

УДК 538.91

ОСОБЕННОСТИ БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

© 2024 г. Б. А. Клумов

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: klumov@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024 г.

После доработки 23.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Рассматриваются свойства ближнего ориентационного порядка в жидком галлии в широком диапазоне температур от 313 до 1073 К. Для описания межчастичного взаимодействия используется модель погруженного атома (EAM), которая хорошо воспроизводит наблюдаемые данные о структуре такой жидкости. Характеристики ближнего ориентационного порядка жидкого галлия исследуются с помощью методов Вороного и вращательных инвариантов. Обсуждаются их особенности по сравнению с модельной жидкостью – расплавом системы Леннарда-Джонса.

DOI: 10.31857/S0040364424060073

ВВЕДЕНИЕ

Галлий является очень интересным элементом, который проявляет ряд необычных физических свойств, начиная от низкой температуры плавления, сложной фазовой диаграммы в твердотельном состоянии и заканчивая сложными полиморфными превращениями при высоких давлениях и особенностями коллективной динамики [1–8]. Большой интерес к галлию связан и с разнообразными приложениями в химии,nanoэлектронике и биотехнологиях [9–11]. Целью настоящей работы является изучение тонких деталей ближнего ориентационного порядка в жидком галлии, которые, возможно, и определяют его сложные физические свойства. Несмотря на то что исследованию структуры жидкого галлия посвящено много работ (например, [12–16]), в которых экспериментально и численно изучался жидкий галлий, до сих пор нет полного понимания того, как в нем организован ближний порядок.

Здесь используется метод классической молекулярной динамики, реализованный в пакете LAMMPS [17] с потенциалом EAM (Embedded Atom Method, или модель погруженного атома), созданным специально для жидкого галлия [18, 19]. Данный потенциал EAM хорошо воспроизводит двухточечные корреляторы в изучаемой системе, такие как парная корреляционная функция (ПКФ) $g(r)$ и статический структурный фактор $S(q)$, а также ряд особенностей коллек-

тивной динамики атомов [15]. Трехмерные конфигурации атомов получены в ансамбле NPT с терmostатом Нозе–Хувера и периодическими граничными условиями. Характерное число атомов N в системе порядка 10^5 . Рассматривается галлий при атмосферном давлении в диапазоне температур 313–1073 К. При таких температурах он остается в жидкостном состоянии и наиболее интересен с точки зрения его структурных свойств. При исследовании структуры, полученной при моделировании, используются методы многогранников Вороного и вращательных инвариантов (они описаны ниже), которые дают наиболее полное описание свойств ближнего ориентационного порядка в исследуемой системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА БЛИЖНЕГО ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В ЖИДКОМ ГАЛЛИИ

На рис. 1 показаны парные корреляционные функции (ПКФ) $g(r)$ жидкого галлия при разных температурах T . Пунктирные линии демонстрируют кумулятивные ПКФ $N(r)$

$$N(r) \equiv \int_0^r 4\pi r^2 g(r) dr,$$

которые порождаются данными $g(r)$ и характеризуют среднее число частиц в сфере радиусом r . Дополнительно для сравнения приведе-

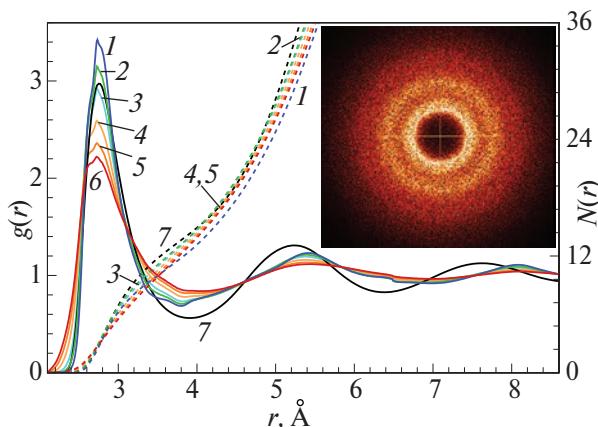


Рис. 1. Парные корреляционные функции $g(r)$ для жидкого галлия при разных температурах, штриховые кривые – кумулятивные ПКФ $N(r)$: 1 – $T = 313$ К, 2 – 400, 3 – 500, 4 – 700, 5 – 900, 6 – 1073, 7 – расплав ЛД; на вставке – двухмерный структурный фактор галлия при $T = 313$ К, характерный для изотропной жидкости.

ны функции $g(r)$ и $N(r)$ для расплава модельной системы Леннарда-Джонса (ЛД). Хорошо видна асимметрия первого пика ПКФ жидкого галлия при всех температурах, что, по-видимому, говорит об образовании химической связи в системе. Первый пик $g(r)$ для галлия при T , близких к линии плавления ($T \approx 303$ К), значительно выше пика расплава ЛД, что говорит в пользу более жесткого межчастичного взаимодействия в галлии по сравнению с системой ЛД. Также видно, что первый пик $g(r)$ для галлия вплоть до температур $T = 500$ К превышает пик ПКФ для расплава системы ЛД, что также свидетельствует о значительно более жестком межчастичном взаимодействии в галлии [20]. Такое поведение первого пика $g(r)$ сохраняется в жидком галлии и при более высоких давлениях [21]. Это отличает галлий от других жидких металлов, у которых пики ПКФ для расплава значительно ниже, поскольку у них доминирует кулоновское (мягкое) взаимодействие между атомами. Отметим также аномально высокие значения первого ненулевого минимума ПКФ галлия вблизи температуры плавления и близкую к плотной упаковке атомов (около 12 ближайших соседей в первой координационной сфере). На вставке показан двухмерный структурный фактор галлия при $T = 313$ К, который является типичным для изотропной жидкости.

Разнообразие жидкостных кластеров в галии при исследуемых температурах удобно рассматривать, используя метод многогранников Вороного (МВ) [22], который широко применя-

ется для описания ближнего порядка в конденсированном веществе. В методе МВ топология кластеров характеризуется индексами Вороного $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, где n_i равно числу граней в многограннике Вороного с числом сторон 3, 4, 5 и 6 соответственно, а сумма всех граней $\sum_i n_i$ определяет число ближайших соседей (БС) у заданного атома. Огромным достоинством метода МВ является отсутствие каких-либо параметров – само разбиение пространства, занятого атомами, на многогранники Вороного определяется однозначно по расположению атомов. Например, идеальные кластеры ОЦК и типа икосаэдра характеризуются индексами $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$ (для ОЦК) и $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ (для икосаэдра).

На рис. 2 представлено распределение кластеров в расплаве жидкого галлия (при $T \geq 313$ К) в зависимости от числа БС. Видно большое разнообразие кластеров с разным числом БС. Ряд наиболее распространенных кластеров (с индексами Вороного $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$ и $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$) показан на вставках. Дополнительно продемонстрировано, как выглядит характерный икосаэдрический кластер (с индексами Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$), хотя доля таких кластеров в жидком галлии невелика и убывает с ростом температуры. В отличие от расплава системы ЛД, в жидком галлии наблюдается огромное разнообразие кластеров с разными индексами Вороного: их сотни и все кластеры представлены примерно с одним и тем же весом по порядку величины. Отметим, что в таких кластерах число БС часто завышено, поскольку при построении МВ учитываются атомы второй координационной сферы. Это приводит к тому, что топология кластеров, полученных методом МВ, не дает описания реального ориентационного порядка в изучаемой системе (например, [23, 24]). Такое описание

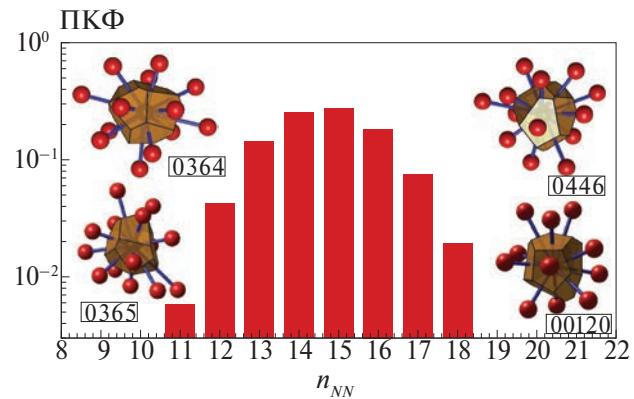


Рис. 2. Распределение ближайших соседей в жидком галлии вблизи кривой плавления при $T = 313$ К: на вставках – наиболее распространенные кластеры (с индексами Вороного $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$ и $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$).

ние может быть получено методом вращательных инвариантов (ВИ) [25–28].

В рамках метода ВИ для каждой i -й частицы сначала определяется число $n_{nn}(i)$ ближайших соседей. Векторы r_{ij} , соединяющие частицу i с ближайшими соседями ($j = 1, n_{nn}$), позволяют определить локальный ориентационный параметр $q_{lm}(i)$ для каждого атома или частицы согласно

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{n_{nn}(i)} \sum_{j=1}^{n_{nn}(i)} Y_{lm}(\theta_j, \phi_j),$$

где $Y_{lm}(\theta_j, \phi_j)$ – сферические гармоники; θ_j, ϕ_j – угловые координаты j -й частицы, определяемые вектором r_{ij} . Для каждой частицы, используя $q_{lm}(i)$, можно вычислить вращательные инварианты второго $q_l(i)$ и третьего $w_l(i)$ рода:

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2},$$

$$w_l(i) = \sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} q_{lm_1}(i) q_{lm_2}(i) q_{lm_3}(i). \quad (1)$$

Здесь $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ – вигнеровские $3j$ -символы;

в уравнении (1) суммирование производится по всем индексам $m_i = -l, \dots, l$, которые удовлетворяют условию $m_1 + m_2 + m_3 = 0$. Определенные таким образом вращательные инварианты и являются численной характеристикой ближнего ориентационного порядка. Число ближайших соседей n_{nn} является параметром, и часто при изучении систем с плотной упаковкой (т.е. системы, у которых в кристаллическом состоянии число БС равно 12) удобно выбирать фиксированное для всех частиц $n_{nn} = 12$. Такой подход был успешно применен для описания ближнего порядка как в системах с мягким (квазикулоновским), так и жестким (твердые сферы) взаимодействием [29–35], в жидкостях с аномальными свойствами [36] и в комплексной (пылевой) плазме [37, 38].

В конденсированной фазе атомы имеют различные значения вращательных инвариантов. Для количественного описания подобных систем удобно ввести распределения плотности вероятности $P(q_i)$ и $P(w_i)$, которые описывают вероятность нахождения в системе атома с заданными значениями инварианта q_i или w_i соответственно. На рис. 3 показаны подобные распределения для атомов жидкого галлия при двух значениях температуры: $T = 313$ и 1073 К. Дополнительно на рис. 3 представлены распределения $P(q_i)$ и $P(w_i)$ для расплава системы ЛД. Важно отметить, что они являются практически универсальными

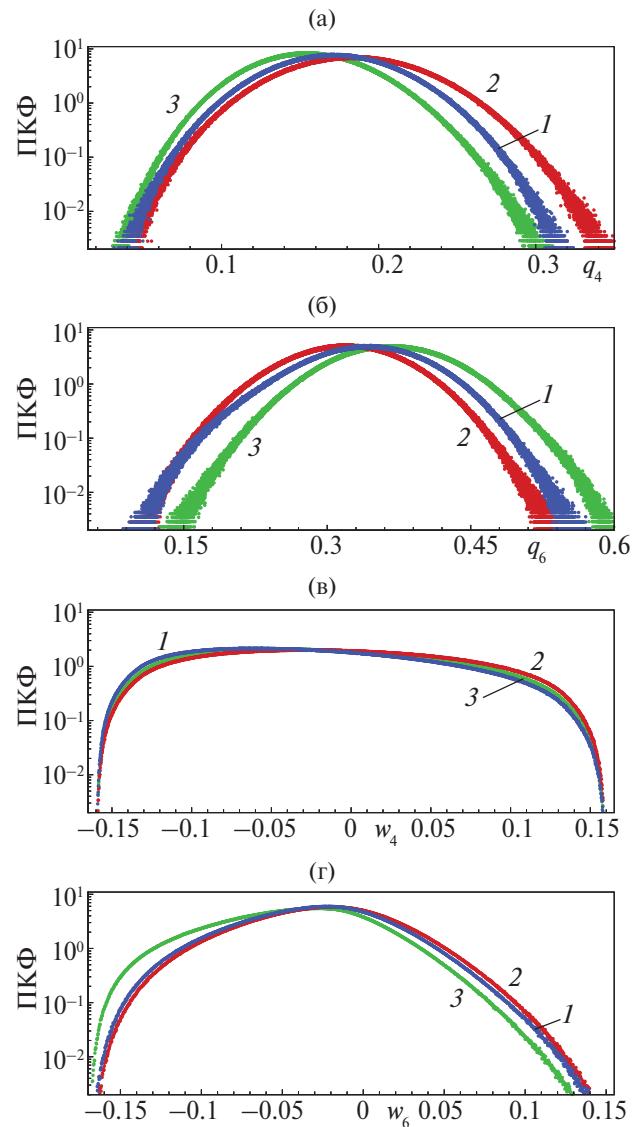


Рис. 3. Распределения атомов жидкого галлия в зависимости от значений их вращательных инвариантов $P(q_i)$ и $P(w_i)$ (для $i = 4, 6$) для двух значений температуры: 1 – $T = 313$ К, 2 – 1073 К; 3 – распределения для расплава системы ЛД; (а) – $P(q_4)$, (б) – $P(q_6)$, (в) – $P(w_4)$, (г) – $P(w_6)$.

для плотноупакованных простых систем (какими являются, например, системы Юкавы, мягкие сферы, твердые сферы и т.д.) [20].

Хорошо видны заметные отличия жидкого галлия от расплава ЛД, а также сильные смещения максимумов данных распределений с ростом температуры. Часто более наглядными характеристиками ближнего порядка являются двумерные распределения атомов на плоскости инвариантов q_4 – q_6 . Такие распределения представлены на рис. 4 для двух значений температуры. Для сравнения показаны положения вращательных инвариантов для идеальных плотноу-

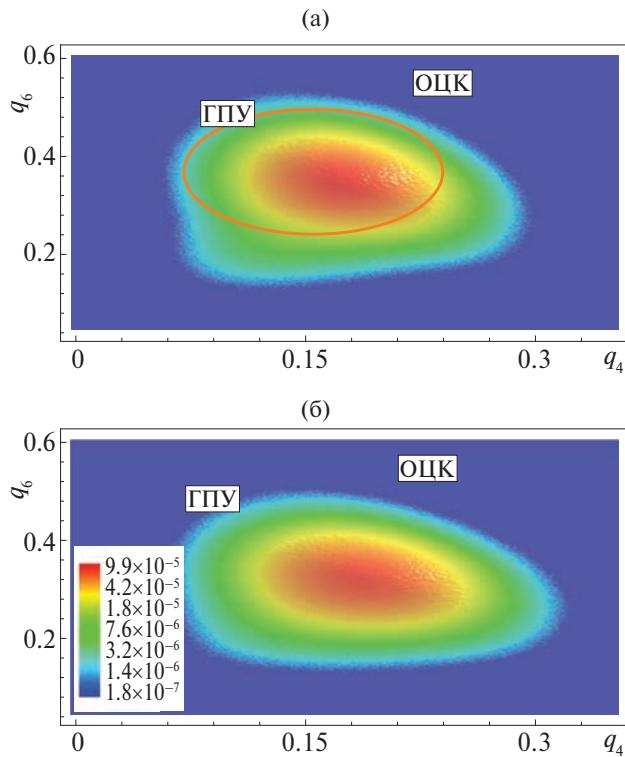


Рис. 4. Жидкий галлий в плоскости вращательных инвариантов q_4 – q_6 при температурах $T = 313$ К (а) и 1073 (б); овал – область для расплава системы ЛД.

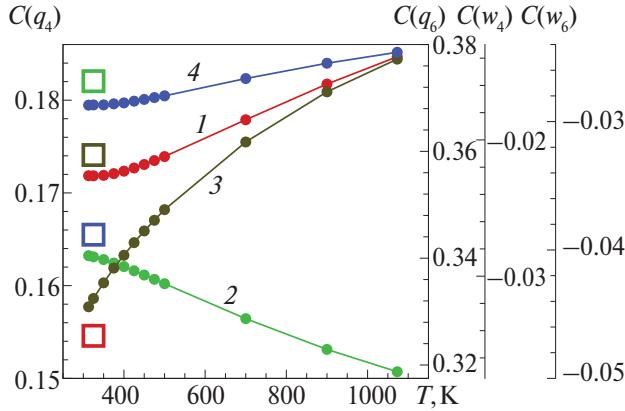


Рис. 5. Значения ключевых кумулянтов распределений атомов жидкого галлия по вращательным инвариантам q_4 (1), q_6 (2), w_4 (3) и w_6 (4) в зависимости от температуры системы: квадраты – значения соответствующих кумулянтов для расплава системы ЛД.

пакованных решеток ГЦК и ГПУ. Использовать такие двумерные распределения $P(q_i, w_i)$ особенно удобно для кристаллизующихся систем или стекол, где образующиеся кристаллиты сразу проявляются как локальные максимумы $P(q_i, w_i)$. Для жидкого галлия хорошо видна асимметрия указанного распределения, которая исчезает при

повышении температуры. Для сравнения на рис. 4а показана область, занимаемая на такой плоскости расплавом ЛД. Хорошо видны различия двух рассмотренных систем. Также представлена плотность распределения атомов по значениям их вращательных инвариантов q_4 и q_6 . Инварианты q_4 и q_6 вычислялись с учетом 12 ближайших соседей. Для сравнения показаны инварианты и для идеальных плотноупакованных решеток ГЦК и ГПУ. Хорошо видна асимметрия распределения, которая исчезает при повышении температуры. Для сравнения на рис. 4а показана область, занимаемая расплавом ЛД. Различия двух рассмотренных систем явно видны.

Важной характеристикой одномерных распределений $P(q_i)$ и $P(w_i)$ (представленных на рис. 3) являются их кумулятивные распределения $C(q_i)$ и $C(w_i)$, которые были впервые предложены для количественного описания ближнего ориентационного порядка в [31]. Например, для инварианта q_6 такое кумулятивное распределение определяется как интегральная характеристика распределения $P(q_6)$:

$$C_q(x) = \int_{-\infty}^x P(q_6) dq_6,$$

где функция $C_q(x)$ – доля частиц с величиной ВИ $q_6 < x$ и $C_q(\infty) \equiv 1$. Подобные кумулятивные распределения порождают так называемые кумулянты – значения вращательного инварианта в точке, где кумулятивная функция равна $1/2$. Тогда кумулянт распределения $C_q(q_6)$ по определению есть число Q_6 , получаемое равенством

$$C(Q_6) \equiv 1/2.$$

Определенные таким образом кумулянты, будучи вычисленными для распределений $C(q_i)$ и $C(w_i)$, оказываются очень чувствительными характеристиками структурных превращений в веществе (например, [20]). На рис. 5 показаны значения ключевых кумулянтов в жидком галлии в зависимости от его температуры: представлены кумулянты, ассоциированные с ВИ q_4 , q_6 , w_4 и w_6 . Для сравнения там же показаны значения тех же кумулянтов, вычисленных для расплава системы Леннарда-Джонса. Видно, что ближний ориентационный порядок в жидком галлии во всем рассматриваемом диапазоне температур заметно отличается от ориентационного порядка в расплаве ЛД. Наконец, кумулянты, ассоциированные с инвариантами второго рода q_4 и q_6 , демонстрируют некие структурные аномалии у жидкого галлия в диапазоне температур 313–500 К. Отметим, что аномалии в структуре жидкого галлия в указанном диапазоне температур наблюдались и в недавних экспериментах [39], где они объяснялись кластеризацией атомов галлия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе рассмотрен ближний ориентационный порядок в жидком галлии при атмосферном давлении и температурах от 313 до 1073 К. Впервые такой порядок количественно описан с помощью кумулянтов распределений атомов по их значениям вращательных инвариантов. Найдено заметное отличие структуры жидкого галлия от модельного расплава системы Леннарда-Джонса. Обнаружены аномалии в структурных индикаторах, характеризующих ближний ориентационный порядок жидкого галлия в диапазоне температур 313–500 К. Показано, что в жидком галлии (вблизи линии плавления) межчастичное взаимодействие более жесткое, чем в системе ЛД.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-00270-24-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980.
- Narten A.H. Liquid Water: Atom Pair Correlation Functions from Neutron and X-Ray Diffraction // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5681.
- Waseda Y., Suzuki K. Structure Factor and Atomic Distribution in Liquid Metals by X-ray Diffraction // Phys. Status Solidi B. 1972. V. 49. P. 339.
- Ляпин А.Г., Громницкая Е.Л., Ягафаров О.Ф., Бражкин В.В. Упругие свойства кристаллического и жидкого галлия при высоких давлениях // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. № 5. С. 956.
- Yagafarov O.F., Katayama Y., Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Saitoh H. Energy Dispersive X-ray Diffraction and Reverse Monte Carlo Structural Study of Liquid Gallium under Pressure // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. 174103.
- Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Oxford Univ. Press, 2012.
- Schulte O., Holzapfel W.B. Effect of Pressure on the Atomic Volume of Ga and Tl up to 68 GPa // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 8122.
- Kenichi T., Kazuaki K., Masao A. High-pressure bct–fcc Phase Transition in Ga // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 2482.
- Truong V.K., Hayles A., Bright R., Luu T.Q., Dickey M.D., Kalantar-Zadeh K., Vasilev K. Gallium Liquid Metal: Nanotoolbox for Antimicrobial Applications // ACS NANO. 2023. V. 17. P. 15.
- Tang S.Y., Tabor C., Kalantar-Zadeh K., Dickey M.D. Gallium Liquid Metal: The Devil's Elixir // Annu. Rev. Mater. Res. 2021. V. 51. P. 381.
- Daeneke T., Khoshmanesh K., Mahmood N., de Castro I.A., Esrafilzadeh D., Barrow S.J., Dickey M.D., Kalantar-zadeh K. Liquid Metals: Fundamentals and Applications in Chemistry // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 4073.
- Tsai K.H., Wu T.M., Tsay S.F. Revisiting Anomalous Structures in Liquid Ga // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. 034502.
- Gong X.G., Chiarotti G.L., Parrinello M., Tosatti E. Coexistence of Monatomic and Diatomic Molecular Fluid Character in Liquid Gallium // Europhys. Lett. 1993. V. 21. P. 469.
- Yang J., Tse J.S., Iitaka T. First-principles Study of Liquid Gallium at Ambient and High Pressure // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. 044507.
- Мокшин А.В., Хуснутдинов Р.М., Новиков А.Г., Благовещенский Н.М., Пучков А.В. Ближний порядок и динамика атомов в жидком галлии // ЖЭТФ. 2015. Т. 148. № 5. 947.
- Chtchelkatchev N.M., Klumov B.A., Ryltsev R.E., Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V. Pade Spectroscopy of Structural Correlation Functions: Application to Liquid Gallium // JETP Lett. 2016. V. 103. № 6. P. 390.
- Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-range Molecular Dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
- Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование жидких металлов // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.
- Белащенко Д.К. Компьютерное моделирование свойств жидких металлов. Галлий, свинец, висмут // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 5. С. 872.
- Клумов Б.А. Универсальные структурные свойства трехмерных и двумерных расплавов // УФН. 2023. Т. 193. № 3. С. 305.
- Drewitt J.W.E., Turci F., Heinen B.J., Macleod S.G., Qin F., Kleppe A.K., Lord O.T. Structural Ordering in Liquid Gallium under Extreme Conditions // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. 145501.
- Voronoi G.I. Nouvelles Applications des Parametres Continus à la Théorie des Formes Quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les Parallelloèdres Primitifs // Reine Angew. Math. 1908. V. 134. P. 198.
- Troadec J.P., Gervois A., Oger L. Statistics of Voronoi Cells of Slightly Perturbed Face-centered Cubic and Hexagonal Close-packed Lattices // Europhys. Lett. 1998. V. 42. P. 167.
- Klumov B.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Polytetrahedral Structure and Glass-forming Ability of Simulated Ni–Zr Alloys // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. 134501.
- Steinhardt P.J., Nelson D., Ronchetti M. Icosahedral Bond Orientational Order in Supercooled Liquids // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1297.
- Steinhardt P.J., Nelson D., Ronchetti M. Bond-Orientational Order in Liquids and Glasses // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 784.
- Mitus A.C., Patashinskii A.Z. The Theory of Crystal Ordering // Phys. Lett. A. 1982. V. 87. P. 179.

28. *Mitus A.C., Patashinskii A.Z.* A Statistical Description of the Local Structure of Condensed Matter: I. General Theory // *Phys. Lett. A.* 1983. V. 88. P. 31.
29. *Errington J.R., Debenedetti P.G., Torquato S.* Quantification of Order in the Lennard-Jones System // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 2256.
30. *Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G.* Is Random Close Packing of Spheres Well Defined // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 2064.
31. *Клумов Б.А.* О критериях плавления комплексной плазмы // *УФН.* 2010. Т. 180. № 10. С. 1095.
32. *Klumov B.A., Khrapak S.A., Morfill G.E.* Structural Properties of Dense Hard Sphere Packings // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. 184105.
33. *Klumov B.A., Jin Y., Makse H.A.* Structural Properties of Dense Hard Sphere Packings // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 10761.
34. *Клумов Б.А.* Об идентификации искаженных кристаллических кластеров// Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 114. № 7. С. 467.
35. *Клумов Б.А.* Об определении твердотельных кластеров в кристаллизующейся системе Юкавы // Письма в ЖЭТФ. 2024. Т. 120. № 4. С. 267.
36. *Fomin Yu.D., Ryzhov V.N., Klumov B.A., Tsioik E.N.* How to Quantify Structural Anomalies in Fluids? // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 034508.
37. *Khrapak S.A., Klumov B.A., Huber P. et al.* Freezing and Melting of 3D Complex Plasma Structures under Microgravity Conditions Driven by Neutral Gas Pressure Manipulation // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. 205001.
38. *Khrapak S.A., Klumov B.A., Huber P. et al.* Fluid-Solid Phase Transitions in Three-Dimensional Complex Plasmas under Microgravity Conditions // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 5. 066407.
39. *Благовещенский Н.М., Новиков А.Г., Пучков А.В., Савостин В.В.* Микроскопические свойства жидкого галлия из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 100. С. 379.