

© Цыдытов Ш.Б., Парфенов А.Н., Сандитов Д.С., Аграфонов Ю.В., Нестеров А.С.

Применение метода молекулярной динамики и модели возбужденного состояния к изучению процесса стеклования аргона

*Бурятский государственный университет,
Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 а*

Приводятся результаты моделирования процесса стеклования аргона при высокой скорости охлаждения. При температуре 50 К, находящейся значительно ниже температуры плавления $T_f = 83.8$ К, объемная доля флуктуационного объема аргона выходит на постоянное значение $f_g \cong 0.03 \div 0.05$, которое по порядку величины близко к критерию стеклования жидкостей $f_g \approx \text{const} \approx 0.02 \div 0.03$ в модели возбужденного состояния. При этой температуре наблюдается расщепление второго максимума радиальной функции распределения, что связано со стеклованием $T_g \approx 50$ К. Для аргона удовлетворительно выполняется приближенное эмпирическое правило «двух третей»: $T_g \approx (2/3)T_f$. Дается интерпретация полученных данных в рамках модели возбужденного состояния.

Введение. За последние два-три десятилетия появилась серия работ по численному моделированию процесса стеклования простых жидкостей с потенциалом межмолекулярного взаимодействия, описываемым уравнением Леннарда–Джонса [1–6]. Одним из интересных результатов этих исследований является установление расщепления второго максимума радиальной функции распределения на два пика при вполне определенной температуре, которая может быть интерпретирована как температура перехода жидкость–стекло. В самом деле, данное расщепление второго максимума отражает размывание вероятностного распределения атомов в пространстве второй координационной сферы, что вполне логично связать с процессом аморфизации. Тем более признак аморфного состояния в области второго максимума функции распределения

подтверждается натурными экспериментами по нейтронному и рентгеновскому рассеянию [1, 2].

В ряде работ по численному моделированию [2, 4] точка перехода из жидкого в стеклообразное состояние определяется по кривой температурной зависимости удельного объема.

Согласно данным [4], приведенная температура стеклования аргона, полученная методом молекулярной динамики (МД) по излому температурной зависимости удельного объема, составляет $T^* = 0.34$, что соответствует 41 К, а расщепление второго максимума радиальной функции распределения наблюдается при приведенной температуре $T^* = 0.46$ ($T = 55.2$ К). К сожалению, в указанной работе [4] не приводится значение скорости охлаждения. В [7] методом МД исследовался переход жидкость–стекло с точки зрения изменения свободного объема, приходящегося на одну молекулу. Расчеты проведены для системы из 256 частиц, взаимодействующих в соответствии с потенциалом вида $1/r^{12}$ (мягкие сферы). Показано, что зависимость логарифма свободного объема от приведенной плотности представляет собой суперпозицию двух прямых, пересечение которых определяет точку перехода жидкость–стекло. Методом МД в [3] проведено моделирование процесса стеклования при быстром охлаждении системы из 512 атомов с потенциалом взаимодействия Леннарда–Джонса. Критерием стеклования при этом служил характерный изгиб на кривой структурного фактора.

В настоящей работе вводится флуктуационный объем жидкости и аморфных сред, обусловленный смещениями атомов из равновесных положений в результате тепловых флуктуаций. Определенный таким образом флуктуационный объем сравнивается с аналогичной величиной в модели возбужденного состояния [8, 9]. С помощью метода МД по температурной зависимости доли этого объема находится точка стеклования аргона. Дается сравнение полученной температуры стеклования с температурой расщепления второго максимума радиальной функции распределения.

Метод моделирования. В качестве входных данных были заданы плотность, температура и количество частиц, которые взаимодействуют согласно потенциалу Леннарда–Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right),$$

где r – межатомное расстояние, $\epsilon = 120k$ и $\sigma = 3.405\text{\AA}$ – параметры потенциала для аргона [10], k – постоянная Больцмана. По данным об этих величинах рассчитывалось изменение расстояния между атомами при охлаждении в кубе периодичности размером $10 \times 10 \times 10$ частиц.

Атомы аргона, размещенные вначале в узлах гранецентрированной кубической решетки, движутся к состоянию равновесного распределения частиц. Начальные скорости частиц могут иметь случайные направления и одинаковые абсолютные значения, выбранные так, чтобы полная кинетическая энергия соответствовала заданной температуре T . На промежуточных этапах среднюю квадратичную скорость частицы системы $\langle v \rangle^2$ мы нормировали согласно равенству

$$\frac{3}{2} kT = m \frac{\langle v \rangle^2}{2} .$$

В случаях отклонения температуры за пределы допустимого интервала ΔT путем увеличения или уменьшения скоростей всех частиц мы возвращали ее в этот интервал. Распределение по скоростям с течением времени постепенно становится максвелловским. Таким образом, моделируемая система частиц относится к энергетически изолированным системам микроканонического ансамбля.

Траектория каждой частицы рассматривается как совокупность шагов, длина которых пропорциональна интервалам времени Δt . Последовательные элементарные акты смещения всех атомов системы составляют одну итерацию. Через каждые 10 000 итераций, соответствующих времени движения системы

10^{-11} с, приведенная температура $T^* = kT/\varepsilon$ понижалась на 0.02 (~ 2.4 К). Скорость охлаждения составляла $1.5 \cdot 10^{13}$ К/мин.

В процессе каждой итерации определялись координаты r_{i0} локальных минимумов потенциальной энергии U_{i0} для каждой частицы путем пробных случайных движений атомов в объеме V/N . Направление и величину смещения частицы задавали с помощью генератора случайных чисел. После каждого пробного перемещения частицы вычислялась ее потенциальная энергия в поле всех частиц системы. Если эта энергия меньше, чем на предыдущем шаге, то координаты частицы запоминались. Таким образом, в конце всех пробных перемещений можно определить координату локального минимума потенциальной энергии данной частицы. Опытным путем установлено, что для этого достаточно 1000 перемещений. После указанных операций вычислялось расстояние между текущим положением r_i и положением локального минимума r_{i0}

$$\Delta r_i = r_i - r_{i0} .$$

Величина Δr_i равна отклонению i -ой частицы от ее локального временного положения равновесия в результате тепловых флуктуаций.

Результаты расчета и обсуждение. Трактовка в рамках модели возбужденного состояния. Введем флуктуационный объем

$$V_f = v_f N \cong (\Delta r)^3 N , \quad (1)$$

обусловленный флуктуационными отклонениями частиц от положения равновесия. Последнее определяется минимумом потенциальной энергии атома в поле окружающих частиц. Объемную долю флуктуационного объема можно выразить следующим образом:

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{v_f N}{vN} = \frac{v_f}{v} \cong \left(\frac{\Delta r}{r_0} \right)^3 , \quad (2)$$

где v – объем, приходящийся на атом, $r_0 \cong v^{1/3}$ – среднее межатомное расстояние. Величина f усредняется по всем частицам в каждой конфигурации и по всем полученным конфигурациям частиц в ходе итераций.

На рис. 1. приведена температурная зависимость доли флуктуационного объема аргона $f(T)$, рассчитанная по формуле (2). Ниже температуры плавления $T_f = 83.8$ К величина f начинает быстро убывать и вблизи 50 К выходит на постоянное значение $f = f_g$

$$f_g \approx \text{const} \approx 0.04 \div 0.05, \quad (3)$$

что можно трактовать как переход аргона при $T_g \approx 50$ К в аморфное стеклообразное состояние [8].

Полученная нами температура стеклования аргона $T_g \approx 50$ К находится в удовлетворительном согласии с приближенным эмпирическим правилом «двух третей» [11]

$$T_g \approx (2/3)T_f \approx 0.66 \cdot 83.8 \text{ К} \approx 55 \text{ К}.$$

Рассмотрим эти данные в рамках модели возбужденного состояния [8, 9]. Процессом возбуждения атома в жидкостях и стеклах называется критическое смещение кинетической единицы (атома, группы атомов) Δr_m , соответствующее максимуму силы межатомного притяжения F_m (рис. 2). Хотя речь идет о подвижности отдельной частицы, здесь присутствует кооперативный эффект, ибо критическое смещение атома происходит в результате локальной перегруппировки соседних кинетических единиц и носит энтропийный характер.

Для перехода атома в возбужденное состояние требуется активационный объем v_h , который определяется изменением локального беспорядка структуры при тепловых флуктуациях. Вероятность критического смещения атома из положения равновесия выражается соотношением, аналогичным уравнению для вероятности свободного пробега молекулы газа,

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta r_m}{\Delta r}\right) = \exp\left(-\frac{v_h}{v_f}\right), \quad (4)$$

где $\overline{\Delta r}$ – среднее смещение атома, для которого можно записать уравнение Клаузиуса

$$\overline{\Delta r} \cong \frac{1}{pr^2n}.$$

Здесь πr^2 – площадь эффективного сечения, приходящаяся на атом, n – концентрация атомов, равная обратной величине среднего активационного объема смещения частицы

$$\overline{v_f} = \pi r^2 \overline{\Delta r}, \quad (5)$$

v_h – активационный объем, необходимый для критического смещения атома

$$v_h = \pi r^2 \Delta r_m. \quad (6)$$

Выражение для W вида (4) применительно к жидкостям и аморфным средам можно получить на основе энтропийных соображений с помощью стандартных методов статистической физики [12, 13], считая частицы взаимодействующими сферами (при условии, что полный объем и общее число частиц сохраняются).

Объем, равный суммарному активационному объему

$$V_f = v_h N_h \cong v_f N, \quad (7)$$

принимается за флуктуационный объем. Здесь N_h – число возбужденных атомов. Усредненный флуктуационный объем $v_f = V_f / N$, приходящийся на атом, по физическому смыслу и по порядку величины совпадает со средним активационным объемом $\overline{v_f}$ (5) и определяется средним смещением частицы из равновесного положения. При охлаждении жидкости объемная доля определенного таким образом флуктуационного объема (7) при температуре стеклования достигает минимального постоянного значения $f = f_g$ [8, 9]

$$f_g = (V_f / V)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.02 \div 0.03. \quad (8)$$

При $T < T_g$ замораживаются процессы образования, миграции и исчезновения возбужденных атомов. Оценку (8) можно получить двумя-тремя независимыми способами, в частности по данным о вязкости вблизи T_g .

Приближенное условие стеклования (8) выполняется для подавляющего большинства неорганических стекол, органических аморфных полимеров и металлических аморфных сплавов [9]. Вместе с тем для некоторых стеклообразных систем наблюдается отклонение от него. Например, у сульфатнофосфат-

ных стекол значение $f_g \approx 0.016$ [14] ниже, а у ряда оптических стекол-флинтгов $f_g \approx 0.04 \div 0.05$ [11, с. 150] выше, чем в равенстве (8).

Таким образом, приходим к важному результату: постоянство доли флуктуационного объема аргона при температуре стеклования (равенство 3) находится в удовлетворительном согласии с приближенным критерием стеклования (8) в модели возбужденных атомов. Но если это так, то указанный факт свидетельствует о совпадении флуктуационных объемов, представленных формулами (1) и (7) и определенных, вообще говоря, разными, но близкими по смыслу способами.

Флуктуационный объем $V_f = (\Delta r)^3 N$ в формуле (1) представляется распределенным равномерно между всеми N частицами (атомами, молекулами). Величина $(\Delta r)^3$ равна усредненному значению этого объема, приходящегося на одну частицу. Следовательно, здесь флуктуационный объем обусловлен небольшими средними смещениями всех частиц из равновесных положений. А в модели возбужденных атомов предполагается, что флуктуационный объем жидкости образуется в результате критических смещений Δr_m сравнительно небольшого числа возбужденных атомов $V_f = v_h N_h$, где элементарный активационный объем v_h определяется величиной Δr_m (см. равенство (6) и рис. 2).

Совпадение объемных долей этих двух флуктуационных объемов (см. уравнения (3) и (8)), по-видимому, объясняется тем, что с точки зрения термодинамики, имеющей дело со средними значениями различных величин за очень большие (практически бесконечно большие) промежутки времени, различие между указанными выше двумя способами определения флуктуационного объема жидкости не имеет принципиального значения [15]. Таким образом, образование флуктуационного объема в результате критических смещений отдельных возбужденных атомов, по существу, эквивалентно образованию этого объема за счет средних флуктуационных смещений всех атомов.

Доля флуктуационного объема жидкостей и стекол определяется главным образом средним квадратом относительной флуктуации плотности $\overline{(Dc/c)^2}$ [16]

$$f = \left(\frac{v}{v_h} \right) \overline{\left(\frac{\Delta c}{c} \right)^2}.$$

После каждых 10 000 МД итераций по известной методике [1] рассчитывалась радиальная функция распределения, характеризующая упорядоченность атомов в системе,

$$g(r) = \frac{dN}{4\pi r^2 dr \cdot n},$$

где dN – число частиц в сферическом слое dr на расстоянии r от произвольно выбранного атома, $4\pi r^2 dr \cdot n$ – среднее число частиц в этом сферическом слое, где n – плотность числа частиц.

На рис. 3 приведены радиальные функции распределения атомов аргона в жидком состоянии (при 144 и 120 К), а также при температурах 49.2 и 36 К значительно ниже температуры плавления 83.8 К.

Как видно, радиальная функция распределения жидкого аргона при 144 и 120 К не имеет никаких особенностей, а при температурах ниже приведенной температуры $T^* = 0.41$, что соответствует примерно 50 К, наблюдается расщепление второго максимума этой функции на два пика, что, как отмечалось выше, связано со стеклованием. Важно то, что эта температура совпадает с температурой стеклования $T_g \approx 50$ К, полученной нами в результате анализа поведения флуктуационного объема.

Наши результаты находятся в удовлетворительном согласии с приведенными выше данными по температурной зависимости удельного объема и радиальной функции распределения аргона [4].

С целью уточнения структурных особенностей стеклообразной системы нами рассмотрена та же система с параметрами аргона в двумерном варианте с начальной плотностью и температурой, соответствующей жидкому состоянию. На рис. 4, *а* приведена конфигурация частиц при плотности стеклообразного твердого тела, полученная быстрым охлаждением системы ($1.5 \cdot 10^{13}$ К/мин), а на рис. 4, *б* – конфигурация атомов кристаллического аргона при приведенной

плотности числа частиц $n = 0.91$, полученная медленным ($1.5 \cdot 10^3$ К/мин) охлаждением системы.

Как видно, в стеклообразном аргоне имеются динамические микрополости различных размеров, меньшие из которых можно трактовать как элементарные активационные объемы, необходимые для критических смещений атомов, а полости больших размеров – как межкластерные области.

Эти данные согласуются с известным представлением о гетерофазных флуктуациях в жидкостях, а также с развиваемой в последнее время кластерной моделью [16, 17], согласно которой как стеклообразная система, так и ее расплавы рассматриваются как микронеоднородные среды, состоящие из двух динамических компонентов: упорядоченных областей (кластеров), расположенных в неупорядоченной рыхлоупакованной матрице. Кластеры имеют флуктуационную природу, время их жизни зависит от внешних факторов. При внешних воздействиях, а также при тепловых флуктуациях кластеры испытывают перестройку, что выражается в диффузионном обмене возбужденными кинетическими единицами между этими компонентами. Элементарный акт процесса размягчения стекла сводится к отрыву от кластера возбужденной кинетической единицы, что описывается как критическое смещение атома, соответствующее максимуму силы межатомного притяжения (рис. 2).

Заключение. В области стеклования флуктуационный объем аргона, определённый методом молекулярной динамики как объем, образованный средними флуктуационными смещениями атомов, совпадает с флуктуационным объемом в модели возбужденного состояния, который обусловлен критическими смещениями сравнительно небольшого числа возбужденных атомов, соответствующими максимуму силы межатомного притяжения. Температура, начиная с которой наблюдается расщепление второго максимума радиальной функции распределения аргона на два пика, совпадает с температурой стеклования $T_g \approx 50$ К, полученной по температурной зависимости флуктуационного объема.

Список литературы

1. *Саркисов Г. Н.* Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172. № 6. С. 647–669.
2. *Angell C. A., Clarke J. H. R., Woodcock L. V.* Interaction potentials and glass formation: a survey of computer experiments // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 48. P. 397–453.
3. *Binder K., Baschnagel J., Bennemann C., Paul W.* Monte-Carlo and molecular dynamics simulations of the glass transition of polymers // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. A47–A55.
4. *Yonezawa F., Sakamoto S.* Molecular dynamics study of fluctuation and relaxation in disordered systems – liquid and glass // Proc. XXIII Taniguchi symp. Berlin : Springer, 1992. XIII. 257 p.
5. *Vollmayr-Lee K., Kob W., Binder K., Zippelius A.* Cooling rate dependence and dynamic heterogeneity below the glass transition in a Lennard–Jones glass // Inter. J. Modern Phys. C. 1999. V. 10. N 8. P. 1443–1451.
6. *Hay J. N., Jenkins M. J.* Simulation of the glass transition // J. Thermal Anal. Calorim. 1999. V. 56. N 3. P. 1005–1010.
7. *Yasuaki H.* Free Volume and liquidlike clusters in soft-core dense liquids and glasses // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 11. P. 5502–5507.
8. *Сандитов Д. С.* Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // ДАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209–213.
9. *Сандитов Д. С. Баинова А. Б.* Вязкое течение и пластическая деформация стекол в модели возбужденных атомов // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 2. С. 153–177.
10. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
11. *Сандитов Д. С., Бартнев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 279 с.

12. *Cohen M.H., Turnbull D.* Molecular transport in liquids and glasses // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. N 5. P. 1164–1169.
13. *Соловьев А. Н.* Применение теории свободного объема для расчета некоторых свойств жидкостей // *Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы.* Т. 2. М.:ГЭИ, 1969. С. 119–127.
14. *Сандитов Д. С., Мамошин В. Л., Архипов В. Г.* Применение теории свободного объема к сульфатно-фосфатным стеклам и их расплавам // *Физ. и хим. стекла.* 1993. Т. 19. № 4. С. 593–601.
15. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1945. 424 с.
16. *Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б., Сандитов Б. Д., Сангадиев С. Ш.* Дырочно-кластерная модель стеклообразных твердых тел и их расплавов // *Физ. и хим. стекла.* 2000. Т. 26. № 3. С. 322–325.
17. *Аграфонов Ю. В., Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б.* Физика классических неупорядоченных систем. Улан-Удэ: Изд. Бурятского гос. унив., 2001. 234 с.

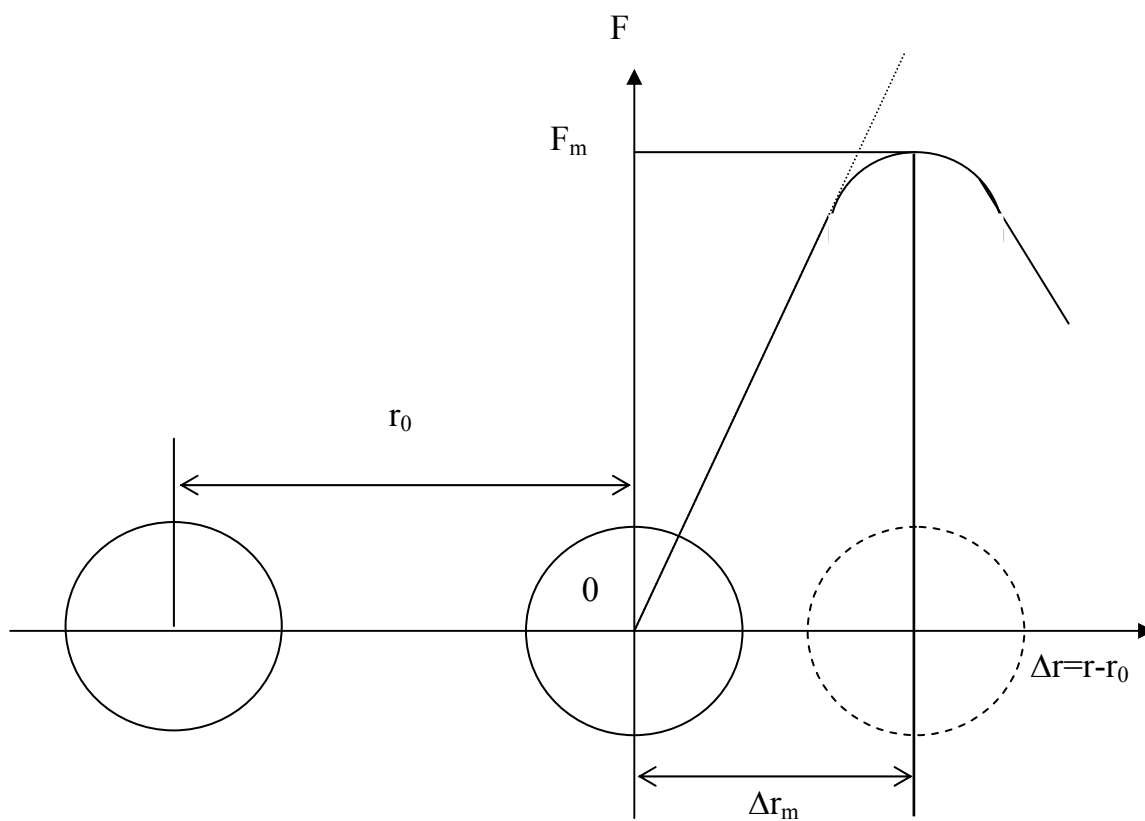


Рис. 1. Изменение доли флуктуационного объема аргона в зависимости от температуры в процессе быстрого охлаждения при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$.

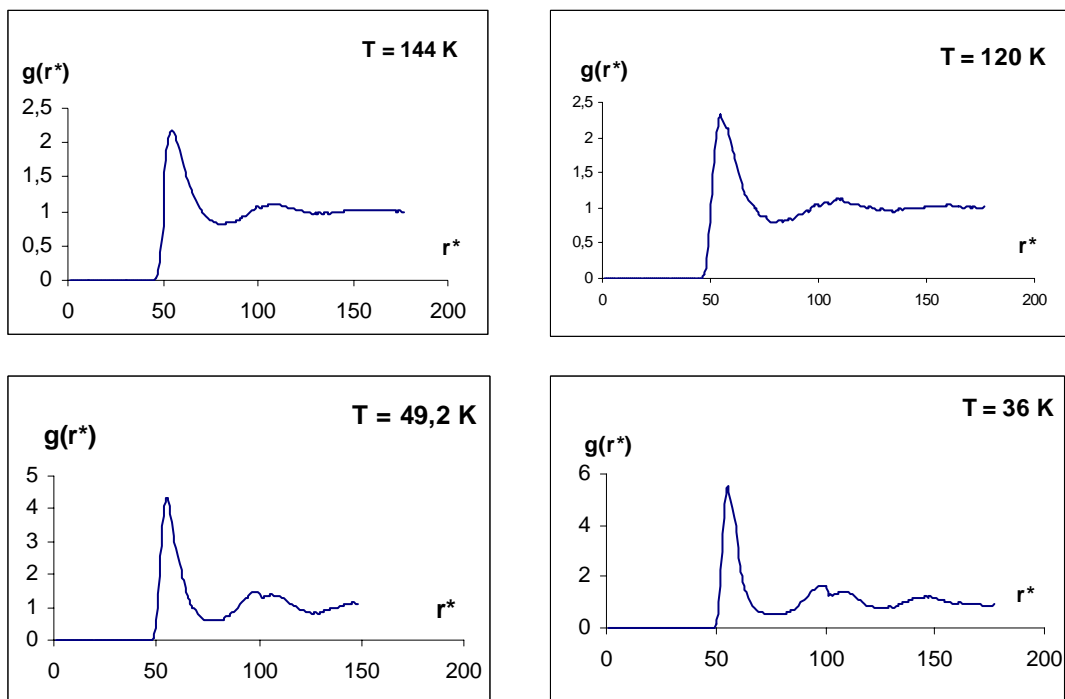


Рис. 2. Схема образования возбужденного атома [8].

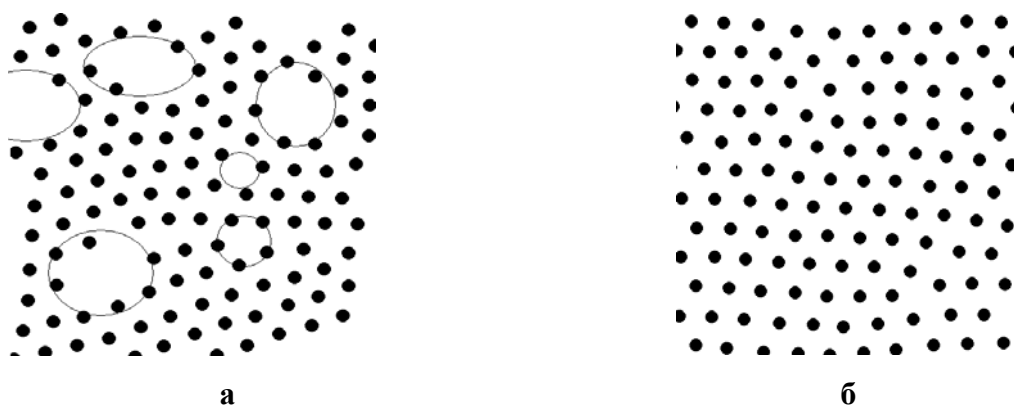


Рис. 3. Эволюция радиальной функции распределения $g(r^*)$ во время быстрого охлаждения аргона при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$.

Здесь $r^* = r/0.02\sigma$.

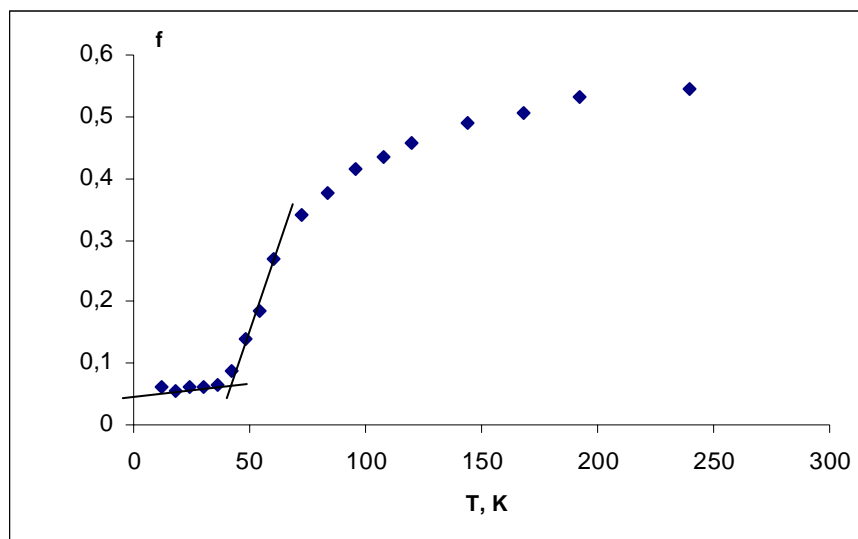


Рис. 4. Конфигурации частиц аргона, полученные в конечный момент времени проведения численного эксперимента в стеклообразном (*a*) и кристаллическом (*б*) состояниях.