

Атомарные коллективные возбуждения в жидком свинце

Р. М. Хуснутдинов¹⁾, А. В. Мокшин¹⁾

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2014 г.

На основе модельного ЕАМ-потенциала (модель “погруженного” атома, эффективным образом учитывающая многочастичные взаимодействия) выполнено моделирование атомарной динамики жидкого свинца при температуре $T = 600$ К с целью исследования механизмов формирования атомарных коллективных возбуждений. Рассчитаны спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и спектральных плотностей временных корреляционных функций продольного, $\tilde{C}_L(k, \omega)$, и поперечного, $\tilde{C}_T(k, \omega)$, потоков для области значений волновых чисел $0.11 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 2.01 \text{ \AA}^{-1}$. Установлено, что динамика флуктуаций плотности характеризуется двумя дисперсионными “акустико-подобными” ветвями продольной и поперечной поляризации.

DOI: 10.7868/S0370274X14130086

1. Введение. Установление механизма распространения коллективных возбуждений, связанных с движением атомов/молекул в жидкостях, представляет собой одну из важных задач физики конденсированного состояния [1–4]. Как известно, коллективная динамика частиц в жидких металлах характеризуется рядом специфических особенностей [5]. В частности, частотный спектр динамического структурного фактора $S(k, \omega)$, содержащий информацию о динамике флуктуаций плотности, имеет выраженную трехпиковую структуру, которая наблюдается в экспериментах по неупругому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов в металлических расплавах [1, 5]. При этом анализ дисперсионных кривых, характеризующих зависимость $\omega_c(k)$ положения высокочастотного пика от волнового числа, выявил наличие так называемой положительной дисперсии скорости звука [1, 3, 5]. Другой важной особенностью, обнаруженной в экспериментах по нейтронной и рентгеновской спектроскопии в жидкостях, является то, что трехпиковая форма $S(k, \omega)$ не воспроизводится комбинацией трех лоренцевых функций (по частоте ω при фиксированном k) [6]. Эти и другие особенности, характеризующие коллективную атомарную (молекулярную) динамику в жидкостях, побуждают к проведению дополнительных экспериментов [7–9], а также развитию соответствующих теоретических интерпретаций [5].

Первые экспериментальные результаты по неупругому рассеянию нейтронов расплавом свинца

были получены в середине 50-х годов прошлого столетия исследовательскими группами, возглавляемыми Эгельстаффом и Брокхаузом. Детальное обсуждение этих результатов можно найти в работах [1, 5, 7–14]. В них указывается на наличие высокочастотных коллективных возбуждений в спектрах $S(k, \omega)$ жидкого свинца. Позднее на основе экспериментальных данных, полученных независимо двумя исследовательскими группами [15, 16], были высказаны предположения о существовании двух неупругих пиков в $S(k, \omega)$, формирующих две выраженные дисперсионные кривые, физическая природа которых предположительно связывалась с продольными и поперечными акустико-подобными возбуждениями. Однако последующие эксперименты не смогли дать какого-либо подтверждения указанной гипотезе [17–21]. Наблюдавшиеся в низкочастотной области спектров $S(k, \omega)$ особенности связывались с эффектами многократного рассеяния [7–9].

Методы компьютерного моделирования молекулярной динамики позволяют установить физические факторы, ответственные за коллективную скоррелированную динамику частиц в жидкостях [22, 23]. Подобного рода численные исследования были выполнены для воды [22, 23], жидких галлия [24–26], олова [27], оксида кремния [9] и германия [28], а также различных металлических сплавов и соединений [29–31]. Вместе с тем первые результаты по моделированию атомарной динамики жидкого свинца вблизи температуры плавления ($T = 613$ К) показали наличие единственной дисперсионной ветви [32, 33], проявляющейся в спектрах $S(k, \omega)$, что было подтверждено

¹⁾e-mail: khrm@mail.ru; anatolii.mokshin@mail.ru

в последующих молекулярно-динамических расчетах [34–36]. Таким образом, к настоящему времени отсутствует ясное понимание физических механизмов распространения атомарных коллективных возбуждений в жидкостях даже для случая простых однокомпонентных систем [9].

2. Детали моделирования. Рассматриваемая в настоящей работе система состояла из $N = 13500$ атомов, расположенных в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Частицы взаимодействовали между собой через модельный ЕАМ-потенциал (модель “погруженного” атома), адаптированный для свинца [37]. В этой модели дополнительно к парным межатомным взаимодействиям вводятся поправки, учитывающие влияние окружения [38, 39]. Так, потенциальная энергия для металлов, воспроизводимых с помощью ЕАМ-потенциалов, может быть в общем виде представлена как

$$\mathcal{U}(r) = \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i \Phi(\rho_i). \quad (1)$$

Здесь $\varphi(r_{ij})$ – парный потенциал межатомного взаимодействия, $\Phi(\rho_i)$ – потенциал “погружения”, характеризующий эффективным образом многочастичные взаимодействия через электронную плотность i -го атома ρ_i . Моделирование выполнялось в каноническом (NVT) ансамбле. Для поддержания системы в состоянии термодинамического равновесия использовался термостат Нозе–Гувера с параметром взаимодействия $\tau = 100.0$ пс. Интегрирование уравнений движений атомов осуществлялось на основе алгоритма Верле в скоростной форме с временным шагом $dt = 10^{-15}$ с [40]. Расплав свинца был получен плавлением кристалла с ГЦК-структурой и доведением температуры системы до $T = 3000$ К с последующим охлаждением к температуре $T = 600$ К. Скорость охлаждения составляла $\gamma = 10^{10}$ К/с. Для приведения системы в состояние термодинамического равновесия было выполнено 10^6 временных шагов. Расчет временных характеристик осуществлялся на временном масштабе $t = 1.2$ нс².

3. Результаты исследований. Динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ связан с когерентной функцией рассеяния

$$F(k, t) = \frac{\langle \delta\rho_k^*(0)\delta\rho_k(t) \rangle}{\langle |\delta\rho_k(0)|^2 \rangle} \quad (2)$$

² Частотные характеристики будут выражаться в единицах $\omega_E = \sqrt{\frac{4\pi n}{3m}} \int_0^\infty g(r)\nabla^2\mathcal{U}(r)r^2dr$, которые оценивают так называемую частоту Эйнштейна.

следующим образом:

$$S(k, \omega) = \frac{S(k)}{\pi} \int_0^\infty F(k, t)e^{i\omega t} dt, \quad (3)$$

где $S(k) = \langle |\delta\rho_k(0)|^2 \rangle$ – статический структурный фактор [41], величина

$$\delta\rho_k(t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_j(t))} \quad (4)$$

определяет флуктуации плотности в пространственной области размера $2\pi/|\mathbf{k}|$, $|\mathbf{k}|$ – волновое число, $\mathbf{r}_j(t)$ – радиус-вектор, характеризующий положение j -й частицы в момент времени t . Таким образом, динамический структурный фактор содержит информацию о перераспределении плотности на определенном пространственном масштабе вдоль направления, задаваемого волновым вектором \mathbf{k} . С другой стороны, распространение коллективных возбуждений в многочастичной системе может быть охарактеризовано потоковыми переменными

$$j_L(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N [\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t)] e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}, \quad (5)$$

$$j_T(k, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l^N |[\mathbf{e}_k, \boldsymbol{\vartheta}_l(t)]| e^{-i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_l(t))}. \quad (6)$$

Здесь $j_L(k, t)$ определяет величину продольного потока – движение частиц вдоль направления \mathbf{k} . Величина $j_T(k, t)$ характеризует поперечный поток – движение (колебания) частиц в плоскости, ортогональной направлению \mathbf{k} . Временные корреляционные функции (ВКФ) от этих (потоковых) переменных [42]

$$C_\alpha(k, t) = \frac{\langle j_\alpha^*(k, 0)j_\alpha(k, t) \rangle}{\langle j_\alpha^*(k, 0)j_\alpha(k, 0) \rangle}, \quad \alpha \in \{L, T\}, \quad (7)$$

будут определять особенности распространения волн, обусловленных перераспределением плотности числа частиц, продольной ($\alpha \equiv L$) и поперечной ($\alpha \equiv T$) поляризации. По аналогии с выражением (3) определим спектральные плотности:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_\alpha(k, \omega) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty C_\alpha(k, t)e^{i\omega t} dt = \\ &= \frac{1}{t_M} \left| \int_0^{t_M} j_\alpha(k, t)e^{i\omega t} dt \right|^2, \\ &\alpha \in \{L, T\}, \end{aligned} \quad (8)$$

где t_M – временной масштаб наблюдения. Последнее равенство в (8) следует из теоремы Винера–Хинчина [43]. Спектральные особенности в $\tilde{C}_L(k, \omega)$

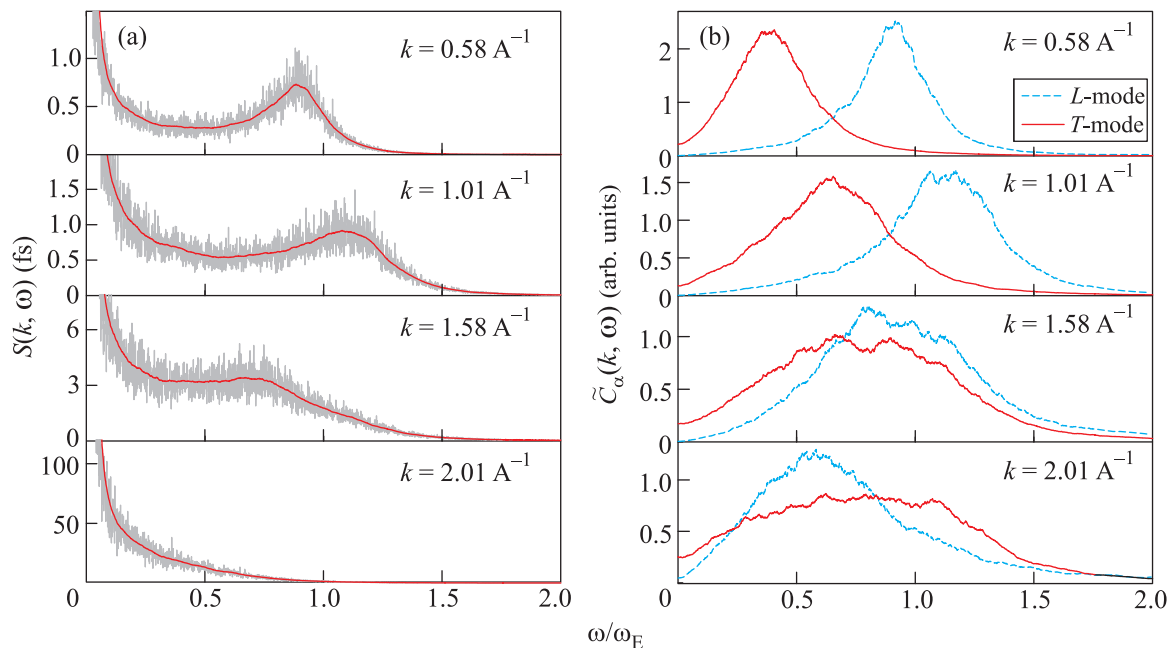


Рис. 1. (a) – Динамический структурный фактор для расплава свинца при температуре $T = 600$ К для области значений волновых чисел $0.58 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 2.01 \text{ \AA}^{-1}$. (b) – Спектр плотности ВКФ продольного (L) и поперечного (T) потоков

и $\tilde{C}_T(k, \omega)$ определяют характеристические частоты колебательных процессов продольной и поперечной поляризации соответственно, а положения высокочастотных пиков в этих спектрах при различных значениях волновых чисел – дисперсионные зависимости $\omega_c^{(L)}(k)$ и $\omega_c^{(T)}(k)$.

Следует также отметить, что высокочастотные особенности спектров динамического структурного фактора будут более отчетливо проявляться в спектральной плотности ВКФ продольного потока $\tilde{C}_L(k, \omega)$. Это непосредственно следует из выражения [44]

$$\frac{k_B T k^2}{m} C_L(k, t) = -\frac{d^2 F(k, t)}{dt^2}. \quad (9)$$

Отсюда находим

$$\frac{k_B T}{m} \tilde{C}_L(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega). \quad (10)$$

Выражение (10) устанавливает взаимосвязь между дисперсионной кривой, определяемой через положения пиков в $S(k, \omega)$ при различных значениях k и дисперсионной кривой $\omega_c^{(L)}(k)$.

На рис. 1 представлены спектры динамического структурного фактора $S(k, \omega)$ и спектральные плотности ВКФ продольного и поперечного потоков жидкого свинца при различных значениях волнового числа ($0.58 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 2.01 \text{ \AA}^{-1}$). Данные спектральные характеристики были рассчитаны на основе ре-

зультатов моделирования атомарной динамики. Динамический структурный фактор $S(k, \omega)$ определяется в соответствии с выражениями (2) и (3). Величины $\tilde{C}_L(k, \omega)$ и $\tilde{C}_T(k, \omega)$ рассчитывались через выражение (8). Отчетливо прослеживается соответствие между высокочастотными пиками в $S(k, \omega)$ и $\tilde{C}_L(k, \omega)$. Наличие выраженной неупругой компоненты указывает на колебательные процессы продольной поляризации (L -mode). Соответствующая характеристическая частота $\omega_c^{(a)}(k)$ растет с увеличением k на интервале от $k \rightarrow 0$ до $k \simeq k_m/2 = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, где k_m – положение главного максимума в статическом структурном факторе $S(k)$ [31]. В спектральной плотности ВКФ поперечного потока также наблюдается высокочастотный пик (см. рис. 1a), форма и положение которого существенно отличны от высокочастотного пика в $\tilde{C}_L(k, \omega)$.

На рис. 2 представлены дисперсионные кривые $\omega_c^{(L)}(k)$ и $\omega_c^{(T)}(k)$, полученные из анализа соответствующих спектральных плотностей. В области малых значений волнового числа обе кривые характеризуются линейным ростом, достигая максимума при $k \simeq k_m/2$. Такой характер закона дисперсии отвечает “акустико-подобным” колебательным процессам [13, 45]. При этом наклоны интерполяционных прямых в области предельно низких значений волновых чисел (гидродинамический предел) будут характеризовать соответствующие скорости распро-

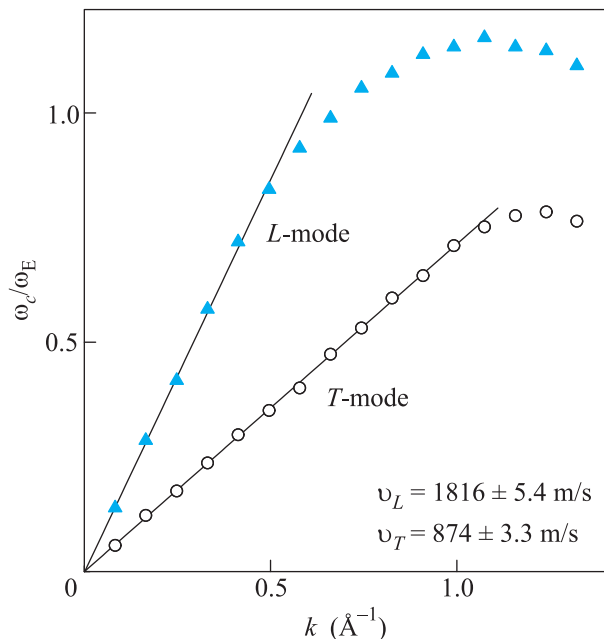


Рис. 2. Дисперсии коллективных возбуждений $\omega_c^{(\alpha)}(k)$ продольной ($\alpha \equiv L$) и поперечной ($\alpha \equiv T$) поляризации. Наклоны интерполяционных прямых к дисперсионным зависимостям в области малых волновых чисел определяют соответствующие скорости звука $v_L = 1816 \pm 5.4$ м/с и $v_T = 874 \pm 3.3$ м/с

странения “акустико-подобных” колебаний продольной и поперечной поляризации. Полученные значения скоростей составили $v_L = 1816 \pm 5.4$ м/с и $v_T = 874 \pm 3.3$ м/с. Представленные на рис. 2 результаты указывают на отсутствие “оптико-подобной” ветви в законе дисперсии для жидкого свинца в отличие от водородсодержащих жидкостей, где такие особенности в законе дисперсии были выявлены [46]. Наличие на рис. 2 нижней ветви в законе дисперсии, которая также наблюдалась в экспериментах по неупругому рассеянию [15, 16] в окрестности значений волновых чисел $k \simeq k_m/2$, может рассматриваться как рефлекс “акустико-подобных” колебаний поперечной поляризации. Проявление последней в экспериментальных спектрах $S(k, \omega)$ обусловлено квазиупругими свойствами среды на микроскопических пространственных масштабах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант # 14-02-00335-а). Крупномасштабные молекулярно-динамические расчеты были выполнены на вычислительном кластере Казанского федерального университета и суперкомпьютере межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

1. U. Balucani and M. Zoppi, *Dynamics of the Liquid State*, Clarendon, Oxford (1994).
2. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, В. Н. Рыжков, К. Траченко, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, УФН **182**, 1137 (2012).
3. R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, and V. Yu. Shurygin, Письма в ЖЭТФ **76**, 181 (2002).
4. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, R. M. Khusnutdinoff, and P. Hänggi, ФТТ **48**, 1662 (2006).
5. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, N.Y. (2006).
6. Н. М. Благовещенский, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, ФТТ **56**, 122 (2014).
7. J. R. D. Copley and S. W. Lovesey, Rep. Prog. Phys. **38**, 461 (1975).
8. N. H. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
9. T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, Rev. Mod. Phys. **77**, 881 (2005).
10. P. A. Egelstaff, Acta Crystallogr. **7**, 673 (1954).
11. B. N. Brockhouse, L. M. Corliss, and J. M. Hastings, Phys. Rev. **98**, 1721 (1955).
12. D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, W.A. Benjamin Inc., N.Y.–Amsterdam (1963).
13. W. Montfrooij and I. de Schepper, *Excitations in Simple Liquids, Liquid Metals and Superfluids*, Oxford University Press, N.Y. (2010).
14. T. E. Faber, *An Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
15. B. Dorner, T. Plesser, and H. Stiller, Physica **31**, 1537 (1965).
16. S. J. Cocking and P. A. Egelstaff, J. Phys. C **1**, 507 (1968).
17. P. D. Randolph and K. S. Singwi, Phys. Rev. **152**(1), 99 (1966).
18. P. D. Randolph, Phys. Rev. Lett. **20**, 531 (1968).
19. O. Söderström, J. R. D. Copley, J.-B. Suck, and B. Dorner, J. Phys. F: Metal Phys. **10**, L151 (1980).
20. O. Söderström, Phys. Rev. A **23**(2), 785 (1981).
21. O. Söderström, U. Dahlborg, and M. Davidovič, Phys. Rev. A **27**, 470 (1983).
22. A. Rahman and F. H. Stillinger, Phys. Rev. A **10**, 368 (1974).
23. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, J. Non-Cryst. Solids **357**, 1677 (2011).
24. F. J. Bermejo, R. Fernández-Perea, M. Alvarez, B. Roessli, H. E. Fischer, and J. Bossy, Phys. Rev. E **56**, 3358 (1997).
25. S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, and E. E. Alp, J. Phys.: Cond. Mat. **20**, 114107 (2008).
26. S. Hosokawa, M. Inui, Y. Kajihara, K. Matsuda, T. Ichitsubo, W.-C. Pilgrim, H. Sinn, L. E. González, D. J. González, S. Tsutsui, and A. Q. R. Baron, Phys. Rev. Lett. **102**, 105502 (2009).

27. S. Hosokawa, S. Munejiri, M. Inui, Y. Kajihara, W.-C. Pilgrim, Y. Ohmasa, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, F. Shimojo, and K. Hoshino, *J. Phys.: Cond. Mat.* **25**, 112101 (2013).
28. L. E. Bove, E. Fabiani, A. Fontana, F. Paoletti, C. Petrillo, O. Pilla, and I.C.V. Bento, *Europhys. Lett.* **71**, 563 (2005).
29. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, *Изв. РАН: Сер. физ.* **74**, 677 (2010).
30. Р. М. Хуснутдинов, *Коллоидный журнал* **75**, 792 (2013).
31. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, И. И. Хадеев, *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* **1**, 90 (2014).
32. M. Goda and Sh. Yoshioki, *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1839 (1975).
33. F. Yoshida, *Prog. Theor. Phys.* **56**, 1374 (1976).
34. W. Gudowski, M. Dzugutov, and K.-E. Larsson, *Phys. Rev. E* **47**, 1693 (1993).
35. T. Bryk and I. Mryglod, *Phys. Rev. E* **63**, 051202 (2001).
36. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, *ЖЭТФ* **135**, 477 (2009).
37. D. K. Belashchenko, *Russ. J. Phys. Chem. A* **86**, 779 (2012).
38. Д. К. Белашченко, *Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ*, Мисис, М. (2005).
39. А. В. Мокшин, А. В. Чванова, Р. М. Хуснутдинов, *ТМФ* **171**, 135 (2012).
40. А. В. Мокшин, С. О. Забегаев, Р. М. Хуснутдинов, *ФТТ* **53**, 532 (2011).
41. R. M. Khusnutdinoff and A. V. Mokshin, *Physica A* **391**, 2842 (2012).
42. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, R. M. Khusnutdinoff, and P. Hänggi, *J. Phys.: Cond. Mat.* **19**, 046209 (2007).
43. G. A. Korn and T. M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, McGraw-Hill Book Co., N.Y. (1961).
44. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, Р. М. Хуснутдинов, П. Хангги, *ЖЭТФ* **130**, 974 (2006).
45. Е. Л. Громницкая, А. Г. Ляпин, О. В. Стальгорова, И. В. Данилов, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 879 (2012).
46. P. Jedlovsky, G. Garberoglio, and R. Vallauri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19823 (2011).