

01.07.10

Межузельные гантели в компьютерных моделях монокристаллической и аморфной меди

© Р.А. Кончаков¹, В.А. Хоник¹, Н.П. Кобелев²

¹ Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: konchakov.roman@gmail.com

(Поступила в Редакцию 23 октября 2014 г.)

Посредством молекулярно-динамического моделирования изучено влияние межузельных атомов в гантельной конфигурации на модули упругости монокристалла меди. Показан рост сдвиговых составляющих дипольного тензора и λ -тензора при концентрациях межузельных гантелей свыше 0.6–0.7%. Это связывается с их взаимодействием, приводящим к существенному изменению в распределении ориентаций межузельных гантелей и соответственно изменению типа вызываемых ими локальных нарушений симметрии ПЦК-структуры. Установлено существование в модели аморфной меди „дефектов“ (упругих диполей) со свойствами, аналогичными свойствам межузельных гантелей в монокристалле. Девиаторная составляющая их λ -тензора более чем на порядок превышает дилатационную и представляется ответственной за пониженное значение модуля сдвига и тепловые эффекты в металлических некристаллических материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 3.114.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

1. Введение

Природа некристаллического состояния вещества и его структурной релаксации при термообработке является одним из центральных вопросов физики конденсированного состояния. Перспективный подход к его решению дает межузельная теория, предложенная Гранато для металлических систем [1,2]. Он предположил, что формирование свойств расплава и приготавливаемого посредством его закалки твердого некристаллического вещества (стекла) начинается со специфического механизма плавления материнского кристалла. Фундаментальную роль в этом механизме играют равновесные точечные дефекты кристаллической структуры — межузельные атомы в гантельной конфигурации (по другому, межузельные гантели или расщепленные межузелья (split interstitials); в англоязычной литературе для их обозначения существует специальный термин — interstitialcies). Анализируя термодинамику кристалла с межузельными гантелями, Гранато показал, что в зависимости от температуры и концентрации гантелей возможны несколько вариантов стабильного и метастабильного равновесия, которые он интерпретировал как состояния равновесного, переохлажденного и перегретого кристалла, а также равновесной, переохлажденной и перегретой жидкости [1,2]. Соответственно плавление кристалла интерпретируется как результат термоактивируемого размножения межузельных гантелей, которые во многом определяют свойства равновесного/переохлажденного расплава, а также свойства стекла, приготавливаемого его закалкой. Действительно, в молекулярно-динамических экспериментах отмечалась

важная роль межузельных гантелей в плавлении [3–6] и даже кристаллизации [7] простых металлов.

Эта принципиальная концепция оказалась плодотворной и позволила описать целый ряд свойств равновесных и переохлажденных жидкостей, а также стекол [8–12]. В частности, удалось теоретически объяснить эмпирическое правило плавления Линдемана [13], а также интерпретировать кинетику структурной релаксации металлических стекол [11,12] и тепловые эффекты при их термообработке [14,15]. Эти результаты (а также ряд других, см. литературу, цитируемую в работах [10–15]) дают многоплановые подтверждения описываемого подхода, но имеют сугубо косвенный характер.

Прямые структурные исследования некристаллических материалов, направленные на идентификацию структурных „дефектов“ стекла, сколько-нибудь значимой информации не дают, поэтому естественным образом возникает задача апробации этого подхода в компьютерном эксперименте. С этой целью авторы работы [16], создавая межузельные гантели в компьютерной модели монокристаллической меди, показали снижение энергии образования межузельных гантелей в несколько раз с ростом их концентрации. Тем самым был подтвержден принципиальный результат межузельной теории о том, что именно снижение энергии образования межузельных гантелей является одной из главных причин плавления.

Большой интерес представляет также изучение моделей не с искусственно введенными межузельными гантелями, а идентификация и изучение свойств структурных „дефектов“ в твердом некристаллическом состоянии, полученном закалкой расплава. В недавнем исследовании компьютерной модели аморфной меди [17] показано, что

в структуре имеются атомы, имеющие ярко выраженные низкочастотные пики в колебательной плотности состояний, что является характерным признаком межузельных гантелей. Это факт, однако, не является достаточным доказательством принадлежности этих атомов к межузельным гантелям. Если идентификация межузельных гантелей в кристаллической структуре каких-либо проблем не вызывает, то в случае некристаллического вещества этот вопрос является весьма сложным и прямых эффективных путей его решения в настоящее время не существует. Разработке этого вопроса и посвящена настоящая работа. Было обращено внимание на то, что межузельные гантели являются частным случаем „упругих диполей“ — локальных атомных конфигураций, чья точечная симметрия ниже симметрии окружающего материала. Именно в этом и состоит причина их взаимодействия с внешним механическим напряжением [18]. Теоретический подход, основанный на предположении о том, что стекло исходно содержит упругие диполи, замороженные при закалке расплава, которые определяют а) пониженный модуль сдвига стекла по отношению к материнскому кристаллу и б) тепловые эффекты при нагреве стекла, реализован в работе [19]. Было показано, в частности, что этот подход дает практически такой же кинетический закон для тепловых эффектов, как и межузельная теория. Таким образом, идентификация упругих диполей в компьютерной модели некристаллического вещества может привести к идентификации межузельных гантелей. Эта гипотеза была апробирована в настоящей работе. Для идентификации упругих диполей мы использовали известные методы вычисления дипольного тензора и λ -тензора [18], характеризующего деформационное поле дефекта. Исследование показало, что в компьютерной модели простейшего некристаллического вещества — аморфной меди — действительно имеются упругие диполи, имеющие симметрию поля деформаций, характерную для межузельных гантелей. Изучение простейшего однокомпонентного вещества представляется необходимым этапом исследований, завершение которого позволит перейти к изучению многокомпонентных некристаллических систем.

2. Методика моделирования

Молекулярно-динамические модельные расчеты были выполнены в пакете LAMMPS [20]. Для описания межузельного взаимодействия был выбран еат-потенциал (embedded atom method) [21], который ранее был успешно использован нами в работе [17] для анализа влияния точечных дефектов на модуль сдвига и колебательную плотность состояний меди. Алгоритм расчета был отработан на монокристалле меди, состоящем из 32 000 атомов ($20 \times 20 \times 20$ трансляций элементарной ячейки) с периодическими граничными условиями.

Модель аморфной меди была получена следующим образом. Монокристалл из 32 000 атомов плавился и выдерживался при температуре 2000 К в течение 10 ns.

Затем осуществлялось охлаждение до 50 К со скоростью 10^{12} К/с. Полученная аморфная медь далее уравнивалась в течение 10 ps. Выбор именно такого значения температуры был обусловлен двумя причинами. С одной стороны, температура должна быть достаточно низкой, чтобы ограничить подвижность структурных дефектов. С другой стороны, чем ниже температура, тем большее время требуется для достижения равновесного состояния системы. Конкурирующее влияние этих факторов определило указанную температуру вычислительного эксперимента.

Интегрирование уравнений движения осуществлялось методом Верле [22,23], шаг интегрирования по времени выбран равным 2 fs, что соответствует примерно 0.015 периода колебаний атомов. Контроль температуры осуществлялся термостатом Нозе–Гувера (Nose–Hoover) [24,25], контроль давления производился баростатом Берендсена (Berendsen) [26].

Для структурного дефекта любого типа дипольный тензор P_{ij} можно определить [27] как производную тензора механических напряжений σ_{ij} по числу n дефектов в единице объема при постоянной величине деформации ϵ ,

$$P_{ij} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial n} \Big|_{\epsilon}. \quad (1)$$

В компьютерной модели удобно вычислять дипольный тензор точечного дефекта по формуле

$$P_{ij} = V_0(\sigma_{ij}^{n+1} - \sigma_{ij}^n) = V_0 \Delta \sigma_{ij}, \quad (2)$$

где σ_{ij}^{n+1} и σ_{ij}^n — тензоры механических напряжений для структур, содержащих $n+1$ и n дефектов соответственно V_0 — объем модельной системы [27]. Компоненты тензора напряжений рассчитывались по вириальному соотношению

$$\sigma_{ij} = \sum_k \frac{m_k v_{ki} v_{kj}}{V_0} + \sum_k \frac{r_{ki} f_{kj}}{V_0}, \quad (3)$$

где m — масса атома, N — число атомов, k — номер атома, v_{ki} — i -я компонента его скорости, f_{kj} — j -я компонента действующей на него силы и r_{ki} — i -я компонента радиуса вектора, соединяющего атомы j и i [28].

Наглядной характеристикой симметрии деформационного поля упругого диполя (как и любого другого дефекта) является λ -тензор [18],

$$\lambda_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \Delta \sigma_{kl}, \quad (4)$$

где S_{ijkl} — тензор упругой податливости. Тензор S_{ijkl} вычислялся путем обращения тензора упругих модулей C_{ijkl} . Для кристаллов с кубической симметрией связь между компонентами тензоров S_{ijkl} и C_{ijkl} известна [29]:

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})},$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{44} = 1/C_{44}. \quad (5)$$

Взаимодействие дефектов с их зеркальными отображениями, связанными с периодическими граничными

условиями модельной системы, явным образом не учитывалось. В работе [30] было показано, что такой учет необходим только при расчетах *ab initio* в случае малого размера модельной системы (порядка сотни атомов).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Монокристаллическая медь. Первым шагом было исследование свойств межузельных гантелей в монокристалле в зависимости от их концентрации. Насколько нам известно, подробные исследования такого рода ранее не проводились. Межузельные гантели вводились путем удаления одного атома и вставки на его место пары атомов с желаемым расположением оси этой пары. Положение межузельных гантелей внутри модельной системы выбиралось случайным образом, но так, чтобы они не располагались в соседних узлах кристаллической решетки. Кроме того, внедрение дефектов осуществлялось таким образом, чтобы число гантелей, ориентированных в направлениях [100], [010] или [001], было одинаковым. После этого следовала минимизация потенциальной энергии системы (релаксация структуры) методом наискорейшего спуска (*steepest descent algorithm*), в результате которой атомы занимали устойчивые положения. Затем в центр модельной системы помещалась еще одна дополнительная (пробная) межузельная гантель, после чего вновь следовала процедура релаксации, но уже без изменения объема. На рис. 1 в качестве примера показана межузельная гантель ориентации [001].

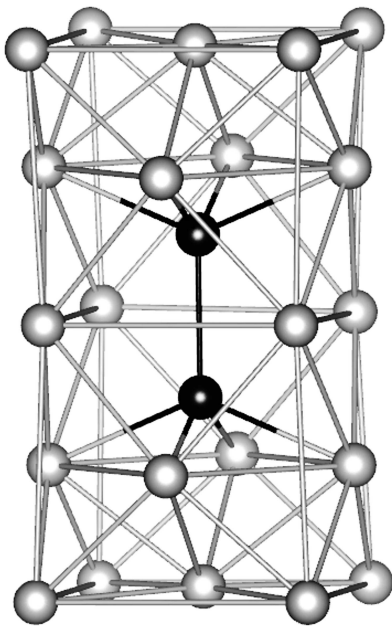


Рис. 1. Межузельная гантель (темные атомы) ориентации [001] в кристаллической решетке меди. Положения атомов соответствуют компьютерной модели.

Было установлено, что диагонализированные дипольные тензоры, вычисленные по формуле (2) для одиночных межузельных гантелей ориентации [100] (показано верхним индексом) и вакансий, имеют вид

$$P_{ij}^{[100]} = \begin{pmatrix} 19.88 & 0 & 0 \\ 0 & 19.08 & 0 \\ 0 & 0 & 19.08 \end{pmatrix} \text{ eV},$$

$$P_{ij}^{\text{vac}} = \begin{pmatrix} -3.50 & 0 & 0 \\ 0 & -3.50 & 0 \\ 0 & 0 & -3.50 \end{pmatrix} \text{ eV}. \quad (6)$$

Полученные значения диагональных компонент сопоставимы с результатом, полученным в работе [31], также как и результаты для межузельных гантелей с ориентацией [110] и [111],

$$P_{ij}^{[110]} = \begin{pmatrix} 8.52 & 0 & 0 \\ 0 & 21.91 & 0 \\ 0 & 0 & 28.58 \end{pmatrix} \text{ eV},$$

$$P_{ij}^{[111]} = \begin{pmatrix} 15.04 & 0 & 0 \\ 0 & 15.04 & 0 \\ 0 & 0 & 28.60 \end{pmatrix} \text{ eV}. \quad (6a)$$

Для расчета λ -тензоров при разных концентрациях межузельных гантелей по формуле (4) необходимо знать зависимость компонент тензора упругих модулей C_{ijkl} от концентрации межузельных гантелей. Определение тензора C_{ijkl} было проведено путем анализа кривых упругого нагружения модельной ячейки в условиях чистого сдвига, растяжения и всестороннего сжатия. На рис. 2, *a* показаны рассчитанные концентрационные зависимости продольного модуля упругости C_{11} , модуля объемной упругости $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$, модуля $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, а также модуля сдвига C_{44} при температуре 0 К. Видно, что модули продольной и объемной упругости слабо зависят от концентрации дефектов c , тогда как модули C' и C_{44} линейно снижаются с ее ростом. Экстраполяция показанной на рис. 2, *a* концентрационной зависимости модуля сдвига $\Delta C_{44}/C_{44}$ до величины -100% (т.е. когда $\Delta C_{44} = -C_{44}$ и соответственно модуль сдвига снижается до нуля) дает концентрацию межузельных гантелей, равную $\sim 4.4\%$. Из рис. 2, *b* также видно, что поскольку скорость снижения модуля C_{44} значительно превосходит скорость снижения модуля C' , величины C_{44} и C' начинают сближаться с увеличением концентрации. Грубая оценка показывает, что при концентрации около 3% они должны сравняться, т.е. материал должен стать макроскопически изотропным.

Показанные на рис. 2 результаты подтверждаются экспериментальными данными, полученными ранее при низкотемпературном (4 К) мягком нейтронном облучении меди, приводившем к образованию межузельных

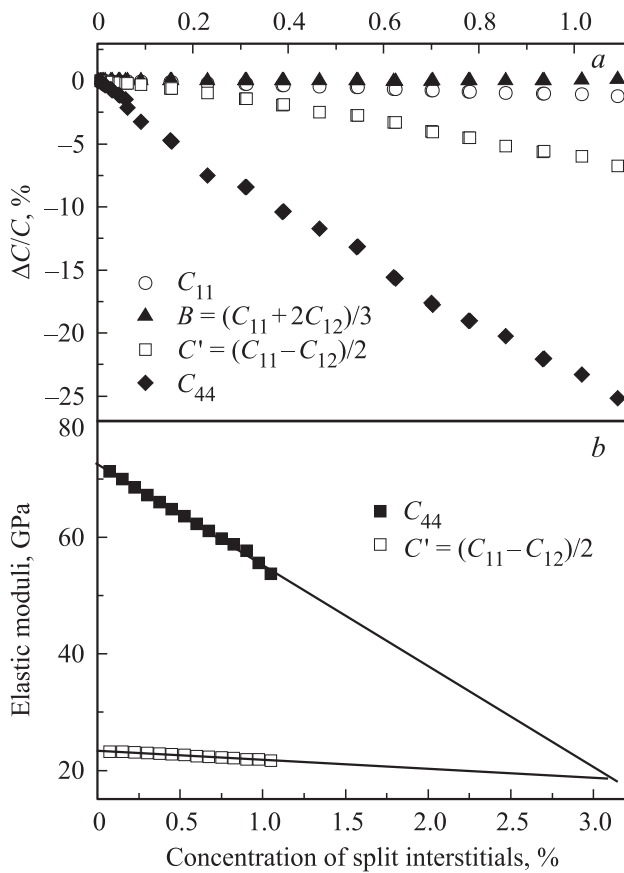


Рис. 2. Расчетные зависимости упругих модулей монокристалла меди от концентрации межузельных гантелей.

гантелей (наряду с вакансиями) [8,32]. В этих экспериментах была обнаружена слабая зависимость C_{11} и B , а также сильное снижение C_{44} с ростом концентрации межузельных гантелей. Согласно данным [8,32], снижение модуля сдвига до нуля следует ожидать при концентрации межузельных гантелей, равной $\sim 3\%$ [8], которая вполне сопоставима с нашим результатом. При такой концентрации межузельных гантелей вещество должно потерять устойчивость на сдвиг, что можно интерпретировать как плавление [33]. Именно этот экспериментальный факт послужил основой вышеупомянутой гипотезы о том, что плавление простых металлов обусловлено генерацией межузельных атомов в гантельной конфигурации [1,2,13]. Наше моделирование, таким образом, эту гипотезу подтверждает.

Для дальнейшего анализа эволюции гантельной структуры были рассчитаны компоненты дипольного тензора P_{ij} в зависимости от концентрации межузельных гантелей. Взаимодействие гантелей, вообще говоря, приводит к их повороту относительно осей [100], [010] и [001]. Поэтому для единообразного анализа все тензоры P_{ij} были приведены к собственным координатным осям, в которых они имеют диагональный вид. На рис. 3 показана максимальная компонента $(P_{ij})_{\max}$ дипольного тензора, а также его анизотропия $(P_{ij})_{\max}/(P_{ij})_{\min}$ (здесь

$(P_{ij})_{\min}$ — минимальная компонента P_{ij}) в зависимости от концентрации межузельных гантелей. Видно, что при малых концентрациях компоненты тензора P_{ij} почти одинаковы, так что $(P_{ij})_{\max}/(P_{ij})_{\min} \approx 1$. Взаимодействие межузельных гантелей при дальнейшем увеличении их концентрации приводит к увеличению анизотропии тензора P_{ij} (растет отношение максимальной компоненты к минимальной). В работе [31] показано (это подтверждают и наши расчеты, см. формулы (6) и (6а)), что межузельные гантели в конфигурациях [110] и [111] обладают гораздо большей анизотропией тензора P_{ij} (например, для [110] конфигурации $(P_{ij})_{\max}/(P_{ij})_{\min} \approx 3$). Поэтому возможно, что увеличение анизотропии тензора P_{ij} связано с появлением именно таких ориентаций межузельных гантелей. Действительно, как будет показано ниже, взаимодействие между межузельными гантелями приводит к тому, что при больших концентрациях возникают гантели, ориентированные в направлении [110].

Знание тензора $\Delta\sigma_{ij}$ и тензора податливости S_{ijkl} (получаемого из тензора упругих модулей C_{ijkl}) позволяет рассчитать λ -тензор по формуле (4). После процедуры диагонализации было выполнено его разложение на шаровую и девиаторную компоненту по формуле

$$\lambda_{ij} = \frac{1}{3} \delta_{ij} \lambda_{ll} + \left(\lambda_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \lambda_{ll} \right). \quad (7)$$

Здесь первое слагаемое (шаровая компонента) представляет собой деформацию всестороннего растяжения или сжатия, приводящую к изменению объема. Будем далее называть это слагаемое „дилатационной составляющей λ -тензора“. Второе слагаемое в формуле (7) выражает деформацию чистого сдвига, не приводящего к изменению объема, которую будем далее называть „сдвиговой составляющей λ -тензора“.

Моделирование показало, что для одиночной межузельной гантели, ориентированной вдоль оси [001],

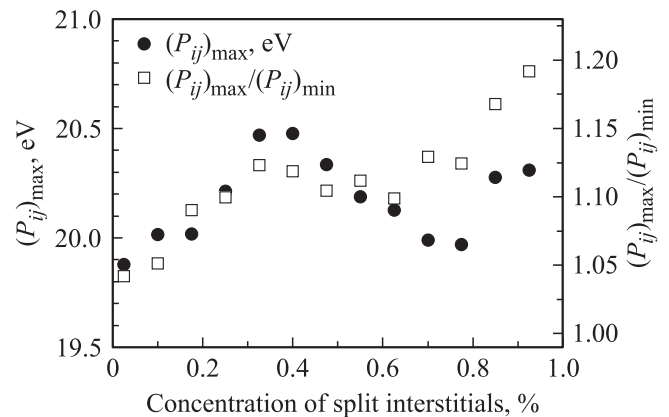


Рис. 3. Зависимость максимальной компоненты диагонализированного дипольного тензора и ее отношения к минимальной компоненте от концентрации межузельных гантелей.

после выделения ее дилатационной и сдвиговой составляющих, λ -тензор имеет вид

$$\lambda_{ij}^{1/32000} = \begin{pmatrix} 0.56 & 0 & 0 \\ 0 & 0.56 & 0 \\ 0 & 0 & 0.79 \end{pmatrix} = \lambda_d \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda_s \begin{pmatrix} -0.51 & 0 & 0 \\ 0 & -0.49 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $\lambda_d = 0.64$ и $\lambda_s = 0.15$ — коэффициенты при дилатационной и сдвиговой составляющих λ -тензора, верхний индекс обозначает концентрацию межузельных гантелей. Из формулы (8) следуют ожидаемые свойства межузельной гантели: дилатационная составляющая λ -тензора отражает изотропное растяжение решетки, а его сдвиговая составляющая близка к эллипсоиду вращения, вытянутому вдоль оси [001] и сжатою в двух перпендикулярных направлениях, т.е. локальное искажение решетки в области дефекта имеет тетрагональную симметрию. Именно сдвиговая составляющая ответственна за взаимодействие упругого диполя с внешним сдвиговым напряжением.

Вычисление λ -тензора по формуле (4) для одиночной вакансии дает ожидаемую нулевую сдвиговую составляющую. Дилатационная составляющая при этом равна

$$\lambda_{ij}^{1/32000} = 0.115 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

Видно, что, как и следует ожидать, решетка вокруг вакансии симметрично сжата. Интересно отметить также, что гидростатическое растяжение решетки вокруг межузельной гантели по модулю примерно в 5 раз превышает гидростатическое сжатие вокруг вакансии (см. формулу (8)).

Полученные данные по концентрационной зависимости упругих модулей позволили провести разложение λ -тензора на дилатационную и сдвиговую части при увеличении концентрации межузельных гантелей. Концентрационные зависимости множителей λ_d и λ_s , отражающие вклад дилатационных и сдвиговых составляющих в полный λ -тензор, показаны на рис. 4. Видно, что λ_d снижается, а λ_s растет с увеличением концентрации, так что отношение λ_s/λ_d увеличивается (рис. 4, b) и при больших c сдвиговая компонента превышает дилатационную в несколько раз. Отметим также, что характер сдвиговой составляющей меняется при изменении концентрации гантелей. Если при $c \leq 0.6\%$ поле сдвиговых деформаций имеет симметрию, близкую к таковой для одиночной гантели (см. формулу (8)), то при больших концентрациях симметрия поля сдвиговых деформаций становится ближе к орторомбической, $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$, что, очевидно, обусловлено взаимодействием дефектов при больших c .

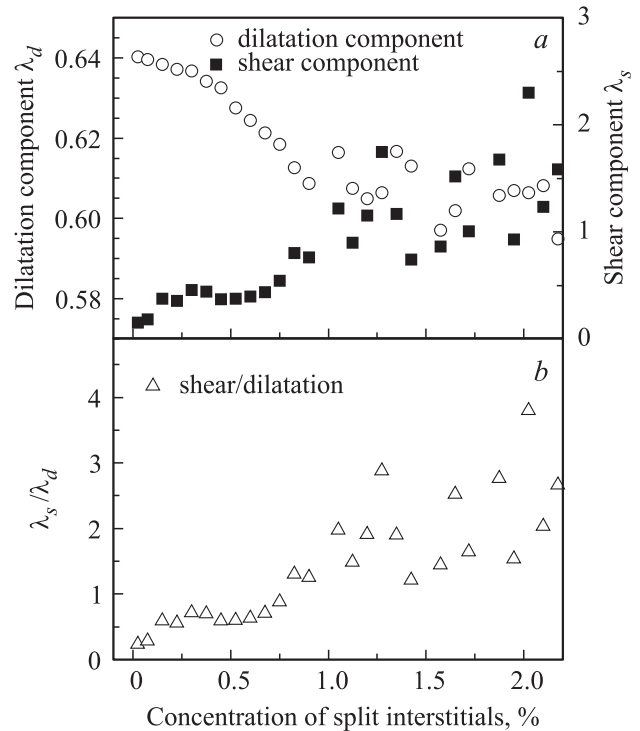


Рис. 4. Зависимость сдвиговой и дилатационной составляющих λ -тензора (a), а также их отношения (b) от концентрации межузельных гантелей.

Представляло интерес также выполнить разложение дипольного тензора P_{ij} на шаровую и девиаторную составляющие, поскольку его компоненты отражают градиенты напряжений, а компоненты последних для кубической решетки линейно связаны с компонентами деформаций и, таким образом, для P_{ij} можно ожидать концентрационную зависимость, аналогичную таковой для λ -тензора. Разложение P_{ij} было проведено по формуле, аналогичной соотношению (7). Результат разложения для одиночной межузельной гантели, полный дипольный тензор которой определяется левой частью формулы (6), имеет вид

$$P_{ij}^{[001]} = p_{\text{sph}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + p_{\text{dev}} \begin{pmatrix} -0.504 & 0 & 0 \\ 0 & -0.496 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где весовой множитель для шаровой составляющей $p_{\text{sph}} = 19.4 \text{ eV}$, а для девиаторной части $p_{\text{dev}} = 0.54 \text{ eV}$. Результаты расчета p_{sph} и p_{dev} в зависимости от концентрации межузельных гантелей показаны на рис. 5. Видно, что шаровая компонента снижается, а девиаторная растет с ростом c , так что отношение $p_{\text{dev}}/p_{\text{sph}}$, аналогично случаю λ -тензора (рис. 4) увеличивается с ростом концентрации. Можно констатировать, что дипольный тензор и λ -тензор ведут себя похожим образом с ростом концентрации межузельных гантелей.

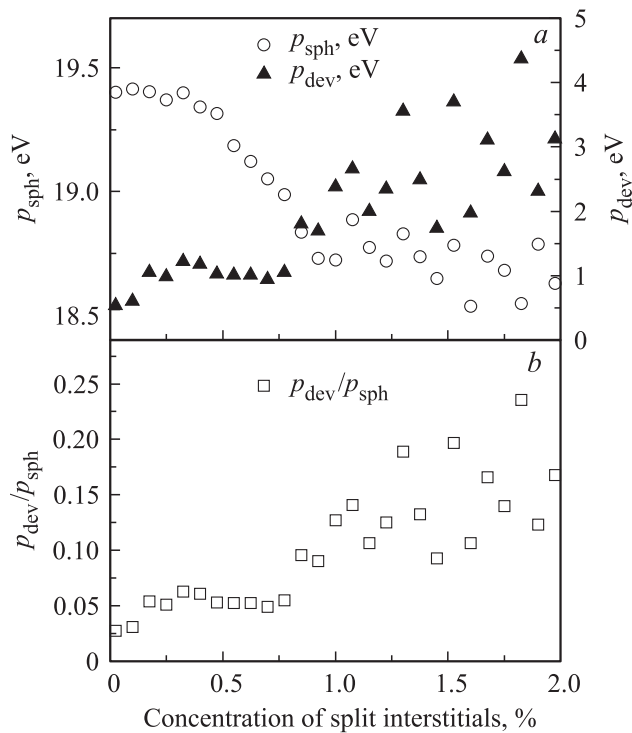


Рис. 5. Зависимость шаровой и девиаторной составляющих дипольного тензора (а), а также их отношения (б) от концентрации межузельных гантелей.

Наличие концентрационных зависимостей проанализированных параметров модели (см. рис. 3–5) наводит на мысль об эффективном взаимодействии в системе дефектов. Качественное подтверждение этой гипотезе можно найти посредством визуализации положений атомов модели. На рис. 6 показана проекция атомов модельного куба на его грань (001) до (левая часть рисунка) и после (правая часть) проведения процедуры

релаксации. Видно, что релаксационная процедура изменяет пространственное расположение гантелей, что, однако, не является однозначным свидетельством их взаимодействия. Вместе с тем, отчетливо видно, что при концентрации $c = 1.25\%$ релаксационная процедура приводит к выстраиванию осей части гантелей вдоль направления [011] (на самом деле, появление таких ориентаций фиксируется уже при концентрациях около 0.6%). Это однозначно указывает на появление эффективного взаимодействия, ибо гантели с такой ориентацией в исходную структуру не вводились. При больших концентрациях доля гантелей с ориентацией [110] растет. Расчет диагонализированных тензоров P_{ij} и λ_{ij} для одиночной гантели в ориентации [110] (т.е. в орторомбической ориентации) дает следующие величины

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} 8.87 & & \\ & 21.95 & \\ & & 28.67 \end{pmatrix} \text{ eV}$$

$$= p_{dev} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.19 & 0 \\ 0 & 0 & 0.81 \end{pmatrix} + p_{sph} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

где $p_{dev} = 10.96 \text{ eV}$, $p_{sph} = 19.83 \text{ eV}$, $P_{max}/P_{min} = 3.2$ и

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} -3.28 & 0 & 0 \\ 0 & 1.26 & 0 \\ 0 & 0 & 3.98 \end{pmatrix}$$

$$= \lambda_s \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.15 & 0 \\ 0 & 0 & 0.85 \end{pmatrix} + \lambda_d \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где $\lambda_s = 3.93$, $\lambda_d = 0.65$, $\lambda_s/\lambda_d = 6$. Как уже отмечалось, эти данные качественно согласуются с расчетами Деде-

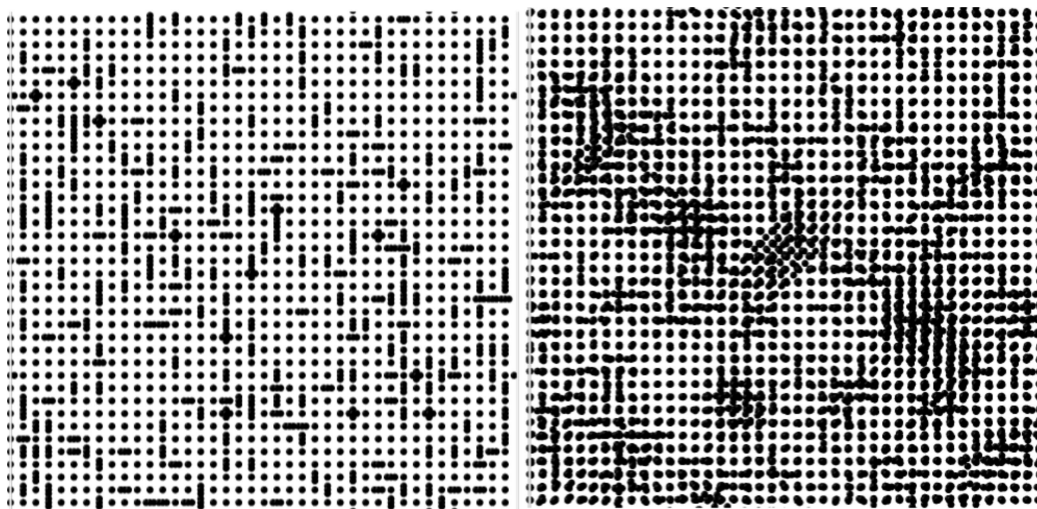


Рис. 6. Модельная система до (слева) и после (справа) релаксации структуры для концентрации межузельных гантелей 1.25%.

риска [31], показывающими, что энергия формирования расщепленной [110]-конфигурации больше, чем таковая для конфигурации [100]. Таким образом, появление гантелей с ориентацией [110] свидетельствует о том, что влияние напряжений от других гантелей приводит к энергетической выгоде гантелей этой ориентации. Вполне вероятно, что при больших концентрациях могут также возникать и гантели с ориентациями [111]. Выяснение деталей взаимодействия между дефектами выходит за рамки настоящей работы. Отметим, что появление гантелей с ориентацией [110] фактически означает появление нового типа (орторомбических, в отличие от тетрагональных для ориентаций [100]) локальных нарушений кубической симметрии структуры. В силу изменения симметрии тензоров P_{ij} и λ_{ij} становится ожидаемым и изменение девиаторной части этих тензоров от вида (10) к виду (11) с ростом концентрации дефектов.

3.2. Аморфная медь. На рис. 7 показаны рассчитанные функции радиального распределения (ФРР) жидкой и аморфной меди, а также для сравнения меди в кристаллическом состоянии. Этот рисунок иллюстрирует вполне ожидаемые характерные особенности ФРР для аморфных веществ: в жидком состоянии имеется два размытых максимума ФРР, причем высота первого из них сильно растет, а второй расщепляется на два подпика при образовании твердого некристаллического состояния. Детальное сравнение первого пика ФРР, рассчитанного при 1450 К, с экспериментальной ФРР при той же температуре [34] показало их отличное соответствие. Первый пик ФРР на рис. 7 соответствует межатомному расстоянию в 2.57 Å, что точно совпадает с экспериментальным значением [35].

Межузельная теория [1,2] тестировалась именно на меди и предполагает наличие межузельных гантелей в некристаллическом состоянии. Как отмечалось выше, если идентификация межузельной гантели в кристалле проблемы не составляет, то для некристаллической

структуры необходимо разработать специальный алгоритм. Мы исходили из того, что, как и в кристалле, ядро дефекта составляет пара атомов. Поскольку эта пара атомов является частью одного структурного дефекта, то их движение коррелировано, что приводит к увеличению его эффективной массы [1,2]. Увеличение эффективной массы отдельных атомов можно обнаружить по появлению низкочастотных пиков плотности колебательных состояний как для поступательного, так и для вращательного движения. Колебательная плотность состояний (vibrational density of states, VDoS) отдельного атома может быть рассчитана как квадрат модуля Фурье-преобразования автокорреляционной функции его скорости [36],

$$\text{VDoS}(\omega) = \left| \int e^{i\omega t} \frac{\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0) \rangle} dt \right|^2. \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{v}(0)$ и $\mathbf{v}(t)$ — скорости атома, ω — частота, $\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle / \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(0) \rangle$ — нормированная автокорреляционная функция скорости.

Наше предыдущее исследование [17] действительно зафиксировало в аморфной меди атомы, имеющие низкочастотный пик VDoS поступательного движения в районе 0.8 THz. Для вычисления колебательной плотности состояний вращательного движения в формуле (13) вместо скорости поступательного движения отдельного атома используется угловая скорость относительного движения пары „дефектных“ атомов, т.е. имеющих низкочастотный пик VDoS поступательного движения.

Таким образом, алгоритм поиска „дефектных“ атомов делится на несколько этапов. Во-первых, из всех атомов модельной системы отбираются пары атомов, которые имеют низкочастотный пик VDoS поступательного движения. Для этого нужно указать граничную частоту этого пика и максимальное расстояние между атомами в паре. Другими словами, необходимо отобрать пары атомов, которые расположены рядом и оба имеют максимумы VDoS поступательного движения на частотах ниже заданной граничной частоты. Среди отобранных на первом этапе пар атомов к дефектам гантельного типа мы относили только те, которые также имеют низкочастотный пик VDoS и для вращательного движения.

Основная задача далее заключалась в том, чтобы показать, что отобранные по вышеописанному алгоритму структурные дефекты представляют собой упругие диполи. Убедительнее всего, как нам представляется, выглядит расчет λ -тензоров для этих дефектов. С этой целью дипольный тензор P_{ij} для аморфной меди вычислялся по формуле (2), но теперь σ_{ij}^{n+1} и σ_{ij}^n соответствовали тензорам механических напряжений до и после удаления одного атома, который мы идентифицировали как дефектный. Перед удалением дефектного атома осуществлялась оптимизация структуры с изменением объема модельной системы. После удаления

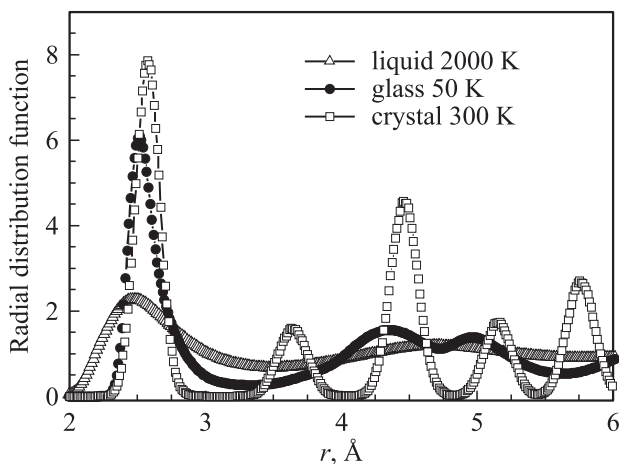


Рис. 7. Рассчитанные функции радиального распределения меди в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях.

дефектного атома — оптимизация структуры без изменения объема, т.е. сохраняя $\varepsilon = \text{const}$, согласно формуле (2). После пробного варьирования размеров парного дефекта и граничной частоты в широких пределах, для окончательного расчета были выбраны следующие очень жесткие (для сокращения времени вычислений до приемлемой величины) параметры: размер парного дефекта — не более 2.8 ангстрем и граничная частота — 1.8 THz.

Из 32 000 атомов модели было выделено 530 атомов, имеющих низкочастотные пики VDoS поступательного движения. Из них лишь 60 представляют собой пары близко расположенных атомов. При этом только 18 атомов из этих 60-ти имеют низкочастотный пик VDoS вращательного движения ниже 1.8 THz. Это соответствует концентрации дефектов гантельного типа, равной 0.056%. Такая оценка концентрации дефектов представляется существенно заниженной в силу упомянутой жесткости отбора дефектных атомов.

Для вычисления λ -тензора дефектов в аморфной меди использовались значения упругих модулей $C_{11} = 159.24$ GPa, $C_{44} = 22.14$ GPa, рассчитанные тем же методом, что и упругие модули для кристалла. Усредненный по всем дефектам гантельного типа тензор P_{ij} для аморфной меди имеет вид

$$P_{ij} = \begin{pmatrix} 10.69 & & \\ & 17.69 & \\ & & 29.09 \end{pmatrix} \text{eV} \\ = p_{\text{dev}} \begin{pmatrix} -0.85 & 0 & 0 \\ 0 & -0.15 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + p_{\text{sph}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (14)$$

где $p_{\text{dev}} = 9.94$ eV, $p_{\text{sph}} = 19.16$ eV. Величина анизотропии $P_{\text{max}}/P_{\text{min}} = 2.72$ близка к анизотропии тензора P_{ij} для гантели с ориентацией [110].

Симметрия сдвиговых составляющих λ -тензоров всех дефектных атомов представляет собой разброс между двумя предельными случаями, даваемыми правой частью формулы (8) (т.е. близкой к тетрагональной, как для одиночной гантели в кристалле), например

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} -3.401 & 0 & 0 \\ 0 & -2.204 & 0 \\ 0 & 0 & 7.352 \end{pmatrix} \\ = 0.583 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + 6.77 \begin{pmatrix} -0.588 & 0 & 0 \\ 0 & -0.412 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

и формулой (12) (т.е. орторомбической или ниже, как для гантели в сильно дефектном кристалле или для гантели в ориентации [110]). Усреднение по всем дефектам

дает

$$\lambda_{ij} = \begin{pmatrix} -5.219 & 0 & 0 \\ 0 & -0.674 & 0 \\ 0 & 0 & 7.672 \end{pmatrix} \\ = 0.593 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + 7.079 \begin{pmatrix} -0.821 & 0 & 0 \\ 0 & -0.179 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Видно, что весовой множитель сдвиговой компоненты λ -тензора примерно в 12 раз больше, чем таковой для дилатационной компоненты. Если сравнить с монокристаллом, то такое соотношение сдвиговой и дилатационной компонент соответствует кристаллу с более чем 2.5% межузельных гантелей. Жидкая медь, по оценкам Гранато, содержит около 9% межузельных гантелей [1]. Подчеркнем, что именно сдвиговая составляющая поля деформаций упругих диполей, к которым относятся межузельные гантели, представляется ответственной как за пониженное значение и релаксацию модуля сдвига, так и за тепловые эффекты, возникающие при нагреве металлических некристаллических материалов [19,37].

4. Заключение

Путем вычислений дипольного тензора P_{ij} и λ -тензора исследовано влияние межузельных гантелей на модуль упругости молекулярно-динамической модели монокристалла меди. Показано, что модуль Юнга и модуль объемной упругости слабо зависят от концентрации c гантелей, тогда как модуль сдвига C_{44} быстро снижается с увеличением c . Экстраполяция зависимости $C_{44}(c)$ предсказывает обращение модуль сдвига в ноль вблизи $c \approx 4.4\%$, определяющее сдвиговую неустойчивость решетки и подтверждая гипотезу межузельной теории о том, что плавление простых металлов обусловлено генерацией межузельных гантелей.

Показано, что сдвиговая компонента λ -тензора растет с концентрацией межузельных гантелей, так что при больших концентрациях сдвиговая компонента превышает дилатационную в несколько раз. Качественно аналогичное концентрационное поведение показывают шаровая и девiatorная составляющие дипольного тензора. Визуализация структуры показывает, что концентрационные изменения λ -тензора и дипольного тензора могут быть обусловлены изменениями в характере локальных нарушений симметрии ГЦК-структуры. Об этом же свидетельствует и характер изменений симметрии тензоров λ_{ij} и P_{ij} с ростом концентрации гантелей.

Алгоритм поиска дефектов типа межузельных гантелей (упругих диполей) в модели аморфной меди включал поиск пар близкорасположенных атомов, имеющих низкочастотные пики колебательной плотности состояний одновременно для поступательного и вращательного

движения. Симметрия сдвиговой составляющей λ -тензора для таких дефектов в аморфной меди представляет собой разброс между двумя предельными случаями (тетрагональной и орторомбической или еще более низкой), характерными для одиночной гантели и сильно дефектного монокристалла. При этом характерная величина сдвиговой составляющей λ -тензора на порядок превышает дилатационную. Именно эта составляющая представляется ответственной как за пониженное значение и релаксацию модуля сдвига, так и за тепловые эффекты, возникающие при нагреве металлических некристаллических материалов.

Список литературы

- [1] A.V. Granato. Phys. Rev. Lett. **68**, 974 (1992).
- [2] A.V. Granato. Eur. J. Phys. **87**, 18 (2014).
- [3] G.C.S. Lee, J.C.M. Li. Phys. Rev. B **39**, 9302 (1989).
- [4] K. Nordlund, R.S. Averback. Phys. Rev. Lett. **80**, 4201 (1998).
- [5] A. Kanigel, J. Adler, E. Polturak. Int. J. Mod. Phys. C **12**, 727 (2001).
- [6] H. Zhang, M. Khalkhali, Q. Liu, J.F. Douglas. J. Chem. Phys. **138**, 12A 538 (2013).
- [7] Y. Ashkenazy, R.S. Averback. Europhysics Letters. **79**, 26 005 (2007).
- [8] A.V. Granato. J. Phys. Chem. Solids **55**, 931 (1994).
- [9] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **307–310**, 376 (2002).
- [10] A.V. Granato. J. Non-Cryst. Solids **352**, 4821 (2006).
- [11] A.V. Granato, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **93**, 155 502 (2004).
- [12] S.V. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, A. Pompe, V.A. Khonik. Phys. Rev. Lett. **100**, 065 501 (2008).
- [13] A.V. Granato, D.M. Joncich, V.A. Khonik. Appl. Phys. Lett. **97**, 171 911 (2010).
- [14] Yu.P. Mitrofanov, A.S. Makarov, V.A. Khonik, A.V. Granato, D.M. Joncich, S.V. Khonik. Appl. Phys. Lett. **101**, 131 903 (2012).
- [15] A.S. Makarov, V.A. Khonik, G. Wilde, Yu.P. Mitrofanov, S.V. Khonik. Intermetallics **44**, 106 (2014).
- [16] K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averback, A.V. Granato. Europhys. Lett. **71**, 625 (2005).
- [17] Р.А. Кончаков, В.А. Хоник. Физика твердого тела. **56**, 1316 (2014).
- [18] А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, 472 с.
- [19] N.P. Koblelev, V.A. Khonik, A.S. Makarov, G.V. Afonin, Yu.P. Mitrofanov. J. Appl. Phys. **115**, 033 513 (2014).
- [20] S.J. Plimpton. J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [21] H.W. Sheng, M.J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M.W. Chen. Phys. Rev. B. **83**, 134 118 (2011).
- [22] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [23] M.E. Tuckerman, J. Alejandre, R. Lopez-Rendon, A.L. Jochim, G.J. Martyna. Phys. A: Math. Gen. **39**, 5629 (2006).
- [24] S. Nose. J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [25] W.G. Hoover. Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [26] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [27] D.A. Freedman, D. Roundy, T.A. Arias. Phys. Rev. B **80**, 064 108 (2009).
- [28] J.H. Irving, J.G. Kirkwood. J. Chem. Phys. **18**, 817 (1950).
- [29] А. Келли, Г. Гровс. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Мир, Москва, 1974, 504 с.
- [30] C. Varvenne, F. Bruneval, M. Marinica, E. Clouet. Phys. Rev. B **88**, 134 102 (2013).
- [31] P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Scholz, R. Zeller. J. Nucl. Maters **69–70**, 176 (1978).
- [32] L.E. Rehn, J. Holder, A.V. Granato, R.R. Coltman, F.W. Young. Phys. Rev. B **10**, 349 (1974).
- [33] M. Born. J. Chem. Phys. **7**, 591 (1939).
- [34] M. Celino. Eur. Phys. J. Special Topics **196**, 35 (2011).
- [35] Y. Waseda. The Structure of Non-Crystalline Materials. McGraw-Hill, New York, 1980, 326 p.
- [36] J.M. Dickey, A. Paskin. Phys. Rev. **188**, 1407-1418 (1969).
- [37] V.A. Khonik, N.P. Koblelev, J. Appl. Phys. **115**, 093 510 (2014).