

УДК 536.425

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ АРГОНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF ARGON GLASS TRANSITION

A.N. Parfenov, S.B. Tsydyпов, D.S. Sanditov, Yu.V. Agrafonov, A.S. Nesterov

Введение

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 [1]. С помощью метода молекулярной динамики 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

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где r – межатомное расстояние, $\varepsilon = 120k$ и $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ – параметры потенциала для аргона [2], 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.

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 10000 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.

Результаты расчета и их обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость доли флуктуационного объема аргона $f(T)$, рассчитанная нами по формуле

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

где v – объем, приходящийся на атом, $r_0 \cong v^{1/3}$ – среднее межатомное расстояние.

Ниже температуры плавления $T_f = 83.8 \text{ К}$ 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 $T_g \approx 50 \text{ К}$ в аморфное стеклообразное состояние [1].

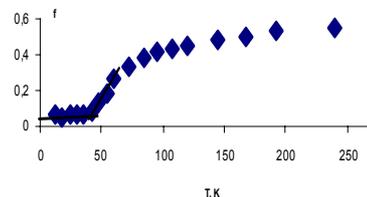


Рис. 1. Изменение доли флуктуационного объема аргона в зависимости от температуры в процессе быстрого охлаждения при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$.

Полученная нами температура стеклования аргона $T_g \approx 50 \text{ К}$ находится в удовлетворительном согласии с приближенным эмпирическим правилом «двух третей» (см. [1]):

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

где $T_f = 83.8 \text{ К}$ – температура плавления аргона.

Таким образом, приходим к важному результату: постоянство доли флуктуационного объема аргона при температуре стеклования находится в удовлетворительном согласии с приближенным критерием стеклования (3) в модели возбужденных атомов.

После каждых 10000 МД-итераций по известной методике [2] рассчитывалась радиальная функция распределения, характеризующая упорядоченность атомов в системе:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi \cdot r^2 dr} \frac{dN}{n},$$

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.

На рис. 2 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 кристаллизации 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 $T_g \approx 50 \text{ К}$, полученной нами в результате анализа поведения флуктуационного объема.

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. 3, а приведена конфигурация частиц, полученная при плотности стеклообразного твердого тела путем быстрого

охлаждения системы ($1/5 \cdot 10^{13}$ К/мин), а на рис. 3, б – конфигурация атомов кристаллического аргона при приведенной плотности числа частиц $n = 0.91$, полученная медленным ($1.5 \cdot 10^3$ К/мин) охлаждением системы.

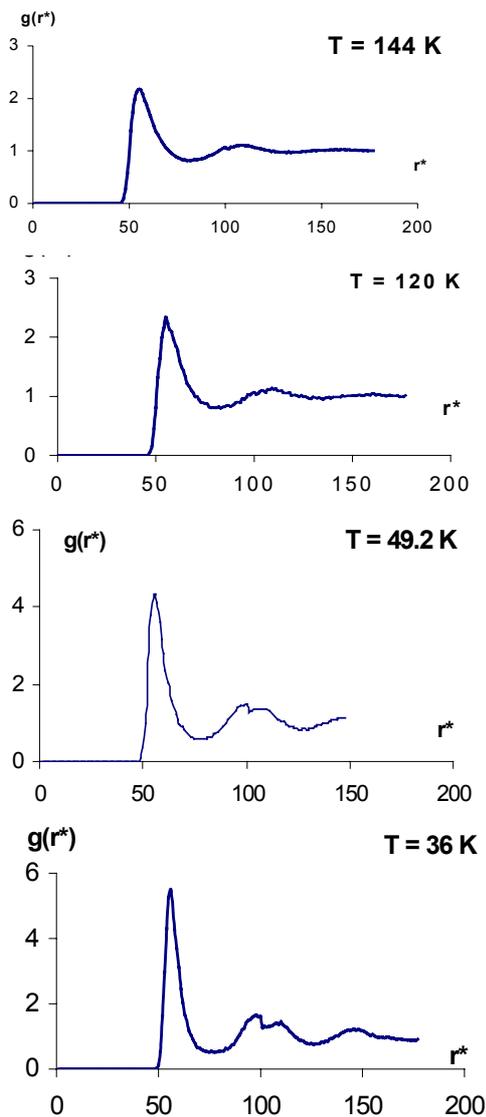


Рис. 2. Эволюция радиальной функции распределения $g(r^*)$ во время быстрого охлаждения аргона при начальной плотности числа частиц $n = 0.7$. Температуры 120 и 144 К соответствуют жидкому состоянию, а температуры 49.2 и 36 К – твердому стеклообразному состоянию, температура плавления аргона $T_f = 83.8$ К. Здесь $r^* = r/0.02\sigma$.

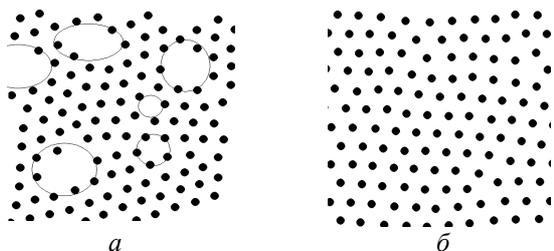


Рис. 3. Конфигурации частиц аргона, полученные в конечный момент времени проведения численного эксперимента в стеклообразном (а) и кристаллическом (б) состояниях.

Наши результаты находятся в удовлетворительном согласии с приведенными выше данными по температурной зависимости удельного объема и радиальной функции распределения аргона [3].

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.

Заключение

В области стеклования флуктуационный объем аргона, определенный 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. Сандитов Д.С. Условие стеклования жидкостей и критерий плавления Линдемана в модели возбужденных атомов // ДАН. 2003. Т. 390, № 2. С. 209–213.
2. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669.
3. Yonezawa F., Sakamoto S. Molecular dynamics study of fluctuation and relaxation in disordered systems - liquid and glass // Proc. of the 23th Taniguchi symp., Kashikojima, Japan, Nov. 6–9, 1990. Berlin etc.: Springer, 1992. V. XIII. 257 p.
4. 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.
5. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
6. Сандитов Д.С., Бартев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 279 с.