

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

УДК 532.782

DOI: 10.18101/2304-5728-2019-2-61-71

БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ЖИДКОСТЯХ И АМОРФНЫХ ТЕЛАХ¹

© **Аграфонов Юрий Васильевич**

доктор физико-математических наук, профессор,
Иркутский государственный университет
Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20
E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

© **Нестеров Андрей Сергеевич**

кандидат технических наук, доцент,
Бурятский институт инфокоммуникаций СибГУТИ
Россия, 670031, г. Улан-Удэ, ул. Трубочеева, 152

© **Петрушин Иван Сергеевич**

кандидат физико-математических наук,
Иркутский государственный университет
Россия, 664003, г. Иркутск, бул. Гагарина, 20

© **Цыдыпов Шулун Балдоржиевич**

доктор технических наук, доцент,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: shulun@bsu.ru

© **Герман Евгений Иванович**

старший преподаватель,
Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
Россия, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: net-admin@list.ru

С помощью метода молекулярной динамики проведено моделирование перехода системы частиц аргона из жидкого в аморфное состояние с использованием двух методов: метода быстрого охлаждения расплава вещества, характерного для описания натурального процесса образования стеклообразных и аморфных тел, и метода наложения локального поля, обусловленного ограничением подвижности частиц квазиупругими силами в аморфном состоянии. Процесс аморфизации контролировался по расщеплению второго максимума функции радиального распределения частиц на два отдельных пика, что характерно для аморфной фазы. Несмотря на разные механизмы образования аморфной структуры, полученные в результате моделирования системы схожи по своим параметрам. Модель жидкости с наложенным локальным полем взаимодействия ведет себя как среднее между равновесной жидкостью и аморфными телами.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №18-42-030002 и при частичной финансовой поддержке в рамках госзадания РФ № 3.1941.2017/ПЧ.

Ключевые слова: аморфизация; структура расплава; частичные функции распределения; Орнштейна — Цернике уравнение; фазовые переходы; расплавы; межчастичное взаимодействие; равновесные состояния; неравновесные состояния; ближний порядок.

Для цитирования:

Аграфонов Ю. В., Нестеров А. С., Петрушин И. С., Цыдыпов Ш. Б., Герман Е. И. Ближний порядок в жидкостях и аморфных телах // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2019. № 2. С. 61–71.

Введение

Ближний порядок (локальная микроструктура) в расположении частиц изучается уже довольно давно как в жидкостях, так и в аморфных телах. В жидкостях ближний порядок обусловлен непосредственно межмолекулярными взаимодействиями. Для расчета микроструктуры существуют методы статистической механики — приближенные интегральные уравнения Орнштейна — Цернике для парной функции распределения [1–2].

В аморфном состоянии микроструктура обусловлена воздействием некоторого силового поля, под которым понимается коллективное поле всех частиц системы, фиксирующее их в определенных точках. Применимость описания аморфного состояния непосредственно на основе методов статистической механики приведена в [3–9]. В наших работах [10–13] предложена модификация уравнений статистической механики на аморфные состояния. Модификация основывается на предположении, что микроструктура аморфных тел аналогична микроструктуре равновесного расплава вблизи температуры стеклования. Считая, что симметрия системы не меняется, предложено переопределить уравнения так, чтобы учесть быстрое охлаждение расплава. В результате можно получить уравнение, позволяющее рассчитывать радиальную функцию распределения аморфного тела с учетом условий теплоотвода от расплава.

Недостатком данных подходов является то, что для решения интегральных уравнения при плотностях, соответствующих плотностям расплава, необходимо вычислять бесконечные суммы неприводимых диаграмм. Вычисление этих диаграмм является одной из серьезных проблем современной физики жидкостей. В подобной ситуации мы предлагаем рассматривать процесс аморфизации расплава как некий фазовый переход под воздействием внешнего поля, эквивалентного коллективным эффектам в реальной аморфной фазе.

Переход расплава в аморфную фазу

Обычно перевод простых молекулярных систем в аморфную фазу происходит быстрым охлаждением расплава. Благодаря различию типов симметрий, характерных для кристаллических твердых тел и жидкостей, процесс кристаллизации затруднен, поэтому достаточно просто получить метастабильную жидкость в области параметров кристаллического состояния. Такая жидкость, переохлажденная или пережатая, обладает не-

обходимой устойчивостью и может существовать достаточно длительное время, сохраняя ближний порядок, присущий реальным жидкостям.

Принято считать, что в структурном отношении аморфные системы аналогичны жидкостям [3], но по механическим свойствам они все же более близки к кристаллическим твердым телам. Поскольку процесс охлаждения расплава происходит очень быстро и система не успевает в процессе охлаждения прийти к состоянию равновесия, то аморфные состояния являются неравновесными. Однако в отличие от метастабильных, аморфные системы практически полностью устойчивы благодаря экстремально высокой вязкости [4].

Ограничение подвижности частиц наложенным полем приведет к изменению структурных свойств системы и проявится в виде неоднородности. Но в отличие от неоднородности, возникающей, например, в поле силы тяжести или в упорядоченных системах, неоднородность должна быть локальной, что обеспечивается наложением на систему специально подобранного внешнего поля (рис. 1).

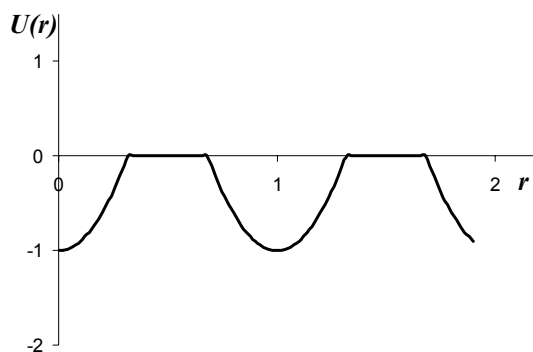


Рис. 1. Условный вид наложенного на систему поля, локализирующего частицы. Расстояние указано в диаметрах частиц

Уменьшение времени релаксации с уменьшением размеров системы позволяет предположить, что в процессе быстрого охлаждения разные части системы могут все же успеть перейти к своим состояниям локального равновесия, при этом параметры этих состояний будут отличаться друг от друга. Поэтому можно считать, что аморфные тела состоят из областей, находящихся в метастабильных состояниях. Наложение поля изменяет гамильтониан малых подсистем

$$H_{\text{эфф}}(p, r) = H(p, r) + U(r). \quad (1)$$

Здесь p — совокупность импульсов частиц, составляющих подсистему; r — совокупность координат частиц; $U(r)$ — энергия взаимодействия частиц подсистемы с полем.

Так как $U(r)$ есть неположительная или преимущественно отрицательная величина, что связано с конфигурацией поля (рис. 1), то при тех же значениях микропараметров системы новый эффективный гамильтониан

будет иметь меньшую величину, чем исходный. Это может означать, что эффективный гамильтониан соответствует равновесной или метастабильной системе с более низкой температурой [4]

$$e^{-\frac{H(p,r)}{kT}} \rightarrow e^{-\frac{H_{эфф}(p,r)}{kT^*}}, \quad (2)$$

$$H(p,r) > H_{эфф}(p,r),$$

$$T > T^*.$$

Таким образом, наложение на равновесную однородную систему специально определенного внешнего поля может привести к изменению её структурных (локальная неоднородность) и статистических (уменьшение температуры) свойств.

Поле, переводящее равновесную жидкость в состояние, по своим характеристикам напоминающее аморфное, можно приближенно представить в виде совокупности потенциальных ям

$$u(\Delta r) = \frac{k \cdot |\vec{r} - \vec{R}|^2}{2} - u_0 = \frac{k \cdot \Delta r^2}{2} - u_0. \quad (3)$$

Здесь k — коэффициент квазиупругой силы; r — координата частицы; R — координата центра потенциальной ямы; Δr — величина смещения частицы от центра потенциальной ямы, в которой она находится; u_0 — постоянная, определяющая глубину потенциальной ямы. Полную энергию взаимодействия частиц подсистемы с полем можно записать так

$$U(r) = \sum_{i=1}^n u(|\vec{r}_i - \vec{R}_i|), \quad (4)$$

где n — число частиц в подсистеме.

Для нахождения поля необходимо задать положения R_i потенциальных ям, их глубину u_0 и «ширину», зависящую от значения параметра k . Получить эти данные можно с помощью численных экспериментов по моделированию перехода простой молекулярной системы в аморфное состояние. В данной работе методом молекулярной динамики (МД) исследовался процесс аморфизации аргона. Межчастичное взаимодействие атомов задавалось потенциалом Леннарда-Джонса

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

где ε — параметр, задающий интенсивность потенциала; σ — диаметр частицы.

Расчетная ячейка выбиралась в форме куба. Поведение частиц на границах куба задавалось в форме периодических граничных условий. В моделируемых системах число частиц было равно 250 и задавалось не равным третьей степени целого числа. Выбор размеров системы подобным образом затрудняет процесс кристаллизации, особенно при высоких плотностях, что облегчает переход равновесной жидкости в аморфное состояние. Для упрощения анализа результатов моделирование проводи-

лось в два этапа при фиксированном значении приведенной плотности $\rho^* = n \cdot \sigma^3$ (n — концентрация частиц).

На первом этапе моделировалось получение аморфного (стеклообразного) аргона при сверхбыстром охлаждении равновесной жидкости и вычисление усредненных по времени положений частиц в расчетном кубе (знание средних положений частиц в аморфном состоянии позволяет сконструировать поле $U(r)$).

На втором этапе осуществлялись перевод равновесной жидкости в более структурированное состояние под действием поля $U(r)$ и определение структурных и термодинамических характеристик системы в данном состоянии.

В обоих случаях система моделировалась при одинаковом значении плотности $\rho^* = 1$, но значительно отличающихся температурах. Перед переходом высокотемпературной системы ($T = 2000K$, $T^* = k \cdot T/\varepsilon = 16.7$) в аморфное состояние система «выдерживалась» в течение интервала времени, значительно превышающего время релаксации, для её приведения к состоянию термодинамического равновесия. Наступление равновесия контролировалось по распределению частиц по скоростям. Затем система практически мгновенно (со скоростью $4 \cdot 10^{17} K/c$) охлаждалась до температуры $30K$ и начинался процесс очень медленной релаксации к состоянию равновесия (кристаллизация). Переход системы в аморфное состояние контролировался по проявлению структурных особенностей, связанных с расщеплением второго максимума радиальной функции распределения $g_2(r)$ на два отдельных пика (рис. 2), как предложено в работе [4].

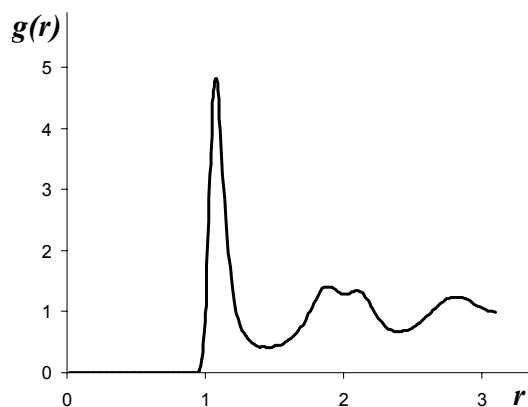


Рис. 2. Радиальная функция распределения частиц системы в аморфном состоянии. $T^*=0.25$, $\rho^*=1$

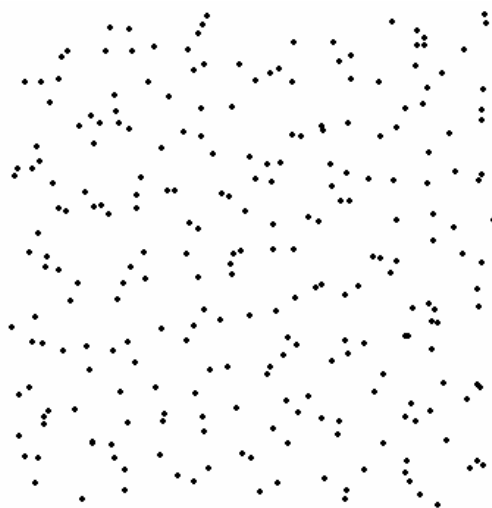


Рис. 3. Усредненные положения частиц системы в аморфном состоянии. $T^*=0.25$, $\rho^*=1$

На рис. 3 приведены результаты определения средних координат частиц системы. Результаты моделирования аморфизации аргона приведены в таблице.

Таблица

Термодинамические параметры расчетных систем при плотности $\rho^*=1$

Система	Давление, атм	Средняя энергия частицы, K	Скорость звука, м/с	Среднеквадратическое смещение частицы, σ
А	176,4	-832,6	44,3	0,22
Ж+П	1244,3	-652,2*	89,7	0,04
Ж	3061,7	-565,1	103,9	1,77

А — аморфная система; $T^*=0.25$; Ж+П — жидкость с наложенным полем; $T^*=1$; Ж — равновесная жидкость; $T^*=1$; * — средняя энергия частицы вычислена без учета её взаимодействия с ненормированным внешним полем $U(r)$.

В первой строке таблицы представлены результаты расчета термодинамических параметров аморфной системы. Кроме полученного массива усредненных по времени координат частиц для определения поля $U(r)$ необходимо задать коэффициенты k и u_0 . Поскольку эти коэффициенты задают глубину и ширину потенциальной ямы, в которой находится каждая частица системы, то найти их можно, оценив величину среднеквадратического смещения частиц от своих средних по времени положений. Это означает, что поле $U(r)$ должно определяться характером движения частиц аморфной системы. В аморфной системе и в равновесной жидкости с

наложенным на неё полем частицы должны быть локализованы вблизи своих средних положений приблизительно одинаковым образом. Так как результат наложения поля на жидкость должен приводить к локализации частиц, то статистические свойства системы будут слабо зависеть от выбора параметра u_0 и определяться в основном возвращающей силой, зависящей от крутизны потенциальной ямы. Поэтому в приближенных расчетах параметр u_0 можно принять равным нулю. Методом подбора было найдено значение параметра квазиупругой силы:

$$k = 1,3 \cdot 10^3 \frac{\varepsilon}{\sigma^2},$$

где константы ε и σ — те же самые, что и в (5).

На рис. 4 приведен вид радиальной функции распределения равновесной жидкости с наложенным на неё сконструированным полем. Вторая строка таблицы содержит ряд вычисленных для такой системы параметров. В третьей строке для сравнения приведены значения тех же параметров для равновесной жидкости, свободной от поля.

Результаты моделирования демонстрируют изменение свойств системы под действием специально сконструированного внешнего поля. Поскольку периодичности поля нет, то и дальнего порядка в системе тоже нет. Однако ближний порядок изменяется: первый максимум радиальной функции увеличивается (первая координационная сфера более выражена) и происходит расщепление второго максимума (рис. 4), что является признаком аморфизации расплава [4].

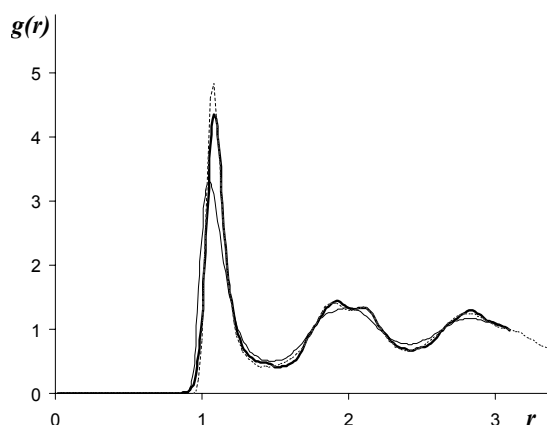


Рис. 4. Радиальная функция распределения для системы жидкость + поле.

Пунктирная линия — аморфное состояние;
 тонкая линия — жидкость в отсутствие поля. $T^*=1$, $\rho^*=1$

Обсуждение результатов

Общий характер изменений в системе жидкость+поле указывает на то, что наложение на равновесную жидкость внешнего поля значительно изменяет её свойства в сторону свойств аморфной системы.

В целом такая жидкость ведет себя как среднее между равновесной жидкостью и аморфными телами. Однако существенно то, что в обеих системах (А и Ж+П) подвижность частиц одинаково сильно ограничена. Величина среднеквадратического смещения частиц от средних положений значительно меньше среднего межчастичного расстояния, поэтому действительно можно говорить о локализации частиц в очень небольших по размеру ячейках. Несмотря на разные механизмы, с точки зрения локальной неоднородности обе системы очень похожи. Расхождение значений параметров в первой и второй строках таблицы можно связать с погрешностью приближения (3) и не вполне корректным выбором значений параметров k и u_0 .

Выводы

Методом молекулярной динамики проведено моделирование перехода жидкого аргона в аморфное состояние. Условия моделирования подбирались таким образом, чтобы исключить переход системы в кристаллическую фазу: скорость охлаждения жидкости превышала скорость релаксационных процессов. В результате формируется молекулярная структура с ближним порядком, а дальний порядок отсутствует. Особенностью моделирования является то, что переход в аморфное состояние контролируется по проявлению характерных структурных особенностей, связанных с расщеплением второго максимума радиальной функции распределения на два локальных максимума. Данный признак позволяет в полной мере использовать методы равновесной статистической механики для описания структурных изменений при аморфизации расплава.

Предложенная нами методика может быть применена и для моделирования процессов аморфизации сложных молекулярных систем при соответствующей модификации межмолекулярных потенциалов.

Литература

1. Martynov G. A., Sarkisov G. N., Vompe A. G. New Closure for the Ornstein-Zernike Equation // The Journal of Chemical Physics. 1999. V. 110, Iss. 8. P. 3961–3969.
2. Мартынов Г. А. Проблемы фазовых переходов в статистической механике // Успехи физических наук. 1999. Т. 169, № 6. С. 595–624.
3. Саркисов Г. Н. Приближенные уравнения теории жидкостей в статистической термодинамике классических жидких систем // Успехи физических наук. 1999. Т. 169, № 6. С. 625–642.
4. Саркисов Г. Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669.

5. Baranau V., Tallarek U. How to predict the ideal glass transition density in polydisperse hard-sphere packings // *The Journal of chemical physics*. 2015. Т. 143, № 4. С. 044501.

6. Ignatieva L. N. et al. The study of short-and medium-range order in oxy-fluoroniobate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. Т. 401. С. 197-201.

7. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. An investigation of the liquid to glass transition using integral equations for the pair structure of coupled replicaе // *The Journal of chemical physics*. 2014. Т. 141, № 17. С. 174505.

8. Parisi G., Seoane B. Liquid-glass transition in equilibrium // *Physical Review E*. 2014. Т. 89, № 2. С. 022309.

9. Liasneuski H. et al. Impact of microstructure on the effective diffusivity in random packings of hard spheres // *Journal of Applied Physics*. 2014. Т. 116, № 3. С. 034904.

10. Радиальная функция распределения аморфных металлических лент / Ю. В. Аграфонов [и др.] // *Современные металлические материалы и технологии СССТ-13: тр. X Междунар. науч.-техн. конф. (Санкт-Петербург, 25-29 июня 2013 г.)*. СПб., 2013. С. 453–458.

11. Аграфонов Ю. В., Петрушин И. С. Двухчастичная функция распределения молекулярной системы вблизи твердой поверхности // *Современные металлические материалы и технологии СССТ-15: тр. XI Междунар. науч.-техн. конф. (Санкт-Петербург, 23-27 июня 2015 г.)*. СПб., 2015. С. 477–487.

12. Цыдыпов Ш. Б., Герман Е. И., Парфенов В. Н. Моделирование методом молекулярной динамики эволюции структурных характеристик аргона в области стеклования // *Физ. и хим. стекла*. 2017. Т. 43, № 1. С. 62–68.

13. Применение метода молекулярной динамики и модели возбужденного состояния к изучению процесса стеклования аргона / Ш. Б. Цыдыпов [и др.] // *Физ. и хим. стекла*. 2006. Т. 32, № 1. С. 116–123.

SHORT-RANGE ORDER IN LIQUIDS AND AMORPHOUS SOLIDS

Yuriy V. Agrafonov

Dr. Sci. (Phys. and Math.), Prof.,
Irkutsk State University
20 Gagarina Blvd., Irkutsk 664003, Russia
E-mail: agrafonov@physdep.isu.ru

Andrey S. Nesterov

Cand. Sci. (Engineering), A/Prof.,
Buryat Institute of Infocommunications,
Siberian State University of Telecommunications and Information Sciences
152 Trubacheeva St., Ulan-Ude 670031, Russia

Ivan S. Petrushin

Cand. Sci. (Engineering), A/Prof.,
Irkutsk State University
Gagarina Blvd., Irkutsk 664003, Russia

Shulun B. Tsydypov

Dr. Sci. (Engineering), Prof.,
Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia
E-mail: shulun@bsu.ru

Evgeniy I. German

Senior Lecturer,
Dorzhi Banzarov Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia
E-mail: net-admin@list.ru

Using the method of molecular dynamics, we simulated the transition of a system of argon particles from a liquid to an amorphous state using two methods: the method of melt-quench, which is characteristic for description of the natural process of forming glassy and amorphous solids, and the method of the imposition of a local field, conditioned by limiting the mobility of particles by quasi-elastic forces in amorphous state. The process of amorphization was controlled by splitting the second maximum of the radial distribution function of particles into two separate peaks, which is characteristic of the amorphous phase. Despite the different mechanisms of amorphous structure formation obtained as a result of simulation, the systems are similar in their parameters. A fluid model with imposed local interaction field behaves like an average between an equilibrium fluid and amorphous solids.

Keywords: amorphization; melt structure; partial distribution functions; Ornstein-Zernike equation; phase transitions; melts; interparticle interaction; equilibrium states; nonequilibrium states; short-range order.

References

1. Martynov G. A., Sarkisov G. N., Vompe A. G. New Closure for the Ornstein-Zernike Equation. *The Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 110, Iss. 8. Pp. 3961–3969.
2. Martynov G. A. Problemy fazovykh perekhodov v statisticheskoi mekhanike [Problems of Phase Transitions in Statistical Mechanics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1999. V. 169. No. 6. Pp. 595–624.
3. Sarkisov G. N. Priblizhennyye uravneniya teorii zhidkosti v statisticheskoi termodinamike klassicheskikh zhidkikh sistem [Approximate Equations of the Theory of Liquids in Statistical Thermodynamics of Classical Liquid Systems]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1999. V. 169. No. 6. Pp. 625–642.
4. Sarkisov G. N. Molekulyarnyye funktsii raspredeleniya stabilnykh, metastabilnykh i amorfnykh klassicheskikh modelei [Molecular Distribution Functions of Stable, Metastable and Amorphous Classical Models]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2002. V. 172. No. 6. Pp. 647–669.
5. Baranau V., Tallarek U. How to Predict the Ideal Glass Transition Density in Polydisperse Hard-Sphere Packings. *The Journal of Chemical Physics*. 2015. V. 143. No. 4. Pp. 044501.
6. Ignatieva L. N. et al. The Study of Short- and Medium-Range Order in Oxy-fluoroniobate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 401. Pp. 197–201.

7. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. An Investigation of the Liquid to Glass Transition Using Integral Equations for the Pair Structure of Coupled Replicae. *The Journal of Chemical Physics*. 2014. V. 141. No. 17. Pp. 174505.

8. Parisi G., Seoane B. Liquid-Glass Transition in Equilibrium. *Physical Review E*. 2014. V. 89. No. 2. Pp. 022309.

9. Liasneuski H. et al. Impact of Microstructure on the Effective Diffusivity in Random Packings of Hard Spheres. *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116. No. 3. Pp. 034904.

10. Agrafonov Yu. V., Zelentsov N. A., Petrushin V. S., Petrushin I. S. Radialnaya funktsiya raspredeleniya amorfnykh metallicheskih lent [Radial Distribution Function of Amorphous Metal Tapes]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii SSST-13 — Modern Metallic Materials and Technologies SST-13*. Proc. 10th Int. Sci. and Tech. Conf. (St Petersburg, June 25–29, 2013). St Petersburg, 2013. Pp. 453–458.

11. Agrafonov Yu. V., Petrushin I. S. Dvukhchastichnaya funktsiya raspredeleniya molekulyarnoi sistemy vblizi tverdoi poverkhnosti [Two-Particle Distribution Function of the Molecular System near a Solid Surface]. *Sovremennye metallicheskie materialy i tekhnologii SSST-13 — Modern Metallic Materials and Technologies SST-13*. Proc. 11th Int. Sci. and Tech. Conf. (St Petersburg, June 23–27, 2015). St Petersburg, 2015. Pp. 477–487.

12. Tsydypov Sh. B., German E. I., Parfenov V. N. Modelirovanie metodom molekulyarnoi dinamiki evolyutsii strukturnykh kharakteristik argona v oblasti steklovaniya [Molecular Dynamics Simulation of the Evolution of Argon Structural Characteristics in Glass-Transition Range]. *Glass Physics and Chemistry*. 2017. V. 43. No. 1. Pp. 62–68.

13. Tsydypov Sh. B., Parfenov A. N., Sanditov D. S., Agrafonov Yu. V., Nesterov A. S. [Application of Molecular Dynamics Method and Excited-State Model in Studying Glass Transition of Argon]. *Glass Physics and Chemistry*. 2006. V. 32. No. 1. Pp. 116–123.