

KCaF₃ 结构相变的分子动力学模拟*

周林祥
(厦门大学物理系)

徐 昕
(厦门大学化学系)

摘 要 基于无调节参数的 Gordon-Kim 势和一种检测离子运动的新技术,以 KCaF₃ 的分子动力学模拟结果为例,对钙钛矿 ABX_3 的离子分子固体的结构相变作了探讨.包括对阱势、折叠结构、能垒、超离子态、稳定性骨架和离子分子集团 BX_6 的“尺寸”和“形状”.以期对离子分子固体的结构相变有一个基本了解.

关键词 分子动力学模拟; 结构相变; KCaF₃

中图分类号 O 48

Molecular Dynamics Simulation of Structure Phase Transitions in KCaF₃

Zhou Linxiang, † Xu Xin

Department of Physics, Xiamen University, China

† Department of Chemistry, Xiamen University

Abstract Based on parameter-free interionic potentials of the Gordon-Kim modified electron gas formalism extended to molecular ions, the structure phase transitions in ionic molecular solids of the perovskites ABX_3 are discussed, which take the results of molecular dynamics simulations of KCaF₃ as an example. Those include “double well” potential, “puckered” structure, energy barrier, superionicity, stable frame and “sizes” and “shapes” of ionic molecular group BX_6 .

Key words molecular dynamics simulation; structure phase transition; KCaF₃

固体的结构相变是一个多学科和工程技术领域所关心的问题,包括固体物理、固体化学、金属物理、材料工程、传感技术和机械工程等.作者曾对 $Fm\bar{3}m$ 的立方面心和 ABX_3 的离子分子固体的超离子态作了研究^[1~5].本文以 KCaF₃ 的分子动力学 (MD) 模拟结果为例,对钙钛矿 ABX_3 型的离子分子固体的结构相变进行详细的讨论.选择 KCaF₃、NaMgF₃ 等材料,是由于它们可作为重要材料 BaTiO₃、BaBiO₃、MgSiO₃ 的前导研究.

1 模 拟

对 KCaF₃ 的模拟,选用有 320 个离子 ($64K^+$, $64Ca^{2+}$, $192F^{-1}$) 和 1 080 个离子 ($216K^+$, $216Ca^{2+}$, $648F^{-1}$) 构成的周期性超元胞,压强为零.以 50 K 为一个加热段,MD 时间步长为 $3 f_s$,每段走 5 000 步,每个加热段平均为 15 ps.由于 KCaF₃ 中的离子都近乎刚性离子,故采用 Gordon-Kim 势^[6],即由电荷密度分布去决定离子间的相互作用势,不用任何实验的可调参数.

MD 模拟可以给出每个离子不同温度或不同时刻的位置、速度和加速度.本文的检测技术可以给出

收稿日期: 1998-02-24

* 美国 Army Research Office 和自然科学基金资助项目 (29892166)

周林祥:男,1939年生,教授.邮编:361005

离子的位置,并根据它的速度和加速度给出热椭圆球^[4],它不仅显示结构,而且显示每个离子的运动状态.模拟过程是首先把 KCaF_3 冷却至 0 K,再一直加热到 3 000 K.其间进行过加压,在固定晶格和固定温度下作退火运动 (annealing run),求振动谱和 Rb^+ 替代 K^+ 等多种模拟实验.也模拟了同构物 NaCaF_3 RbCaF_3 NaMgF_3 KMgF_3 MgSiO_3 .

2 结果和讨论

对 ABX_3 结构相变的讨论是基于多个相关材料的具体的 MD 研究的归纳,为便于说明,以 KCaF_3 为例.具体的实验数据和 MD 数据见文献 [1~5, 7, 8].

2.1 正交相是低温的稳定相

对称性更高的立方相反而是高温相.在正交相和立方相之间存在一个能垒,只有高温才能克服能垒,从而进入立方相.因而所有这类 ABX_3 固体都会存在这个属二级相变的结构相变,只是能垒高低和相变点温度 T_{cubic} 不同而已.正交相到立方相之间,也可以存在一个四方相的过渡^[3].如图 1 所示, KCaF_3 从正交相到立方相的结构相变发生在 $T_{\text{cubic}} = 560$ K,跟实验值一致 (其中 320 离子元胞的值是 560 K, 1 080 离子元胞是 610 K).

2.2 势能面是一种双阱势

八面体分子集团 CaF_6 随温度升高在双阱势中绕自己的对称轴旋转,相互连的 CaF_6 形成一种折叠结构.同一层的 CaF_6 彼此是折叠结构,不同层之间也是折叠结构.但是也曾发现 NaMgF_3 和 MgSiO_3 在某个方向上某一温度段不存在折叠,即所有 CaF_6 向同一方向,而在其他方向上仍是折叠^[9, 10].只要温度不足以克服能垒,晶体就被锁定在非立方相中, CaF_6 就只能在双阱势中旋转.可以说主要的二级或近于二级的结构相变,至少除了金属外,可能是由这种双阱势所操纵的.这一点能提供一般结构相变的理解.图 2 是 KCaF_3 的双阱势.图 3 表明八面体 CaF_6 构成的折叠结构和从 300~1 000 K 逐步旋转到立方相的情况. KCaF_3 属 ABX_3 , 折叠是由于八面体 BX_6 彼此共点相联;对 A_2BX_4 如 K_2SeO_4 , 四面体 BX_4 彼此分开,没有相联,就不存在折叠^[8];对 ABX_4 (如 BaMnF_4) 和四面体 BX_4 部分共点相联,只有部分折叠.

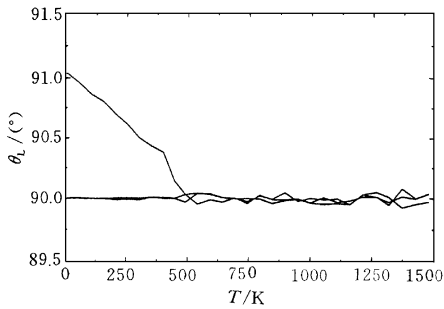


图 1 KCaF_3 的晶格角度和温度关系

Fig. 1 Lattice angles vs temperature in KCaF_3 with 320 ions

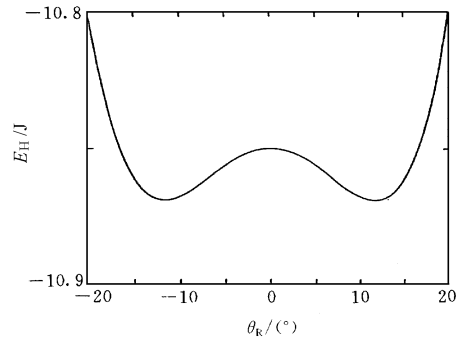


图 2 KCaF_3 的双阱势

Fig. 2 The "double well" potential in KCaF_3

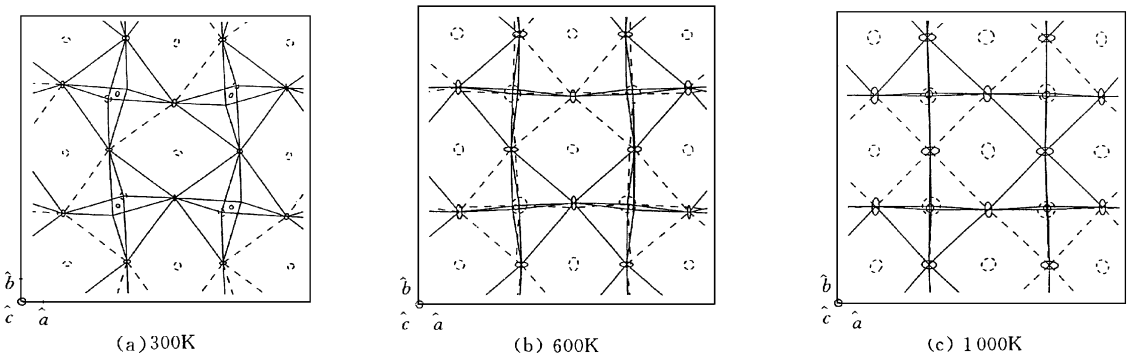


图 3 彼此相联的八面体 CaF_6 的转动

Fig. 3 The rotations of the lined CaF_6 octahedra about the unique tetragonal axis

2.3 ABX_3 中普遍存在超离子态

超离子态只存在于立方相中,并在整个晶体熔解之前.一般超离子态的起始温度 T_c 和熔解温度 T_m 之比 $T_c/T_m > 0.8$.超离子态时, KCaF_3 中 F^- 的子晶格熔解,而 K^+ 和 Ca^{2+} 的子晶格保持完整.用一种检测离子运动的新技术可以清楚地获得超离子态的图象^[1-5],由于 KCaF_3 、 MgSiO_3 、 NaMgF_3 的超离子态图象相同,本文不再列出.在相变点上,因为晶体内部的对称性发生了很大变化,所以很多物理量发生变化.

图 4 为晶体极化率 P 和温度 T 的关系. P 本身在这里没有多大物理意义,但提供了超离子态和熔解发生的信号.图中的第一个突起点,即超离子态开始发生的温度 $T_c = 2550 \text{ K}$,而曲线的回转点,即熔点 $T_m = 2850 \text{ K}$.对 KCaF_3 , $T_c/T_m > 0.89$,从 $2550 \sim 2850 \text{ K}$,晶体处于超离子态中.图 5 是晶体总能对温度的变化率,实质是比热的反映,其中的两个峰正是 T_{cubic} 和 T_c 的值.同样,检测离子运动的结构中也得到相同的值.

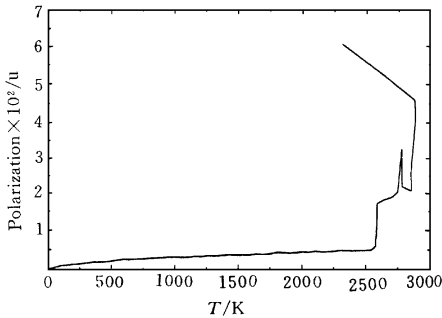


图 4 极化率和温度的关系

Fig. 4 Polarization vs temperature

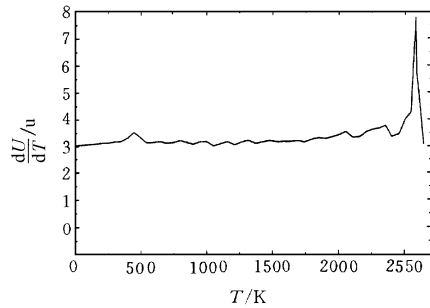


图 5 晶体总能随温度的变化率 dU/dT

Fig. 5 The variety of the crystal energy for temperature dU/dT

2.4 A 类离子起稳定晶体骨架的作用

A 类离子起稳定晶体骨架作用,对 T_{cubic} 有很大影响. BX_6 分子集团基本上有固定的 T_c 和 T_m 的值.在 KCaF_3 模拟中,用 Rb^+ 离子替代 K^+ 离子,替代是由计算机 Random 程序随机放置的.结果如表 1 所示.从表中可以看出,随着 Rb^+ 掺入的比例增加, T_{cubic} 很快下降,但 T_c 和 T_m 影响较少.这也可以帮助理解在同构的氧化物 MgSiO_3 中,由于分子集团 SiO_6 的集团性更强,使 T_c 、 T_m 特别高.在 KCaF_3 中 K^+ 只起稳定晶体骨架的作用,影响着双阱势的深浅.

表 1 混晶 $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{CaF}_3$

Tab. 1 Mixed crystal $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{CaF}_3$

晶体	Rb^+	K^+	$T_{\text{cubic}}/\text{K}$	T_c/K	T_m/K	晶体	Rb^+	K^+	$T_{\text{cubic}}/\text{K}$	T_c/K	T_m/K
KCaF_3 40	0	8	350	2 350	2 800	KCaF_3 320	0	64	560	2 550	2 850
$\text{Rb}_{0.125}\text{K}_{0.875}\text{CaF}_3$ 40	1	7	200	2 422	2 823	$\text{Rb}_{0.062}\text{K}_{0.9375}\text{CaF}_3$ 320	4	60	560		
$\text{Rb}_{0.25}\text{K}_{0.75}\text{CaF}_3$ 40	2	6	100	2 448	2 814	$\text{Rb}_{0.125}\text{K}_{0.875}\text{CaF}_3$ 320	8	56	560		
$\text{Rb}_{0.375}\text{K}_{0.625}\text{CaF}_3$ 40	3	5	100	2 571	2 659	$\text{Rb}_{0.25}\text{K}_{0.75}\text{CaF}_3$ 320	16	48	450		
$\text{Rb}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{CaF}_3$ 40	4	4	100	2 528	2 847	$\text{Rb}_{0.375}\text{K}_{0.625}\text{CaF}_3$ 320	24	40	250	2 640	2 886

* . 40 是 40 个离子的超元胞, * . 320 是 320 个离子的超元胞.

2.5 离子和分子集团具有一定的“尺寸”和“形状”

离子和分子集团(在 ABX_3 中是八面体 BX_6)具有一定的“尺寸”和“形状”这两个古老概念仍是理解离子分子固体 ABX_3 结构属性和结构相变的一个基础.

上述的几个属性,为更古老的半经验的结构不稳定的预言提供了一些根据.这种预言是基于这样的一种假设,即每个离子可看成一个有一定半径的硬球,任何固体只是由这样一些球的紧密堆积方式决定.如由大小半径分别为 R 和 r 两种硬球堆积成的体心立方,只有当 $r = (\sqrt{3} - 1)R = 0.73R$ 时,排成的体心立方最紧密.如果 $r < 0.73R$,则小球不能跟大球相切,小球可以在中心摇动,结构就不稳定.对

KCaF₃ 的这类 ABX_3 的钙钛矿结构, 只有 $r_B + r_X < (r_A + r_X) / \sqrt{2}$ 时, 立方相才是稳定的, 这时八面体 BX_6 的角跟 A 离子构成的各面接触; 反之, 不稳定就会发生.

在研究 ABX_4 和 A_2BX_4 结构中, 发现这一点可以用更理论化的非畸变晶体的第一 Brillouin 区中波矢 $q(m)$ 的相因子 $\exp[iq(m) \cdot (r_k - r_{k'})] = \exp(i\pi n)$ 表示. 其中: $r_k, r_{k'}$ 分别为 BX_6 的基矢; n 为整数, 对 $ABX_3, n=1$ 或 2

3 结 语

上述由多种具体材料的分子动力学模拟中归纳出来的现象, 对 ABX_3 型固体具有一定的普遍性. 本文的研究将由 ABX_3 到 ABX_4 , 由 F⁻ 离子为基到 O²⁻ 离子为基. 后者无论在理论上和实际应用上都更重要, 也更复杂, 所以目前的研究只是一种预备性工作.

参 考 文 献

- 1 Zhou L X, Hardy J R, Cao H Z. Dynamical simulations of superionicity in alkaline-earth halides. *Solid State Commun*, 1996, 99(4): 341-345
- 2 Zhou L X, Hardy J R, Cao H Z. Dynamical simulations of superionicity in antiperovskites and in mixed systems. *Solid State Commun*, 1996, 99(9): 637-640
- 3 Zhou L X, Hardy J R, Cao H Z. Molecular dynamics simulation of superionicity in neighborite, NaMgF₃. *Geophysical Research Letters*, 1997, 24(7): 747-750
- 4 Zhou L X, Hardy J R, Xu X. Molecular dynamics simulation of binary fluorozirconate glass ZrF₄-BaF₂. *Chinese Physics Letters*, 1998, 15(5): 326-328
- 5 Zhou L X, Hardy J R, Xu X. Molecular dynamics simulation of MgSiO₃ perovskite. *Chinese Physics Letters*, 1998, 15: 444-446
- 6 Gordon R G, Kim Y S. Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules. *J Chem Phys*, 1971, 56: 3122-3133
- 7 Flocken J W, Mo Z, Mei W N, et al. Molecular dynamics simulations of some BaX₂F₄ compounds. *Phys Rev B*, 1994, 49: 5811
- 8 Lu H M, Hardy J R. First-principles simulations of ionic molecular solids: the phase transitions in K₂SeO₄. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 661
- 9 Zhao Y, Weidener D J, Parise J B, et al. Thermal expansion and structural distortion of perovskite—data for NaMgF₃, Part I. *Phys Earth Planet Inter*, 1993, 76: 1-16
- 10 Zhao Y, Weidener D J, Parise J B, et al. Critical phenomena and phase transition of perovskite, Part II. *Phys Earth Planet Inter*, 1993, 76: 17-34

下期发表论文摘要预报

光学外差法检测超光滑表面粗糙度

罗忠生, 杨建坤, 张美敦
(上海交通大学光纤技术研究所)

摘要: 随着加工技术的发展, 超光滑表面粗糙度的测量变得越来越重要. 详细讨论了一种利用光学外差法检测超光滑表面粗糙度测量系统, 采用 Zeeman 效应激光管得到差频光束, 提出了新的优化测量光路. 该光路仅使用一个半波片改变一路光束的偏振态, 不仅克服了以前广泛使用的类似测量系统中光路具有可逆性的缺陷, 保证了系统的稳定性, 且同时使接收端光束的偏振态方向一致, 干涉信号可见度最大, 提高了系统的信噪比和测量精度. 采用两光束同心聚焦扫描方法可实现表面粗糙度的绝对测量. 光路结构简单, 实用性强. 最后, 通过样品测量研究了本系统的测量稳定性和测量精度, 给出了测量结果均方根 (RMS) 值. 结果表明, 系统对表面粗糙度测量精度均方根值小于 1 nm.