平均产生的误差是很小的.

在熔化过程中, 体系的键序参数将由  $t=0$  时刻的晶态  $Q_l$  (参见<sup>[4]</sup>,  $T=300\text{K}$  结果) 过渡到熔融态  $Q_l$ . 由图显示的  $Q_l$  时间演变可以看出, 在晶态向熔融态的过渡中,  $Q_l$  的振荡是很小的. 晶态和熔融态相比较,  $Q_4$  和  $Q_8$  变化显著, 但  $Q_2, Q_6, Q_{10}$  变化不大 (见等容模拟<sup>[4]</sup>). 观察  $Q_4$  和  $Q_8$  随时间的变化清楚地表明, 仅仅在  $t=0.2\text{ps}$  时,  $Q_4$  和  $Q_8$  也已基本趋于稳定.

对  $T=1010\text{K}$  等压模拟熔融态平衡  $Q_l$  也作了计算. 结果为  $Q_2=0.3014, Q_4=0.6236, Q_6=0.4497, Q_8=0.5242, Q_{10}=0.4856$ , 与  $T=1023\text{K}$  等容模拟<sup>[4]</sup> 平衡  $Q_l$  值相一致. 将这一结果与图 6 作比较, 可见在  $t=0.2\text{ps}$  时模拟体系的  $Q_l$  值已基本达到熔融态  $Q_l$  值.

## 3 讨论

(1) 一系列温度下  $\text{RbCl}$  体系等压模拟表明, 等压模拟给出与等容模拟一致的平衡性质、输运性质和结构特征. 在由  $\text{RbCl}$  压缩模量等宏观性质给出的两体有效势下, 可给出与实验很好相符的熔点、熔化热、恒压热容和热膨胀系数等与体积变化有关的宏观性质.

(2)  $\text{RbCl}$  熔化前后温度仅差  $10\text{K}$  的  $1000\text{K}$  和  $1010\text{K}$  等压模拟表明, 等压模拟可以作为研究相变的有效工具. 也许, 借助于等压模拟通过熔点实验值修正两体相互作用势, 可得到更为实用的有效势. 这一研究工作正在进行.

(3) 关于  $\text{RbCl}$  的熔解过程:  $T=1010\text{K}$  下  $\text{Rb}^+$  离子热运动平均速度为  $5.43\text{\AA}\cdot\text{ps}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  离子为  $8.43\text{\AA}\cdot\text{ps}^{-1}$ . 两离子平均为  $6.93\text{\AA}\cdot\text{ps}^{-1}$ .  $\text{RbCl}$  晶态中  $\text{Rb}-\text{Cl}$  间距  $\sim 3.3\text{\AA}$ , 离子按平均速度运动至晶格间距的一半  $1.65\text{\AA}$  仅需  $\sim 0.2\text{ps}$ , 这是振动弛豫时间量级.  $T=1010\text{K}$  投影轨迹图表明在 40 时间步 ( $0.2\text{ps}$ ) 后粒子已偏离晶态特征, 键序参数计算表明体系在  $0.2\text{ps}$  时已基本达到熔融态, 说明粒子只运动飞行了晶格间距的一半, 体系已失去晶态特征. 但在  $T=1000\text{K}$  粒子体系却始终保持晶态特征.

本文进行的等压分子动力学模拟, 温度条件使所有粒子同时得到平动能, 与实际熔解过程有所差别. 实际熔解有一导热过程, 熔化从表面开始. 熔化动力学模拟需引入晶体表面. 含表面的模拟在熔化前会出现表面重构 (如  $\text{Si}$ <sup>[23]</sup>), 升温后将会出现由表面开始的熔解动力学过程. 本文结果仅表明在不及导热过程情形下, 体系在振动弛豫时间量级内就完成熔化过程.

(4) 等压模拟有望发展成为材料设计中的一种手段. 因对所设计的材料而言, 尚未制出的材料缺乏实验密度数据. 等压模拟只需输入原子间相互作用势, 模拟结果可预报材料的结构和性质供选择时参考, 以减少材料研制中的试验次数, 缩短试验周期, 降低试验成本.

## 参 考 文 献

- 1 Mitchell E W J, Poncet P F, Stewart R J. *Phil. Mag.*, 1976, 34:721
- 2 Dixon M, Sangster M J L. *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, 1977, 10:3015
- 3 Li Hefeng, Lu Kunquan, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1994, 6:3629
- 4 丁 弘, 程兆年. 物理学报, 1995, 44(7): 印刷中
- 5 Andersen J C. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72:2384
- 6 Parrinello M, Rahman A. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45:1196
- 7 Nose S, Klein M L. *Mol. Phys.*, 1983, 50:1055
- 8 Nose S, Klein M L. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78:6928
- 9 Nose S. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81:511
- 10 Angell C A, Phifer C C. *Mat. Sci. Forum.*, 1988, 32-33:373
- 11 Klein M L, Lewis L J. *Chem. Rev.*, 1990, 90:459
- 12 Signoini G F, Barrat J L, Klein M L. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92:1294
- 13 Tosi M P, Fumi F G. *J. Phys. Chem. Solid*, 1964, 25:45
- 14 Blander M. *Molten Salt Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, 1964. 141
- 15 J.A. 迪安编, 尚文方等译. 兰氏化学手册, 北京: 科学出版社, 1991. 9-131
- 16 Desa J A E, Wright A C. *J. Non-Crystalline Solids*, 1982, 51:57
- 17 Nelson D R, Toner J. *Phys. Rev.*, 1981, B24:363
- 18 Steinhard J, Nelson D R, Ronchetti M. *Phys. Rev.*, 1983, B28:784
- 19 Cheng Z, Lou X, Ma J, Shao J, Chen N. *J. Chem. Phys.*, 1989, 91:4278
- 20 程兆年, 罗学才, 马剑鹏, 邵 俊, 陈念贻. 中国科学, A 辑, 1991(4): 440
- 21 Cheng Z, Chang J, Jia Z, Chen N. *Nolec, Simul.*, 1993, 10:27
- 22 程兆年, 郑正明, 张 静, 陈念贻. 中国科学, B 辑, 1994, 24:697
- 23 Jia Z, Yang G, Cheng Z, Liu X, Zou S. *J. Phys: Condens. Matter*, 1994, 6:1083

### A Study of Molecular Dynamics Simulation for Rubidium Chloride Melting

Cheng Zhaonian Ding Hong Lei Yu Xu Li

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

**Abstract** The structures and properties of RbCl system at different temperatures have been studied by using the constant pressure molecular dynamics simulation. The equilibrium properties, transport properties, and structure characteristics given by the constant pressure simulation are coincident with those from the constant volume simulation. The calculation of bond order parameters indicated that the melting process of system took a time of magnitude order of vibration relaxation under the condition without introducing thermal conduction mechanism. It is expected that the constant pressure simulation can be developed into a useful tool for material design, because the density data of materials designed is not necessary in the simulation.

**Keywords:** RbCl, Melting process, Constant-pressure molecular dynamics simulation