Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 6, с. 343 – 348

Универсальность микроскопических структурных и динамических особенностей в жидких щелочных металлах вблизи плавления

А. В. Мокшин[1], *Р. М. Хуснутдинов, А. Р. Ахмерова, А. Р. Мусабирова*

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 18 августа 2017 г.

В работе обсуждается ранее высказанное в [U. Balucani et al., Phys. Rev. B **47**, 3011 (1993)] предположение о том, что пространственно-временны́е зависимости характеристик микроскопической структуры и динамики для группы жидких щелочных металлов приводятся к общему, единому виду через масштабные преобразования. Установлено, что такое описание возможно в случае, когда в качестве масштабных единиц выступают (i) эффективный размер частицы, соотносимый, в частности, с экспериментально измеряемой величиной – положением главного пика в статическом структурном факторе, (ii) характерный временно́й масштаб теплового пробега частицы, а также (iii) параметры линии фазового разделения "жидкость"–"кристалл" (в частности, температура плавления). Вывод следует непосредственно из сравнительного анализа данных, полученных к настоящему времени с помощью экспериментов по рентгеновской дифракции, а также по неупругому рассеянию медленных нейтронов и рентгеновских лучей. Результаты работы развивают идеи, представленные ранее в работе [A.V. Mokshin et al., J. Chem. Phys. **121**, 7341 (2004)].

DOI: 10.7868/S0370274X17180047

Утверждение о том, что микроскопические структурно-динамические особенности жидкостей одного и того же типа (группы сжиженных инертных газов – Ar, Ne, Kr, Xe, группы жидких однокомпонентых полупроводников с одинаковым координационным числом – например, Ge, Si, жидких щелочноземельных металлов – Be, Ca, Mg, Sr, жидких щелочных металлов и т.д.) являются универсальными внутри этого типа, как оказалось, – не столь однозначно, как это могло бы показаться на первый взгляд. Наиболее наглядно это проявилось в случае рассмотрения типичных представителей класса простых жидкостей – жидких щелочных металлов, трактовка экспериментальных данных и результатов моделирования молекулярной динамики в случае которых оказалась достаточно противоречивой [1–3].

Согласно достаточно общим положениям молекулярно-кинетической теории вполне разумно ожидать, что общий характер межчастичного взаимодействия в системах одного и того же типа, находящихся в идентичных (равновесных) термодинамических фазовых состояниях, должен порождать подобную структуру, а также одночастичную и коллективную динамику подобного характера. Именно такие рассуждения подразумеваются при развитии теорий (как правило, микроскопических), нацеленных на описание микроскопической динамики, где одним из ключевых входных параметров является потенциал межчастичного взаимодействия (так, как это было выполнено, например, для жидких щелочных металлов в работе [4]). Примечательно, что молекулярно-динамические расчеты [1], проведенные для жидких щелочных металлов (Na, K, Rb и Cs) вблизи плавления на основе модельного псевдопотенциала Прайса–Сингви–Този (Price–Singwi–Tosi), также указывают на то, что статические и зависящие от времени структурные корреляции для всех щелочных металлов масштабируются универсальным образом. Результаты более ранних попыток проверки проявления такой "универсальности"[2] на основе теоретических и молекулярно-динамических рассмотрений были представлены в работах [5–9]. Тем не менее, наиболее веским аргументом корректности этих рассуждений и выводов могло бы быть их подтверждение на основе экспериментальных данных. Такое стало возможно с развитием техники неупругого рассеяния рентгеновских лучей [10], с помощью которой удалось получить соответствующие экспериментальные данные для жидких лития [11], натрия [3, 12, 13] и калия [14, 15] и, тем самым,

[1] e-mail: anatolii.mokshin@mail.ru

[2] Соотносится с так называемым "принципом соответствующих состояний" [1].

дополнить более ранние экспериментальные результаты, полученные с помощью неупругого рассеяния медленных нейтронов для жидких калия [16], рубидия [17] и цезия [18]. Следует отметить, что во всех этих экспериментах измерялся динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ – величина, содержащая информацию о структуре и коллективной динамике частиц с временны́ми $t = 2\pi/\omega$ и характерными пространственными $\ell = 2\pi/k$ масштабами (здесь ω и k – есть частота и волновое число соответственно). Кроме того, важной особенностью этих экспериментов является то, что они выполнялись для расплавов при температурах вблизи плавления (см. табл. 1). Это позволяет ограничиться характеризацией термодинамического фазового состояния систем лишь с помощью единственного параметра – приведенной температуры T/T_m, где T_m – температура плавления соответствующей системы (см. табл. 1).

Выполняемые различными группами исследователей сопоставления экспериментальных спектров динамического структурного фактора [2, 3, 19] и особенностей этих спектров [20] для жидких щелочных металлов приводили к совершенно противоположным выводам. В представленной работе мы попытаемся разрешить существующие противоречия, для чего детально рассмотрим доступные к настоящему времени экспериментальные данные как по микроскопической структуре, так и по динамике жидких щелочных металлов. Очевидно, что важным моментом здесь является выбор соответствующих параметров, через которые должно осуществляться масштабирование. В качестве единичного пространственного масштаба уместно взять величину $r_m = 2\pi/k_m$, соотносимую с эффективным размером частиц системы; здесь k_m – положение главного максимума статического структурного фактора. Далее, единичный временно̀й масштаб вполне логично определить как $t_m = k^{-1}\sqrt{m/k_{\rm B}T}$, где m – масса частицы. Другими словами, t_m – время теплового пробега частицы на пространственном масштабе $\ell = 2\pi/k$. Следовательно, единичный частотный масштаб есть $\omega_m = 2\pi/t_m$.

Микроскопическая структура. Статический структурный фактор $S(k)$ представляет собой нулевой частотный момент (условие нормировки) динамического структурного фактора [21]:

$$S(k) = \int S(k,\omega)d\omega.$$

В случае простых жидкостей сопоставление результатов для статического структурного фактора, связанного через синус- или косинус-преобразование

Таблица 1. Некоторые физические параметры (вблизи плавления)

Параметры	Li	Na	K	Rb	Cs
T_m (K)	453.70	371.00	336.35	312.64	301.55
ρ_m (г/см^3)	0.534	0.971	0.856	1.532	1.873
m (10^{-24} г)	11.5	38.2	64.9	141.9	221.0
σ (Å)	2.65	3.34	4.15	4.41	4.8.0
T/T_m	1.021	1.019	1.019	1.002	1.005
r_m (Å)	2.51	3.14	3.93	4.19	4.36
t_m (пс)	0.05	0.13	0.23	0.37	0.51

В табл. 1 применены обозначения: температура плавления T_m, плотность ρ_m; масса атома m и эффективный атомарный размер σ. Температура рассматриваемых состояний T/T_m, единичный пространственный r_m и временно́й t_m масштабы.

Фурье с функцией радиального распределения частиц $g(r)$:

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

реализуется непосредственно: величина $S(k)$ измеряется в опытах по нейтронной и рентгеновской дифракции (ρ – количественная плотность). Так, на рис. 1a приводятся экспериментальные данные статического структурного фактора жидких лития, натрия, калия, рубидия и цезия вблизи плавления [22]; при этом статический структурный фактор представляется как функция приведенного волнового числа k/k_m. Как следует из рис. 1, экспериментальные данные для всех рассмотренных систем характеризуются общей (k/k_m)-зависимостью, что является вполне ожидаемым. Интенсивности пиков статического структурного фактора $S(k)$, а также их положения в приведенных единицах для всех систем совпадают.

Функции радиального распределения атомов, восстановленные из экспериментальных $S(k)$ и пересчитанные с приведенным аргументом (r/r_m), представлены на рис. 1b. Здесь также наблюдается наложение функций радиального распределения всех систем на единую, общую кривую. Примечательно, что функция $g(r)$ не содержит признаков проявления какой-либо кристаллической структуры, включая структуру с ОЦК-решеткой, типичную для кристаллических щелочных металлов [23]. Форма главного максимума функции $g(r)$ не содержит каких-либо особенностей в виде уширений и "плеч", что является типичным в случае простых жидкостей, межчастичное (межатомное, ион-ионное) взаимодействие которых корректно воспроизводится

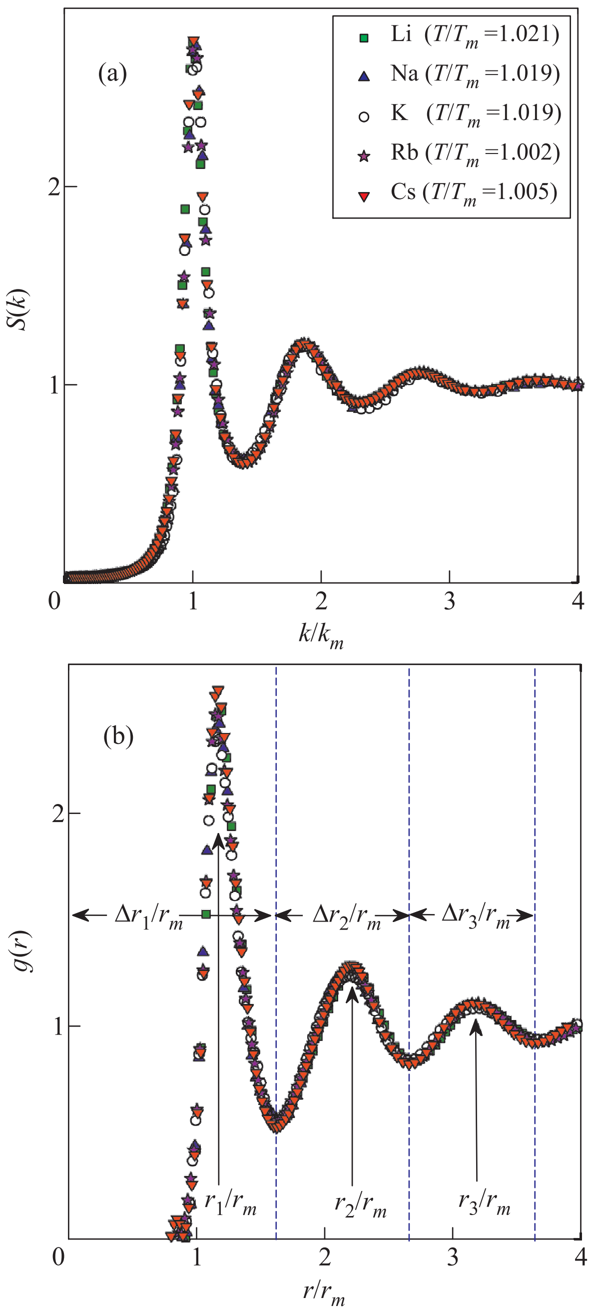

Рис. 1. (Цветной онлайн) Статический структурный фактор $S(k)$ и радиальное распределения частиц $g(r)$ в жидких щелочных металлах [22] как функции приведенного волнового числа k/k_m и приведенного расстояния r/r_m соответственно

потенциалом сферического типа [24]. Отметим, что в случае жидких щелочных металлов сферические псевдопотенциалы производят лучшее согласие с экспериментальными данными как по структуре, так и по динамике по сравнению с известными к настоящему времени многочастичными потенциалами семейства EAM [25–27]. Если определить так называемые правую и левую полуширины главного максимума на высоте $g(r) = 1$, то отношение правой полуширины к левой производит следующее значение коэффициента асимметрии пика: $\sim 1.6 \pm 0.2$. Далее, высóты максимумов $g(r)$ для систем являются одинаковыми, и для первых трех максимумов имеем

$$g(r_1) = 2.47 \pm 0.12, \qquad g(r_2) = 1.26 \pm 0.03, \\ g(r_3) = 1.1 \pm 0.01.$$

Положения первых трех максимумов $g(r)$, характеризующих первые три псевдокоординационные сферы (см. рис. 1b), определяются значениями

$$r_1/r_m = 1.17 \pm 0.01, \qquad r_2/r_m = 2.2 \pm 0.03, \\ r_3/r_m = 3.19 \pm 0.04.$$

С увеличением индекса псевдокоординационной сферы ширина соответствующего слоя уменьшается, что характерно для неупорядоченной системы, где отсутствуют направленные связи в межчастичном взаимодействии [28]. Так, если ширину слоя определить через расстояние между соответствующими минимумами в функции радиального распределения, то в результате для первой, второй и третьей координационных оболочек находим $\Delta r_1 \approx 1.6 r_m$, $\Delta r_2 \approx 1.06 r_m$ и $\Delta r_3 \approx 0.96 r_m$ соответственно (см. рис. 1b).

Микроскопическая коллективная динамика. Если в случае неупругого рассеяния медленных нейтронов динамический структурный фактор $S(k,\omega)$ может быть извлечен непосредственно из экспериментальных данных [21, 29], то в случае неупругого рассеяния рентгеновских лучей интенсивность рассеяния $I(k,\omega)$ связана с $S(k,\omega)$ через свертку с функцией экспериментального разрешения $R(k,\omega)$ [30]:

$$I(k,\omega) \propto \int R(k,\omega-\omega') \frac{\hbar\omega'/k_{\mathrm{B}}T}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega'/k_{\mathrm{B}}T}} S(k,\omega') d\omega'. \quad (1)$$

Измеряется интенсивность также как и динамический структурный фактор в единицах времени (например, в секундах). Поскольку деконволюция интегрального выражения в уравнении (1) и извлечение значений $S(k,\omega)$ представляет собой достаточно трудоемкую процедуру, поэтому трактовка экспериментальных данных в этом случае, как правило, осуществляется через рассмотрение интенсивности рассеяния $I(k,\omega)$, форма которой (k- и ω-зависимости) полностью соответствует таковой для $S(k,\omega)$. Именно такой подход был реализован в работе [3] при сопоставлении экспериментальных данных неупругого рассеяния рентгеновских лучей в жидких литии, натрии (и алюминии).

Для жидких щелочных металлов (лития, натрия и калия) вблизи температур плавления экспериментальные спектры интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(k,\omega)$ [3, 11, 31], соответствующие различным областям волнового числа k, но с максимально близкими значениями k/k_m, были отобраны и приведены к обезразмеренному виду $\omega_m I(k,\omega)$. Сопоставление этих спектров представлено на рис. 2: жидкий литий при температуре $T = 475$ K ($T/T_m = 1.049$), расплав натрия при температуре $T = 390$ K ($T/T_m = 1.051$) и жидкий калий при температуре $T = 343$ K ($T/T_m = 1.020$).

Как следует из рис. 2, спектры полностью совпадают в пределах погрешностей экспериментальных измерений. Формы как центральной, так и неупругих компонент интенсивностей $\omega_m I(k,\omega)$ для расплавов являются практически одинаковыми. Все это указывает на то, что микроскопическая динамика жидких щелочных металлов в соответствующих состояниях характеризуется универсальными особенностями, и теоретическое описание коллективной атомистической динамики группы жидких щелочных металлов может быть выполнено в рамках общих масштабных законов.

Как известно, положение высокочастотного пика $\omega_c(k)$ в спектрах динамического структурного фактора коррелирует с положением высокочастотного пика в спектральной плотности продольного потока $C_L(k,\omega)$ и, тем самым, соотносится с законом дисперсии звуковых колебаний продольной поляризации [32, 33]. Следуя рассуждениям, приводимым в работе [20], и полагая, что положения высокочастотных пиков в спектрах интенсивности $I(k,\omega)$ и спектрах динамического структурного фактора $S(k,\omega)$ являются близкими, можно выполнить оценочный расчет законов дисперсии для жидких щелочных металлов на основе данных по неупругому рассеянию рентгеновских лучей (для лития [11], натрия [3] и калия [31]) и медленных нейтронов (для рубидия [17] и цезия [18]).

Дисперсионные кривые $\omega_c(k)$ для жидких щелочных металлов представлены на рис. 3a, где наглядно наблюдается подобие в дисперсиях и проявляется закономерность: с увеличением атомного числа положение максимума $k_{\max}$ смещается в область меньших k, а высота максимума $\omega_{\max}$ дисперсии уменьшается. Более того, как видно из рисунков-вставок, существует прямая корреляция величин $k_{\max}$ и $\omega_{\max}$ с масштабными единицами k_m и ω_m, оцененными для группы жидких щелочных металлов. Фактически это указывает на универсальный характер дисперсии внутри данной группы жидкостей (см. также рис. 5 в [20]). Дисперсионные кривые, пересчитанные в приведенных единицах k_m и ω_m, показаны на рис. 3b. Несмотря на то, что данные кривые в таком представлении имеют несколько необычный для дисперсии вид – размытый максимум располагается при очень малых значениях волнового числа $k/k_m \simeq 0.2 \pm 0.05$, – тем не менее, проявление общего для данных расплавов характера дисперсии является очевидным. Более того, данный максимум в дис-

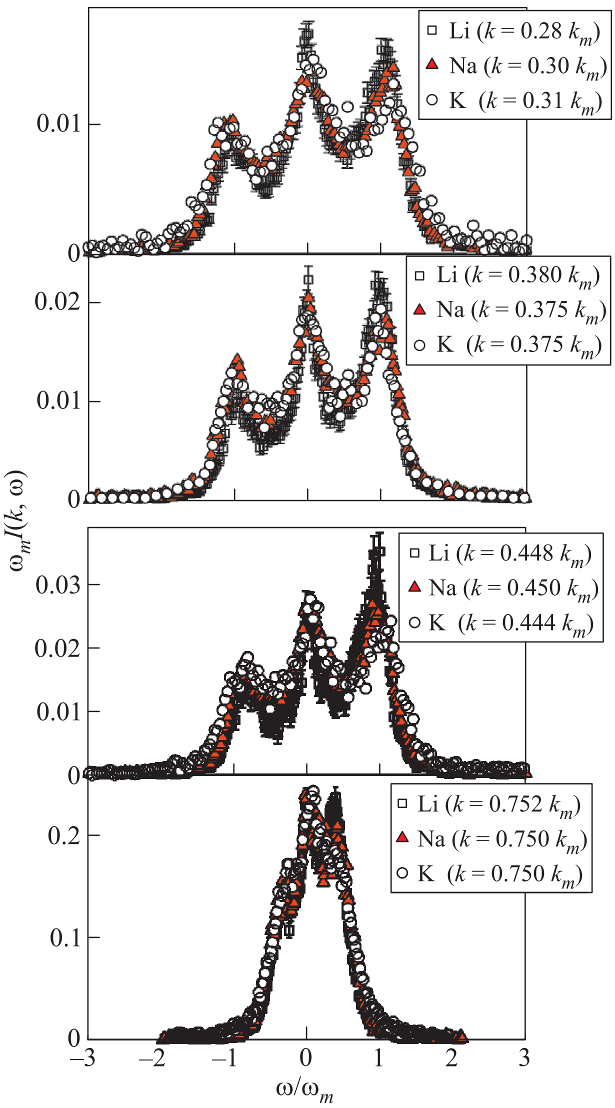

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектры неупругого рассеяния рентгеновских лучей для жидкого лития при $T = 475$ K, расплава натрия при $T = 390$ K и для жидкого калия при $T = 343$ K [3, 11, 31] для разных волновых чисел k. Экспериментальные погрешности интенсивности показаны лишь для жидкого лития

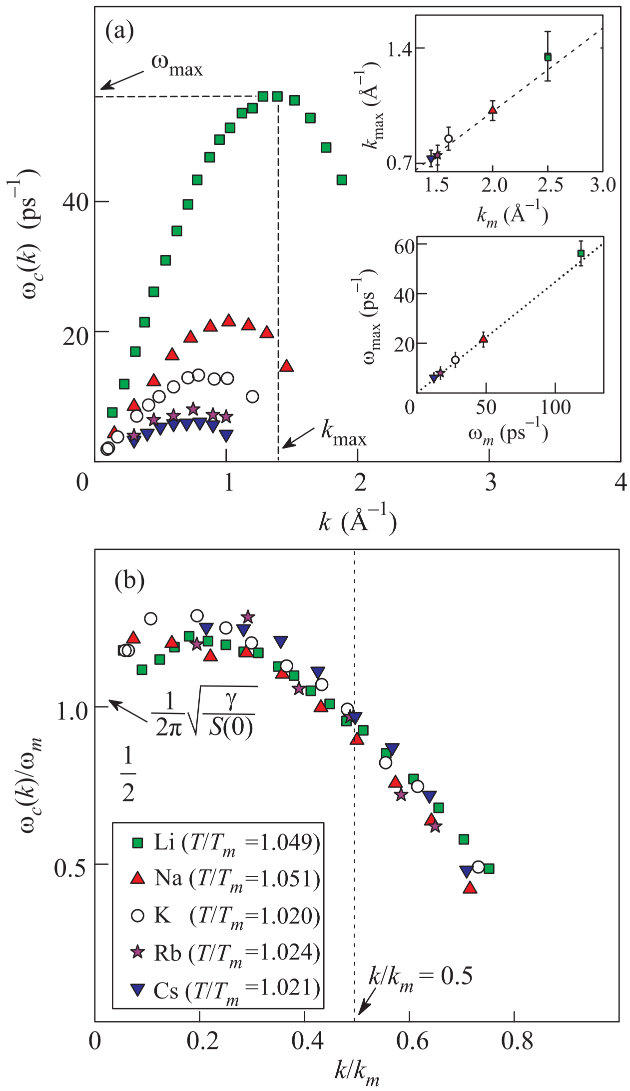

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Дисперсия высокочастотного пика $\omega_c(k)$ в спектрах рассеяния жидких щелочных металлов. Корреляция между положением максимума в дисперсии $k_{\max}$ и единичным масштабом k_m (верхний рисунок-вставка), а также между максимумом в дисперсии $\omega_{\max}$ и единичным частотным масштабом ω_m (нижний рисунок-вставка). (b) – Дисперсия высокочастотного пика в приведенных единицах. Вертикальная точечная линия при $k/k_m = 0.5$ соответствует границе первой псевдозоны Бриллюэна

персии $\omega(k/k_m)/\omega_m$ соотносится с эффектом, хорошо известным в микроскопической динамике жидкостей – с так называемой положительной дисперсией звука [34]. Незначительные расхождения в длинноволновой области обусловлены, существенным образом, погрешностями в экспериментальных данных, затрудняющими оценку точных значений ω_c. Данный результат имеет важное следствие. Так, для длинноволнового предела получаем

$$\lim_{k\to 0}\frac{\omega_c(k)}{\omega_m} = \frac{c_s}{2\pi}\sqrt{\frac{m}{k_{\rm B}T}}, \qquad (2)$$

где c_s – адиабатическая скорость звука.

Тогда с учетом $v_T = \sqrt{3k_{\rm B}T/m}$ и $c_s(0)] = \sqrt{\gamma k_{\rm B}T/[mS(0)]}$, где $\gamma = c_p/c_v$ – отношение удельных теплоемкостей, находим

$$\lim_{k\to 0}\frac{\omega_c(k)}{\omega_m} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi}\frac{c_s}{v_T} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{S(0)}}. \qquad (3)$$

Первое равенство в выражении (3) указывает на то, что отношение адиабатической скорости c_s к скорости теплового движения частиц v_T для жидких щелочных металлов *в соответствующих термодинамических состояниях* является одинаковым. Так, используя известные значения для c_s жидких лития, натрия, калия, рубидия и цезия (см., например, табл. 1 в [30]), получаем $\omega_c(0)/\omega_m \simeq 1.1 \pm 0.13$.

Второе равенство в выражении (3) позволяет, в частности, определять значения статического структурного фактора в длинноволновом пределе, $S(0) = \lim_{k\to 0} S(k)$, при известных значениях величины γ, которые для жидких металлов приводятся, например, в работе [30]. Так, находим для жидкого лития $S(0) = 0.0295$, жидкого натрия $S(0) = 0.0246$, жидкого калия $S(0) = 0.0229$ и, наконец, для жидкого цезия $S(0) = 0.0227$.

Авторы признательны акад. В.В. Бражкину, В.Н. Рыжову (ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк), А.Г. Новикову (г. Обнинск) за полезные обсуждения и рекомендации, Т. Скопигно (T. Scopigno, Universitá di Roma “La Sapienza”, Roma) за предоставленные экспериментальные данные по неупругому рассеянию рентгеновских лучей. Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Минобрнауки России Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (# 3.2166.2017/4.6). Кроме того, работа поддержана грантом Президента РФ (молодые доктора наук) МД-5792.2016.2.

1. U. Balucani, A. Torcini, and R. Vallauri, Phys. Rev. B **47**, 3011 (1993).
2. T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, J. Non-Cryst. Solids **312-314**, 121 (2002).
3. T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. E **65**, 031205 (2002).
4. K. N. Lad and A. Pratap, Phys. Rev. E **73**, 054204 (2006).

5. R. D. Mountain, Inst. Phys. Conf. Ser. **30**, 62 (1977).
6. M. J. Huijben and W. van der Lugt, Acta Crystallogr. A **35**, 431 (1979).
7. H. B. Singh and A. Holtz, Phys. Rev. A **28**, 1108 (1983).
8. N. Matsuda, H. Mori, K. Hoshino, and M. Watabe, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 827 (1991).
9. W. Schirmacher, B. Schmid, and H. Sinn, Eur. Phys. J. Special Topics **196**, 3 (2011).
10. E. Burkel, *Inelastic Scattering of X-rays with very High Energy Resolution*, Springer, Berlin (1991).
11. T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 8009 (2000).
12. W.-C. Pilgrim, S. Hosokawa, H. Saggau, H. Sinn, and E. Burkel, J. Non-Cryst. Solids **250-252**, 96 (1999).
13. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, T. Scopigno, and P. Hänggi, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2235 (2003).
14. A. Monaco, T. Scopigno, P. Benassi, A. Giungi, G. Monaco, M. Mardone, G. Ruocco, and M. Sampli, J. Non-Cryst. Solids **353**, 3154 (2007).
15. L. E. Bove, B. Dorner, C. Petrillo, S. Sacchetti, and J.-B. Suck, Phys. Rev. B **68**, 024208 (2003).
16. A. G. Novikov, V. V. Savostin, A. L. Shimkevich, and M. V. Zaezjev, Physica A **234-236**, 359 (1997).
17. J. R. D. Copley and J. M. Rowe, Phys. Rev. Lett. **32**, 49 (1974).
18. T. Bodensteiner, C. Morkel, P. Müller, and W. Gläser, J. Non-Cryst. Solids **117-118**, 116 (1990).
19. A. V. Mokshin, R. M. Yulmetyev, and P. Hänggi, J. Chem. Phys. **121**, 7341 (2004).
20. Н. М. Благовещенский, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, ФТТ **52**, 908 (2010) [N. M. Blagoveshchenskii, A. G. Novikov, and V. V. Savostin, Phys. Solid State **52**, 969 (2010)].
21. P. A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Academic Press, N.Y. (1967).
22. Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y. (1980).
23. T. Iida and R. I. L. Guthrie, *The Thermophysical Properties of Metallic Liquids. Volume 1: Fundamentals*, Oxford University Press, Oxford (2015).
24. А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов, А. Г. Новиков, Н. М. Благовещенский, А. В. Пучков, ЖЭТФ **148**, 947 (2015) [A. V. Mokshin, R. M. Khusnutdinov, A. G. Novikov, N. M. Blagoveshchenskii, and A. V. Puchkov, JETP **121**, 828 (2015)].
25. Р. М. Хуснутдинов, А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, ЖЭТФ **135**, 477 (2009) [R. M. Khusnutdinov, A. V. Mokshin, and R. M. Yulmetyev, JETP **108**, 417 (2009)].
26. Д. К. Белащенко, *Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ*, МИСИС, М. (2005).
27. А. В. Мокшин, Р. М. Хуснутдинов, Б. Н. Галимзянов (готовится к публикации).
28. В. В. Бражкин, УФН **179**, 393 (2009).
29. R. M. Yulmetyev, A. V. Mokshin, P. Hänggi, and V. Yu. Shurygin, Письма в ЖЭТФ **76**, 181 (2002) [JETP Letters **76**, 147 (2002)].
30. T. Scopigno, G. Ruocco, and F. Sette, Rev. Mod. Phys. **77**, 881 (2005).
31. A. Monaco, T. Scopigno, P. Benassi, A. Giugni, G. Monaco, M. Nordone, G. Ruocco, and M. Sampoli, J. Chem. Phys. **120**, 8089 (2004).
32. N. H. March, *Liquid Metals: Concepts and Theory*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
33. А. В. Мокшин, Р. М. Юльметьев, *Микроскопическая динамика простых жидкостей*, Центр инновационных технологий, Казань (2006).
34. Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok, V. V. Brazhkin, and K. Trachenko, J. Phys.: Condens. Matter **28**, 43LT01 (2016).