

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0270- 04

用分子动力学方法研究稀土金属氯化物熔体的结构^①

侯怀宇, 谢 刚, 刘国华, 陈书荣

(昆明理工大学 冶金系, 昆明 650093)

摘 要: 用分子动力学方法计算了 LaCl_3 , GdCl_3 和 YCl_3 熔体的结构, 报导了偏径向分布函数、配位数和键角分布等结构信息。计算结果表明在熔盐中存在正八面体结构的 MCl_6^{3-} 离子, 也反映了原子半径大小和温度对稀土金属氯化物结构的影响。

关键词: 分子动力学; 稀土氯化物; 熔体结构

中图分类号: TF001

文献标识码: A

我国有丰富的稀土资源, 随着对新材料需求的日益剧增, 稀土得到越来越广泛的应用^[1]。稀土金属氯化物, 不仅是稀土金属冶金过程的重要中间产物, 而且还作为许多稀土新材料的添加剂, 因此对稀土金属氯化物熔体结构和性质的研究越来越受到重视^[2]。目前, 对稀土金属氯化物熔体结构的研究不多, Tatlipinar^[3] 等用超网链 (hypernetted chain, HNC) 方程计算了若干镧系金属三价氯化物的偏径向分布函数等结构信息。Saboungi 等^[4] 和 Mochinaga 等^[5] 分别用中子衍射和 X 射线衍射方法测定了 YCl_3 和一系列镧系金属三价氯化物的结构。近年来, 分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 计算机模拟方法在溶液的结构和性质研究中取得了很大的成功, MD 模拟技术能够获得与时间有关的溶液的动态性质^[6], 能有效地解释结构信息。在本文中, 我们用分子动力学模拟方法计算了 LaCl_3 , GdCl_3 , YCl_3 熔盐体系, 获得了有关的结构信息。

1 模拟计算方法

分子动力学模拟计算主要是通过解模拟体系中粒子的运动方程, 最终获得体系与时间有关的动态性质。在平衡的 MD 方法中, 计算在固定体积和总能量的 N 个粒子中进行^[7, 8], 先给出粒子的初始位置 $r_i(0)$, 粒子的初始速度 $v_i(0)$ 可随机地选取, 解牛顿运动方程获得 t 时的位置 $r_i(t)$ 、速度 $v_i(t)$ 和加速度 $a_i(0)$, 粒子按某些粒子间势函数相互作用, 经几千次运算后, 一旦粒子的位置、速度和加

速度等已确定并达平衡后, 体系的性质就可以通过时间平均的适当函数计算。

模拟计算采用下列形式的势函数:

$$\varphi_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + f(\rho_i + \rho_j) \exp[R_i + R_j - r_{ij}] / (\rho_i + \rho_j) \quad (1)$$

式中 Z_i 为离子电荷数, ρ_i 为离子的有效硬度参数, R_i 是离子有效半径, f 是常数。根据文献[3], 计算所取势函数参数值为: $Z_{\text{M}} = +3$, $Z_{\text{Cl}} = -1$, $f = 5.0 \text{ e}^2 / \text{nm}^2 = 1.153 \times 10^{-9} \text{ J/m}$, $\rho_{\text{M}} = 0.007 \text{ nm}$, $\rho_{\text{Cl}} = 0.0238 \text{ nm}$, $R_{\text{Cl}} = 0.171 \text{ nm}$, $R_{\text{La}}^{3+} = 0.144 \text{ nm}$, $R_{\text{Gd}}^{3+} = 0.126 \text{ nm}$, $R_{\text{Y}}^{3+} = 0.120 \text{ nm}$ 。

模拟计算使用经修改的 MDIONS 程序^[9]。元胞离子数为 324, 其中有 81 个 M^{3+} 离子和 243 个 Cl^- 离子。其它模拟条件见表 1。

表 1 模拟所取数据

Table 1 Data of simulation calculation

System	LaCl_3	GdCl_3	YCl_3
Temperature/ K	1 200	950	1 020
Density/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	3 153. 0	3 361. 0	2 560. 0

程序中计算步长为 $5 \times 10^{-14} \text{ s}$, 采用周期性边界条件, 对库仑势部分使用 Ewald 求和方法。元胞尺寸由熔体密度和元胞中所含离子数算出。对非库仑势的计算采用了最小邻象变换方法。程序经运行 10 000 步以后, 体系的动能、压力、温度等值已趋于稳定, 认为达到平衡。此后再弛豫 2 000 步, 计算各结构参数。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59774029 和云南省应用基础研究基金 96E005G

收稿日期: 1999- 01- 27; 修订日期: 1998- 06- 07

作者简介: 侯怀宇(1974-), 男, 博士研究生

2 模拟计算结果

2.1 偏径向分布函数

计算的偏径向分布函数按下式定义:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \left(\frac{V}{N_{\beta}}\right) \frac{N_{\beta}(r, \Delta)}{4\pi r^2 \Delta} \tag{2}$$

式中 $N_{\beta}(r, \Delta)$ 表示距离 α 类中心粒子 $r - \Delta/2$ 到 $r + \Delta/2$ 范围内的 β 类粒子的平均数, V 是元胞体积。计算所得三种熔盐的各偏径向分布函数曲线如图 1 所示, 其中 LaCl_3 熔盐的偏径向分布函数主峰位置较低且第二峰相对不显著。

从偏径向分布函数曲线中可以得到如表 2 所示的特征参数, 其中 $r_{\max}$, $r_{\min}$ 分别表示第一峰位置、第一低峰位置; h , d 分别表示第一峰高度和离子间最近距离。

2.2 配位数曲线

计算所得配位数曲线如图 2 所示。表 3 中列出了相应于偏径向分布函数第一低峰处的积分值, 即第一配位层的配位数。图中可见随 M^{3+} 离子半径减小, N_{+-} 曲线的平台部分位置降低且渐趋平缓。

从图 2 及表 3 可见, LaCl_3 熔盐中, 金属离子和氯离子配位数约为 7, 而 GdCl_3 和 YCl_3 熔盐中该数值为 6。这和文献[3]中所报导的情况相近。

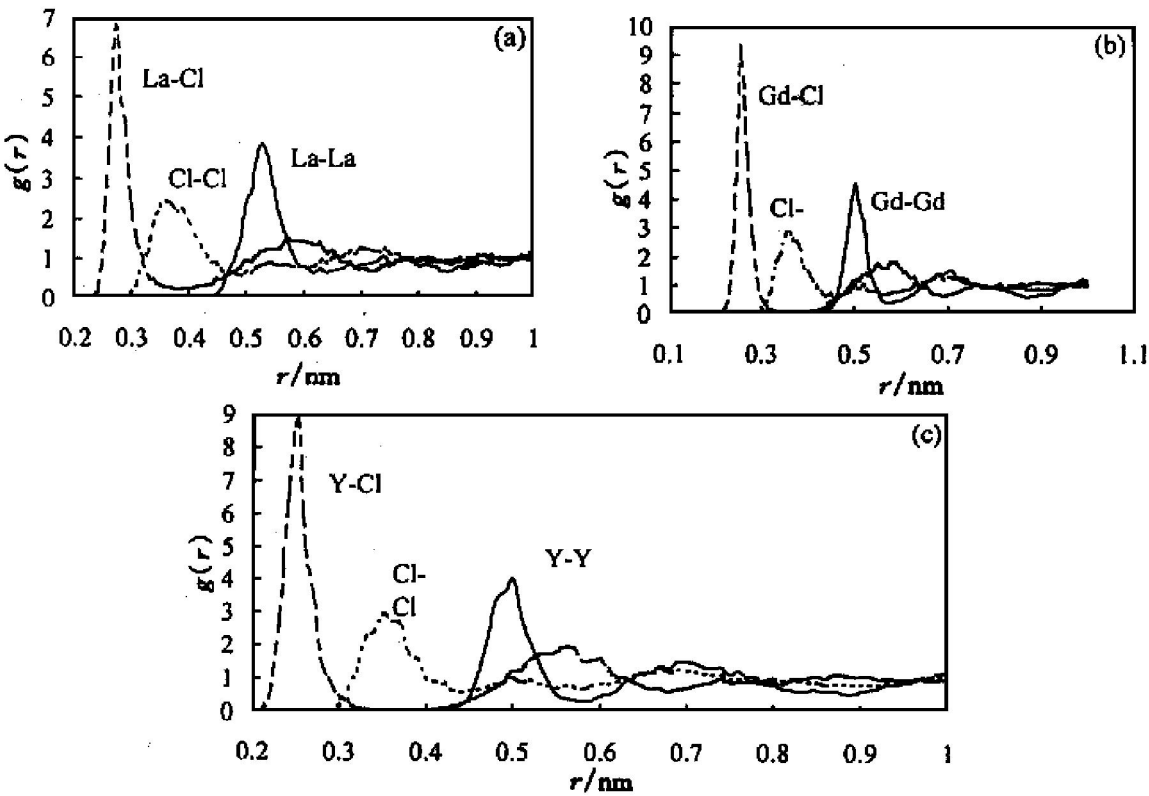


图 1 熔盐的偏径向分布函数

Fig. 1 Partial radical distribution functions of simulated melts
(a) — LaCl_3 ; (b) — GdCl_3 ; (c) — YCl_3

表 2 径向分布函数特征参数

Table 2 Characteristics parameters of RDFs					
System	$g(r)$	$r_{\max}/\text{nm}$	$r_{\min}/\text{nm}$	h	d/nm
LaCl_3	$g_{\text{La-La}}(r)$	0.53	0.64	3.857	0.42
	$g_{\text{La-Cl}}(r)$	0.27	0.38	6.780	0.23
	$g_{\text{Cl-Cl}}(r)$	0.36	0.49	2.439	0.28
GdCl_3	$g_{\text{Gd-Gd}}(r)$	0.50	0.58	4.621	0.43
	$g_{\text{Gd-Cl}}(r)$	0.25	0.37	9.205	0.22
	$g_{\text{Cl-Cl}}(r)$	0.36	0.46	2.828	0.28
YCl_3	$g_{\text{Y-Y}}(r)$	0.50	0.58	4.015	0.40
	$g_{\text{Y-Cl}}(r)$	0.25	0.38	8.875	0.21
	$g_{\text{Cl-Cl}}(r)$	0.35	0.44	2.940	0.27

表 3 各熔盐第一配位层配位数

Table 3 Coordination numbers for melt in first layer

System	N_{++}	N_{+-}	N_{--}
LaCl_3	8.950	6.757	11.718
GdCl_3	6.040	5.945	9.709
YCl_3	5.982	5.942	8.904

2.3 键角分布

分别计算了三种熔盐中 Cl-La-Cl , Cl-Gd-Cl ,

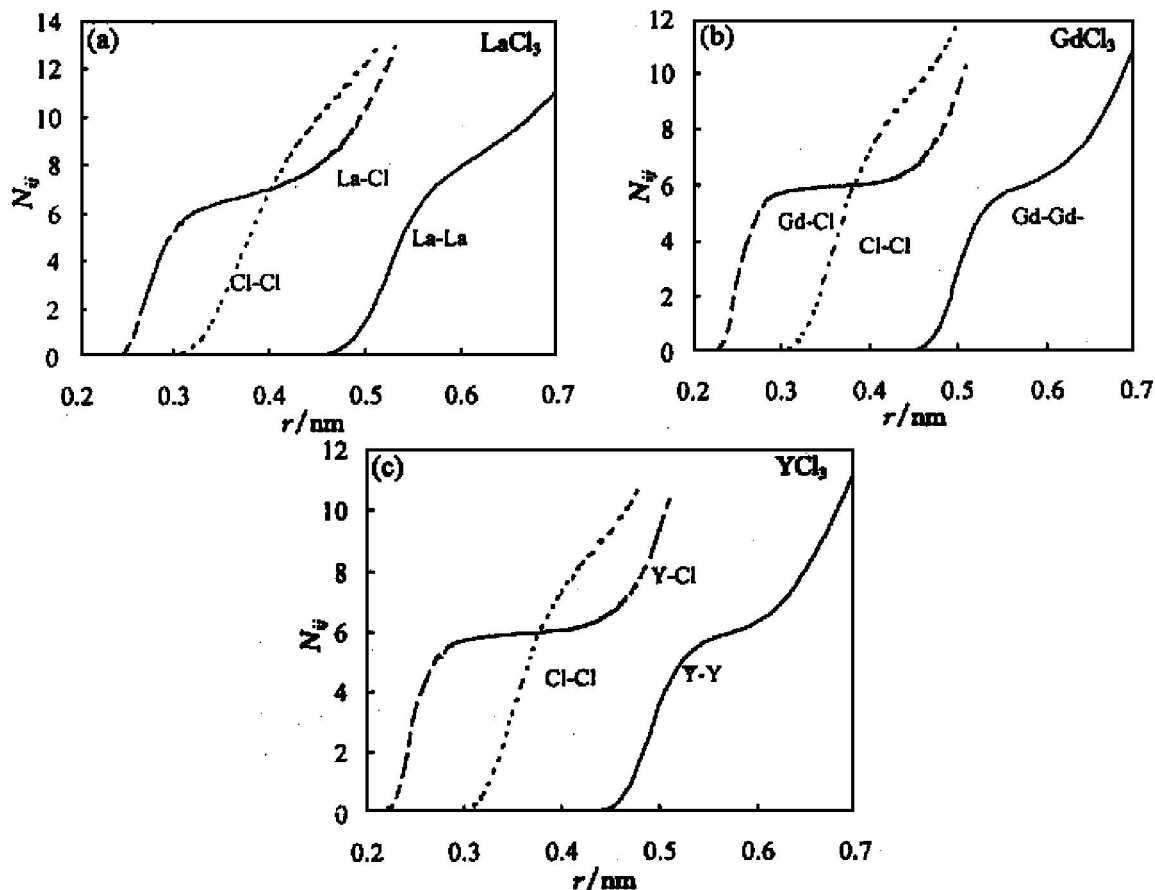


图 2 各熔盐配位数曲线

Fig. 2 Coordination number curves for simulated melts

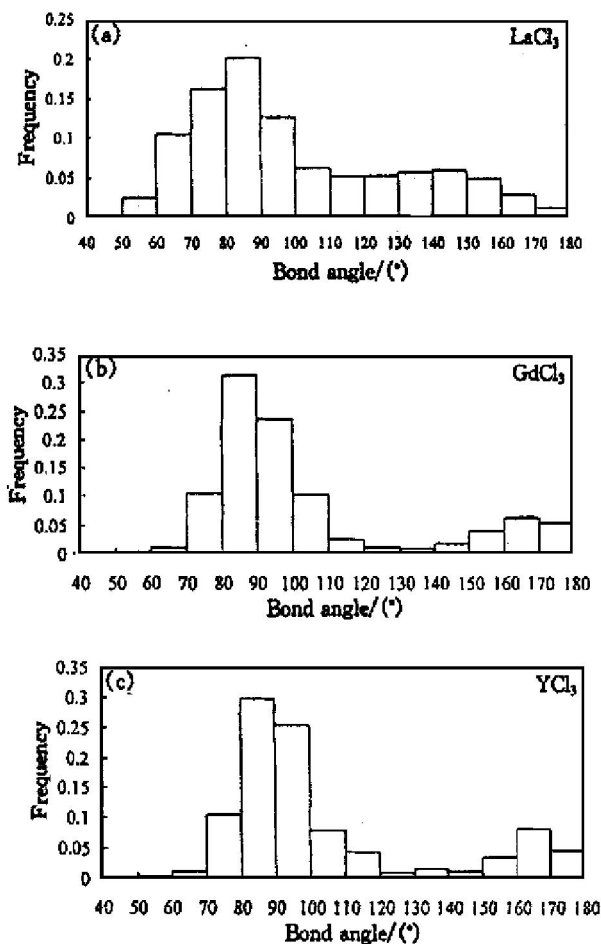


图 3 熔盐中的 Cl-M-Cl 键角分布

Fig. 3 Bond angle distributions of Cl-M-Cl in melts

Cl-Y-Cl 键角分布。计算方法是根据计算中存贮的各粒子平衡位置, 直接计算 Cl-M-Cl 键角。计算其分布时, 仅统计距离在 0.4 nm 以内的 M-Cl 离子对。计算结果如图 3 所示, 其中纵坐标表示该角度出现的频率。由图 3 可知, 在各熔盐中 M-Cl-M 键角均主要分布在 80~90° 附近。

3 结论

1) 正负离子间配位数和键角主要分布在 80~90°, 表明三种熔盐中均存在正八面体结构的 MCl_6^{3-} 离子。

2) 在表 1 的模拟条件下, $LaCl_3$ 熔盐中正负离子的分布较为混乱松散, 径向分布函数的第二峰相对不明显, 配位数较高。在模拟计算条件下, $GdCl_3$ 和 YCl_3 熔盐呈现十分相似的结构。这是由于原子半径和温度两种因素的影响。

3) 随正离子半径增大, 径向分布函数 $g_{+-}(r)$ 峰值降低。而 Gd^{3+} 和 Y^{3+} 半径相差不大, 且 YCl_3 的模拟温度较高, 造成二者计算结果相近。

REFERENCES

- [1] XU Guang-xian (徐光宪). Rare Earths (稀土) [M].

- Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995, 24.
- [2] XIE Gang(谢刚). Theory and Applications of Melten Salt(熔融盐理论及应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998, 148.
- [3] Tatlipinar H, Akdeniz Z, Pastore G, et al. Short range structures of several rare earth chloride melts [J]. J Phys: Condens Mater, 1992, 4, 8993.
- [4] Saboungi M L, Price D L, Scamehorn C, et al. Melting in trivalent metal chlorides [J]. Europhys Lett, 1991, 15: 283.
- [5] Mochinaga J, Iwadata Y and Fukushima K. Short range structures of several rare earth chloride melts [J]. Mater Sci Forum, 1991, 73~ 75, 147.
- [6] HE Arping(何蔼平), XIE Gang(谢刚). Application of Computer in Metallurgy(计算机在冶金中的应用) [M]. Kunming: Yunan Science and Technology Press, 1996, 136.
- [7] Alder B and Wainwright T W. Studies in molecular dynamics I : general method [J]. J Chem Phys, 1959, 31: 459.
- [8] CHEN Nian-yi(陈念贻), XU Zhi-hong(许志宏), LIU Hong-lin(刘洪霖), et al. Computational chemistry and its application(计算化学及其应用) [M]. Shanghai: Science and Technology Press, 1987, 209.
- [9] Anastasiou N and Fincham D. Programs for the dynamic simulation of liquids and solids II MDIONS: rigid ions using the Ewald sum [J]. Comp Phys Comm, 1982, 25: 159.

Structural studies on molten rare earth chloride with molecular dynamics computer simulation

HOU Hua-yu, XIE Gang, LIU Guo-hua, CHEN Shu-rong

Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology

Kunming 650093, P. R. China

Abstract: A structure model of rare earths chloride melt was calculated with molecular dynamics method(MD) computer simulation. The partial radial distributions function, coordination number and bond-angle distributions were obtained. It has been found that there exist complex ions such as MCl_6^{3-} . The effects of the ions radius and the temperature to the structure were reported with the MD simulation.

Key words: molecular dynamics; rare earth; melt structure

(编辑 何学锋)