

УДК 539.193

ПЕРЕХОД В СТЕКЛО В МОНОАТОМНЫХ СИСТЕМАХ: РАЗМЫВАНИЕ ОДНОЙ СТРУКТУРЫ ИЛИ КОНКУРЕНЦИЯ ДВУХ СТРУКТУР?¹

© 2022 г. Ю. Д. Фомин^{a,b,*}, Е. Н. Циок^a, В. Н. Рыжов^a, В. В. Бражкин^a^aИнститут физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный Московской области, Россия

*e-mail: fomin314@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2021 г.

После доработки 07.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

Обсуждены свойства многогранников Вороного в нескольких одноатомных стеклообразующих системах. Проведено сравнение их со свойствами смеси Коба–Андерсена. Показано, что возможны два механизма стеклования: размытие многогранников Вороного или образование многогранников двух разных форм. Оба механизма приводят к снижению кристаллического порядка в системе и стеклованию.

Ключевые слова: переход в стекло, многогранники Вороного, локальная структура

DOI: 10.31857/S0044453722070123

ВВЕДЕНИЕ

Обычно стекла рассматриваются либо как просто сверхвязкие жидкости, либо как результат истинного термодинамического фазового перехода в твердое состояние [1–15]. Стекло – общее состояние вещества, и стеклование – обычное явление в многочастичных системах. Витрификация наблюдается на различных масштабах, начиная от коллоидных суспензий и гранулированных материалов для клеточных культур и заканчивая металлическими стеклами. Поэтому понимание механизмов перехода в стекло является принципиально важным для различных областей науки – физики конденсированного состояния, физической химии и т.д.

В самом общем смысле стеклование – это переход системы многих тел из равновесного жидкого состояния в неравновесное неупорядоченное твердое состояние [6], который не является фазовым переходом в термодинамическом смысле. Скорее, это – кинетическое явление, при котором аморфное твердое тело не достигает равновесного состояния за время проведения эксперимента.

Важно отметить, что структура кристаллических твердых тел принципиально отличается от структуры жидкости [11]. В то же время стекла,

являясь твердыми, не демонстрируют каких-то сильных структурных отличий от жидкостей. Известный характерный признак перехода в стекло – расщепление второго пика радиальной функции распределения, но даже этот эффект встречается не всегда. В то же время переход в стекло может сопровождаться более тонкими структурными изменениями (формирование динамических гетерогенностей, икосаэдрических кластеров и др).

В данной работе проведен анализ свойств многогранников Вороного нескольких систем, демонстрирующих переход в стекло, а также показано, что существует, по меньшей мере, два механизма, приводящих к этому переходу.

ИЗУЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Методом молекулярной динамики изучено несколько простых систем, демонстрирующих переход в стекло.

Система полидисперсных частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса:

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

где ϵ задает масштаб энергии системы, а σ_i – диаметр i -й частицы. Диаметры частиц распределе-

¹ Доклад на заседании “Всероссийского семинара по исследованию жидкостей и растворов” (12 октября 2021 г.), посвященном памяти Г.А. Мартынова.

ны по Гауссу вокруг значения $\langle \sigma \rangle = 1.0$. Изучена система при нескольких значениях дисперсии распределения: 0.0 (монодисперсная система), 0.05, 0.1, 0.15 и 0.2.

В данной части работы применялись безразмерные единицы измерения, основанные на параметрах потенциала (энергии измерялись в единицах ϵ , расстояния – в единицах $\langle \sigma \rangle$ и т.д.).

Во всех случаях моделировалась система, состоящая из 32000 частиц в кубической коробке и периодическими граничными условиями. Плотность системы была фиксирована на $N/V = 1.0$. В качестве начальной конфигурации использовалась конфигурация, полученная для высокотемпературной жидкости. Потом система мгновенно охлаждалась до температуры из интервала от 0.1 до 1.5 (шаг по температуре 0.1). Система моделировалась 5×10^7 шагов в каноническом ансамбле, а потом еще столько же в микроканоническом. На последнем этапе производилось вычисление свойств системы. Шаг по времени составлял 0.001.

Аморфный кремний

Аморфный кремний моделировался потенциалом Стиллинджера–Вебера в параметризации из [16]. Изучалась система из 8000 частиц в кубической коробке с периодическими граничными условиями. Эта система изучалась при атмосферном давлении и температурах от 300 до 1500 К. Начальная конфигурация получалась плавлением кристаллического кремния при температуре 8000 К. При каждой температуре система сначала моделировалась при постоянном давлении (1×10^7 шагов) для достижения равновесной плотности, потом при фиксированном объеме и температуре (1×10^7 шагов), а затем в микроканоническом ансамбле (постоянная энергия, 1×10^8 шагов). Свойства системы вычислялись на последнем этапе. Шаг по времени на всех этапах составлял 1 фс.

Система сглаженных коллапсирующих сфер (СКС)

СКС–система, частицы которой взаимодействуют посредством потенциала:

$$U(r)/\epsilon = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{14} + 0.5(1 - \tanh(k(r - \sigma_1))),$$

где $k = 10$, $\sigma_1 = 1.35$. Аналогично случаю полидисперсной системе Леннарда-Джонса, параметры ϵ и σ выбраны в качестве масштабов энергии и длины.

В работах [17, 18] была вычислена фазовая диаграмма этой системы. Оказалось, что она может формировать несколько кристаллических фаз. Кроме того, было показано, что эта система мо-

жет претерпевать переход в стекло. Этот результат впоследствии был подтвержден в работе [19].

Нами моделировалась система СКС при плотности $N/V = 0.53$ и ряде температур (от 0.06 до 0.2 с шагом 0.01). Протокол моделирования аналогичен случаю полидисперсной системы Леннарда-Джонса.

Смесь Коба–Андерсона

Смесь Коба–Андерсона [6] служит модельной системой для изучения перехода в стекло. Это – смесь частиц, взаимодействующих посредством потенциала Леннарда-Джонса с параметрами $\epsilon_{AA} = 1.0$, $\sigma_{AA} = 1.0$, $\epsilon_{AB} = 1.5$, $\sigma_{AB} = 0.8$, $\epsilon_{BB} = 0.5$, $\sigma_{BB} = 0.88$. Концентрация частиц типа А составляет 80%, а типа В – 20%.

Смесь Коба–Андерсона моделировалась при температурах 0.1, 0.2–1.2 (с шагом 0.2). Плотность системы составляла $(N_A + N_B)/V = 1.2$. Протокол моделирования был аналогичен случаю системы полидисперсных леннард-джонсовских частиц.

Во всех случаях в моделировании вычислялись уравнения состояния, радиальные функции распределения, среднеквадратичные смещения и промежуточные функции рассеяния. Из анализа радиальных функций распределения было видно, что системы не претерпевали спонтанной кристаллизации. Среднеквадратичные смещения и промежуточные функции рассеяния показали, что в системах имеет место переход в стекло. В данной статье мы не приводим эти результаты, чтобы не перегружать ее техническими подробностями.

Во всех случаях производилось построение многогранников Вороного для каждой частицы. Были построены распределения вероятностей объема многогранников Вороного. Кроме того, для более подробного анализа их свойств, вычислялся параметр “сферичности” многогранника:

$$Sp = \frac{\left(\frac{1}{4\pi} S\right)^{3/2}}{\frac{3}{4\pi} V},$$

где S – площадь многогранника, а V – его объем. Для сферы параметр Sp равен единице. Соответственно, отклонение Sp от единицы может характеризовать искажение формы многогранника. Мы рассмотрели распределение вероятностей сферичности многогранников Вороного разных систем.

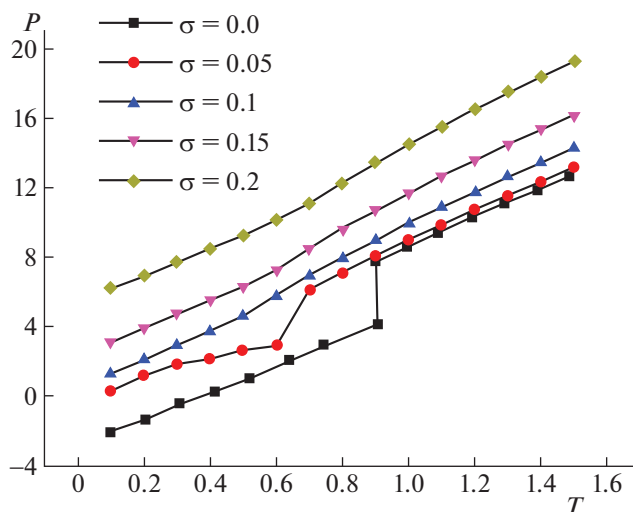


Рис. 1. Уравнение состояния полидисперсной системы Леннарда-Джонса для разных степеней полидисперсности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система полидисперсных леннард-джонсовских частиц

Начнем обсуждение этой системы с уравнения состояния для разных значений полидисперсности, т.е. дисперсии распределения размеров частиц (рис. 1). Из рис. 1 видно, что для монодисперсной системы и системы с $\sigma = 0.05$ происходит “обвал” уравнения состояния, соответствующий кристаллизации. При больших значениях полидисперсности система не кристаллизуется, а претерпевает переход в стекло. Эти выводы подтверждаются также анализом радиальных функций распределения и временных корреляционных функций (не приводятся).

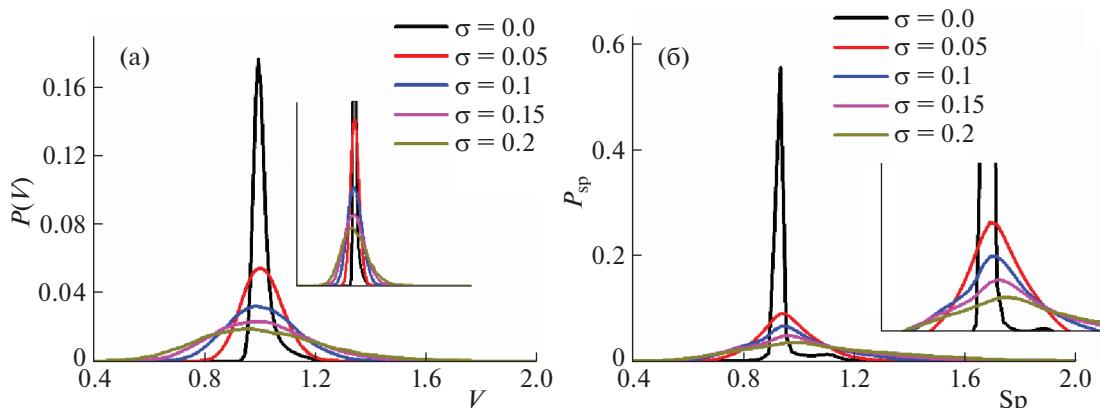


Рис. 2. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для полидисперсной системы Леннарда-Джонса с разными степенями полидисперсности; б – распределение вероятности сферичности для тех же систем.

На рис. 2 приведены распределения вероятностей объема и сферичности для полидисперсной системы Леннарда-Джонса с разными степенями полидисперсности при $T = 0.1$. Видно, что оба распределения представляют собой высокий узкий пик для монодисперсной системы, который размывается при увеличении степени полидисперсности. Таким образом, при кристаллизации ячейки Вороного оказываются примерно одинаковыми по форме и объему, тогда как в случае перехода в стекло форма и объем ячеек могут находиться в достаточно широком интервале, что не дает системе выстроиться упорядоченную структуру и приводит к переходу в стекло.

Аморфный кремний

Аналогичные вычисления были проведены для аморфного кремния. На рис. 3 показаны распределения вероятности объема и сферичности многогранников Вороного аморфного кремния при $T = 800$ К. Видно, что, аналогично случаю полидисперсных леннард-джонсовских частиц, они представляют собой один широкий пик.

Система сглаженных коллапсирующих сфер

В этом случае распределение вероятностей объема и сферичности многогранников Вороного имеют принципиально иной вид (рис. 4). На рис. 4а приведено распределение вероятности объема многогранников Вороного. Видно, что его нельзя описать одним пиком. На кривой отчетливо видно плечо на правой ветви пика. Менее ярко выраженное плечо присутствует и на левой ветви.

Плотность вероятности сферичности в системе СКС представляет собой двухпиковую функцию. Из этого можно заключить, что в данной системе присутствует два типа многогранников Вороного, которые достаточно близки по объему, но

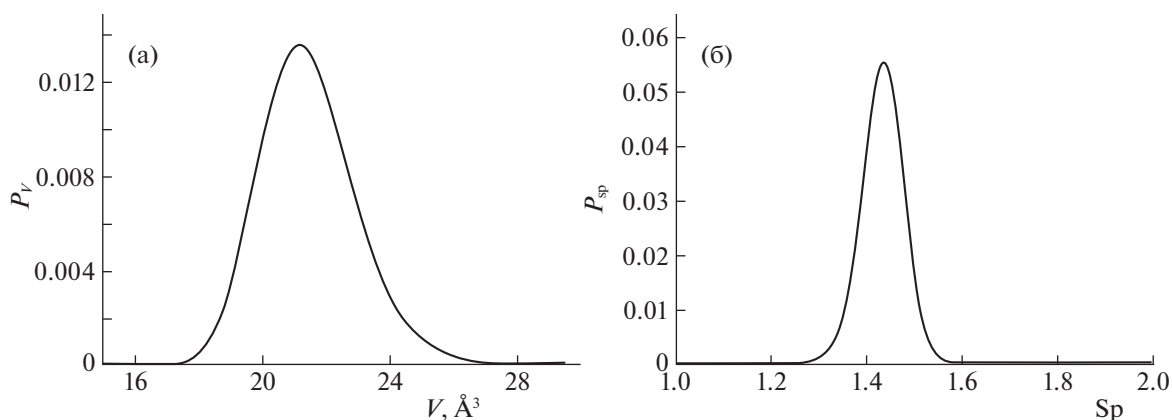


Рис. 3. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для аморфного кремния при $T = 800$ К; б – распределение вероятности сферичности для того же случая.

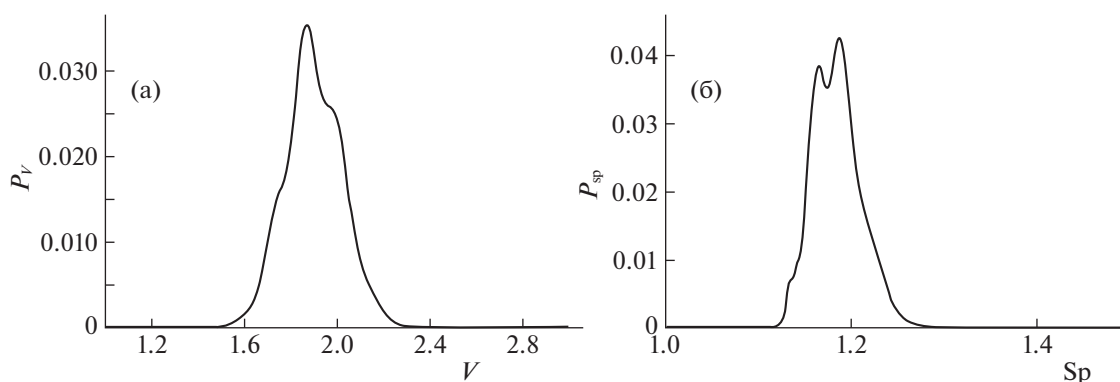


Рис. 4. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для СКС при $T = 0.06$ и плотности 0.53; б – распределение вероятности сферичности для того же случая.

отличаются формой. В результате система получается квазибинарной, что приводит к возникновению в ней перехода в стекло.

Смесь Коба–Андерсона

Рассматривая распределение вероятностей для разных свойств многогранников Вороного системы сглаженных коллапсирующих сфер, мы пришли к выводу, что они похожи на свойства, которые должны проявляться в бинарной смеси. Мы проводим аналогичные вычисления для настоящей бинарной смеси, чтобы удостовериться в полученных результатах.

Полученные результаты приведены на рис. 5. Видно, что в случае настоящей бинарной смеси и плотности вероятности объема многогранников Вороного, и плотности вероятности сферичностей демонстрируют два пика. Следовательно, в бинарной системе присутствует два типа многогранников Вороного, что делает ее способной легко переходить в стекло. Отметим, в случае настоящей бинарной смеси ячейки Вороного раз-

ного типа отличаются друг от друга гораздо сильнее, чем в случае СКС. Это делает смесь Коба–Андерсона более склонной к переходу в стекло, чем однокомпонентная система СКС.

Таким образом, из анализа четырех разных систем, демонстрирующих переход в стекло, следует, что в них могут реализовываться два разных механизма изменения локальной структуры. В некоторых системах происходит размывание ячейки Вороного частиц. Характеристики этих ячеек приобретают широкий диапазон значений, что не дает создать из них кристалл, так как для этого требуются примерно одинаковые ячейки для всех частиц. В других системах происходит разделение на два типа ячеек Вороного, из которых тоже не получается составить кристалл. Такой механизм характерен для бинарных и квазибинарных систем.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследований установок мега-класса” НИЦ

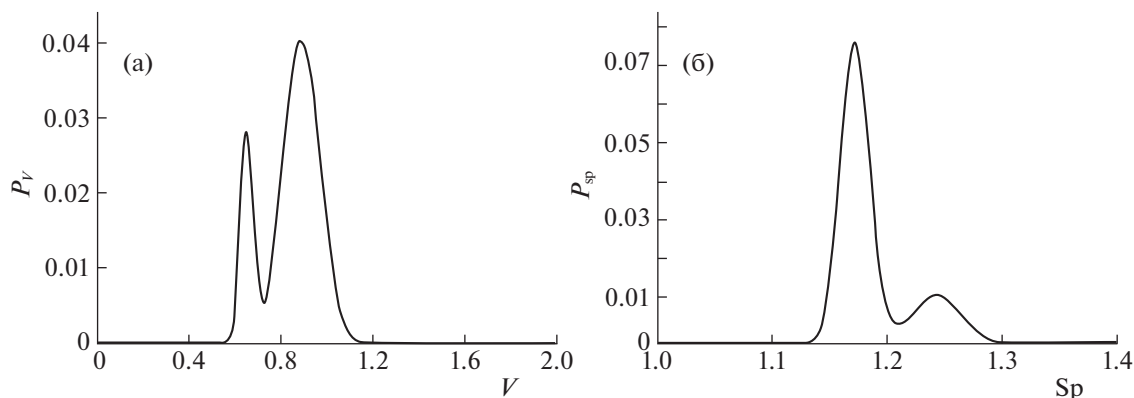


Рис. 5. а – Распределение вероятности объема многогранников Вороного для смеси Коба–Андерсона при $T = 0.1$ и плотности 1.2; б – распределение вероятности сферичности для того же случая.

“Курчатовский институт”, <http://ckp.nrcki.ru>” и при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых докторов наук МД-6103.2021.1.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Angell C.A. // *Sci.* 1995. V. 267. P. 1924.
2. Ediger M., Angell C., and Agel S. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 13200.
3. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B. et al. // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 3113.
4. Debenedetti P.G. and Stillinger F.H. // *Nature* 2001. V. 410. P. 259.
5. Lubchenko V. and Wolynes P.G. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2007. V. 58. P. 235.
6. Kob W. and Binder K. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*, Singapore: World Scientific Publishing, 2005.
7. Berthier L., and Biroli G. // *Rev. Mod. Phys.* 2011. V. 83. P. 587.
8. Dyre J.C. // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. P. 953.
9. Biroli G. and Garrahan J.P. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 12A301.
10. Kirkpatrick T.R. and Thirumalai D. // *Rev. Mod. Phys.* 2015. V. 87. P. 183
11. *Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications/* Ed. by P.G. Wolynes, and V. Lubchenko. New York: Wiley, 2012.
12. Parisi G., Urbani P., Zamponi F. *Theory of Simple Glasses. Exact Solutions in Infinite Dimensions*. Cambridge University Press, 2020.
13. Brazhkin V.V. // *JETP Letters* 2020. V. 112. P. 745751.
14. Biroli G., Bouchaud J.-P., Ladiou F. // *J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 125. P. 7578.
15. Albert S., Bauer Th., Michl M. et al. // *Sci.* 2016. V. 352. P. 1308.
16. Vink R.L.C., Barkema G.T., van der Weg W.F., Mousseau N. // *J. Non-Crysl. Solids.* 2001. V. 282. P. 248.
17. Fomin Yu.D., Gribova N.V., Ryzhov V.N. et al. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 064512.
18. Fomin Yu.D., Tsiok E.N., and Ryzhov V.N. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. P. 044523
19. Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M., and Ryzhov V.N. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 025701.