

Коллективная мода при плавлении кристалла с гранецентрированной решеткой

© В.В. Алексеенко, А.Э. Ржечицкий

Иркутский государственный технический университет,
Иркутск, Россия

E-mail: ron@irlan.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2008 г.)

С помощью метода молекулярной динамики исследован коллективный механизм, который может привести к потере дальнего порядка, при плавлении идеального кристалла с гранецентрированной решеткой. Обнаружено, что симметрия расположения атомов, участвующих в передвижении связана с симметрией кристалла. Энергия активации механизма передвижения атомов испытывает резкое уменьшение в диапазоне параметров температура–плотность, в котором происходит переход кристалл–жидкость.

PACS: 64.70.D-, 66.30.-h

В настоящее время можно считать доказанным наличие коллективного (string-like) перемещения атомов в жидком и аморфном состояниях в модельных трехмерных системах [1–9]. Обнаружение коллективного перемещения в различных системах указывает на универсальность этого механизма. Более того, в [1] показано, что механизм диффузии атомов изменяется именно в диапазоне температур, в котором происходит плавление–кристаллизация микрокластеров [10], а следовательно, он связан с фазовым переходом кристалл–жидкость. Тем не менее компьютерное моделирование пока не привело к конкретному описанию коллективного перемещения при той или иной симметрии ближнего порядка. Отмечены лишь отдельные пространственно-временные корреляции и изменение энергетических барьеров.

С другой стороны, в [11] был аналитически исследован подход к теории плавления с точки зрения методологии фазовых переходов второго рода. В этой работе показано, что логически стройное описание фазового перехода кристалл–жидкость получается, если элементарные возбуждения, которые приводят к исчезновению дальнего порядка, имеют (отражают) симметрию исходной кристаллической решетки. Таким образом, вблизи точки плавления в кристалле должны проявляться некие коллективные моды, так как чисто вакансионный механизм не может обеспечить необходимую симметрию элементарных возбуждений. К сожалению, механизм, предложенный в [11], экспериментального подтверждения до сих пор не получил, хотя такой подход, по нашему мнению, является наиболее логически стройным описанием фазового перехода кристалл–жидкость.

В настоящей работе сделана попытка объединить аналитический подход, учитывающий симметрию решетки, и численно установленный факт наличия коллективной диффузии. Логика наших рассуждений следующая: минимальный набор атомов, характеризующий точечную симметрию данной решетки, — тетраэдр, построенный на атоме и трех его ближайших соседях; минимальный

набор атомов, с помощью которого можно организовать коллективное передвижение атомов в бездефектном кристалле, — это три атома. Таким образом, приходим к выводу, что вращение трех атомов, составляющих произвольную грань тетраэдра может являться той коллективной модой, которая приводит к потере дальнего порядка, а энергия активации этой моды должна аномально снижаться при приближении к точке плавления.

Для исследований была выбрана хорошо изученная трехмерная модель [12] с потенциалом межатомного взаимодействия Леннарда–Джонса

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j , ϵ_0 — параметр, имеющий размерность энергии и характеризующий глубину потенциального минимума, σ — параметр, имеющий размерность длины и определяющий расстояние, на котором потенциал имеет минимум. Граничные атомы жестко закреплялись, но им придавалось случайное отклонение с амплитудой 0.03, а общее количество атомов составляло 4631. Механизм перемещения изучался при различных температурах и параметрах решетки, но при постоянном давлении, которое вычислялось по формуле

$$P = \left\langle nkT + \frac{1}{3} \sum_{i>j} r_{ij} dU(r_{ij})/dr_{ij} \right\rangle / V, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, T — средняя кинетическая энергия (температура), $U(r_{ij})$ — потенциал межатомного взаимодействия, определенный в (1), n — количество подвижных атомов, V — объем кристалла. Далее все энергетические характеристики приводятся в единицах ϵ_0 , расстояния — в единицах σ , время — в единицах $\tau = (m\sigma^2/\epsilon_0)^{0.5}$ (m — масса атома), скорость — в единицах σ/τ .

Общая постановка компьютерных экспериментов была следующей: кристалл нагревался до заданной тем-

Таблица 1. Энергия перемещения (вращения) трех атомов E_a (в единицах ε_0) в зависимости от параметра решетки (в единицах σ) при заданном давлении (для каждого параметра решетки приведена безразмерная плотность $\rho^* = \rho\sigma^3$).

d	ρ^*	E_a
1.06	1.19	34.2
1.07	1.15	29.8
1.08	1.12	26.9
1.09	1.09	22.0
1.10	1.06	12.3
1.11	1.03	10.1
1.12	1.01	7.7

пературы путем масштабирования скоростей, затем давалось определенное время на термолизацию энергии, после этого включался алгоритм перемещения атомов. При движении атомов вычислялась сила взаимодействия выделенных атомов со всеми остальными и отсюда находилась работа внешних сил (энергия активации процесса, которая определялась так же, как и в [1]) на преодоление потенциального барьера. Исследования проводились в диапазоне межатомных расстояний $d = 1.06-1.12$ (параметр элементарной ячейки A равен $\sqrt{2}d$) и температур $T = 0-2.5$.

Алгоритм передвижения был следующим: задавались номера атомов, в неподвижной решетке находилась плоскость, проходящая через эти атомы и нормаль к ней \mathbf{n} . Вычислялся центр масс фигуры из выделенных атомов, и нормаль проводилась через него (направление нормали и центр тяжести оставались неподвижными). В каждый момент времени вычислялось расстояние \mathbf{r}_i от выделенного i -го атома до нормали. После того как включался алгоритм перемещения, выделенным атомам на каждом итерационном шаге длительностью dt придавалось тангенциальное (вращательное) перемещение Δr_i согласно формуле

$$\Delta r_i = \mathbf{n} \times \mathbf{r}_i \omega_i dt, \quad (3)$$

где ω_i — угловая скорость (которая зависела и от времени, и от номера атома). При этом вдоль оси вращения (вдоль вектора \mathbf{n}) и вдоль вектора \mathbf{r}_i i -й атом мог перемещаться согласно стандартным уравнениям движения. Таким образом, мы прикладывали силу, вызывающую вращение, одновременно к нескольким выделенным атомам, но реально атомы совершали вращение с небольшим (несколько десятых τ) запаздыванием, что полностью аналогично тому, что происходит при коллективной (string-like) диффузии, наблюдаемой в [1–9]. Время, за которое атомы обменивались местами, практически всегда лежало в пределах $(2-3)\tau$.

Результаты исследования активационного барьера, в случае вращения трех атомов, составляющих грань тетраэдра, построенного на трех векторах элементарной ячейки, представлены в табл. 1. Отметим, что при

$d = 1.12$ температура равнялась 2.5, и при таких параметрах вращение трех атомов сопровождалось перемещением нескольких десятков ближайших к ним атомов, что представляло собой даже не жидкое состояние, а нечто похожее на флюид.

Чтобы показать, что аномальное снижение энергии активации связано не с изменением потенциального рельефа при изменении параметра решетки, а зависит от динамических параметров (соотношение потенциальный барьер–температура), мы исследовали зависимость энергии активации от температуры при заданной плотности (табл. 2). Результаты указывают на то, что энергия, требуемая для процесса передвижения, зависит от соотношения величины потенциальных барьеров и температуры. В самом деле, большая температура означает, что в систему закачана большая энергия, и перераспределение этой энергии в процессе передвижения атомов может приводить к понижению потенциальных барьеров. Таким образом, находит естественное объяснение критерий Линдемана, в соответствии с которым для плавления кристалла необходимо, чтобы среднеквадратичное отклонение атомов от положения равновесия превышало некоторую критическую величину, так как этот показатель характеризует величину закачанной в решетку энергии.

Попытка вращения четырех атомов, расположенных в вершинах одной элементарной ячейки, приводит к тому, что во вращении участвуют три атома, составляющих грань тетраэдра, и возникают дополнительные смещения атомов из ближайшего окружения. Резкого изменения энергии активации при этом не происходит. Это обстоятельство указывает на то, что вращение четырех и, наверное, большего количества атомов не является мягкой модой. Отметим, что в работе [1] был установлен факт изменения механизма диффузии атомов при плавлении кристалла, но резкого изменения энергии активации обнаружено не было. Как стало ясно в настоящее время, этот результат был связан с тем, что использованный модельный механизм перемещения атомов приводил к возникновению самых различных элементарных механизмов, и поэтому усредненное значение энергии активации испытывало лишь незначительное уменьшение.

Подытоживая приведенные выше результаты и полученные в [1] можно сделать следующие выводы. Фазовый переход кристалл–жидкость сопровождается изменением механизма диффузии атомов: от одиночных перескоков в коллективной диффузии; для каждой кристаллической структуры имеется своя мягкая мода, содержащая небольшое число атомов и отражающая симметрию решетки, с которой начинается процесс разупорядочения идеального кристалла. В реальном кристалле плавление, скорее всего, начинается вблизи дефектов структуры (дислокации, границы раздела и т. п.), где начинают проявляться различные элементарные механизмы передвижения атомов. Температура, найденная нами, при которой начинает преобладать мягкая мода, является

Таблица 2. Энергия перемещения (вращения) трех атомов E_a (в единицах ε_0) в зависимости от температуры T (в единицах ε_0) при фиксированном параметре решетки $d = 1.10$ (в единицах σ).

E_a	T
19.9	0.06
20.0	0.17
19.8	0.3
18.4	0.72
20.0	1.74
12.3	1.89

температурой абсолютной неустойчивости кристаллического состояния.

Считается, что двухчастичная корреляционная функция полностью описывает термодинамику конденсированного состояния с аддитивным потенциалом межатомного взаимодействия. Проблема видится лишь в том, что практически никогда невозможно вычислить двухчастичную функцию из первых принципов. Хотя в наших работах специально не исследовалось жидкое состояние, но тем не менее с учетом результатов [2–9] и результатов наших вычислений можно сделать следующие предположения. В жидкости будет наблюдаться более богатый набор элементарных механизмов диффузии (вплоть до коллективного перемещения нескольких десятков атомов), в том числе и „обычный“ вакансионный. Поэтому компьютерное моделирование процессов диффузии в жидкости не может зафиксировать конкретные корреляционные зависимости при передвижении атомов. Как подчеркивается всеми авторами [2–9], аномальная (характерная для жидкого состояния) подвижность возникает абсолютно хаотично в локализованных областях, где происходят коллективные перемещения. Наличие коллективных мод должно приводить к каким-то особенностям в многочастичных корреляционных функциях, и, наверное, это отличает жидкое состояние от перегретого кристалла или стекло от переохлажденной жидкости. Получается, что двухчастичная корреляционная функция не может описывать кинетические характеристики конденсированного состояния.

Следует отметить, что помимо температуры возможно существование и других внешних факторов, которые могут вызывать резкое изменение кинетики и механизма перемещения атомов, например, интенсивное механическое воздействие. В этом случае наблюдение тех или иных механизмов релаксации напряжений тоже должно определяться соотношением между энергетическими барьерами исходной структуры и энергетическими характеристиками внешнего воздействия.

Авторы выражают признательность А.Р. Якубову за многочисленные полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] В.В. Алексеенко. ФТТ **50**, 1775 (2008).
- [2] W. Kob, C. Donati, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **79**, 2887 (1997).
- [3] C. Donati, J. Douglas, W. Kob, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **80**, 2338 (1998).
- [4] C. Donati, S. Glotzer, P. Poole, W. Kob, S. Plimpton. Phys. Rev. B **60**, 3107 (1999).
- [5] В.Г. Чудинов. ЖТФ **70**, 133 (2000).
- [6] M. Vogel, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **92**, 255 901 (2004).
- [7] K. Norlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averbak, A.V. Granato. Europhys. Lett. **71**, 4, 625 (2005).
- [8] C. Donati, J. Douglas, W. Kob, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Cond-mat/9706277.
- [9] M. Vogel, B. Doliwa, A. Heuer, S. Glotzer. Cond-mat/0309153.
- [10] D. Gazillo, R.G. Della Valle. J. Chem. Phys. **99**, 6915 (1993).
- [11] А.З. Паташинский, А.С. Митусь. ЖЭТФ **21**, 3095 (1979).
- [12] Г.Н. Саркисов. УФН **172**, 647 (2002).