

УДК 532  
DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-20-28

## СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА МОДЕЛЯХ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВЫХ СИСТЕМ

© **Герман Евгений Иванович**

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

© **Цыдыпов Шулун Балдоржиевич**

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

Исследованы процессы кристаллизации и стеклования Леннард-Джонсовых систем в зависимости от скорости охлаждения из газообразной фазы до температур ниже  $2/3$  от точки кристаллизации. Моделировалось охлаждение системы со скоростями  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$  и  $10^{11}$  К/с при давлениях 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 и 4.0 МПа. Показано, что структура кристаллических твердых тел, получаемая в процессе охлаждения, зависит не только от скорости изменения температуры, но и от величины давления в системе частиц. При большем давлении образуется более упорядоченная кристаллическая решетка. Большие скорости охлаждения при малых давлениях позволяют получить структуру стеклообразных твердых тел, что отражается на их функциях радиального распределения частиц.

**Ключевые слова:** жидкость; твердое тело; стеклообразное состояние; функции распределения частиц; структура; моделирование; фазовая диаграмма; изобара.

### Введение

Изучение процессов кристаллизации и перехода простых систем с центральными силами взаимодействия в аморфное стеклообразное состояние с помощью методов численного моделирования [1–4] позволяет проследить структурные тонкости корреляционных функций. Например, структурным признаком перехода системы частиц в аморфное стеклообразное состояние может являться расщепление второго максимума радиальной функции распределения [2–5].

В данной работе нами предпринята попытка исследования структурных состояний молекулярных систем, полученных в результате переходов жидкость-стекло, жидкость-кристалл с различными скоростями охлаждения и величинами приложенного давления. Для этого проведена серия компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики (МД) для систем частиц, взаимодействующих между собой парными потенциалами.

Переход из жидкого в стеклообразное состояние является ярко выраженным кинетическим явлением, зависящим от скорости охлаждения и скорости структурной перестройки кинетических единиц [7–9]. Поэтому граница перехода определяется условиями проведения эксперимента [10, 11]. При быстром охлаждении частицы не успевают перестроиться в кристаллическую структуру, и,

структура жидкости оказывается «замороженной» и характеризуется очень большими, практически бесконечными, временами релаксации, что, фактически, означает независимость корреляционных функций распределения от времени. Это позволяет рассчитывать с помощью этих функций термодинамические свойства вещества в конденсированном состоянии, включая области вблизи фазовых переходов.

Функция радиального распределения частиц  $g(r)$  (РФР) в достаточной степени позволяет описать структурные особенности молекулярной системы. РФР определяемая как отношение локальной плотности числа частиц  $dN/dV$  в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от произвольно выбранной частицы к средней плотности  $n = N/V$  [1,2]:

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

где,  $4\pi r^2 dr$  – объем  $dV$  сферического слоя.

Функция радиального распределения частиц системы, при известном потенциале их взаимодействия позволяет определить, в принципе, основные термодинамические свойства вещества в конденсированном состоянии [1,2].

#### Методика моделирования.

Для описания взаимодействия системы частиц аргона использован парный потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^6 \right), \quad (2)$$

с глубиной потенциальной ямы для аргона  $\varepsilon/k_B = 119,8$  К, диаметром координационной сферы  $\sigma = 3,405 \cdot 10^{-10}$  м [16, 18],  $k_B$  - постоянная Больцмана

Начальные конфигурации моделируемой системы были инициированы в кубе периодичности размером  $16 \times 16 \times 16$  частиц, при температурах и плотностях газообразного аргона, определяемой его фазовой диаграммой (Рис. 1.).

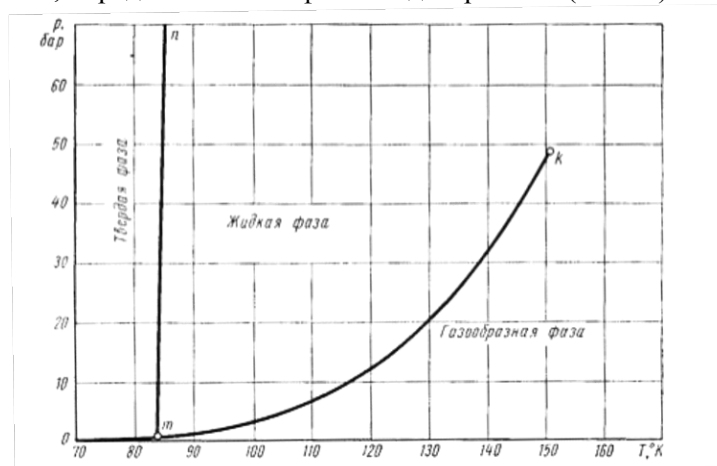


Рис. 1. Фазовая диаграмма аргона в РТ координатах [12]

При МД-моделировании через каждые 10000 итераций, соответствующих времени движения системы  $10^{-11}$  с, приведенная температура  $T^* = kT/\varepsilon$  системы понижалась так, чтобы обеспечивалась необходимая постоянная скорость охлаждения системы от начальной температуры 140 К до 40 К [13]. Проведено моделирование процессов охлаждения системы со скоростью изменения температуры  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$  и  $10^{11}$  К/с при приложенном давлении 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 и 4.0 Мпа

#### Обсуждение результатов

В результате охлаждения системы со скоростью изменения температуры  $10^8$  К/с на температурной зависимости плотности (рис. 2) были отмечены резкие скачки, которые соответствуют областям фазовых переходов "газ-жидкость" и "жидкость-кристалл", на изобаре плотности, полученной в результате охлаждения со скоростью  $10^9$  К/с, изменений в температурной зависимости плотности в районе фазового перехода «жидкость — кристалл» не наблюдается [14]. Это свидетельствует о том, что при скоростях охлаждения больших или равных  $10^9$  К/с кристаллизации аргона не происходит (по данным компьютерных экспериментов) при изобарном процессе, а жидкий аргон переходит в аморфное состояние.

По принятой в России методике датчики устанавливают согласно приведенной ниже схеме.

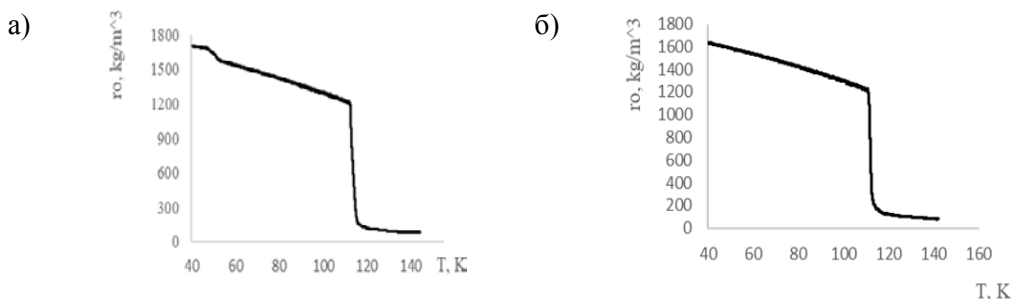


Рис. 2. Изобары моделируемой системы при давлении 2 МПа: а) в результате охлаждения со скоростью  $10^8$  К/с; б) в результате охлаждения со скоростью  $10^9$  К/с

В результате каждого проведенного эксперимента (при достижении системой температуры 40 К) были рассчитаны функции радиального распределения (РФР). На рисунке 3 представлены РФР систем аргона при температуре 40 К, образованных путем охлаждения при различных значениях давления со скоростью изменения температуры  $10^8$  К/с [6]. На всех графиках (рис. 3) наблюдаются резкие максимумы, которые соответствуют высокой концентрации частиц в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки, с возрастанием радиального расстояния в рассчитанных функциях радиального распределения наблюдается флуктуационное размытие кристаллической структуры. Стоит отметить что структура кристаллических твердых тел, полученных в результате охлаждения системы при большом давлении более упорядоченная - максимумы, соответствующие узлам кристаллической решетки выражены более ярко.

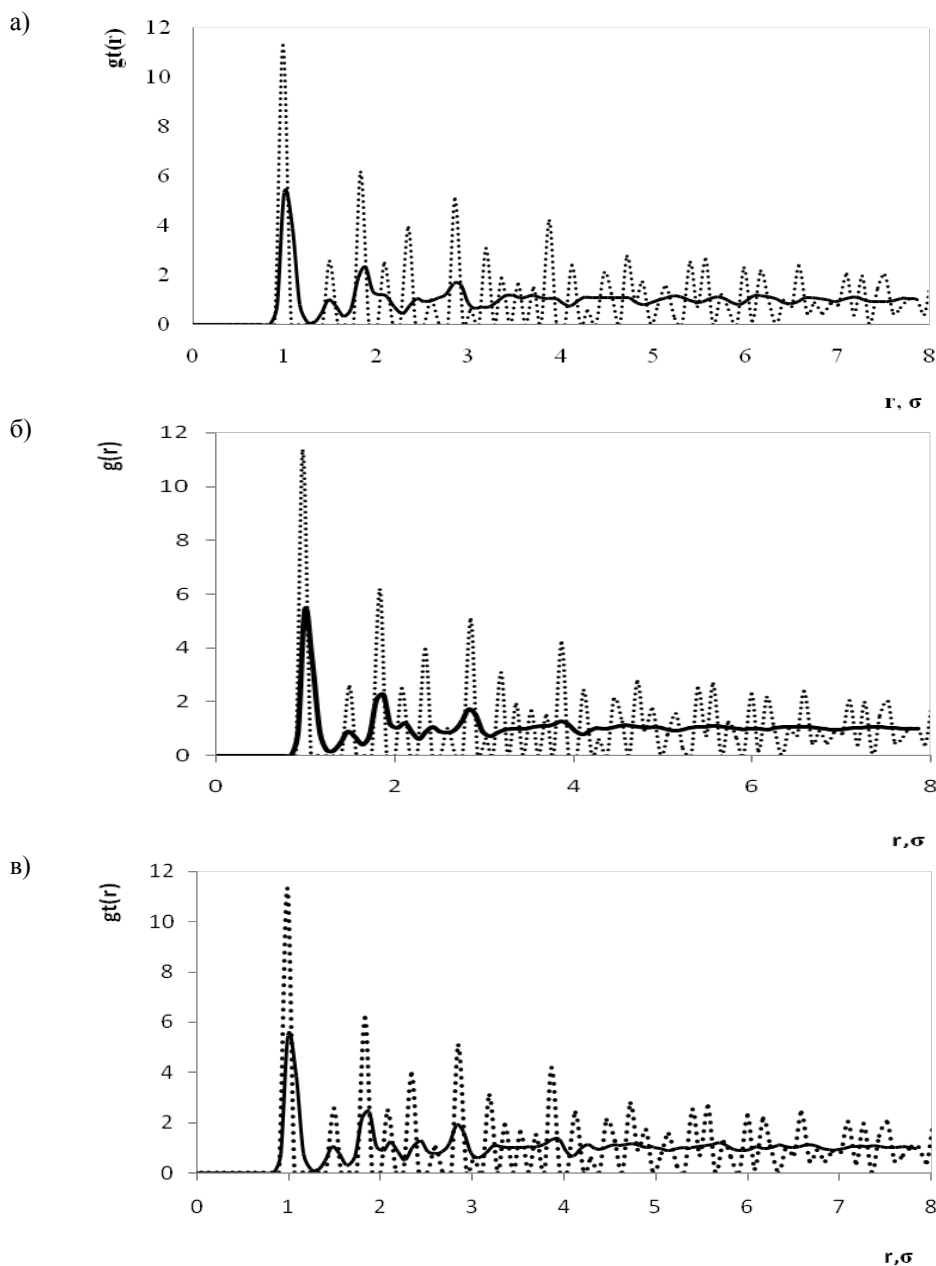


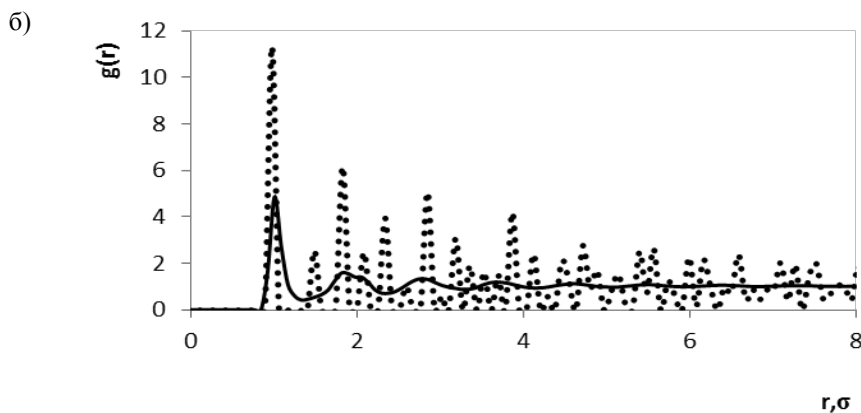
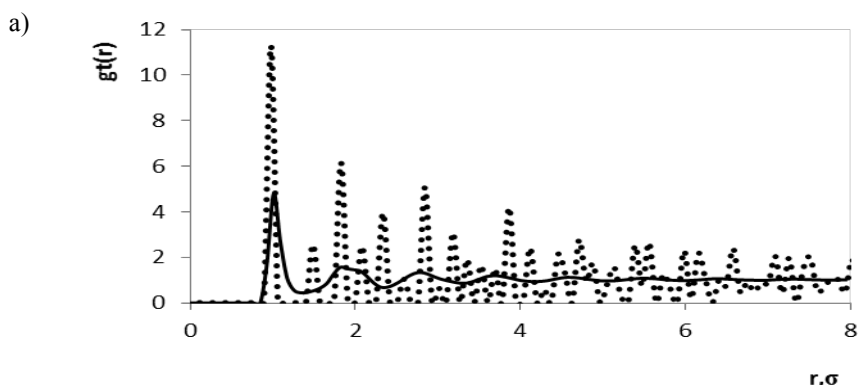
Рис. 3. РФР частиц модулируемых систем при температуре 40 К, образованных охлаждением со скоростью  $10^8$  К/с: а) при давлении 0.5 МПа; б) при давлении 2.0 МПа; в) при давлении 4.0 МПа. Пунктирная линия — РФР идеального ГЦК кристалла аргона.

На рисунке 4 представлены РФР систем аргона, охлажденных до температуры 40 К со скоростью  $10^9$  К/с при различных значениях давления [6]. Графики РФР значительно отличаются от рисунка 3: в структуре систем отсутствует дальний порядок, заметно расщепление пика второй координационной сферы, что можно

интерпретировать как признак перехода системы в аморфное состояние. Заметна зависимость между формой максимума РФР системы вблизи второй координационной сферы и приложенным давлением, на графике РФР системы находящейся под давлением 4.0 МПа еще наблюдаются небольшие максимумы, соответствующие узлам ГЦК решетки, что свидетельствует о незначительном содержании кластеров ГЦК решетки в преобладающем аморфном окружении. На графике РФР системы, находящейся под давлением 3 МПа структура ГЦК практически не прослеживается, но расщепление пика вблизи второй координационной сферы более наглядно, чем для РФР системы находящейся под давлением 0.5 МПа.

На рисунке 5 представлены графики функций радиального распределения частиц систем аргона, охлажденных до температуры 40 К со скоростью  $10^{10}$  К/с при различных значениях давления [6]. В структуре этих систем заметен ближний порядок, наблюдается расщепление пика РФР вблизи второй координационной сферы. Признаков присутствия в системе элементарных ячеек кристаллической решетки не выявлено. Наблюдается закономерность между давлением и радиальным распределением частиц вблизи второй координационной сферы.

На рисунке 6 представлены графики РФР систем аргона при температуре 40 К, полученные путем охлаждения при различных значениях давления со скоростью  $10^{11}$  К/с [6]. Здесь наблюдается ближний порядок, прослеживается маловыраженное расщепление максимума РФР в области второй координационной сферы.



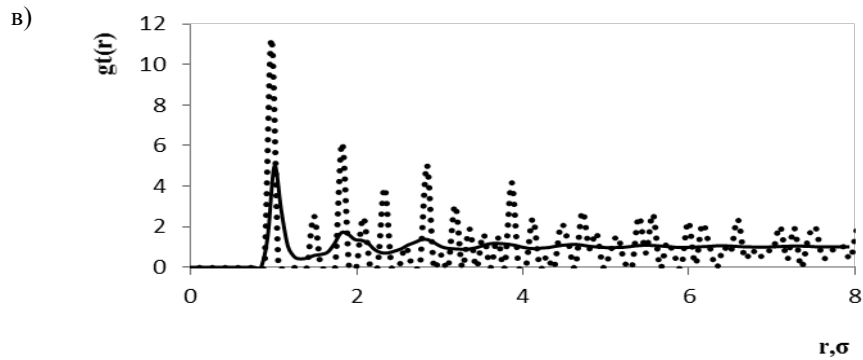


Рис. 4. РФР частиц систем при температуре 40 К, образованных путем охлаждения со скоростью  $10^9$  К/с: а) при давлении 0.5 МПа; б) при давлении 3.0 МПа; в) при давлении 4.0 МПа. Пунктирная линия - РФР идеального ГЦК кристалла.

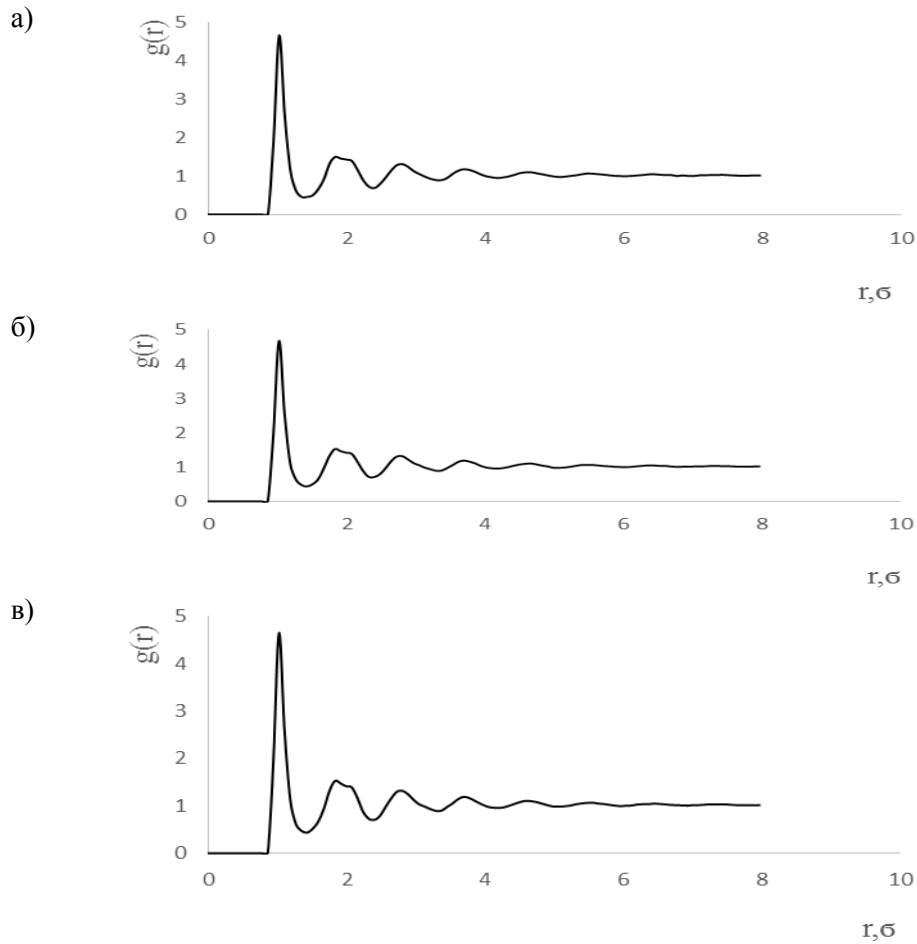


Рис. 5. РФР частиц систем при температуре 40 К, образованных путем охлаждения со скоростью  $10^{10}$  К/с: а) при давлении 1.5 МПа; б) при давлении 2.5 МПа; в) при давлении 3.5 МПа.

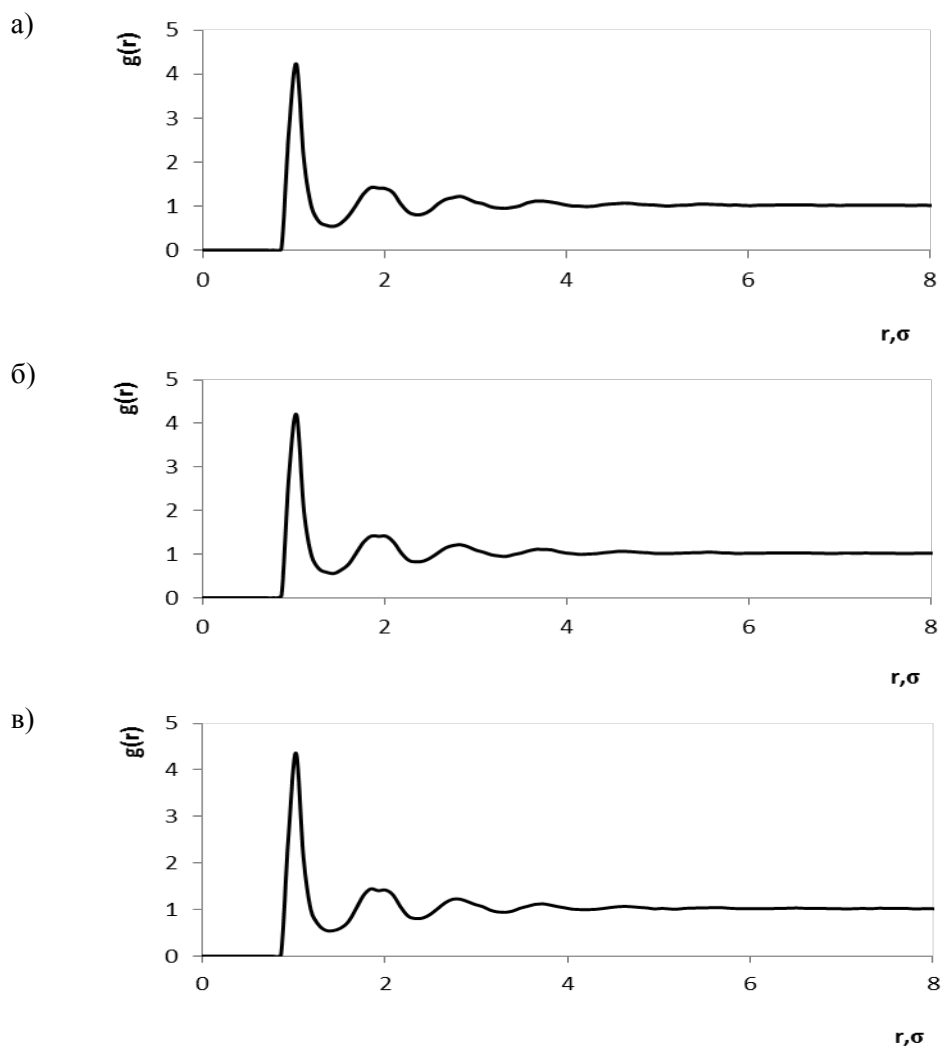


Рис. 6. РФР частиц систем при температуре 40 К, образованных путем охлаждения со скоростью  $10^{11}$  К/с: а) при давлении 1.0 МПа; б) при давлении 2.0 МПа; в) при давлении 4.0 МПа.

Системы, полученные в результате охлаждения со скоростью  $10^{11}$  К/с оказались нестабильны, при отключении процедур термостатирования и баростатирования температура этих систем начала повышаться и системы перешли в условия, соответствующие условиям нахождения аргона в жидком состоянии.

Таким образом, по результатам проведенных компьютерных экспериментов мы можем сделать несколько основных выводов:

- структура кристаллических твердых тел, образованных в результате охлаждения из жидкой фазы зависит не только от интенсивности охлаждения, но и от приложенного в этом процессе давления. Компьютерные эксперименты показывают, что в результате охлаждения системы при большем давлении система принимает более упорядоченную структуру;

- свойства некристаллических твердых тел определяются скоростью протекания процесса их образования из жидкой фазы. Степень "схожести" структурных параметров к жидкой фазе связана со скоростью охлаждения и величиной приложенного давления. Большие скорости охлаждения при малых давлениях позволяют получить аморфные твердые тела по структуре более похожие на жидкость, что может определять их упругие и пластичные свойства, при больших давлениях в результате относительно медленного охлаждения возможно получить аморфную фазу с включениями кластеров кристалла;
- с помощью компьютерного моделирования возможен подбор условий синтеза твердых тел из жидкой фазы с необходимыми прочностными, упругими и пластичными свойствами [15].

*Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №18-42-030002*

#### **Литература**

1. Мартынов Г. А. Классическая статистическая механика. Теория жидкостей. 2-е изд. Долгопрудный: Интеллект, 2014. 328 с.
2. Саркисов Г.Н. Молекулярные функции распределения стабильных, метастабильных и аморфных классических моделей // УФН. 2002. Т. 172, № 6. С. 647–669.
3. Цыдыпов Ш. Б., Герман Е. И., Парфенов В. Н. Моделирование методом молекулярной динамики эволюции структурных характеристик аргона в области стеклования // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43, № 1. С. 62–68.
4. Цыдыпов 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 // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 1. С. 116–123.
5. Аграфонов Ю. В. Радиальная функция распределения аморфных металлических лент // Современные металлические материалы и технологии: труды 10 Межд. науч.-техн. конф. (Санкт-Петербург, 25–29 июня 2013 г.). Санкт-Петербург, 2013. С. 453–458.
6. Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. Радиальные функции распределения неравновесных систем полученных при различных скоростях охлаждения // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2013. Вып. 3. С. 104–107.
7. Борисова Н. В., Шульц М. М., Ушаков В. М. Стеклование жидкофазных систем: конфигурационная энтропия и масштаб кооперативного движения // Инф. Бюлл. РФФИ. 1998. Т. 6, № 3. С. 502.
8. Ростиашвили В. Г. Флуктуационная гидродинамика и теория стеклования. Черноголовка (Моск. обл.): ОИХФ, 1986. 56 с.
9. Biao C., Zhenhua C. Bifurcation theory model for the glass transition // Phys. B. Cond. Matter. 1999. V. 266, № 3. P. 152–161.
10. Гетце В. Фазовые переходы жидкость-стекло. М.: Наука, 1992. 152 с.
11. Сандитов Д. С., Цыдыпов Ш. Б., Баинова А. Б. Критерий стеклования жидкостей в модели возбужденных атомов // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 5. С. 906–912.
12. Вассерман А. А., Рабинович В. А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1968. 239 с.
13. Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. Молекулярная динамика процесса адиабатного расширения // Вестник Бурятского государственного университета. Сер. Математика и информатика. 2017. Вып. 1. С. 66–72.



14. Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. Методика моделирования и расчета свойств неравновесных фаз молекулярных систем // Вестник Бурятского государственного университета. Серия. Математика и информатика. 2017. Вып. 1. С. 72–78.

15. Герман Е. И., Цыдыпов Ш. Б. Расчет изотермической сжимаемости аргона методом молекулярной динамики при различных скоростях охлаждения // Наноматериалы и технологии: сб. трудов VI Междунар. науч. конф. Улан-Удэ: Изд-во Бурят. гос. ун-та, 2016. С. 270–272.

#### STRUCTURE OF CRYSTALLINE AND AMORPHOUS SOLID BODIES ON THE LENNARD-JONS SYSTEMS

*Evgeny I. German*

Senior Lecturer,

Buryat State University

24a Smolina str., Ulan-Ude, 670000 Russia

E-mail: net-admin@list.ru

*Shulun B. Tsydyпов*

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Buryat State University

24a Smolina str., Ulan-Ude, 670000 Russia

E-mail: shulun@bsu.ru

The processes of crystallization and glass transition of Lennard-Jones systems are investigated depending on the cooling rate from the gaseous phase to temperatures below  $2/3$  of the crystallization point. Simulated is the cooling of the system at speeds of  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$  and  $10^{11}$  K/s at pressures of 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0 MPa. It is shown that the structure of crystalline solids obtained in the cooling process depends not only on the rate of temperature change, but also on the pressure in the particle system. At higher pressure, a more ordered crystal lattice is formed. High cooling rates at low pressures make it possible to obtain the structure of glassy solid bodies, which is reflected in their functions of the particles radial distribution.

*Keywords:* liquid; solid; glassy state; particles distribution functions; structure; simulation; phase diagram; isobar.