

## 一、序論

爲了解液態金屬在動力學上的傳輸與粒子集體運動的行爲時，藉由研究液態金屬之動態結構因子(dynamic structure factor)是可以得到這方面的相關資訊。早期利用非彈性中子散射實驗(Inelastic Neutron Scattering 以下簡稱 INS)確實是可以得到動態結構因子的相關資訊。但是由於中子爲不帶電性之粒子，只能透過熱加速去進行散射實驗，因此 INS 所能研究的頻譜範圍有一定的限制。另一方面，鑒於自然界的元素都具有同位素，因此 INS 的結果往往是參雜著動態結構因子與自身動態結構因子(self dynamic structure factor)這兩成份的貢獻。要在散射結果中明白的區分出這兩者，以當時的實驗技術並非一件容易的事，這時電腦模擬實驗就發揮其功效。在模擬的實驗中，我們可以要求我們所研究的液態金屬沒有存在同位素，進而得到完整的動態結構因子結果。早期就在 INS 與電腦模擬實驗的相輔相成下，我們可以去對動態結構因子作較清晰的分析，並了解液態金屬的動力學行爲。

最近 10 年由於實驗技術的進步與成熟，非彈性 X 光散射實驗(Inelastic X-ray Scattering 以下簡稱 IXS)的出現，除了改善 INS 先天上所能研究的頻譜範圍限制外，亦可以得到較完整的動態結構因子結果。在跨入 21 世紀那年，一篇利用 IXS 研究液態鋰的結果被發表[1]。在此篇文獻中有著豐富的散射實驗頻譜結果，我們認爲這是一個評鑑模擬系統的契機。我們採用 Generalized energy-independent nonlocal model pseudopotential(GEINMP)方法[2-3]，造出液態鋰在溫度 463 K、573 K、873 K 以及 1073 K 下之假位能，並選取液態鋰在熔點 453 K 附近的溫度 463 K，與文獻[1]中熔點附近 475 K 的實驗結果作比較。

另一方面，雖然液體以及玻璃態的許多物理性質並不相同，不過在結構上，此二者都同樣缺乏週期性的結構，且都被歸類爲無序系統。在無序系統中，有些現象是晶體中所看不到的，關於這些現象的研究或許也是相當有趣的課題；不過在這裡，我們有興趣的是，在玻璃物質中所看到的一些異常現象，是否也同樣存

在於液體之中呢？是否也是由同樣的機制所造成的呢？在玻璃的系統中，關於拉曼散射(Raman scattering)所看到的“boson peak”，其機制認為是由準侷限共振模(quasilocalized resonant modes)所造成[4]。在實驗以及電腦模擬中，也相繼證實的確有此一共振模存在於玻璃之中[5-7]。近年來，瞬間正則模(Instantaneous normal mode 以下簡稱 INM)的分析被應用在研究無序系統中(包括液體和玻璃)。截斷式的 Lennard-Jones 液體[8]與高溫的液態鎂[9-10]，利用 INM 分析，發現存在著一種低頻率的準侷限共振模，我們將此命名為瞬間共振模(Instantaneous resonant mode 以下簡稱 IRM)。本文中，利用 INM 分析，及[8-10]找尋 IRM 的方式，企圖在於液態鋰中尋找 IRM。

本篇文章的組織架構如下。在第二章理論的部份，首先扼要的介紹我們模擬時所採用的假位能以及參考文獻[11]中的二組假位能，進一步將介紹關於液態鋰在結構與動力學性質方面，所涉及的物理量：結構上包括徑向分佈函數與靜態結構因子，動力學方面則包括歸一化速度相干函數與動態結構因子。最後，將介紹 INM 分析。在第三章的部份將交代我們在做分子動力模擬時，所用到的相關參數以及相關的演算法。第四章則分析由分子動力模擬所得的結果：包括與實驗[1]以及其他模擬[11]所得到的結構與動力學性質做定性上的比較，以確定在本論文中所使用之假位能的真實性；之後再提出液態鋰的 INM 分析結果。第五章則是本文的總結。

## 二、理論

### 2.1 假位能(Pseudopotential)

大部分的液態金屬，其假位能的形式如下

$$V(r) = \frac{Z^2}{r} + V_{ind}(r) \quad (1)$$

在(1)式中，等號右邊的第一項表示離子與離子間的庫倫作用位能，第二項則包含離子與電子間的交互作用位能以及電子與電子間的交互作用位能。 $V_{ind}(r)$  的計算，往往必須藉由一些適當的假設與近似而得到。

我們所採用鋰原子間的作用假位能，其數學形式如下

$$V(r; \Omega) = \frac{Z_{eff}^2}{r} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq F(q; \Omega) \frac{\sin(rq)}{q} \right] \quad (2)$$

在(2)式中， $Z_{eff}$  為鋰離子之有效價電子、 $\Omega$  則是鋰原子之平均原子體積。

圖(一)中展示著鋰在溫度 463 K 與 1073 K 時，利用(2)式所造出來的假位能，至於另外兩個溫度的假位能，則是界於 463 K 與 1073 K 之間，在此為了清楚展示的關係，所以未在圖(一)中呈現。而表(一)則是整理出四個溫度的假位能中，所顯示出的化約長度  $\sigma$  (假位能所對應到第一個為零的距離)以及化約能量  $\varepsilon$  (假位能中最深位能井之深度)。

表(一). 鋰在四個溫度下之假位能所對應的化約長度  $\sigma$  與化約能量  $\varepsilon$

	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (K)
463 K	2.702	749.797
573 K	2.710	742.297
873 K	2.725	734.602
1073 K	2.735	736.495

我們知道(2)式等號右邊方括弧中的積分式就是  $V_{ind}(r)$ ；此計算結果主要是依據GEINMP理論而求得。關於GEINMP理論當中的一些假設與近似，細節可見於參考文獻[2-3]。在參考文獻[11]中，其模擬系統採用Ashcroft假位能以及NPA這二種不同的方法來造出二個 ${}^7\text{Li}$ 在溫度 470 K、密度  $0.044512\text{\AA}^{-3}$ 下的假位能，之後再比較這二組假位能在 668 顆 ${}^7\text{Li}$ 原子下進行分子動力模擬所得到的結果。在Ashcroft假位能中，關於  $V_{ind}(r)$  的計算，主要是依據空核模型(empty core model)，其細節可見於參考文獻[12]。至於NPA關於  $V_{ind}(r)$  的計算，則是依據neutral pseudoatom模型(NPA model)而求得，其細節可見於參考文獻[13]。在圖(二)中，展示著參考文獻[11]中的二組假位能與我們所採用的假位能。由圖(二)中可以看出我們採用的假位能其原子直徑以及第一個位能井深度是界於參考文獻[11]的二組假位能之間，而且整體上較接近NPA假位能。表(二)中列出這三組假位能的化約長度、能量、密度及溫度。相關的化約定義第三章會有清楚的交代。

大部分的液態金屬，其假位能都呈現著三種典型的組成成分；包括短距離間之排斥力部分(short-range repulsive part)、吸引力部分(attractive part)以及長距離間之排斥與吸引相互參雜的部分(long-range oscillatory tail part)。這三個部份皆或多或少影響著液態金屬的結構及動力學性質，且其相對應的位置可參考圖(三)。在參考文獻[14]、[15]與[16]中，討論著這三個部分對於液態鋰與液態鎘的結構及動力學性質之影響。本論文的重點雖非著重於假位能對於結構及動力學性質之相關影響，但在第四章分析結果的部分，也許將引用此三篇之結果來討論之。

表(二). 三組不同假位能之化約物理量

Potentials	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon$ (K)	$\rho^*$	$T^*$
GEINMP	2.70	750	0.922	0.618
NPA	2.57	887	0.756	0.530
Ashcroft	2.95	248	1.143	1.893

## 2.2 結構以及動力學性質(Structure and Dynamics)

### A. 徑向分佈函數(radial distribution function) :

徑向分佈函數  $g(r)$  是描述系統中，所有粒子平均相對位置的分佈情況。選取一顆粒子為座標中心，觀察自身與其它粒子在空間中，隨著半徑  $r$  變化的分佈情形；且空間中的粒子總數  $N$ ，可表示成

$$\int_0^{\infty} \rho \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = N \quad (3)$$

(3)式中， $\rho$  為系統在空間中的平均密度； $\rho \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2$  表示距中心粒子  $r$  與  $r + dr$  所構成的球殼間，所觀察到的粒子數目。圖(四)中展示著液態鋰在四個溫度下，利用電腦模擬所得到的徑向分佈函數。如同預期的，當溫度愈高時，粒子在空間的分佈愈廣，波峰對應的位置應隨溫度增高而逐漸向右移動；又因為粒子的數目是固定的，所以較前面的幾個峰值亦隨溫度升高而降低。



### B. 靜態結構因子(static structure factor) :

靜態結構因子  $S(k)$  是實驗上可量測得到的。數學上將  $g(r)-1$  作空間上的傅利葉轉換，即可得到  $S(k)$ ；數學式如下

$$S(k) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

圖(五)中展示著鋰在溫度 463 K 下，系統分別在 500 顆粒子與 1214 顆粒子下，利用電腦模擬所得之靜態結構因子。由圖(五)中可發現在較小的波向量附近， $S(k)$  有擾動發生。此一擾動發生的原因，是由於  $g(r)$  在 500 顆粒子及 1214 顆粒子的系統下，分別截取到 10.97Å 與 14.78Å。顯而易見的，系統在 1214 顆粒子時， $S(k)$  在低波向量區發生擾動的行為較 500 顆粒子的系統小。最後，在此先特別註明， $k=2.5\text{\AA}^{-1}$  差不多是對到我們靜態結構因子的第一個波峰，我們將此波向量以  $k_m$  來表示。

C. 歸一化速度相干函數(normalized velocity autocorrelation function) :

歸一化速度相干函數是用來描述單一顆粒子的速度隨時間演化的關聯性；其定義如下

$$C(t) = \frac{\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(0) \rangle} \quad (5)$$

D. 動態結構因子(dynamic structure factor) :

散射截面與動態結構因子間的關係式如下

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \Sigma_{coh} S(\vec{k}, \omega) + \Sigma_{inc} S_s(\vec{k}, \omega) \quad (6)$$

在(6)式中， $S(\vec{k}, \omega)$  為動態結構因子、 $S_s(\vec{k}, \omega)$  為自身動態結構因子(self dynamic structure factor)、 $\Sigma_{coh}$  與  $\Sigma_{inc}$  皆為實驗上的散射係數。在自然界中，鋰主要包含 92.5% 的  ${}^7\text{Li}$  以及 7.5% 的  ${}^6\text{Li}$ 。假若，在實驗中的液態鋰僅由其中任一同位素所構成，那麼理論上  $\Sigma_{inc} = 0$ ；散射強度在這時僅動態結構因子對其有貢獻。在早期的INS實驗下，所觀測到的散射強度包含動態結構因子與自身動態結構因子的貢獻。要在實驗結果中區分這兩者，電腦模擬是一個不錯的方法。值得一提的是，近年來由於實驗技術的進步，IXS實驗已經可以得到較完整的動態結構因子實驗結果[1]。

在介紹動態結構因子之前，我們先定義中間散射函數(intermediate scattering function)如下

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{k}}(t) \rho_{-\vec{k}}(0) \rangle \quad (7)$$

在(7)式中， $\rho_{\vec{k}}(t)$  是密度波動(density fluctuation)。由微觀的角度來看，密度波動可以看成是對區域性粒子的瞬間密度作空間上的傅立葉轉換；其數學關係式如下所示

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_j(t)]$$



$$\rho_{\vec{k}}(t) = \int \rho(\vec{r}, t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = \sum_{j=1}^N \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)]$$

直接對(7)式作時間上的傅立葉轉換，即可得到動態結構因子；其數學上的關係式如下

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int F(\vec{k}, t) \exp(i\omega t) dt \quad (8)$$

在流體動力學上，透過解出 Navier-Stokes 方程式，可以得到[17]

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} S(k) \left[ \left( \frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \frac{2D_T k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} + \frac{1}{\gamma} \left( \frac{\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{\Gamma k^2}{(\omega - c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right) \right] \quad (9)$$

在(9)式中， $\gamma$  是熱容比(heat capacity ratio)、 $\Gamma$  是聲音衰減係數(sound attenuation coefficient)、 $D_T$  是熱擴散係數(thermal diffusivity)、 $c_s$  是熱聲速(adiabatic speed of sound)。我們很容易就可以觀察出(9)式分別在  $\omega=0$  以及  $\omega = \pm c_s k$  處存在著極值。我們將  $\omega=0$  所對應的波峰，稱之為 Rayleigh 波峰；而  $\omega = \pm c_s k$  所對應的波峰，則稱之為 Brillouin 波峰。圖(六)為動態結構因子的示意圖。

動態結構因子與靜態結構因子間，存在著一個總和規則(sum rule)如下

$$\int S(k, \omega) d\omega = S(k) \quad (10)$$

圖(七)中展示著 1214 顆鋰原子在低波向量區，依照總和規則所得到的靜態結構因子與直接作傅氏轉換所得的結果。從圖(七)中的結果，我們發現對於靜態結構因子的計算，兩種不同的方法可以得到一致性的結果，這顯示我們所模擬的液態鋰系統，具有相當程度的可信度。

從實驗的角度來看，實驗量得的動態結構因子除了要滿足細節平衡原則(The principle of detailed balance)外，還需考慮實驗儀器的解析度。因此，實驗上的動態結構因子與理論計算的關係如下

$$S_{\text{exp}}(k, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar \omega' / k_B T}{1 - \exp(-\hbar \omega' / k_B T)} \cdot S(k, \omega') \cdot R(\omega - \omega') \cdot d\omega' \quad (11)$$

積分式中之第一項是細節平衡因子(detailed balance factor)、 $k_B$  是波茲曼常數、 $T$  是系統溫度、 $R(\omega - \omega')$  則是能量解析度函數(energy resolution function)，一般是採用高斯函數。





### 2.3 瞬間正則模(Instantaneous-normal-mode)

在固態物理中，常利用簡諧近似來研究晶格的動力行爲。由於在液體中缺乏著晶格結構，如果想要長時間的來描述液體的動力行爲，利用簡諧近似並無法呈現液體複雜的動力學行爲；不過如果我們只是想研究液體在極短時間下的動力行爲，或許簡諧近似是可行的。

定義在  $t$  時刻時，由  $N$  個原子所構成的液體系統之系統組態

$$\vec{R}_t \equiv (\vec{r}_1(t), \vec{r}_2(t), \vec{r}_3(t), \dots, \vec{r}_N(t))$$

在  $t$  時距間之系統總位能變化可以近似如下

$$V(\vec{R}_t) - V(\vec{R}_0) = -\vec{F}(\vec{R}_0) \cdot (\vec{R}_t - \vec{R}_0) + \frac{1}{2}(\vec{R}_t - \vec{R}_0) \cdot \vec{D}(\vec{R}_0) \cdot (\vec{R}_t - \vec{R}_0) + \dots \quad (12)$$

在(12)式中，我們僅取到二次項，忽略其後的高次項。其中， $\vec{D}(\vec{R})$  爲一  $3N \times 3N$  維度的矩陣，此矩陣名爲 Hessian 矩陣；其矩陣中元素爲

$$D_{j\mu, kv}(\vec{R}) = \frac{\partial^2 V}{\partial r_{j\mu} \partial r_{kv}} \quad , \quad (j, k = 1, \dots, N \quad , \quad \mu, \nu = x, y, z) \quad (13)$$

假若  $\Phi(r)$  爲原子間的交互作用位能，在任一時刻的系統總位能

$$V = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \Phi(|\vec{r}_j - \vec{r}_k|) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \Phi(r_{jk}) \quad (14)$$

則(13)式中的每個矩陣元素可表示成

$$D_{j\mu, kv}(\vec{R}) = \begin{cases} -T_{j\mu, kv} & j \neq k \\ \sum_{j \neq k} T_{j\mu, kv} & j = k \end{cases} \quad ; \quad (15)$$

$$T_{j\mu, kv} = \frac{\Phi'(r_{jk})}{r_{jk}} [\delta_{\mu\nu} - (\hat{r}_{jk} \cdot \hat{\mu})(\hat{r}_{jk} \cdot \hat{\nu})] + \Phi''(r_{jk}) [(\hat{r}_{jk} \cdot \hat{\mu})(\hat{r}_{jk} \cdot \hat{\nu})]$$

$$\hat{\mu}, \hat{\nu} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z} \quad , \quad j, k = 1, \dots, N$$

(12)式中， $\vec{F}(\vec{R})$  在力學上表一作用力。在晶體中，由於每個原子僅在其力學平衡點上作震盪，所以此項可以忽略；但在液體中，原子在任一時刻下並非處在其力學平衡點上，所以此項仍需考慮進去。其向量中的元素爲

$$F_{j\mu}(\vec{R}) = -\frac{\partial V}{\partial r_{j\mu}} \quad , \quad (j=1,\dots,N \quad , \quad \mu=x,y,z) \quad (16)$$

現在，我們將 Hessian 矩陣作對角化，且  $\vec{U}$  為其對角化之轉換矩陣、 $m\omega_\alpha^2$  為 Hessian 矩陣之本徵值，且  $\alpha = 1,\dots,3N$ 。透過對角化，我們將問題從  $3N$  的直角座標轉換到  $3N$  的正則座標系統  $\vec{q}(t) = (q_\alpha(t); \alpha = 1,\dots,3N)$  上。(12)式現在可以化簡成

$$V(\vec{R}_t) = V(\vec{R}_0) + \sum_\alpha \left\{ -f_\alpha q_\alpha(t) + \frac{1}{2} m\omega_\alpha^2 q_\alpha^2(t) \right\} \quad (17)$$

(17)式中， $\vec{q}(t) = \vec{U} \cdot (\vec{R}_t - \vec{R}_0)$ 、 $f_\alpha = [\vec{U} \cdot \vec{F}]_\alpha$ 、 $m\omega_\alpha^2 = [\vec{U} \cdot \vec{D} \cdot \vec{U}^T]_{\alpha\alpha}$ 。接下來，我們在此新的座標系統中解其 Lagrange 運動方程式即可得到其對應的廣義位置與速度，最後再經由座標轉換回到真實系統中，求得每個原子在  $t$  時刻的位置與速度。

INM 分析除了可以描述液體中的每個原子在短時刻的運動情形外，也提供了我們對於液體在短時刻下之振動態密度(density of states)的研究方法。透過 Hessian 矩陣的本徵值，我們可以得到系統中每個原子在某一瞬間的振動頻率  $\omega_\alpha$ 。定義某一瞬間系統的態密度如下

$$D(\omega) = \left\langle \frac{1}{3N} \sum_{\alpha=1}^{3N} \delta[\omega - \omega_\alpha(\vec{R})] \right\rangle \quad (18)$$

$$\int D(\omega) d\omega = 1$$

在固態物理中，我們已經知道有很多物理量的研究，都與態密度有關。同樣的想法，促使著我們有興趣研究液體的瞬間振動態密度。最後在此再次強調，關於 INM 分析，如同字面上的意思一般，其有效性僅適用於短時刻的分析。

### 三、分子動力模擬及計算

在第二章介紹假位能時，我們由假位能中得到化約長度  $\sigma$  以及化約能量  $\varepsilon$ 。透過這二個基本的化約量與粒子質量  $m$ ，我們定義  $t_0 = (m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$ 、 $f_0 = 1/t_0$ 。依據表(三)分別針對粒子質量、系統密度、系統溫度、系統時間以及系統頻率進行化約。

表(三). 化約定義

系統參數	化約定義
粒子質量	$m^* = m/m$
化約密度	$\rho^* = \rho\sigma^3$
化約溫度	$T^* = k_B T/\varepsilon$
化約時間	$t^* = t/t_0$
化約頻率	$f^* = f/f_0$

假想在一個正方形的封閉盒子中有著  $N$  個粒子在其中運動，且這  $N$  個粒子的運動滿足一個週期性的邊界條件，參考圖(八)。藉由已知的假位能，我們可以利用分子動力模擬去模擬這  $N$  個粒子在此盒子中的運動情形，進而得到我們在做散射模擬實驗以及 INM 分析時，所需要的系統組態。在我們的模擬實驗中，我們所採用的演算法為 Verlet 演算法，其細節可見於參考文獻[18]。在溫度 463 K 下，我們分別做了 500 顆鋰原子、1000 顆鋰原子以及 1214 顆鋰原子的模擬實驗；至於另外的三個溫度，我們只做 500 顆與 1000 顆的模擬實驗。表(四)中，列出四個溫度的密度與  $t_0$ 。

表(四). 四個溫度下所對應之  $\rho$  與  $t_0$

T(K)	463	573	873	1073
$\rho (\text{\AA}^{-3})$	0.04670	0.04469	0.04077	0.03745
$t_0$ (ps)	0.28515	0.28746	0.29051	0.29120

在模擬中，每一步的時間間隔為  $0.02t_0$ 。在進行模擬實驗前，我們讓系統先歷經 1500000 步的模擬過程來確定系統已達平衡狀態，然後才開始進行我們的模擬實驗。由於模擬實驗中所採用的週期性邊界條件，我們不難想像在我們的模擬實驗中，鋰原子與鋰原子之間的最遠距離差不多就是盒子的邊長。盒子的大小又直接與我們所選取的粒子數目相關，愈多顆的粒子所需的盒子自然就愈大，這也是為何 1214 顆鋰原子的徑向分佈函數可以得到較長距離結果的原因。基於被發表的實驗散射結果大多是在鋰的熔點 453 K 附近，因此關於動態結構因子的模擬計算部份，我們僅投入於溫度 463 K 下的研究。我們從參考文獻[11]中選取 2 組波向量、參考文獻[1]中選取 16 組波向量、參考文獻[19]中選取 1 組波向量來進行研究。我們所選取的最小波向量為  $0.3\text{\AA}^{-1}$ ，而最大的波向量則是  $2.5\text{\AA}^{-1}$ 。在參考文獻[11]中的模擬結果是取鋰的同位素  $^7\text{Li}$ ，因此我們在做此二組的散射模擬時， $m$  為  $^7\text{Li}$  的質量；而此時所對應的  $t_0$  已經不再是 0.28515 ps，而是 0.2867 ps。在參考文獻[1]中所提及的波向量解析度  $\Delta k = \pm 0.02\text{\AA}^{-1}$  與能量解析度  $\Delta E = 3.0\text{ meV}$  在模擬實驗中亦被考慮進去。

關於 INM 分析，透過(15)式我們可以建構出每個組態所對應的 Hessian 矩陣，進一步而得到其對應的態密度。由(15)式中，我們不難看出 Hessian 矩陣為一對稱矩陣；正因為如此，我們在解其本徵值與本徵向量時，採用數值方法中的 QL 演算法。在 500 顆鋰原子的系統中，我們一共解了 200 組的 Hessian 矩陣，而 1000 顆的系統則解了 100 組；並且為了確保每組之間是相互獨立的，每組對應的組態均間隔 2500 步。最後，不論是 QL 演算法或是傅氏轉換，其程式碼均取自於參考文獻[20]。

## 四、 結果分析

在圖(一)以及表(一)中，我們很明顯的可看出液態鋰在這四個不同溫度下的假位能差異並不大。有鑑於此，我們認為在 463 K 時的假位能與在 470 K、475 K、488 K 時的假位能，其間的差異性應該更小。接下來我們將採用此溫度的假位能進行 1214 顆鋰原子之分子動力模擬所得之結果，與被發表之 IXS 實驗結果[1]、[19]以及模擬結果[11]做定性上的比較，最後再提出四個溫度的 INM 分析結果。

### (一)徑向分佈函數與靜態結構因子

在圖(九)中，展示著參考文獻[11]與我們在溫度 463 K 時所計算的徑向分佈函數。由圖中我們可以看到我們所計算的徑向分佈函數與[11]中的結果幾乎是一致的。接著，在圖(十)中展示著我們模擬所得到的靜態結構因子與實驗[1]結果。由圖中我們亦看出我們模擬的結果與實驗結果大致上也是吻合的。在這裡，我們可以確信我們所模擬的液態鋰在靜態結構上有著很好的結果。



### (二)歸一化速度相干函數

圖(十一)中展示著液態鋰在四個溫度下，經由電腦模擬所得到之歸一化速度相干函數。我們可以簡單的利用 Langevin 方程式來了解  $C(t)$  的行為。

$$m\dot{v}_x = -fv_x(t) + F_r(t) \quad (19)$$

在(19)中， $f$  為阻力係數、 $F_r(t)$  則可視為由粒子相互碰撞所產生的隨機作用力。在(19)式的左右二邊乘上  $v_x(0)$  再取其平均值後，由於隨機作用力與  $v_x(0)$  之間並無任何關聯性，因此  $\langle v_x(0)F_r(t) \rangle = 0$ 。最後，我們解其一階微分方程式可得到

$$\begin{aligned} \langle v_x(0)v_x(t) \rangle &= \langle v_x^2(0) \rangle \exp(-t/\tau) \\ C(t) &= \exp(-t/\tau) \end{aligned} \quad (20)$$

在(20)式中， $\tau = m/f$  為鬆弛時間(relaxation time)。透過以上的推演，我們可以

了解到  $C(t)$  隨時間的演化，會從 1 呈現指數衰減至 0。在圖(十一)中，我們可以看到  $C(t)$  雖然是由 1 衰減至 0，不過並非如同(20)式般的呈現指數衰減，且在短時間還發生振盪的現象。造成此一差異性的主因，是由於真實液體中的粒子碰撞行為在短時間下，並非用布朗運動可以簡單描述的；例如，粒子在運動過程中可以遭受其他周圍粒子監禁，進而發生所謂的籠中運動(cage motion)。即便如此，(20)式卻適用於描述  $C(t)$  在長時間下的行為。

### (三)動態結構因子與色散關係

在我們計算中，動態結構因子是直接將中間散射函數做時間上的傅氏轉換而得。圖(十二)中，展示著波向量 $k=1.2\text{\AA}^{-1}$ 時，我們所計算得到的歸一化中間散射函數。雖然在圖(十二)的展示中，我們只呈現到 1.0 ps；不過，實際上在我們所選取的 19 組中間散射函數的計算中，均是截取至 11.68 ps，再透過(8)式的計算，直接得到我們的動態結構因子。在圖(十三)中，展示著我們選自於參考文獻[1]中的十六組動態結構因子計算結果。由於要與實驗結果比較，因此細節平衡因子(detailed balance factor)必須考慮進去，這也是造成圖(十三)中成對的Brillouin波峰高度上不對稱之因。在我們所呈現的這十六組動態結構因子中，其Brillouin波峰隨波向量變化的趨勢大致上是與實驗結果一致的。圖(十四)是從我們的計算結果中選取 $k=0.3\text{\AA}^{-1}$ 、 $1.28\text{\AA}^{-1}$ 與  $2.13\text{\AA}^{-1}$ ，直接與IXS實驗結果[1]作比較。在圖(十四)中，我們可以發現在 $k=0.3\text{\AA}^{-1}$ 時，實驗結果相對於Brillouin波峰有著較高的Rayleigh波峰，而我們的計算結果則是Brillouin波峰有著較大的峰值。此一現象的差異，發生在 $k$ 小於  $1.03\text{\AA}^{-1}$ 時。在 $k$ 大於  $1.03\text{\AA}^{-1}$ 以及小於  $1.88\text{\AA}^{-1}$ 時，不論是實驗的結果與我們的計算，Brillouin波峰皆展示出較高的峰值，圖(十四)中的 $k=1.28\text{\AA}^{-1}$ 也顯示著這樣的結果。另外，在我們的計算與實驗結果中，當 $k$ 大於  $1.88\text{\AA}^{-1}$ 時，Brillouin波峰已經不再顯著，在圖(十四)中的 $k=2.13\text{\AA}^{-1}$ 也顯示著一致的結果。從圖(十四)中，我們也發現我們所計算而得的動態結構因子，其出現Brillouin波峰的頻率位置均較實驗結果大，且散射強度在 $k$ 小於  $2.37\text{\AA}^{-1}$ 時，實驗也較我們



計算結果來的大，不過關於動態結構因子隨 $k$ 的演化，大體上則與實驗結果一致。在圖(十五)中，我們計算 $k=1.02\text{\AA}^{-1}$  與 $k=2.5\text{\AA}^{-1}$  時的動態結構因子，並與參考文獻[11]的模擬結果作比較。在 $k=2.5\text{\AA}^{-1}$  時，三組不同的假位能幾乎是得到完全相同的動態結構因子。不過在 $k=1.02\text{\AA}^{-1}$  時，三個假位能所計算出來的Brillouin波峰位置有著明顯的區別。由左至右分別為NPA、Ashcroft、GEINMP假位能所得之結果。在這之中，Ashcroft與我們所採用的假位能所呈現出來的Rayleigh波峰和Brillouin波峰差不多是一樣高的，不過NPA假位能的結果則呈現出較高的Rayleigh波峰。圖(十六)中展示著液態鋰在溫度 488 K下， $k=0.72\text{\AA}^{-1}$ 這組動態結構因子的IXS實驗以及NPA、Ashcroft假位能[19]與我們在 463 K下的計算結果。在參考文獻[19]中，其IXS實驗之能量解析度為 11meV。在圖(十六)中，我們發現在 $k=0.72\text{\AA}^{-1}$ 時，實驗結果的Brillouin波峰位置與NPA的結果一致，而且實驗結果也展示著較高的Rayleigh波峰，這點也與NPA所呈現的結果一致。

在(9)式中，我們知道Brillouin波峰所對應的位置為 $\omega = \pm c_s k$ 。圖(十七)是將圖(十三)中，抓出可分辨的Brillouin波峰，再整理得到的色散關係。我們肉眼可區分的Brillouin波峰，差不多是由 $k=0.3\text{\AA}^{-1} \sim 1.88\text{\AA}^{-1}$ 這 14 組。許多文獻都有提出在  $k < k_m/2$  時，此時的色散關係約略是線性增加。在我們的計算結果中，Brillouin波峰在 $k=1.2\text{\AA}^{-1}$ 時，的確是對應著最大的角頻率，之後開始減少。在圖(十七)中，我們也將參考文獻[1]所提供之實驗熱聲速  $4500\text{ ms}^{-1}$  與參考文獻[11]中，二組模擬結果之熱聲速  $5250\text{ ms}^{-1}$ 、 $6400\text{ ms}^{-1}$ 以及我們模擬得到的熱聲速  $6448\text{ ms}^{-1}$  所對應的四條直線畫上。

#### (四)瞬間正則模分析

在晶體中，由於粒子被限制於位能井中，因此粒子僅在其平衡點處作振動，且其角頻率為實數。然而在我們所模擬的液體中，週期性邊界條件允許粒子間相距之最遠距離約為我們正方盒子之邊長，以致有部分粒子可能會處於不穩定之狀態(位能函數中，凹口向下的部分。)，此一結果造成我們有可能得到虛數的角頻



率。我們利用 INM 分析液態鋰時，將態密度對應為虛數角頻率的部分置於座標的負端；圖(十八)為我們利用 INM 分析，所得到液態鋰在四個溫度下之態密度。其行為與參考文獻[21]中的液態鈉一致。隨溫度增高，頻譜之分佈愈寬；而虛數角頻率那端的峰值，亦隨溫度增高而增高，實數的那端則減少。在參考文獻[21]中也提到液態鈉的頻譜分佈較液態鉍來的廣；而在我們的研究中，液態鋰的分佈也較液態鈉來的廣。

接下來，我們有興趣去了解液態鋰的這些振動模式是屬於延展模(extended mode)或者是侷限模(localized mode)。在我們解 Hessian 矩陣本徵值時，我們也一併解出其本徵向量；現在定義一數字表達分量參與程度，參與數(participation number)：

$$R_N = \left( \sum_{j=1}^N |\vec{e}_j|^4 \right)^{-1} \quad (21)$$

上式中  $\vec{e}_j$  為歸一化本徵向量之分量、 $N$  為系統粒子數。應用參考文獻[22]中提出之結果，若我們所解的 Hessian 矩陣是屬於高斯正交系集之亂數矩陣，則系統的振動模式是屬於延展模，且其參與數與系統粒子數成正比；若 Hessian 矩陣是屬於亂數對角系集，則系統的振動模式是侷限模，此時之參與數與系統粒子數無關。圖(十九)為液態鋰在四個溫度下，1000 顆鋰原子與 500 顆鋰原子之參與數、圖(二十)則是直接將圖(十九)中的二組參與數相除所得到之結果。在圖(二十)中，我們可以看出在低頻的部分其值幾乎為 2，顯示液態鋰在低頻的振動模式傾向延展模；而在高頻的部分其值則幾乎為 1，此時傾向於侷限模。

最後，在參考文獻[8-10]中，發現在低頻附近存在著一種類似於侷限模之振動模式，我們將此命名為瞬間共振模。在參考文獻[10]中，認為如果假位能在短距離排斥力之範圍內出現反曲點，那麼將可以在低頻中找到瞬間共振模。圖(二十一)中，展示著液態鋰在四個溫度下的假位能與其二次微分。在圖(二十一)裡，我們並未在短距離排斥力的範圍中，發現到假位能有反曲點的存在，我們預期液

態鋰中沒有瞬間共振模。我們現在循著參考文獻[9]的方式，看看是否如我們所預期的，在液態鋰之中不具有瞬間共振模。在參考文獻[9]中認為，當瞬間共振模發生時，其對應一組特別大之本徵向量。我們將(21)式之中的參與數，抽出其最大之本徵向量，並在此時定義一新的參與數  $Q_N$ 。接著計算這二個參與數之比值  $s \equiv R_N/Q_N$ 。二個極端的情形，如果此時系統振動模式皆為延展模， $s \approx 1$ ；如果是侷限模， $s \approx 0$ 。現在，我們在低頻 10 meV 以下，並認定  $s < 0.5$  時為發生瞬間共振模的條件，去計算態密度進行搜尋。我們最後所得到的結果，在溫度 463 K 時，不論是 500 或 1000 顆鋰原子的系統均無發現瞬間共振模；而在 573 K 時，500 顆的系統滿足上述條件的有 3 個點被觀測到、1000 顆的系統卻僅剩 1 個點被觀測到。同樣的情形亦發生在 873 K 跟 1073 K 之中，當系統的粒子數增加時，這些滿足我們所訂下的條件之觀測點均有減少的趨勢。由於此一現象與侷限模之特性相互矛盾，所以我們並不認為這些觀測點為瞬間共振模。



## 五、 結論

我們所採用的假位能，的確是可以很好的描繪出液態鋰的結構。至於動力學性質方面，我們所採用的假位能對於動態結構因子隨波向量演化的趨勢是與實驗結果所一致的。在我們利用 INM 分析液態鋰系統的結果中，其態密度的性質與文獻中的液態鈉十分類似，由於這兩種元素在週期表中屬於同一族，這樣的結果也是合理的。我們也發現液態鋰在低頻時，其振動模式為延展模；而在高頻時，則轉變為侷限模。最後，我們同意參考文獻[10]的論點，並未在液態鋰中發現瞬間共振模之蹤跡。

