

Přehledný referát

MOLEKULOVÁ DYNAMIKA A JEJ APLIKÁCIE PRI SKÚMANÍ ŠTRUKTÚRY A VLASTNOSTÍ SKIEL A SKLOTVORNÝCH TAVENÍN

MAREK LIŠKA, BEATA HATALOVÁ, GALINA GRIGORIJEVNA BOJKO*)

*Spoločné laboratórium pre základný výskum skla CCHV SAV a VVÚS v Trenčine, trieda SNP č. 20
912 50 Trenčín*

**Ústav chémie silikátov AV ZSSR, Leningrad, nabr. Makarova 2*

ÚVOD

Už mnoho desaťročí sa úsilie teoretického a experimentálneho štúdia sústreďuje na skúmanie štruktúry a vlastností skiel s cieľom objasniť zákonitosti vzťahov medzi zložením, štruktúrou a vlastnosťami. Odhliadnuc od významných úspechov dosiahnutých v oblasti štúdia kvapalného skupenstva, súčasný stav teórie neumožňuje taký adekvátny opis štruktúry a vlastností kvapalín a ich prechod do skelného stavu, ktorý by v dostatočnej miere interpretoval bohatý experimentálny materiál nahromadený aplikáciou difrakčných, spektroskopických a iných metód.

Vďaka intenzívnemu rozvoju samočinných počítačov v posledných rokoch prudko vzrástol počet simulačných výpočtov štruktúry a fyzikálnych vlastností skiel metódami molekulovej dynamiky (MD) a Monte Carlo (MC).

Metodicky spadajú obidva uvedené prístupy do oblasti tzv. počítačovej fyziky [1], kde počítač s príslušným programovým vybavením slúži priamo ako nástroj fyzikálneho poznávania. Pritom sa vychádza zo známeho modelu fyzikálnej reality na mikroskopickej úrovni a ako výsledok sa získa informácia o vlastnostiach a správaní sa skúmaného makroskopického modelu. Počítačová fyzika je teda na pomedzí teórie a experimentu; v maximálnej miere využíva poznatky teoretickej fyziky, jej výsledky však majú kvantitatívny charakter experimentálnych údajov. Takto môže byť „počítačový experiment“ využitý aj pri overovaní existujúcich a návrhu nových teoretických predstáv o štruktúre a vlastnostiach skiel a sklotvorných tavenín. Na druhej strane, tieto modelovacie metódy umožňujú získať informácie o systémoch, ktoré nemožno, resp. možno len s veľkými ťažkosťami, realizovať v laboratórnych podmienkach.

Simulačné výpočty sú založené na kombinácii prístupov klasickej mechaniky (v MD numerické riešenie Newtonových pohybových rovníc), kvantovej mechaniky (medziatómové potenciály) a štatistickej fyziky (kanonický, resp. mikrokanonický súbor). Kladú pomerne veľké nároky na rýchlosť a pamäťovú kapacitu výpočtovej techniky, ktorej úroveň je do istej miery ich obmedzujúcim faktorom. Spotreba strojového času v priebehu simulácie limituje veľkosť simulovaného systému a súčasne aj formu matematického vyjadrenia medziatómových potenciálov a časovotepelný režim simulácie.

V metóde MC sa simuluje kanonický súbor (N, V, T). Pomocou generátora náhodných čísel sa vytvára postupnosť rôznych geometrií študovaného systému, pre ktoré sa obvykle z párových potenciálových funkcií vyčísľuje celková poten-

ciálna energia. Podľa algoritmu zavedeného Metropolisom [2] sa potom časť týchto konfigurácií (tzv. akceptované konfigurácie) používa pri výpočte partičnej funkcie. Stredné hodnoty fyzikálnych veličín sa počítajú ustrednením cez postupnosť akceptovaných konfigurácií, ktoré je ekvivalentné ustredneniu cez kanonický súbor.

Vzhľadom k tomu, že ďalej sa budeme zaoberať metódou MD (používa sa omnoho častejšie pre oxidové sklá) záujemcov o ďalšie detaily metódy MC odkazujeme na zborníky [3, 4].

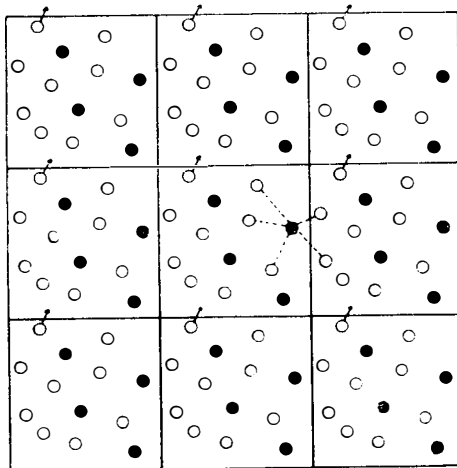
METÓDA MOLEKULOVEJ DYNAMIKY

Základom metódy MD je numerické riešenie sústavy klasických pohybových rovníc pre systém N častíc umiestnených v základnej výpočtovej bunke, obvykle kocke s hranou L a objemom $V = L^3$.

$$m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

m_i je hmotnosť i -tej častice, \mathbf{r}_i jej polohový vektor, a \mathbf{F}_i sila, ktorá na ňu pôsobí. V poli konzervatívnych síl je celková energia systému E konštantná a takýto výpočet predstavuje simuláciu mikrokanonického súboru (N, V, E). Makroskopické vlastnosti systému sa vyčísľujú spriemernením príslušných funkcií dynamických premenných (hybnosti, súradnice) pozdĺž častí rovnovážnych fázových trajektórií.

Pri použití špičkovej výpočtovej techniky môže byť maximálna hodnota N poriadku 10^4 . Vzhľadom k extrémne veľkému vplyvu povrchových efektov, takýto počet častíc (10^{19} krát menší ako Avogadrovo číslo) nie je dostatočný pre reprezentáciu objemových vlastností. Situáciu rieši zavedenie periodických okrajových podmienok (obr. 1). V prípade trojrozsomernej periodicity (v špeciálnych prípadoch sa používa aj dvoj- a jednorozmerná) je základná bunka translančne



Obr. 1. Dvojrozmerné okrajové periodické podmienky. Šípky označujú skutočnosť, že častica, ktorá opúšťa bunku, sa v nej súčasne objavuje na opačnej strane. Čiarkovane je označené pohlávanie povrchových efektov, častice na kraji bunky interagujú s replikami častíc v susednej bunke.

rozmnožená v celom priestore t. j. každá bunka je obklopená 26-timi identickými replikami. Takéto usporiadanie zabezpečuje zachovanie počtu častíc v základnej bunke (ak niektorá čiastica opúšťa základnú bunku, objaví sa súčasne jej obraz na protiláhlej stene) a umožňuje efektívne vyčísliť sumárny príspevok elektrostatických interakcií na veľkú vzdialenosť pomocou metód používaných pre ideálne kryštály.

Pri numerickom riešení sústavy pohybových rovníc potrebujeme ešte poznať počiatočné podmienky, reprezentované polohami a hybnosťami častíc v čase $t = 0$ a silové pôsobenie medzi časticami. Počiatočné polohy častíc sú obvykle ľubovoľné (tvoria sa generátorom náhodných čísel) a počiatočné hybnosti sa určujú tak, aby zodpovedali Maxwellovmu rozdeleniu pre zvolenú teplotu. V niektorých prípadoch (napr. pri štúdiu topenia mikrokryštálu) sa počiatočné polohy častíc preberajú z výsledkov röntgenoštruktúrnej analýzy. Základnou veličinou pri riešení pohybových rovníc je vektor sily \mathbf{F}_i pôsobiacej na časticu, definovaný ako záporný gradient celkovej potenciálnej energie systému U vzhľadom na polohu danej častice.

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \cdot \mathbf{i} + \frac{\partial U}{\partial y_i} \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial U}{\partial z_i} \cdot \mathbf{k}\right). \quad (2)$$

V prípade, keď vo vyjadrení potenciálnej energie uvažujeme len párové interakcie, možno túto silu vypočítať vektorovou sumáciou párového silového pôsobenia všetkých ostatných častíc systému na danú časticu. K tomu potrebujeme mať medzi jednotlivými druhmi častíc definovanú závislosť párovej sily, resp. potenciálu, od vzdialenosti častíc. V ďalšom sa budeme zaoberať len prípadom, keď časticami sú atómy alebo ióny a silové pole má sférickú symetriu.

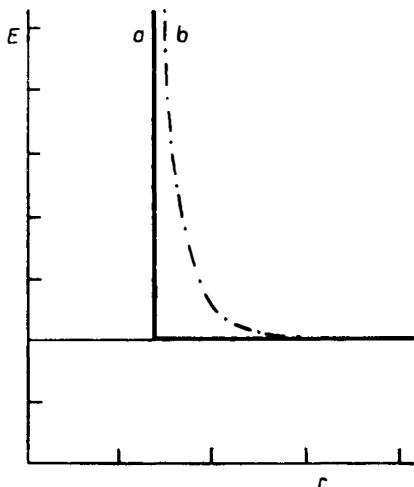
PÁROVÉ POTENCIÁLOVÉ FUNKCIE

Silu medzi dvojicou častíc (atómov, iónov) i a j , ktorých vzájomná vzdialenosť je r , vyčísľujeme ako záporný gradient ich potenciálu $\varphi(r)$. V prípade nabitých častíc má pri väčších vzdialenostiach párový potenciál coulombovský charakter, zatiaľ čo pri malých vzdialenostiach potenciál prudko stúpa v dôsledku silnej repulzie elektrónových obalov častíc. Pre dvojicu častíc s opačným nábojom prechádza potenciálová funkcia pri rovnovážnej vzdialenosti minimom, v ktorom je vzájomné silové pôsobenie častíc nulové.

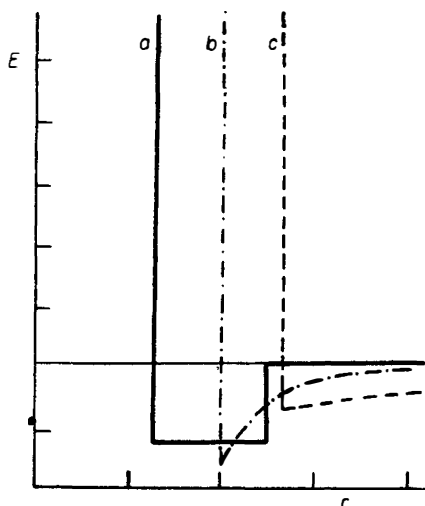
Principiálne možno párové potenciálové funkcie (PPF) určiť kvantovochemickým výpočtom (napr. MO LCAO SCF so zahrnutím korelačnej energie buď multi-konfiguračnou interakciou, alebo mnohočasticovou poruchovou teóriou), analýzou rozptylu molekulových lúčov, prípadne analýzou vibračných spektier dvojatómových molekúl v plynnom skupenstve. Pri takto určených PPF však zostáva otvorenou otázkou ich aplikovateľnosť pri simulačných výpočtoch tuhých a kvapalných systémov. V praxi sa totiž zistilo, že i relatívne malé zmeny vo zvolenej PPF môžu viesť k značným zmenám v získaných výsledkoch [5]. Preto sa najčastejšie používajú semiempirické efektívne PPF, vyjadrené v tvare analytických funkcií s požadovaným limitným chovaním a s niekoľkými nastaviteľnými parametrami. Hodnoty nastaviteľných parametrov sa pre daný pár častíc volia tak, aby sa reprodukovali niektoré experimentálne charakteristiky príslušnej binárnej zlúčeniny, napr. štruktúrne (radiálne distribučné funkcie), termodynamické (teplota topenia, hustota) alebo spektrálne [6]. Pri tomto spôsobe parametrizácie sa predpokladá, že PPF v sebe zahrňuje aj časť efektov viacčasticových interakcií. S ana-

logickou situáciou sa stretávame napr. pri semiempirických kvantovochemických metódach, kde semiempirické parametre čiastočne zahŕňajú aj efekt korelačnej energie. Pri teoretických štúdiách sa často používajú hypotetické PPF. Ako príklady možno uviesť potenciály tvrdých a mäkkých gúl (hard and soft sphere) [81]. Potenciál tuhých gúl (obr. 2) je definovaný vzťahom

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \text{pre } r > 2r_0 \\ \infty & \text{pre } r \leq 2r_0 \end{cases} \quad (3)$$



Obr. 2. Párové potenciálové funkcie; a) tvrdých gúl, b) mäkkých gúl.



Obr. 3. Modifikácie párovej potenciálovej funkcie tvrdých gúl; a) potenciálovou jamou b) potenciálom typu r^{-6} c) Coulombovým potenciálom.

Popisuje modelovú situáciu, keď nestlačiteľné gule s polomerom r_0 navzájom neinteragujú pri vzdialenostiach väčších ako zodpovedá ich dotyku. Tento potenciál sa niekedy kombinuje s pravouhlou potenciálovou jamou, s potenciálom typu r^{-6} alebo s Coulombovým potenciálom [7] (obr. 3). Silové pole dvojice čiastočne stlačiteľných a prakticky navzájom neinteragujúcich gúl opisuje potenciál mäkkých gúl (obr. 2)

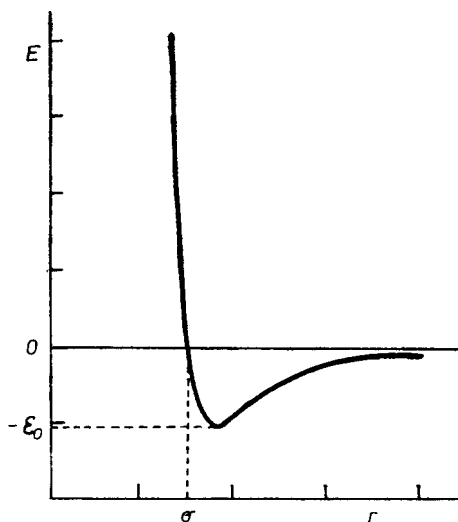
$$\varphi(r) = \varepsilon(\sigma/r)^{12}, \quad (4)$$

kde parametre ε a σ majú rozmer energie a dĺžky. Tento potenciál, reprezentujúci repulznú časť 12-6 potenciálu (rovnica (5)), sa použil napr. pri štúdiu reologických vlastností disperzných sústav [8].

Pre elektroneutrálne alebo polarizovateľné atómy veľmi dobre vyhovuje klasický Lennardov—Jonesov potenciál (označovaný tiež ako 12-6 potenciál)

$$\varphi(r) = 4\varepsilon_0 \cdot [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (5)$$

kde ε_0 a σ sú parametre. Parameter σ predstavuje vzdialenosť častíc, pri ktorej sa mení znamienko potenciálu a ε_0 je hĺbka potenciálovej jamy (obr. 4). Druhý člen predstavuje Londonovu disperznú energiu interakcie dipól-indukovaný dipól.



Obr. 4. Modelová Lennardova—Jonesova párová potenciálová funkcia.

Prakticky všetky doteraz realizované MD výpočty oxidových tavenín a skiel vychádzali z tzv. iónového priblíženia, to znamená, že do simulácie vstupovali anióny kyslíka a kationy kremíka, bóru, alkalických kovov atď. Použité PPF preto okrem repulzného člena krátkeho dosahu obsahovali coulombovský člen, ktorý má charakter interakcie ďalekého dosahu.

Na druhej strane, disperznú časť potenciálu, ktorá sa vyjadruje v tvare mocninového rozvoja

$$\varphi^D(r) = Cr^{-6} + Dr^{-8} + \dots \quad (6)$$

možno v iónových kondenzovaných systémoch zanedbať [6].

Základnými semiempirickými PPF sú:
Paulingov potenciál [9]

$$\varphi(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + br^{-m}, \quad (7)$$

Bornov—Mayerov potenciál [10]

$$\varphi(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B' \cdot \exp(-A'r), \quad (8)$$

Gaussov potenciál [11]

$$\varphi(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + B \cdot \exp(-Ar^2), \quad (9)$$

kde z_i, z_j sú nábojové čísla iónov i a j , r -ich vzdialenosť, e — náboj elektrónu, a, b, m, B, A, B', A' sú nastaviteľné parametre krátkodosahovej repulznej časti potenciálov.

Pri simulácii oxidových skiel a tavenín sa najčastejšie používa Bornov—Mayerov potenciál s Mayerovou—Hugginsovou formou repulzie (BMH potenciál) v tvare

$$\varphi(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \cdot \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right), \quad (10)$$

kde

$$A_{ij} = (1 + z_i/n_i + z_j/n_j) b \cdot \exp((r_i + r_j)/\rho), \quad (11)$$

n_i, n_j sú počty valenčných elektrónov iónu, r_i, r_j — efektívne iónové polomery, ρ, b sú parametre nezávislé od druhu iónu. V tab. I. sú zhrnuté parametre BMH potenciálu pre ióny bežne prítomné v oxidových sklách a priebeh niektorých z nich je znázornený na obr. 5. Tieto PPF poskytujú správne hodnoty rovnovážnych vzdialeností katión—anión, predikovaná hĺbka potenciálovej jamy je v dobrej zhode s experimentálnymi kohéznymi energiami a zakrivenie v oblasti minima dobre reprodukuje pozorované vibračné frekvencie.

V prípadoch, keď sa pri výpočte sily pôsobiacej na časticu nahrádza elektrostatičká sumácia podľa Ewalda alebo Hockneyho priamou sumáciou do ohraničenej vzdialenosti, možno použiť BMH potenciál modifikovaný podľa Bussinga, zahrňujúci prvý člen Ewaldovej sumy [14]:

$$\varphi(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot \operatorname{erfc}(r/\eta L) + A_{ij} \cdot \exp(-r/\rho) \quad (12)$$

η je konštanta (zvyčajne rovná 0,175), L je dĺžka hrany základnej bunky a ostatné parametre sú rovnaké ako pre BMH potenciál. Iným spôsobom zahrňuje časť Ewaldovej sumy do PPF Soules [43].

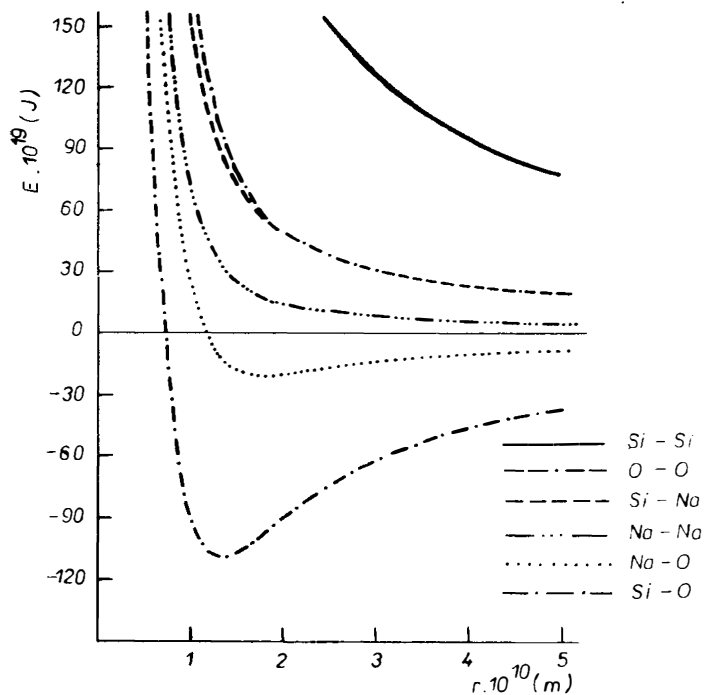
Poslednou z často používaných PPF je Paulingov potenciál, ktorý sa zvyčajne uvádza v podobe výrazu pre silu [12, 13]

$$F(r) = \frac{z'_i z'_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[1 + \operatorname{sign}(z'_i z'_j) \left(\frac{r_i + r_j}{r} \right)^n \right], \quad (13)$$

kde z'_i, z'_j sú efektívne nábojové čísla iónov a r_i, r_j iónové polomery. V tabuľke II. sú uvedené parametre Paulingových potenciálov, ktoré sú znázornené na obr. 6.

Tabuľka I
Parametre Bornovho—Mayerovho—Hugginsovho potenciálu

$i - j$	$z_i \cdot z_j$	$r_{ij} \cdot 10^{10}$ (m)	$A_{ij} \cdot 10^{19}$ (J)
Si—Si	+16	2,3	0,676
Si—O	-8	2,57	0,423
Si—Na	+4	2,32	0,549
O—O	+4	2,84	0,169
O—Na	-2	2,59	0,296
Na—Na	+1	2,34	0,423

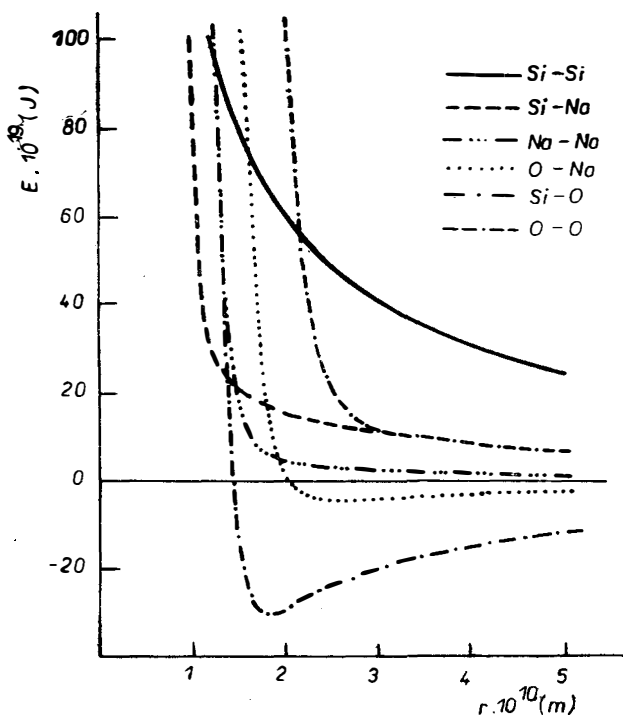


Obr. 5. Bornove—Mayerove—Hugginsove potenciálové funkcie.

Tabuľka II
Parametre Paulingovho potenciálu

$i - j$	z_i	z_j	$r_i \cdot 10^{10}$ (m)	$r_j \cdot 10^{10}$ (m)
Si—Si	+2,272	+2,272	0,237	0,237
Si—O	+2,272	-1,136	0,237	1,2
Si—Na	+2,272	+0,563	0,237	0,823
O—O	-1,136	-1,136	1,2	1,2
O—Na	-1,136	+0,563	1,2	0,823
Na—Na	+0,563	+0,563	0,823	0,823

Kvôli úspore strojového času sú PPF v MD programoch uložené v pamäti vo forme tabuľky pre ekvidistantné hodnoty r a hodnota potenciálu v konkrétnej vzdialenosti sa získava lineárnou interpoláciou.



Obr. 6. Paulingove potenciálové funkcie.

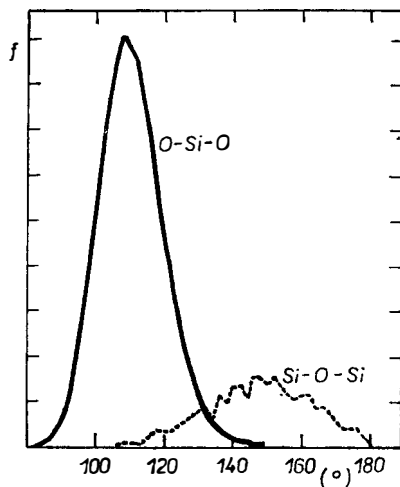
Časovo najnáročnejšou fázou MD simulácie je výpočet síl pôsobiacich na všetky častice základnej bunky, pričom sila na časticu je sumou jej interakcií so všetkými ostatnými časticami.

VÝPOČET SILY PÔSOBIACEJ NA ČASTICU

Silu pôsobiacu na časticu možno rozložiť na coulombovský elektrostatický príspevok a na príspevok repulzných síl krátkeho dosahu. Pretože elektrostatické sily sú dlhého dosahu, nie je prakticky možné silu pôsobiacu na časticu vypočítať priamou sumáciou príspevkov okolitých iónov zo základnej bunky a jej replík až do vzdialenosti, kde sú tieto príspevky zanedbateľne malé. Takáto sumácia by bola časovo príliš náročná.

Na výpočet coulombovského príspevku navrhol Evjen [15] metódu spočívajúcu v obmedzení priamej sumácie na priestor kocky s hranou minimálne L , so stredom v ióne i . Veľkosť kocky musí zabezpečiť celkovú elektroneutralitu sumačného priestoru, t. j. v kocke má byť rovnaký počet kladných a záporných nábojov. Ako ukázali Brush a kol. [16], pri aplikácii na systémy so strednou a vyššou nábojovou hustotou vedie Evjenova metóda k chybným výsledkom.

Široké praktické uplatnenie našla metóda navrhnutá Ewaldom [17]. Tu sa pomaly konvergujúca coulombovská sumácia nahrádza dvoma komplikovanejšími, ale rýchlo konvergujúcimi sumáciami. Pritom sa distribúcia bodových nábojov častíc doplní o dve spojité, navzájom sa rušiacé nábojové distribúcie gaussovského typu tak, že na každom bodovom náboji sú centrované dva normalizované gausiány s opačným znamienkom. Rezultujúca Poissonova rovnica sa rieši pomocou rýchlo konvergujúceho Fourierovho radu. Zostávajúca sumácia príspevkov krátko dosahu, ktoré so vzdialenosťou rýchlo klesajú k nule, sa rieši priamou sumáciou v obmedzenom priestore. Ukázalo sa, že toto ohraňenie neovplyvňuje štruktúru silikátových skiel, ale môže viesť k chybám pri výpočte difúzných koeficientov a iných vlastností [18].



Obr. 7. Distribučné funkcie f valenčných uhlov O—Si—O a Si—O—Si v simulovanej tavenine $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ pri 2300 K.

Novšiu a veľmi efektívnu metódu sumácie coulombovského príspevku, označovanú ako PPPM (particle—particle, particle—mesh), navrhli Hockney a kol. [19]. V tejto metóde sa coulombovské pôsobenie bodových nábojov nahrádza pôsobením nábojov so spojitémi (napr. trojuholníkovými) distribúciami, ktorých maximá ležia v miestach bodových nábojov. Vzniknutá chyba (so vzdialenosťou rýchlo klesá k nule) sa zahrnie do repulznej časti PPF s krátkym dosahom, ktorá sa sumuje explicitne pomocou tabuliek najbližších susedov (particle—particle). Periodické rozloženie náboja sa aproximuje Fourierovým radom a pomocou rýchlej fourierovej transformácie sa rieši príslušná Poissonova rovnica metódou Greenových funkcií. Coulombovská časť sily pôsobiacej na časticu (particle—mesh) sa získava numerickým diferencovaním vypočítaného „mesh“ potenciálu. Uvedený algoritmus, vzhľadom k tomu, že spotreba strojového času lineárne narastá s počtom častíc, je vhodný aj na simuláciu veľkých systémov.

RIEŠENIE POHYBOVÝCH ROVNÍC

Z matematického hľadiska ide o systém diferenciálnych rovníc druhého rádu (rovnic (1)). Na ich numerické riešenie sa navrhlo viacero metód typu prediktor – korektor [20], pri ktorých výpočet vychádza zo známych počiatočných polôh a rýchlostí všetkých častíc. Najpoužívanejšími postupmi sú Verletova 4-bodová schéma a Verletov „leap frog“ algoritmus [21], ktoré predstavujú rozumný kompromis medzi presnosťou riešenia a spotrebou strojového času. V prípade „leap frog“ algoritmu riešenie postupuje podľa schémy

$$\mathbf{x}_i^{n+1} = \mathbf{x}_i^n + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i^{n+1/2}. \quad (14)$$

$$\mathbf{p}_i^{n+1/2} = \mathbf{p}_i^{n-1/2} + \mathbf{F}_i^n \cdot \Delta t, \quad (15)$$

kde \mathbf{x}_i^n a \mathbf{x}_i^{n+1} sú polohové vektory i -tej častice v čase $n \cdot \Delta t$ a $(n + 1) \cdot \Delta t$, Δt je časový krok integrácie, $\mathbf{p}_i^{n+1/2}$ a $\mathbf{p}_i^{n-1/2}$ sú vektory hybnosti i -tej častice v čase $(n + 1/2) \cdot \Delta t$ a $(n - 1/2) \cdot \Delta t$, \mathbf{F}_i^n je vektor sily pôsobiacej na časticu v n -tom kroku integrácie, m_i je hmotnosť častice.

Presnosť integrácie je silne ovplyvnená veľkosťou časového kroku. Pri príliš veľkom časovom kroku sú fluktuácie celkovej energie $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ veľké, takže systém sa nechová ako konzervatívny. Na druhej strane použitie zbytočne malého časového kroku neúmerne predlžuje výpočtový čas. Z hľadiska porovnania fluktuácií celkovej a kinetickej energie [83] možno kritérium presnosti numerickej integrácie vyjadriť nerovnosťou [20]

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle^{1/2} < 0,1 \cdot \langle (\Delta E_{\text{kin}})^2 \rangle^{1/2}. \quad (16)$$

Maximálnu hodnotu časového kroku určujú vibračné vlastnosti simulovaného systému. Súčin časového kroku a maximálnej frekvencie vibrácií párov katión – anión musí byť menší ako 2 [22], t.j.

$$\Delta t \omega_{\text{max}} < 2, \quad (17)$$

kde

$$\omega = \left| 2 \left(\frac{1}{m_+} + \frac{1}{m_-} \right) \cdot \frac{d^2\varphi}{dr^2} \right|^{1/2}, \quad (18)$$

m_+ , m_- sú hmotnosti príslušných iónov, $\frac{dr^2}{d\varphi}$ je hodnota v minime potenciálu.

Soules [23] doporučuje voliť časový krok zhruba 30krát menší ako je perióda najrýchlejšej vibrácie. Empirickému štúdiu voľby optimálneho kroku pre modelový Lennardov – Jonesov systém je venovaná práca Finchama [24].

VÝPOČET ŠTRUKTÚRNYCH CHARAKTERISTÍK, TERMODYNAMICKÝCH VELIČÍN A FYZIKÁLNYCH VLASTNOSTÍ

Štruktúrne charakteristiky

Po určitom počte časových krokov simulácie môžeme stav sústavy považovať za termodynamicky rovnovážny. Zostrednením cez nasledujúce kroky sa získavajú stredné hodnoty štruktúrnych parametrov, termodynamických veličín a fyzikálnych vlastností spolu s charakteristikami ich fluktuácií.

Bezprostrednú informáciu o štruktúre poskytujú priamo súradnice jednotlivých častíc. Z nich možno určiť distribúcie dĺžok väzieb, valenčných a dihedrálных uhlov (obr. 7.), koordinačné čísla, zastúpenie cyklických útvarov rôznej veľkosti. Významné informácie o štruktúre možno získať z rozdelenia Voronihových koordinačných polyédrov [25]. Zo súradnic jednotlivých častíc sa dajú pomerne jednoduchým spôsobom vypočítať párové radiálne distribučné funkcie (RDF) a parciálne párové RDF (26) (obr. 9.). Zhoda medzi vypočítanou a experimentálnou RDF je jedným zo základných kritérií zhody medzi simulovanou a skutočnou štruktúrou. Vzhľadom k tomu, že RDF je v podstate jednorozmerným zobrazením trojrozmernej štruktúry, je zhoda experimentálnej a vypočítanej RDF nutnou, nie však postačujúcou podmienkou identity štruktúr.

Termodynamické veličiny

Teplota sústavy sa vyčísľuje zo strednej kinetickej energie

$$T = \frac{1}{3Nk} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle, \quad (19)$$

kde k je Boltzmanova konštanta, N počet častíc v základnej bunke, m_i , \mathbf{v}_i sú hmotnosť a rýchlosť i -tej častice. Zátvorky $\langle \rangle$ označujú časovú strednú hodnotu.

Vnútorňa energia systému U (totožná s celkovou energiou) sa získava ako súčet kinetickej energie a strednej hodnoty potenciálnej energie, vyjadrenej sumou párových potenciálov φ_{ij}

$$U = \frac{3}{2} NkT + \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi_{ij}(r) \right\rangle. \quad (20)$$

Aplikáciou viriálneho teoremu sa určí hodnota tlaku p

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} \right\rangle. \quad (21)$$

Znalosť teploty, tlaku a objemu umožňuje študovať stavové chovanie simulovaného systému.

Ďalšie termodynamické vlastnosti, ktoré sú definované ako parciálne derivácie vnútornej energie alebo tlaku podľa stavových veličín T , p , V , možno získať dvoma principiálne odlišnými spôsobmi. V prípade dostatočnej výpočtovej kapacity sa uskutoční niekoľko simulačných výpočtov pre rôzne hodnoty V a T a potrebné parciálne derivácie sa určia numerickým derivovaním. Druhou možnosťou je ich výpočet z jednej V - T simulácie na základe vzťahov odvodených pomocou aparátu štatistickej termodynamiky pre fluktuácie závislých stavových premenných.

Tepelná kapacita pri konštantnom objeme c_v sa vyčísli z fluktuácií potenciálnej energie E_{pot}

$$c_v = \frac{\langle E_{\text{pot}}^2 \rangle - \langle E_{\text{pot}} \rangle^2}{kT^2} + \frac{3}{2} Nk, \quad (22)$$

kde

$$E_{\text{pot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi_{ij}(r). \quad (23)$$

Fluktuácie celkového viriálu ψ vedú k výrazu pre izotermickú stlačiteľnosť κ_T

$$\kappa_T = p^{-1} + \frac{\langle W \rangle}{kT} - \frac{\langle \psi^2 \rangle - \langle \psi \rangle^2}{kTV}, \quad (24)$$

kde

$$\psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r \left(\frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} \right), \quad (25)$$

$$W = \frac{1}{9} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \left(r \frac{d\varphi_{ij}(r)}{dr} + r^2 \frac{d^2\varphi_{ij}(r)}{dr^2} \right). \quad (26)$$

Túto veličinu možno získať aj z radiálnej distribučnej funkcie $g(r)$ [27]

$$\alpha_T = \frac{V}{NkT} \cdot \left[1 + \left(\frac{4\pi N}{V} \right) \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr \right]. \quad (27)$$

Z kovariancie medzi potenciálnou energiou a viriálom vyplýva vzťah pre koeficient izochorickej tepelnej rozpínavosti

$$\gamma_V = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle E_{\text{pot}}\psi \rangle - \langle E_{\text{pot}} \rangle \langle \psi \rangle}{kT^2 V}. \quad (28)$$

Pomocou tohto koeficientu možno jednoducho vyjadriť vnútorný tlak p_{int}

$$p_{\text{int}} = T\gamma_V + p. \quad (29)$$

Koeficient tepelnej rozťažnosti α_p získame použitím známych termodynamických vzťahov

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \left[1 - V \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right], \quad (30)$$

kde entalpia H je daná vzťahom

$$H = U + pV. \quad (31)$$

Potom môžeme vypočítať tepelnú kapacitu pri konštantnom tlaku c_p . Platí

$$c_p = c_v + VT\alpha_p\gamma_V. \quad (32)$$

Iný spôsob výpočtu niektorých termodynamických veličín založený na vlastnostiach mikrokanonického súboru navrhol Bugajev [28, 29].

Transportné a spektrálne vlastnosti

Metóda molekulovej dynamiky je v súčasnosti jediná, ktorá umožňuje priamo sledovať trajektórie jednotlivých častíc. Preto sa uplatňuje pri štúdiu transportných vlastností. Napríklad difúzny koeficient D sa dá získať zo smernice závislosti strednej kvadratickej výchylky častice z počiatočnej polohy od času

$$D = \frac{1}{6\tau} \left\langle \left[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t + \tau) \right]^2 \right\rangle, \quad (33)$$

kde $\langle \rangle$ označuje priemer cez všetky referenčné časy t a všetky častice daného druhu v súbore, pričom τ musí byť dostatočne veľké vzhľadom k relaxačnému času translačnej difúzie.

Difúzny koeficient sa dá vyjadriť aj pomocou integrálu autokorelačnej funkcie rýchlosti

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}_i(0) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle \cdot dt. \quad (34)$$

Lineárne koeficienty transportných vlastností, ako sú elektrická a tepelná vodivosť a viskozita, sú tiež vyjadrené pomocou časových korelačných funkcií príslušných dynamických premenných získaných v priebehu MD simulácie [6]. Tieto výpočty vyžadujú okrem autokorelačných aj krížové korelačné funkcie, a preto sú enormne náročné na výpočtovú čas a operačnú pamäť.

Pri experimentálnom štúdiu štruktúry skiel zohrali významnú úlohu spektrálne metódy [34]. Z tohoto dôvodu sa v súčasnosti venuje veľká pozornosť výpočtu spektrálnych vlastností z výsledkov MD simulácií [30–33]. Fourierovou transformáciou normovanej autokorelačnej funkcie rýchlosti sa vypočíta hustota fonónových stavov $\rho(\omega)$ [36]

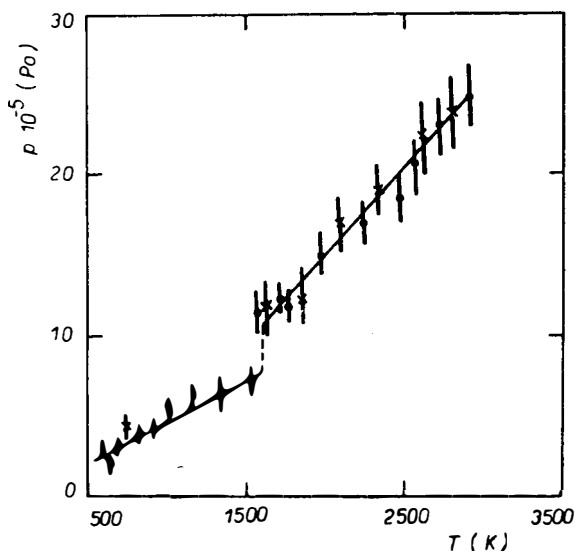
$$\rho(\omega) = \frac{6}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2(0) \rangle} \cdot \cos(\omega t) dt. \quad (35)$$

Analogicky sa z autokorelačných funkcií vektora dipólového momentu a tenzora polarizovateľnosti dajú vypočítať IČ a Ramanove spektrá [30].

Metódou MD možno študovať aj relaxačné javy a mechanické vlastnosti (pevnosť, rozloženie napätia) [40, 74].

STRATÉGIA MD SIMULÁCIE SKIEL

Návrh počítačového MD experimentu začína určením počtu častíc zvolenej modelovej sústavy. Výsledok býva kompromisom medzi snahou dosiahnuť čo najkvalitnejšie výsledky (t. j. vziať čo najväčší počet častíc) a ekonomickou limitáciou v podobe spotreby strojového času. V bežných MD simuláciách skiel sa pracuje s niekoľkými stovkami až tisíckami častíc. Pri príliš malom počte častíc v základnej výpočtovej bunke sa vo výsledkoch nepriaznivo prejaví superponovaná kvázi kryštalická štruktúra, vyplývajúca z trojrozmerných periodických okrajo-



Obr. 8. p - T diagram pre malý (300 častíc — \times) a veľký (3000 častíc — \bullet) súbor SiO_2 [37].

vých podmienok, čím sa prekryje neusporiadaný charakter simulovanej štruktúry. Mitra [37] porovnal výsledky simulácie skelného oxidu kremičitého pre 300 a 3000 častíc a ukázal, že simulácia s menším počtom častíc poskytla uspokojivé výsledky (obr. 8.).

Objem základnej výpočtovej bunky sa pre zvolený počet častíc určí z experimentálnej alebo odhadnutej hodnoty hustoty pri príslušnej teplote. Kritériom správnosti rozmerov základnej bunky je vypočítaná hodnota tlaku.

Ďalším krokom je voľba párových potenciálových funkcií. Táto býva zväčša určená dostupnosťou semiempirických parametrov pre jednotlivé ióny. V prípade oxidových skiel je najširšie parametrizovaný BMH potenciál a v menšej miere Paulingov potenciál.

Potom sa podľa druhu simulácie zvolia počítačové podmienky. Samotná simulácia prebieha v jednotlivých krokoch, zodpovedajúcich vhodne zvolenému časovému intervalu integrovania (viď kapitola „Riešenie pohybových rovníc“; pre sklá 10^{-14} – 10^{-15} s). Každý krok prebieha cez nasledujúce fázy:

a) výpočet síl pôsobiacich na jednotlivé častice z krátkodosahovej časti potenciálu priamou sumáciou pomocou tabuliek najbližších susedov (polohy častíc sú známe z predchádzajúceho kroku);

b) výpočet síl pôsobiacich na jednotlivé častice z dalekodosahovej časti potenciálu nekonečnou elektrostatickou sumáciou podľa Ewalda alebo metódou P3M. V prípade použitia tiených potenciálov alebo BMH potenciálu modifikovaného Bussingom táto časť odpadá a tento príspevok sa sumuje spolu s krátkodosahovým v bode a).

c) modifikácia hybnosti účinkom sily;

d) zmena polôh častíc o dráhy zodpovedajúce ich novým hybnostiam a časovému kroku;

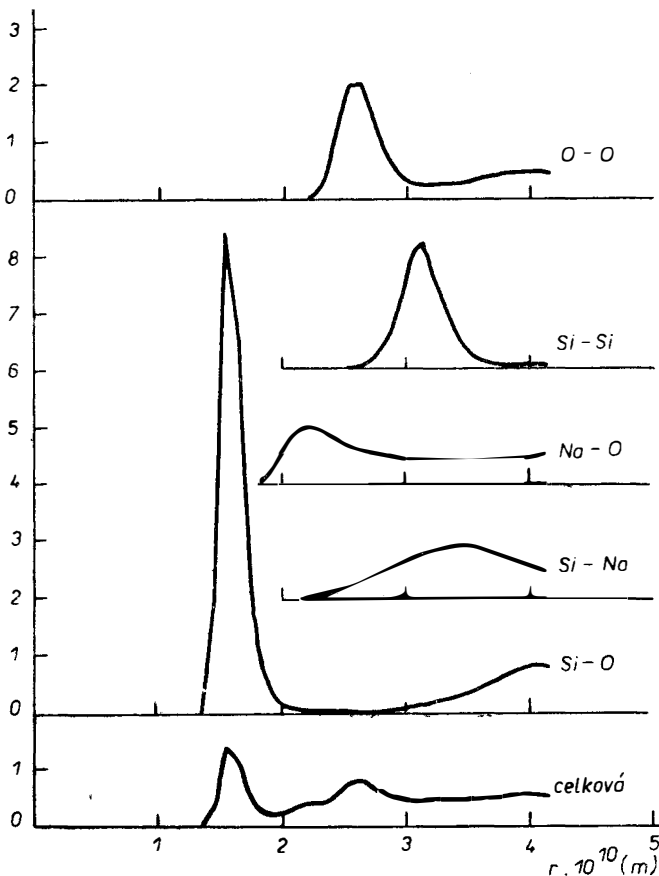
e) sumácie pre výpočet súborových a časových stredných hodnôt (len v tzv. meracej fáze simulácie) a prechod na bod a) (t. j. na ďalší krok).

V prvých krokoch simulácie (stovky až tisícky krokov) sa v systéme uštaluje rovnováha. Pritom potenciálna energia najprv klesá a potom osciluje. Amplitúda oscilácií postupne klesá a pri prechode do rovnovážneho stavu sa uštaluje na hodnotu zodpovedajúcej rovnovážnym fluktuáciám (obr. 10). O dosiahnutí rovnováhy svedčí aj ustálenie priebehu RDF a stredných hodnôt fyzikálnych vlastností. Po dosiahnutí rovnovážneho stavu začína tzv. meracia fáza simulácie. Vtedy sa v každom kroku vytvárajú súčty potrebné pre výpočet stredných hodnôt a rozptylov počítaných fyzikálnych vlastností. Pre verifikáciu dosiahnutia rovnovážneho stavu sa často do výpočtu zaraďuje niekoľko meracích fáz. Tým je ukončená simulácia pre dané hodnoty T a V . Prechod k ďalšej teplote sa uskutočňuje tak, že v niekoľkých nasledujúcich krokoch sa rýchlosti násobia konštantným faktorom blízkym jednotke (napr. 0,995 pre chladenie a 1,005 pre ohrev). Tým sa v systéme poruší rovnováha a výpočet pokračuje cez uštalovanie rovnováhy a meracie fázy.

Pri simulácii skiel sa zvyčajne vychádza z náhodného usporiadania častíc pri relatívne vysokej teplote (až niekoľko tisíc kelvinov). Postupným ochladzovaním systému, prechádza cez oblasť taveniny a podchladenej kvapaliny až ku sklu. Časová náročnosť simulácie podmieňuje vysoké rýchlosti chladenia, ktoré sú priemerne o 10 poriadkov vyššie ako u reálnych skiel. Z tohto dôvodu štruktúra simulovaných skiel zodpovedá vyššej fiktívnej teplote [39].

Dôsledkom je aj skutočnosť, že pri počítačovej simulácii prechádzajú modelové tekutiny do amorfného stavu, pričom nedochádza ku kryštalizácii. Vzťahy medzi

jednoatómovými sklami, pripravenými experimentálne a počítačovou simuláciou, diskutovali Angell a kol. [38]. Vysoká viskozita oxidových tavenín v oblasti skelného prechodu spôsobuje určité ťažkosti pri MD simulácii. Malá pohyblivosť iónov značne komplikuje napr. modelovanie transportných vlastností.



Obr. 9. Vypočítané parciálne párové RDF a celková RDF pre $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ pri 2160 K.

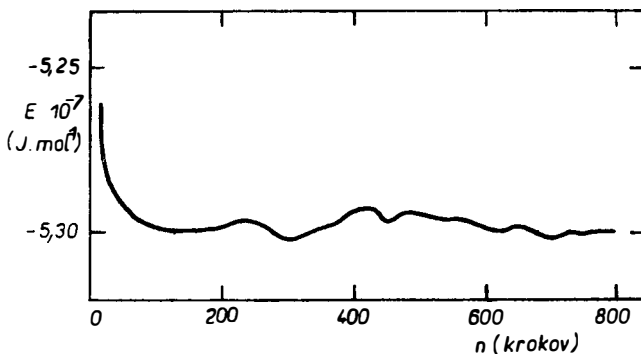
MD simulácia vlastností kryštalických látok a procesu ich tavenia vychádza z počiatočných polôh častíc prevzatých z kryštalickej štruktúry a z nízkej počiatočnej teploty.

V niektorých špeciálnych prípadoch sa pri simulácii aplikujú periodické okrajové podmienky len v jednom alebo dvoch smeroch. Ide o modelovanie nekonečného vlákna resp. nekonečných vrstiev. Takýmto spôsobom Soules a Busbey [40] študovali reologické vlastnosti a pevnosť mechanicky namáhaného vlákna a vrstiev sodnokremičitanových skiel. Garofalini [41] sledoval koncentračné profily iónov na povrchu vrstvy skla so zložením $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ a vlastnosti povrchu SiO_2 .

So simuláciou bez použitia periodických okrajových podmienok sa stretávame pomerne zriedka, v situáciách kde povrchové javy hrajú kľúčovú úlohu, napr. pri topení mikrokryštálov [42].

APLIKÁCIE METÓDY MD NA OXIDOVÉ SKLÁ A TAVENINY

Napriek tomu, že metóda MD je relatívne nová (prvá práca sa objavila r. 1959 [49]), bola už aplikovaná na široký okruh objektov, vrátane jednoduchých nepolárnych kvapalín, molekulových a iónových kvapalín, kvapalných a amorfných kovov a veľkých biologických systémov [25, 45–48].



Obr. 10. Závislosť potenciálnej energie od počtu krokov simulácie.

Aplikácie MD v oblasti skiel možno rozdeliť na štúdium hypotetických systémov a na simulácie konkrétnych sklotvorných sústav.

Reprezentantom prvej skupiny je rozsiahla práca Kimuru a Yonezawu [35], ktorí študovali štruktúrne, termodynamické, transportné a dynamické vlastnosti skiel pripravených MD simuláciou v súbore identických častíc s PPF Lennardovho–Jonesovho typu. Poznatky získané v takýchto systémoch sú mimoriadne dôležité pre svoju všeobecnú platnosť.

Prvé sklo zložené z viacerých atómov počítačovo simuloval MD metódou Woodcock [49], ochladzovaním taveniny chloridu draselného. Na krivkách teplotnej závislosti objemu a entalpie sa pritom pozorovali zmeny smernice analogické zmenám pozorovaným pri experimentálnej príprave skla v oblasti skelného prechodu.

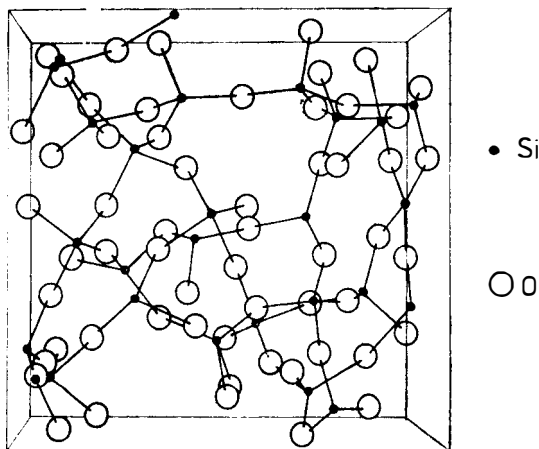
Významné miesto v MD aplikáciách majú simulácie systémov v extrémnych podmienkach, ktoré sú v laboratórnych podmienkach realizovateľné len s enormnými ťažkosťami, prípadne sa vôbec realizovať nedajú [51, 57].

Za základnú prácu v oblasti MD výpočtov konkrétnych sklotvorných systémov možno považovať Rahmanov [50] výpočet fluoridu berylnatého. V pomerne malom základnom systéme (32 Be^{2+} , 64 F^{-}) pri teplote 1153 K zistil i tetraédrickú koordináciu berýlia fluórom, pričom jednotlivé tetraédre prepojené spoločnými vrcholmi tvorili priestorovú sieťovú štruktúru. Vypočítaná RDF bola vo vynikajúcom súhlase s experimentálnymi dátami.

Predstavu o objeme doteraz uskutočnených výpočtov, o škále sledovaných vlastností a pestrosti sledovaných objektov, ako aj o potenciálnych možnostiach metódy, si možno utvoriť na základe údajov prezentovaných v tab. III.

Unikátnosť MC a MD simulácií spočíva v sprostredkovaní mikroskopického pohľadu na štruktúru. Už samotná znalosť štruktúry na tejto úrovni umožňuje dedukovať mnohé o vlastnostiach a fyzikálnom chovaní študovaných objektov. V ďalšom sa preto zameriame najmä na štruktúrne aspekty pozorované pre základné typy oxidových sklotvorných sústav v citovaných prácach.

Skelnému oxidu kremičitému ako najstaršiemu a najpreskúmanejšiemu predstaviteľovi skelného stavu je v oblasti MD simulácie venovaný najväčší počet prác (tab. III). Základom štruktúry sú, v súhlase z experimentom, mierne deformované tetraédre SiO_4 . Sú navzájom pospájané spoločnými vrcholmi a tvoria súvislú nekonečnú sieť (obr. 11). Rozmery základných stavebných jednotiek sú v dobrom súlade s výsledkami difrakčných metód. Stredná hodnota väzbového uhla O—Si—O v tetraédri je blízka k $109,4^\circ$, čo je údaj získaný z EPR spektroskopie [84]. Na druhej strane polšírka distribúcie týchto väzbových uhlov (6°) je o niečo väčšia ako experimentálna hodnota $0,7^\circ$ z údajov EPR. Táto diskrepancia môže byť spôsobená vyššou fiktívnou teplotou simulovaného SiO_2 , ktorej zodpovedá štruktúra s nižším stupňom usporiadania. O geometrii vzájomného prepojenia tetraédrov SiO_4 poskytuje informácie stredná hodnota (153°) a distribúcia väzbového uhla Si—O—Si. Mozzi a Warren [79, 80] získali analýzou difrakčného experimentu strednú hodnotu tohoto uhla 144° . Stupeň zomknutosti štruktúry charakterizuje počet základných stavebných jednotiek v cyklických útvaroch, ktoré vznikajú prepojením tetraédrov. Výsledky MD výpočtov indikujú prítomnosť 5 a viacčlených cyklov.



Obr. 11. Simulovaná štruktúra SiO_2 [64].

MD výpočet štruktúry skelného oxidu boritého [24] rezultoval v trigonálnej koordinácii bóru kyslíkom, pričom vrcholmi pospájané trojuholníky BO_3 tvorili priestorovú sieť z navzájom prepojených pásov a rovín (obr. 12). Simulovaná štruktúra neobsahovala plošné boroxolové kruhy. Napriek tomu, že existuje experimentálna evidencia [85, 86] o prítomnosti boroxolových jednotiek v štruktúre

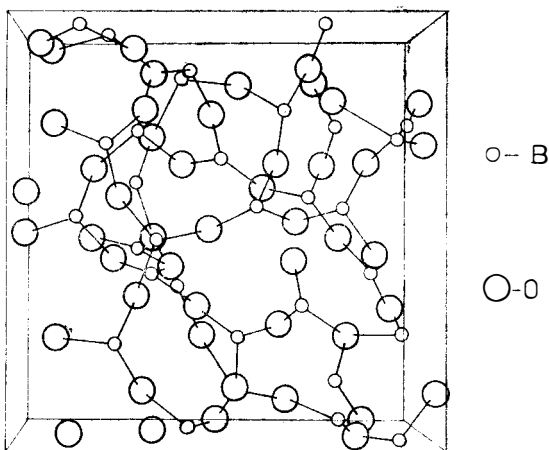
Tabuľka III

Přehľad molekulo vo dynamických výpočtov v sklotvorných sústavách.

SLEDOVANÉ VLASTNOSTI	ŠTUDOVANÉ SÚSTAVY, LITERÁRNE CITÁCIE
<p>ŠTRUKTÚRNE PARAMETRE: parciálne RDF, dĺžky väzieb, distribúcie väzbových uhlov, základné koordinačné polyédre a spôsob ich väzby v sieťovej štruktúre, vplyv tlaku na štruktúru taveniny alebo skla</p>	<p>SiO₂ [23, 37, 54–56, 71, 73, 76, 77]; B₂O₃ [64, 65]; Me₂O—SiO₂ (Me = Li, Na, K) [13, 18, 23, 30, 57–59]; MgO—SiO₂ [78]; Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ [51, 57]; Na₂O—B₂O₃—SiO₂ [18, 61]; Na₂O—NaF—SiO₂ [12, 75]; Na₂O—TiO₂—SiO₂ [62]; ZnO—SiO₂ [63]; Na₂O—Eu₂O₃—B₂O₃ [66]; Ag₂O—B₂O₃ [67]; Al₂O₃—P₂O₅ [23, 68]; BeF₂ [38, 50, 52, 53]; BeF₂—NaF, BeF₂—RbF, BeF₂—CaF₂ [52]</p>
<p>TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI: vnútorná energia, mólový objem, koeficient tepelnej rozťažnosti, tepelné kapacity</p>	<p>SiO₂ [23, 37, 54, 73]; B₂O₃ [65]; BeF₂ [53, 54]</p>
<p>DYNAMICKÉ VLASTNOSTI: dráhy iónov, difúzne koeficienty, autokorelačné funkcie rýchlosti</p>	<p>SiO₂ [23, 37, 57, 73]; B₂O₃ [23, 65]; Me₂O—SiO₂ (Me = Li, Na, K) [23, 57, 58, 59, 70]; Na₂O—Al₂O₃—SiO₂ [51, 57]; Na₂O—Eu₂O₃—B₂O₃ [66]; BeF₂ [23, 53, 69]</p>
<p>SPEKTRÁLNE VLASTNOSTI: hustota fonónových stavov, vibračné spektrá, fluorescenčné spektrá</p>	<p>SiO₂ [37, 55, 71]; Me₂O—SiO₂ (Me = Li, Na, Cs) [30, 59]; Na₂O—TiO₂—SiO₂ [62]; Na₂O—Eu₂O₃—B₂O₃ [66]; BeF₂ [72]</p>
<p>REOLOGICKÉ A MECHANICKÉ VLASTNOSTI: pevnosť a prútenie v sklách VLASTNOSTI POVRCHOV: koncentračné profily v povrchovej vrstve</p>	<p>SiO₂, Na₂O—SiO₂ [23, 37, 40, 54] K₂O—SiO₂ [41]</p>

skelného B_2O_3 , dosiahla sa vynikajúca zhoda vypočítanej RDF s experimentálnymi RTG dátami. Absencia boroxolových kruhov sa pripisuje použitiu sféricky symetrických PPF. Ako ukázali Hirao a Soga [66], doplnením trojčasticového interakčného člena k PPF možno dospieť k strednej hodnote uhla $B-O-B$ 120° , ktorá je charakteristická pre štruktúru s boroxolovými kruhmi. Na druhej strane možno argumentovať tým, že $MD-B_2O_3$ sklo pripravené extrémne rýchlym ochladením taveniny, zodpovedá svojou štruktúrou tavenine pri vysokej teplote, v ktorej sa boroxolové kruhy rozpadajú za vzniku BO_3 jednotiek [87].

Okrem základných sklotvorných oxidov sa postupne začali metódou MD riešiť aj binárne a ternárne oxidové sústavy. Pri MD skúmaní štruktúry alkalickokremičitanových skiel sa potvrdilo, že pri vstupe alkalických oxidov do štruktúry SiO_2 dochádza k rozrušeniu mostíkov $Si-O-Si$, pričom alkalické kationy zaujímajú polohy v dutinách štruktúry a nemajú jednoznačne určenú koordináciu (obr. 13). Do vzdialenosti $3,1 \cdot 10^{-10}$ m možno pre sodíkové kationy zistiť koordináciu tromi až ôsmimi kyslíkmi. Pri nižších teplotách (resp. menších objemoch) sa pozoruje aj čiastočná 5-násobná koordinácia kremíka ku ktorej dochádza pri priblížení nemostíkového kyslíka k niektorej z plôch tetraédra SiO_4 [43].

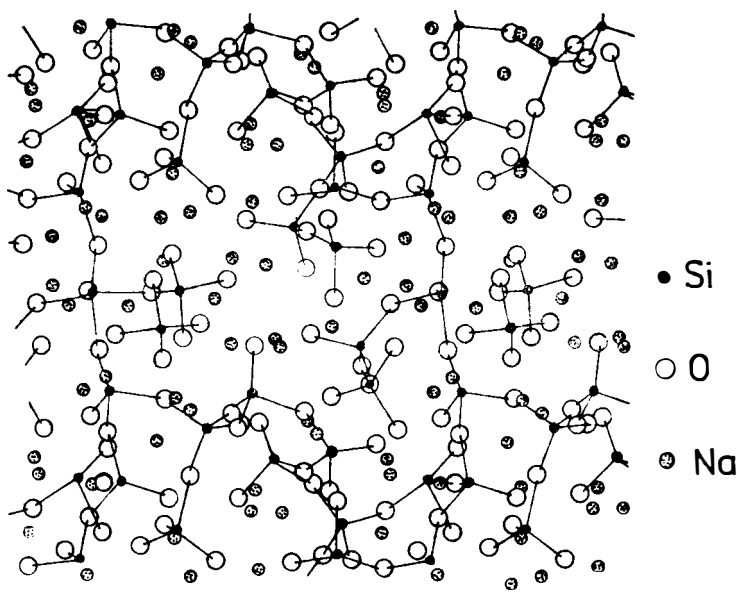


Obr. 12. Simulovaná štruktúra B_2O_3 [64].

Jedným zo skúšobných kameňov metódy MD bol prechod bóru z trojnásobnej na štvornásobnú koordináciu pri vstupe alkalických oxidov do boritanových a borokremičitanových štruktúr [88]. V sústavách $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ [61] a $Na_2O_3-B_2O_3$ s minoritným obsahom Eu_2O_3 [66] sa získali MD výsledky v plnej zhode s experimentom.

Štruktúra sodných hlinítokremičitanových skiel je do značnej miery podmienená pomerom látkových množstiev n_{Al}/n_{Na} . V prípade, keď je tento pomer menší ako 1, sa všeobecne prijíma tetraédrická koordinácia hliníka. V opačnom prípade sa predpokladá, že hliníkové ióny sa umiestňujú buď v oktaédrických dutinách štruktúry, alebo si zachovávajú tetraédrickú koordináciu väzbou na mostíkové kyslíky spájajúce tetraédre SiO_4 . MD simuláciou sa v tomto prípade zistilo, že hliník sa vždy snaží zachovať štvorkoordináciu, pričom v prípade $n_{Al}/n_{Na} > 1$ sa

na koordinácii hliníka podielajú aj mostíkové atómy kyslíka. Menšia pevnosť tejto väzby a vznik pnútia v štruktúre však spôsobujú aj prítomnosť minoritnej troj-, päť- a šesťkoordinácie [23].



Obr. 13. Simulovaná štruktúra $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [30].

ZÁVER

Záverom možno na základe zhrnutých skutočností konštatovať, že molekulová dynamika je perspektívnou metódou modelovania štruktúry a vlastností sklotvorných tavenín a skiel. Jej úspešné uplatnenie možno v budúcnosti očakávať tak v oblasti základného teoretického výskumu, ako aj v oblasti konkrétnych úloh praktického charakteru bezprostredne spojených s výrobnou praxou. Treba však uviesť aj fakt, že napriek výrazným úspechom metódy dosiahnutým pri aplikáciách na sklotvorné systémy zostávajú ešte viaceré otázky a problémy, ktoré bude treba postupne riešiť. V popredí ostáva problém hľadania adekvátneho popisu medzičasticových interakcií. Skúsenosti získané pri modelovaní kryštalických štruktúr, napr. kremeňa [89], ukázali, že zahrnutie kovalentných síl, hoci len v najprimitívnejšej forme, podstatne zlepšilo výsledky výpočtov celého radu jeho vlastností a umožnilo získať štruktúry rôznych modifikácií. Je zrejme, že rozpracovanie metód MD so zahrnutím kovalentného smerového charakteru väzieb bude potrebné aj pre sklotvorné systémy.

Literatúra

- [1] Krajčí M., Mraňko P.: Čs. čas. fyz. *A35*, 547 (1985).
- [2] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller E., Teller A. H.: *J. Chem. Phys.* *21*, 1087 (1953).
- [3] Binder K.: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer Verlag, Berlin 1979. Ruský preklad: Mir, Moskva 1982.

- [4] Zamalin V. M., Norman G. E., Filinov V. S.: *Metod Monte Karlo v statističeskej termodynamike*. Nauka, Moskva 1977.
- [5] Krajčí M., Mrafcok P.: J. Phys. *F14*: Metal Phys., 785 (1984).
- [6] Woodcock L. V.: Molecular Dynamics Calculation on Molten Ionic Salts, v knihe: *Advances in Molten Salt Chemistry* (red. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. P.), Vol. 3, str. 1—74. Plenum Press, New York and London 1975.
- [7] March N. H., Tosi M. P.: *Atomic Dynamics in Liquids*. McMillan Press 1976.
- [8] Woodcock L. V.: Chem. Phys. Letters *111*, 455 (1984).
- [9] Pauling L.: J. Am. Chem. Soc. *49*, 765 (1927).
- [10] Born M., Mayer J. E.: Z. Physik *75*, 1 (1932).
- [11] Varshni Y. P., Shukla R. C.: J. Chem. Phys. *35*, 582 (1961).
- [12] Mitra S. K., Parker J. M.: Phys. Chem. Glasses *25*, 95 (1984).
- [13] Mitra S. K., Hockney R. W.: Microheterogeneity in Simulated Soda-Silica Glass, v knihe: *The Structure of Non-Crystalline Materials* (red. Gaskell P. H. et al), London, New York 1982.
- [14] Bussing W. R.: J. Chem. Phys. *57*, 3008 (1972).
- [15] Evjen H. M.: Phys. Rev. *39*, 675 (1932).
- [16] Brush S. G., Sahlín H. L., Teller E.: J. Chem. Phys. *45*, 2102 (1966).
- [17] Ewald P. P.: Ann. Phys. *66*, 253 (1921).
- [18] Soules T. F.: J. Chem. Phys. *71*, 4570 (1979).
- [19] Hockney R. W., Goel S. P., Eastwood J. W.: Chem. Phys. Letters *21*, 589 (1973).
- [20] Berendsen H. J. C., van Gunsteren W. F.: Molecular Dynamics Simulations: Techniques and Approaches, v knihe: *Molecular Liquids—Dynamics and Interactions* (red. Barnes A. J. et al.), str. 475—500. D. Reidel Publishing Company 1984.
- [21] Verlet L.: Phys. Rev. *159*, 98 (1967).
- [22] Hockney R. W., Eastwood J.: *Computer Simulation Using Particles*. McGraw Hill, London 1981.
- [23] Soules T. F.: J. Non-Cryst. Solids *49*, 29 (1982).
- [24] Fincham D.: Comp. Phys. Commun. *40*, 263 (1968).
- [25] Poluchin E. A., Vatolin N. A.: *Modelirovanie amorfných metalov*. Nauka, Moskva 1985.
- [26] Weis J. Červeň I.: Čs. čas. fyz. *A35*, 566 (1985).
- [27] Hirao K., Soga N.: J. Ceram. Soc. Japan *92*, 112 (1984).
- [28] Bugajev V. Ju.: Teplofizika vysokých temperatur *20*, 778 (1982).
- [29] Bugajev V. Ju., Rabinovič V. A.: Teplofizika vysokých temperatur *21*, 871 (1983).
- [30] Inoue H., Yasui I.: Phys. Chem. Glasses *28*, 63 (1987).
- [31] Berens P. H., Wilson K. R.: J. Chem. Phys. *74*, 4872 (1981).
- [32] Berens P. H., Wilson K. R.: J. Chem. Phys. *75*, 515 (1981).
- [33] Mountain R. D.: Annals New York Academy of Sciences, 252 (1981).
- [34] Hatalová B., Liška M., Kanclíř E.: Silikáty *30*, 273 (1986).
- [35] Kimura M., Yonezawa F.: Computer Glass Transition, v knihe: *Topological Disorder in Condensed Matter* (red. Yonezawa F.), str. 80—110. Springer Verlag, New York 1983.
- [36] Gordon R. G.: J. Chem. Phys. *43*, 1307 (1965).
- [37] Mitra S. K.: Phil. Mag. *B45*, 529 (1982).
- [38] Angell C. A., Clarke J. H. R., Woodcock L. V.: Adv. Chem. Phys. *48*, 397 (1981).
- [39] Hlaváč J.: *Základy technologie silikátů*. SNTL, Praha 1981.
- [40] Soules T. F., Busbey R. F.: J. Chem. Phys. *78*, 6307 (1983).
- [41] Garofalini S. H.: J. Am. Ceram. Soc. *67*, 133 (1984).
- [42] Eastwood J. W., Hockney R. W., Lawrence D. N.: Comp. Phys. Commun. *19*, 215 (1980).
- [43] Soules T. F.: J. Chem. Phys. *72*, 6314 (1980).
- [44] Alder B. J., Wainwright T. E.: J. Chem. Phys. *31*, 459 (1959).
- [45] Logarkov A. N., Sergejev V. M.: UFN *125*, 409 (1978).
- [46] Rahman A., Stillinger F. H.: J. Chem. Phys. *55*, 3336 (1971).
- [47] Sangster M. J. L., Dixon M.: Advances in Physics *25*, 247 (1976).
- [48] Clementi E.: Experimenting with a Parallel Supercomputer Biophysics, *zborník z konferencie „Structure and Mechanisms in molecular and Quantum Pharmacology*, str. 3. Tatranská Lomnica 1987.
- [49] Woodcock L. V.: Chem. Phys. Letters *10*, 257 (1971).
- [50] Rahman A., Fowler R. H., Narten A. N.: J. Chem. Phys. *57*, 3010 (1972).
- [51] Angell C. A., Cheeseman P. A., Tamaddon S.: Science *218*, 885 (1982).
- [52] Brawer S. A., Weber M. J.: J. Chem. Phys. *75*, 3522 (1981).
- [53] Hirao K., Soga N.: J. Non-Cryst. Solids *57*, 109 (1983).
- [54] Woodcock L. V., Angell C. A., Cheeseman P.: J. Chem. Phys. *65*, 1565 (1976).

- [55] Garofalini S. H.: J. Non-Cryst. Solids 63, 337 (1984).
[56] Garofalini S. H.: J. Non-Cryst. Solids 55, 451 (1983).
[57] Angell C. A., Cheeseman P., Tamaddon S.: Bull. Mineral. 106, 87 (1983).
[58] Hirao K., Soga N.: J. Non-Cryst. Solids 84, 61 (1986).
[59] Iwamoto N., Umesaki N., Hirao K., Soga N.: J. Japan. Inst. Metals 51, 218 (1987).
[60] Hirao K., Soga N.: New Glass Technology 5, 8 (1985).
[61] Soules T. F., Varshneya A. K.: J. Am. Ceram. Soc. 64, 145 (1985).
[62] Iwamoto N., Umesaki N., Hidaka H., Hirao K., Soga N.: J. Ceram. Soc. Japan 94, 856 (1986).
[63] Rosenthal A. B., Garofalini S. H.: J. Non-Cryst. Solids 87, 254 (1986).
[64] Soules T. F.: J. Chem. Phys. 73, 4032 (1980).
[65] Amini M., Mitra S. K., Hockney R. W.: Solid State Phys. 14, 3689 (1981).
[66] Hirao K., Soga N.: J. Am. Ceram. Soc. 68, 515 (1985).
[67] Abramo M. C., Pizzimenti G., Gakini G.: J. Non-Cryst. Solids 85, 233 (1986).
[68] Varshneya A. K., Busbey R. F., Soules T. F.: J. Non-Cryst. Solids 69, 381 (1985).
[69] Brawer S. A.: J. Chem. Phys. 75, 3516 (1981).
[70] Soules T. F., Busbey R. F.: J. Chem Phys. 75, 969 (1981).
[71] Garofalini S. H.: J. Chem. Phys. 76, 3189 (1982).
[72] Brawer S. A.: J. Chem. Phys. 79, 4539 (1983).
[73] Mitra S. K., Amini M., Fincham D., Hockney R. W.: Phil. Mag. B43, 365 (1981).
[74] Soules T. F.: J. Non-Cryst. Solidy 73, 315 (1985).
[75] Thompson A., Parker J. M.: A Molecular Dynamics Study of a Fluorine Containing Sodium Silicate Glass, v kniže: *The Structure of Non-Crystalline Materials*, str. 305—315. London and New York 1982.
[76] Mitra S. K.: Phil. Mag. B47, L63 (1983).
[77] Okada I., Matsui Y., Kawamura K.: Nippon Kag. Kaishi 6, 910 (1982).
[78] Matsui Y., Kawamura K., Syono Y.: Molecular Dynamic Calculations Applied to Silicate Systems: Molten and Vitreous $MgSiO_3$ and Mg_2SiO_4 under Low and High Pressures, v kniže: *High Pressure Research in Geophysics*, str. 511—524. Tokyo 1982.
[79] Mozzi R. L., Warren B. E.: J. Appl. Cryst. 2, 164 (1969).
[80] Mozzi R. L., Warren B. E.: J. Appl. Cryst. 4, 251 (1970).
[81] Erpenbeck J. J., Wood W. W.: Modern Theoretical Chemistry vol. 6: Statistical Mechanics, part A, 1 (1977).
[82] Kushick J., Berne B. J.: Modern Theoretical Chemistry vol 6: Statistical Mechanics, part B, 41 (1977).
[83] Lebowitz J. L., Percus J. K., Verlet L.: Phys. Rev. 153, 250 (1967).
[84] Griscom D. L., Friebele E. J., Sigel G. H., Ginther R. J.: Radiation Induced Paramagnetic Defects as Structural Probes of Pure Silica and Borosilicate Glasses, v kniže: *The Structure of Non-Crystalline Materials* (red. Gaskell P. H.), str 113—117. London 1977.
[85] Jonson P. A. V., Wright A. C., Sinclair R. N.: J. Non-Cryst. Solids 50, 281 (1982).
[86] Bray P. J., Geissberger A. E., Bucholtz F., Harris I. A.: J. Non-Cryst. Solids 52, 45 (1982).
[87] Furukawa T. F., White W. B.: J. Am. Ceram. Soc. 64, 443 [1981].
[88] Yun Y. H., Bray J.: J. Non-Cryst. Solids 27, 363 (1978).
[89] Catlow C. R. A., Freeman C. M., Royle R. L.: Physica B131, 1 (1958).
[90] Garofalini S. H.: Glastechn. Berichte 56, 1063 (1983).

JAPONSKÁ PATENTOVÁ AKTIVITA V TECHNICKÉ KERAMICE. Japonský DIA Research Institute oznámil, že asi 65 % světového trhu funkční keramiky je v japonských rukách. Celá oblast technické keramiky zaznamenala v posledních 5 letech v Japonsku 1100 patentových přihlášek, vede Sumitomo Electric s 12 %, dále Toyota s 5,5 % a NGK Spark Plug s 5 %. Z materiálů se nejčastěji patentově chrání nitrid křemíku (26 % patentů), karbid křemíku (19 %), oxid zirkoničitý (12 %).

(Keram. Zeitschrift 39, 1987, č. 12, 874)

Doušková