

УДК 538.91

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ЖИДКОГО ВИСМУТА МЕТОДОМ МНОГОГРАННИКОВ ВОРОНОГО ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. Б. Р. Гельчинский^а, А. А. Юрьев^{а, *}, Е. М. Жилина^а, К. В. Бельтюкова^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yurev_anatolii@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 05.12.2020 г.

В жидком состоянии висмут является актуальным объектом для исследования ввиду особенностей, обнаруженных экспериментально на температурной зависимости ряда свойств, природа которых до сих пор является дискуссионной. Ранее нами методом первопринципной молекулярной динамики были проведены расчеты температурной зависимости ряда свойств жидкого висмута, которые продемонстрировали немонотонное поведение. Атомные координаты, полученные методом молекулярной динамики, были использованы в настоящей работе для дальнейшей исследования особенностей структуры методом многогранников Вороного (МВ). Эти многогранники (полиэдры), строятся таким образом, что заполняют пространство внутри неупорядоченной структуры без зазоров и перекрытий, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Рассчитаны следующие характеристики: распределение по расстояниям до ближайших соседей, распределение по числу граней МВ, распределение по числу пятиугольных граней и др. Анализ полученных характеристик МВ позволил проследить тенденцию изменения структуры расплава Вi при температурах выше температуры плавления и выявить отклонения от монотонного поведения на температурных зависимостях. В частности, интересно немонотонное поведение числа многогранников с пятиугольными гранями, которое резко возрастает при перегреве примерно на 150 К над точкой плавления. В целом результаты позволяют сделать заключение, что в жидком Вi при небольших перегревах происходит плавная перестройка структуры ближнего порядка, которая и отражается на поведении температурной зависимости свойств.

Ключевые слова: жидкий висмут, первопринципная молекулярная динамика, структура ближнего порядка, многогранники Вороного, температурные аномалии свойств

DOI: 10.31857/S023501062102002X

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства жидкого Вi исследовались, начиная с 50-х гг. прошлого века, когда были проведены первые дифракционные измерения структурного фактора [1, 2]. При плавлении, в отличие от большинства металлов, плотность висмута увеличивается и на правом склоне первого пика структурного фактора и функции радиального распределения атомов (ФРРА) обнаружено плечо, которое постепенно сглаживается с ростом температуры. В последние годы интерес к Вi в жидком состоянии только усилился, что связано как с появлением новых экспериментальных данных [3–7], так и с новыми возможностями теоретических расчетов [8]. При исследовании физико-химических свойств Вi обнаружены аномалии на температурной зависимости некото-

рых свойств при небольших перегревах над точкой плавления, и даже найден фазовый переход жидкость–жидкость при более высоких температурах [9–11]. В нашей предыдущей работе [12] были теоретически исследованы некоторые свойства жидкого Vi и на температурных зависимостях положения первого пика ФРРА и коэффициенте самодиффузии обнаружено немонотонное поведение при небольшом перегреве над температурой плавления. Нами было сделано предположение, что аномалии на температурной зависимости свойств связаны с особенностями атомной структуры, поскольку электронная структура не изменялась. Для статистико-геометрического анализа и определения основных геометрических характеристик структуры ближнего порядка был разработан метод многогранников Вороного (МВ) [13], который позже был использован в наших работах [14–16] для изучения жидких щелочных металлов.

Целью данной статьи является более детальный анализ структуры ближнего порядка жидкого Vi в зависимости от температуры методом многогранников Вороного (МВ), используя полученные нами методом первопринципной молекулярной динамики координаты атомов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При исследовании неупорядоченной структуры методом МВ [13–15] строится полиэдр, являющийся результатом пересечения плоскостей, проведенных перпендикулярно линиям, соединяющим центральный атом с его ближайшими соседями, через их середину. Многогранник Вороного для данного центрального атома определяется как фигура, в которой содержатся все точки пространства, ближайшие именно к нему, а не к другим атомам. Число граней полиэдра совпадает с числом соседей, его окружающих. Полиэдры Вороного, заполняющие пространство внутри неупорядоченной структуры без зазоров и перекрытий, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Эти характеристики отчасти согласуются с информацией, заключенной в ФРРА, получаемых либо методом Фурье-преобразования данных дифракционного эксперимента, либо теоретически, однако применение многогранников Вороного позволяет дать более однозначную трактовку структуры ближнего порядка жидкости (координационное число, объем, занимаемый атомом и т.д.), поскольку являются результатом математически точных геометрических построений.

Методом первопринципной молекулярной динамики (ППМД) [12] были получены массивы координат 250 атомов Vi в суперячейке. Моделирование проведено для температур 544, 700, 900, 1200, 1500 К, для каждой температуры выполнено 1000 шагов, один шаг выбран равным $2 \cdot 10^{-15}$ с. Плотность Vi была взята из электронной базы данных [17], и она имеет линейную зависимость от температуры без каких-либо особенностей. Молекулярно-динамические расчеты проведены с использованием программного пакета SIESTA на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

Анализ структуры ближнего порядка жидкого Vi проведен при помощи программы для исследования многогранников Вороного, успешно примененной ранее [13–16]. Эта программа позволяет определять две группы характеристик МВ:

Топологические характеристики:

M – распределение по числу углов МВ;

N – распределение по числу граней МВ; среднее число граней многогранника, что является аналогом числа ближайших соседей на расстоянии порядка 1–2 координационных сфер.

$N5$ – распределение по числу пятиугольных граней; доля МВ, содержащих много пятиугольных граней $N5$. Эта характеристика является присущей только неупорядоченным системам (жидкости, аморфные тела) и отражает икосаэдрический тип строения многогранников;

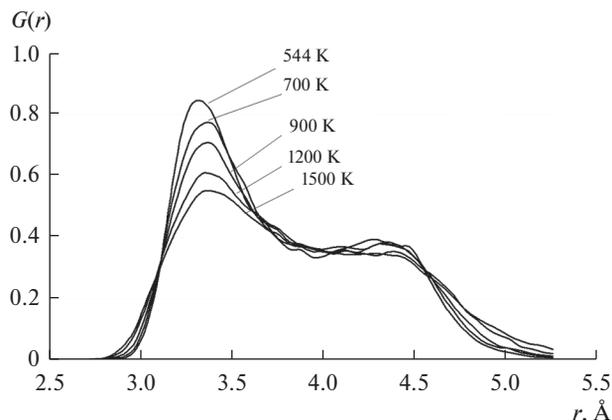


Рис. 1. Распределение $G(r)$ для жидкого висмута.

$N4N5N6$ – распределение по числу МВ с данным набором топологических индексов; этот тип МВ соответствует более “правильным” многогранникам и является определенной мерой упорядоченности системы.

Метрические характеристики:

G – распределение по расстояниям до ближайших соседей;

V – распределение по объемам МВ;

S – распределение по площадям граней;

E – распределение по длинам ребер.

C – коэффициент сферичности; определяется соотношением $C = 36\pi(V^2/S^3)$, где V – объем, а S – площадь поверхности данного многогранника. Характерные значения коэффициента сферичности: $C = 1$ – для сферы, $C = 0.8288$ – для икосаэдра, $C = 0.5236$ – для куба, $C = 0.3023$ – для тетраэдра.

Все характеристики были определены для координат на каждом шаге и затем проведено усреднение по 1000 шагов. Полученные результаты и их анализ приведены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем анализ с G -распределения. На рис. 1 представлены зависимости $G(r)$ для разных температур, где r – расстояние до ближайших соседей. Эта величина аналогична числу соседей, находящихся в сферическом слое от r до $r + \Delta r$, $N_r = 4\pi\rho g(r)r^2\Delta r$, где ρ – атомная плотность и $g(r)$ – ФРРА, но учитывает только тех соседей, которые образуют полиэдр Вороного. Характерной особенностью функции $G(r)$ является наличие двух пиков примерно при 3.3 и 4.3 Å, в то время как для простых металлов, например, для Cs, присутствует только один пик [16]. Наличие двух расстояний проявляется на ФРРА как плечо на правом склоне главного пика.

С ростом температуры высота первого пика $G(r)$ уменьшается, а второй пик превращается в ступеньку без четко определенного положения, но, тем не менее, можно утверждать, что сложная структура ближнего порядка сохраняется, по-видимому, до температуры кипения, равной 1833 К.

Статистический анализ методом многогранников Вороного позволил проследить изменение локальных характеристик структуры жидкости при температурах выше точки плавления и позволил выявить отклонения от монотонного поведения на температурных зависимостях. В частности, немонотонное поведение можно наблюдать на $N5$ -распределении при анализе многогранников, содержащих, по крайней мере,

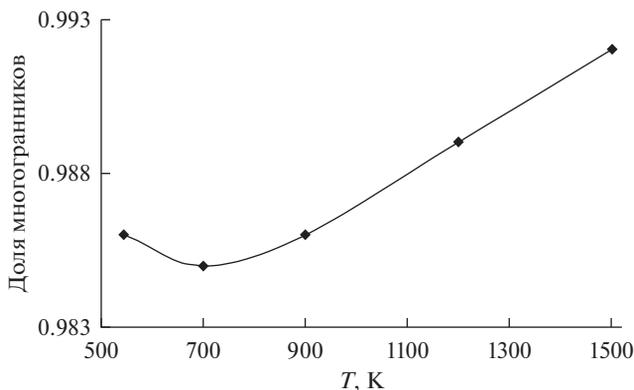


Рис. 2. Температурная зависимость доли МВ, содержащих хотя бы одну пятиугольную грань ($N5 \geq 1$ -распределение).

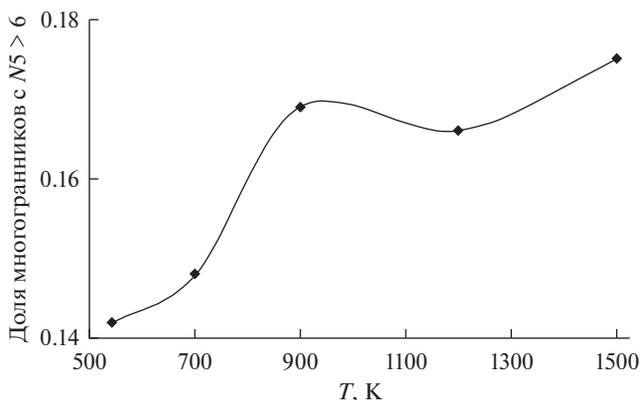


Рис. 3. Температурная зависимость доли МВ, имеющих больше шести пятиугольных граней ($N5 > 6$ -распределение).

один пятиугольник, приведенное на рис. 2. Видно, что доля таких многогранников высока, при этом значение слабо меняется в интервале от температуры плавления до 700 К и даже слегка уменьшается, а при перегреве выше, чем 700 К наблюдается резкое повышение доли таких многогранников, что говорит о росте разупорядочения в системе. На рис. 3 приведена кривая, показывающая долю многогранников, в которых число пятиугольных граней больше шести ($N5 > 6$ -распределение). Анализ этих данных говорит о том, что при перегреве на 150 градусов выше температуры плавления наблюдается резкое увеличение доли многогранников с пятиугольными гранями и, соответственно, разупорядоченности системы. Количество таких многогранников после 900 К изменяется незначительно, хотя, необходимо отметить, немонотонно.

Укажем, что хотя немонотонное поведение кривых, приведенных на рис. 2 и 3 четко проявляется, абсолютные изменения при этом невелики, что должно приводить к слабому проявлению на некоторых свойствах в конечном интервале температур.

На рис. 4 представлена температурная зависимость значения r_{\max} — положения максимума первого пика $G(r)$. При ее построении были взяты наборы значений $G(r)$ в точках, находящихся вблизи максимума, и по ним построены параболические кривые, по которым определено положение максимума у каждой кривой. Из рисунка видно, что

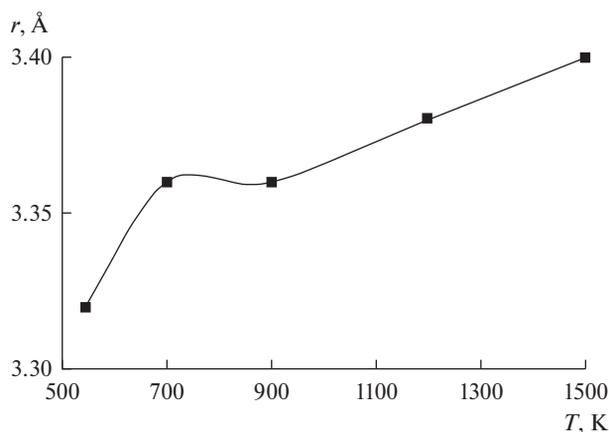


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимума первого пика $G(r)$.

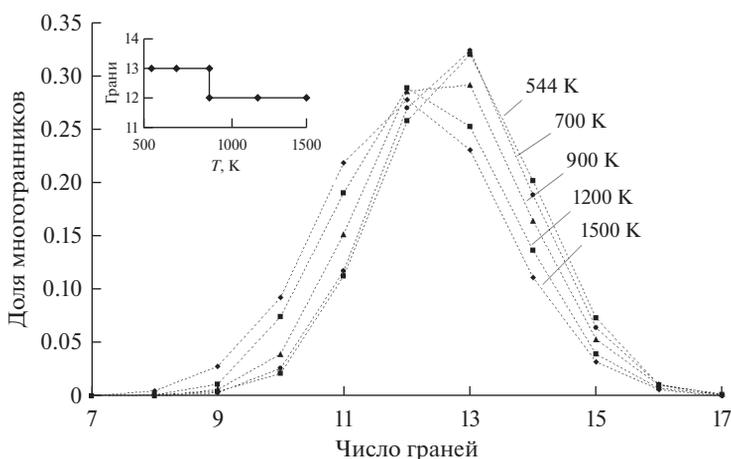


Рис. 5. N -распределения для жидкого висмута для разных температур. На вставке показана зависимость от температуры количества граней МВ, имеющих наибольшую долю.

изменение положения максимумов при увеличении температуры для висмута претерпевает немонотонное изменение в интервале температур 600–850 К, после чего наблюдается почти линейная зависимость. Полученные особенности коррелируют с данными на рис. 2 и 3 и подтверждают предположение о том, что в этом интервале температур наблюдается изменение структурных параметров в жидком висмуте.

В частности, немонотонное изменение среднего расстояния между ближайшими соседями может быть обусловлено изменением сил межатомного взаимодействия, что также может отразиться на температурной зависимости свойств, например, скорости звука [11].

На рис. 5 представлено N -распределение по числу граней МВ для разных температур. В целом, основную долю составляют МВ с числом граней от 10 до 15, при этом с ростом температуры число МВ с большим числом граней уменьшается, и наоборот, число МВ с малым количеством граней увеличивается. Это говорит об уменьшении плотности упаковки при повышении температуры. Видно, что максимальную долю имеют многогранники с 12 и 13 гранями, причем для низких температур больше три-

надцатигранников, а для высоких – двенадцатигранников, при этом для температур вблизи 900 К в равной степени характерно наличие 12- и 13-гранных многогранников (см. вставку на рис. 5).

Если рассмотреть зависимость доли 12- и 13-гранников, приведенных на рис. 5, от температуры, то видно, что она также окажется немонотонной и имеет особенности, что также может приводить к аномалиям на температурной зависимости свойств.

При исследовании распределения по числу углов МВ, а также метрических характеристик (E , S , C и V -распределений) каких-либо серьезных изменений в температурных зависимостях не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ структуры ближнего порядка методом многогранников Вороного показал, что жидкий висмут имеет сложную структуру, которая сохраняется вплоть до точки кипения. Так G -распределение свидетельствует о наличии двух выделенных расстояний вблизи 3.4 и 4.3 Å в жидком Вi, при этом с ростом температуры высота первого пика уменьшается, а второй сильно размывается и не имеет четкого максимума. Зависимость от температуры положения максимумов пиков имеет особенности на температурной зависимости в области примерно на 150 К выше точки плавления.

Другие характеристики также показывают, что при перегреве примерно на 150 К выше точки плавления происходит изменение в структуре ближнего порядка жидкого висмута, а именно резко увеличивается число многогранников с пятиугольными гранями, что свидетельствует о переходе к более разупорядоченной структуре. Такая тенденция наблюдается до температуры 900 К, после чего резкое изменение доли МВ с пятиугольными гранями прекращается и далее происходит лишь незначительное изменение. Данные по изменению с температурой доли многогранников с разным числом граней также имеют немонотонный характер и указывают на то, что в данном интервале температур имеются структурные изменения.

На переход к более разупорядоченной структуре после 900 К указывает то, что при этой температуре равновероятно образование многогранников как с 12, так и с 13 гранями, при этом при более низких температурах преобладают 13-гранники, а при высоких более симметричные 12-гранники (искаженные додекаэдры). По-видимому, после плавления имеются остатки ковалентных образований, которые при сильном перегреве окончательно распадаются и вероятность их образования практически нулевая.

В целом результаты позволяют сделать заключение, что в жидком Вi при небольших перегревах происходит плавная перестройка структуры ближнего порядка, которая и отражается на поведении температурной зависимости свойств. Исследованные нами характеристики МВ изменяются незначительно по абсолютной величине. Поэтому, по-видимому, и аномалии на свойствах должны быть слабо выраженными, на что указывают приведенные ранее экспериментальные данные.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00370А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caspi E.N., Greenberg Y., Yahel E. et al. What is the structure of liquid Bismuth? // J. Physics: Conference Series. 2012. № 340. P. 1–9.
2. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах / Екатеринбург: УГТУ, 1997.
3. Mistonov A.A., Chumakov A.P., Ermakov R.P. et al. Electronic structure studies of bismuth compounds using high energy resolution X-ray spectroscopy and ab initio calculations // Journal of Alloys and Compounds. 2018. 753. P. 646–654.

4. Cheng L., Liu H.J., Zhang J. et al. Effects of topological edge states on the thermoelectric properties of Bi nanoribbons // *Physics Letters A*. 2017. **381**. P. 3167–3172.
5. Li X.-F., Zu F.-Q., Liu L.-J. et al. Hump phenomenon on resistivity–temperature curve in liquid Bi, Sb and their alloys // *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*. 2007. **45**. № 5. P. 531–539.
6. Ofitserov A.V., Edelman V.S. STS study of spectrum of surface electronic states in bismuth // *Physica B*. 2003. **329–333**. P. 1094–1095.
7. Sani L., Bove L.E., Petrillo C., Sacchetti F. High frequency dynamics of liquid bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**. P. 3139–3144.
8. Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / М. ФИЗМАТЛИТ, 2011.
9. Oshima Y., Takayanagi K., Hirayama H. Structural anomaly of fine bismuth particles observed by ultra high-vacuum TEM // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1997. **40**. P. 534–538.
10. Greenberg Y., Yahel E., Caspi E.N. et al. Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth // *Europhysics Letters*. 2009. **86**. P. 36004.
11. Borisenko A.V., Yagodin D.A., Filippov V.V. et al. // *Rus. Metallurgy*. 2012. № 8. P. 659–666.
12. Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А. Первопринципное молекулярно-динамическое моделирование особенностей температурной зависимости некоторых свойств жидкого висмута // *ДАН*. 2018. **479**. № 1. С. 21–24.
13. Medvedev N.N. The algorithm for three-dimensional Voronoi polyhedra // *J. Compt. Phys*. 1986. **67**. № 1. P. 223–229.
14. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. Фрунзе: Илим, 1987.
15. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedral method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling // *J. Non-Crystalline Solids* 1999. **250–252**. P. 40–44.
16. Smolin N.P., Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Dyuldina E.V. The analysis of the short-range-order atomic structure of liquid metals by the Voronoi polyhedron method and a check of the adequacy of the results gained by the RMC method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. **312–314**. P. 90–94.
17. Сетевая База данных по свойствам металлов: <http://metalldb.uran.ru>.

INVESTIGATION OF SHORT-RANGE ORDER STRUCTURE OF BISMUTH MELT BY THE VORONOI POLYHEDRA METHOD BASED ON FIRST-PRINCIPLE MOLECULAR DYNAMICS DATA

B. R. Gelchinski¹, A. A. Yuryev¹, E. M. Zhilina¹, K. V. Beltyukova¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, 620016 Russia*

Liquid Bi is a promising object for investigation due to the experimentally found features on the temperature dependence of properties, the nature of which is still debatable. Earlier, using the method of the first-principle Molecular Dynamics (FPMD) we calculated the temperature dependence of some properties of liquid Bi that demonstrated the nonmonotonic behavior. Atomic coordinates obtained by the FPMD method were used in this paper for further study of the structural features by the Voronoi Polyhedrons (VP) method. These polyhedrons, constructed in such a way that they fill the space within the disordered structure without gaps or overlaps, are fundamental geometric figures that allow the analysis of atomic structure in terms of precise topological and metric characteristics. The following characteristics are calculated: distribution by distances to the nearest neighbors, distribution by the number of VP faces, distribution by the number of pentagonal faces, etc. The analysis of the obtained VP characteristics allowed us to trace the tendency of the Bi melt structure variation at temperatures above the melting point and to reveal deviations from monotonic behavior on temperature dependences. In particular, it is interesting to observe the nonmonotonic behavior for the number of polyhedra with pentagonal faces, which increases sharply when overheated by about 150 K above the melting point. In general, the results allow us to conclude that in liquid Bi with small overheats takes place a smooth rearrangement

of the short-range order structure, which is reflected in the behavior of the temperature dependence of the properties.

Keywords: disordered systems, metals and alloys, energy storage materials, atomic scale structure, computer simulations, molecular dynamics simulations

REFERENCES

1. Caspi E.N., Greenberg Y., Yahel E. et al. What is the structure of liquid Bismuth? // *J. Physics: Conference Series*. 2012. № 340. P. 1–9.
2. Popel' C.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. Atomnoe uporyadochenie v rasplavlennykh i amorfnym metallah. [Atomic ordering in molten and amorphous metals] Ekaterinburg: UGTU, 1997. [In Russian].
3. Mistonov A.A., Chumakov A.P., Ermakov R.P. et al. Electronic structure studies of bismuth compounds using high energy resolution X-ray spectroscopy and ab initio calculations // *J. Alloys and Compounds*. 2018. **753**. P. 646–654.
4. Cheng L., Liu H.J., Zhang J. et al. Effects of topological edge states on the thermoelectric properties of Bi nanoribbons // *Physics Letters A*. 2017. **381**. P. 3167–3172.
5. Li X.-F., Zu F.-Q., Liu L.-J. et al. Hump phenomenon on resistivity–temperature curve in liquid Bi, Sb and their alloys // *Physics and Chemistry of Liquids: An International J.* 2007. **45**. № 5. P. 531–539.
6. Ofitserov A.V., Edelman V.S. STS study of spectrum of surface electronic states in bismuth // *Physica B*. 2003. **329–333**. P. 1094–1095.
7. Sani L., Bove L.E., Petrillo C., Sacchetti F. High frequency dynamics of liquid bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**. P. 3139–3144.
8. Gel'chinskij B.R., Mirzoev A.A., Voroncov A.G. Vychislitel'nye metody mikroskopicheskoy teorii metallicheskih rasplavov i nanoklasteroev [Computational methods of the microscopic theory of metal melts and nanoclusters]. M. FIZMATLIT, 2011. [In Russian].
9. Oshima Y., Takayanagi K., Hirayama H. Structural anomaly of fine bismuth particles observed by ultra high-vacuum TEM // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1997. **40**. P. 534–538.
10. Greenberg Y., Yahel E., Caspi E. N. et al. Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth // *Europhysics Letters*. 2009. **86**. P. 36004.
11. Borisenko A.V., Yagodin D.A., Filippov V.V. et al. // *Rus. Metallurgy*. 2012. № 8. P. 659–666.
12. Yur'ev A.A., Gel'chinskij B.R., Vatolin N.A. Pervoprincipnoe moleulyarno-dinamicheskoe modelirovanie osobennostej temperaturnoj zavisimosti nekotorykh svoystv zhidkogo vismuta [First-principle molecular dynamics modeling of the features of the temperature dependence of some properties of liquid bismuth] // *DAN*. 2018. **479**. № 1. P. 21–24. [In Russian].
13. Medvedev N.N. The algorithm for three-dimensional Voronoi polyhedra // *J. Compt. Phys.* 1986. **67**. № 1. P. 223–229.
14. Gel'chinskij B.R., Ancharova L.P., Ancharov A.I., Shatmanov T.Sh. Nekotorye eksperimental'nye i chislennyye metody issledovaniya struktury blizhnego poryadka [Some experimental and numerical methods for studying the short-range order structure]. Frunze: Ilim, 1987. [In Russian].
15. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedral method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling // *J. Non-Crystalline Solids* 1999. **250–252**. P. 40–44.
16. Smolin N.P., Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Dyuldina E.V. The analysis of the short-range-order atomic structure of liquid metals by the Voronoi polyhedron method and a check of the adequacy of the results gained by the RMC method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. **312–314**. P. 90–94.
17. WEB Data Base of Metals Properties: <http://metalldb.uran.ru>.