

01;05

Динамические свойства Ni, Cu, Fe в конденсированном состоянии (метод молекулярной динамики)

© А.Г. Чирков, А.Г. Пономарев, В.Г. Чудинов

Удмуртский государственный университет,
426037 Ижевск, Россия
e-mail: xps@fti.udm.ru

(Поступило в Редакцию 17 июня 2003 г.)

Методом молекулярной динамики исследованы функция распределения плотности колебательных состояний и функция распределения по скоростям в кристаллическом, жидком и аморфном состояниях Ni, Cu, Fe. В динамических свойствах в кристаллическом и аморфном состояниях качественных различий нет, а в жидком состоянии наблюдается появление дополнительных низкоэнергетических возбуждений, которые могут быть идентифицированы как низкочастотные резонансные моды, обусловленные значительным вкладом нелинейности в потенциалы взаимодействия. Оказалось, что во всех трех случаях функции распределения по скоростям максвелловские, т.е. системы эргодические, несмотря на большие вклады нелинейности в потенциалы взаимодействия и неупорядоченности в жидком и аморфном состояниях.

Введение

Актуальный вопрос на сегодняшний день — выяснение механизмов аморфизации на атомарном уровне. Известно, что эти процессы связаны с образованием, эволюцией дефектов (вакансии, дендриты, кластеры) еще в жидком состоянии, т.е. с ее динамикой, поэтому изучение жидкого состояния аморфизирующейся системы — важный этап в понимании самого процесса аморфизации. Динамические свойства конденсированных сред — фундаментальные характеристики, определяющие такие физические свойства, как диффузия, теплоемкость, теплопроводность, энтропия, кинетика зарождения дефектов, рассеяние квазичастиц друг на друге и дефектах и т.д. В термодинамическом пределе они полностью характеризуются двумя функциями: распределения плотности колебательных состояний атомов (ПКСА) и распределения по скоростям атомов (ФРСА) или энергиям. На наш взгляд, изучение проблем аморфизации уместно будет рассматривать в рамках динамики нелинейных систем, поскольку эти процессы связаны с нелинейными эффектами — фазовыми переходами. Жидкость возможна только при наличии нелинейности при условии равенства нулю упругой постоянной $d^2F/dV^2 = dp/dV = 0$ (F — свободная энергия, V — объем, p — давление). Это означает (пренебрегая вкладом энтропии), что потенциал взаимодействия атома со всеми другими атомами среды (on-side potential) имеет плоское или двухъямное дно, т.е. атом не имеет фиксированного положения. Среды с гармоническим взаимодействием не могут находиться в жидком состоянии, так как $d^2F/dV^2 = k$ — константа, упругая постоянная. В этом случае происходит сублимация атомов со свободной поверхности [1].

В работе [2,3] показано, что в нелинейных системах возможно появление двух типов возбуждений: высоко-

частотных локальных (с частотой выше граничной кристалла) и низкочастотных резонансных в зависимости от вида нелинейности (жесткой или мягкой). Первый тип в настоящее время принято называть дискретными бризерами, исследованию которых посвящено достаточно большое число работ и обзоров. Наглядно их можно представить как аккумуляторы кинетической энергии частиц системы или „горячие“ области с повышенной концентрацией кинетической энергии. Предполагается, что такого рода „дефекты“ возникают в аморфных материалах и ответственны за долговременные релаксационные свойства [4]. Методом молекулярной динамики (ММД) показано [5,6], что такие возбуждения могут быть в высокотемпературных сверхпроводниках. Другой тип возбуждений — низкочастотные резонансные моды (НРМ). В работе [7] предполагалось, что они могут диффундировать и это ведет к линейному члену в теплоемкости при низких температурах в стеклах, т.е. в нелинейных разупорядоченных системах предполагается наличие нелинейных возбуждений разного частотного диапазона, которые могут быть ответственны за фундаментальные свойства таких систем.

Методика эксперимента

Расчеты были выполнены, используя пакет программ [8], в котором особое внимание было уделено оптимизации временных характеристик алгоритма. Кристаллит содержал от 1000 до 2000 атомов с циклическими граничными условиями. Система приводилась в состояние равновесия при $T = 0$ К. Температура вводилась сообщением всем атомам равной по величине, но случайной по направлению скорости. Далее система приводилась в равновесие за реальное время $\sim 10^{-11}$ с. За это время устанавливались равновесные ПКСА и ФРСА. Расчет ПКСА проводили через автокорреляци-

онную функцию [9]

$$G(\omega) = \int_0^{\infty} \gamma(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad (1)$$

где

$$\gamma(\tau) = \sum_i \langle v_i(\tau) v_i(0) \rangle / v_i^2(0)$$

— автокорреляционная функция, $v_i(\tau)$ — вектор скорости $i^{\text{го}}$ атома в момент времени τ , $\langle \dots \rangle$ — усреднение по различным промежуткам времени.

Для получения аморфного состояния система переводится ступенчатым разогревом в жидкое состояние, разогревается до необходимой температуры, после чего ступенчато охлаждается до $T = 300$ К со скоростью $\sim 10^{12}$ К/с.

Использование потенциалов парного взаимодействия (ППВ) позволяет рассчитать статические и динамические свойства. В настоящее время в ММД используются модельные ППВ, подогнанные под те или иные экспериментальные величины. В работе были использованы ППВ, восстановленные в рамках псевдопотенциального подхода Хейне–Абаренкова–Анималу [10]. На наш взгляд, они наиболее удачно описывают всю совокупность структурных и кинетических свойств. В качестве подгоночных параметров используются значения рентгеновских термов, плотность электронов и функция экранировки Шоу. В этом случае достоверность воспроизведения основных характеристик в s -, p -, d -металлах (постоянная решетки, упругие константы, фоновые спектры, температура фазовых переходов, энергии образования и миграции дефектов и др.) отличается на 10–20% от экспериментальной.

Результаты расчетов и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты расчетов ПКСА для кристаллического, аморфного и жидкого состояний Ni, Cu, Fe. Отметим резкое различие в ПКСА аморфного и кристаллического состояния и жидкого состояния. Жидкое состояние определялось расчетом коэффициента диффузии (для Cu и Ni равен $5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, для Fe — 10^{-5} см²/с). Расчетные температуры плавления (T_{mel}) для Ni 1250 К, Cu — 1500 К, температура потери устойчивости ОЦК фазы Fe — 1050 К. В точке плавления низкоэнергетическая часть ПКСА начинает с температурой повышаться, т.е. в системе появляются дополнительные низкочастотные состояния. Как видно из представленных результатов, картина аналогична для всех систем. Возможность появления низкочастотных состояний предсказывалась в рамках ангармонического подхода как низкочастотных резонансных мод (см. выше). Идентификация их вида в нашем конкретном случае вызывает большие сложности. На наш взгляд, при повышении температуры система входит в режим сильной нелинейности, и при достижении критической точки

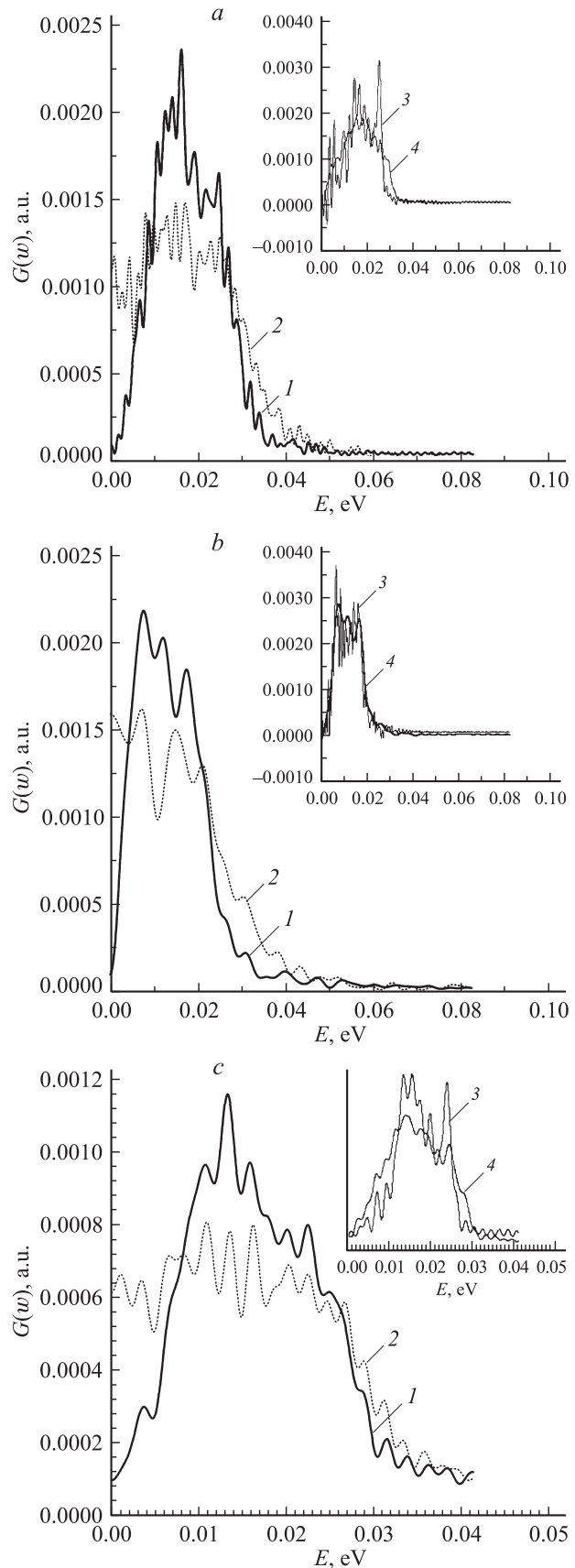


Рис. 1. ПКСА. 1 — $T = T_{\text{mel}} - 50$ К; 2 — $T = T_{\text{mel}} + 100$ К, 3 — $T = 300$ К кристаллическое состояние; 4 — $T = 300$ К, закаленное состояние. *a* — Ni, *b* — Cu, *c* — Fe.

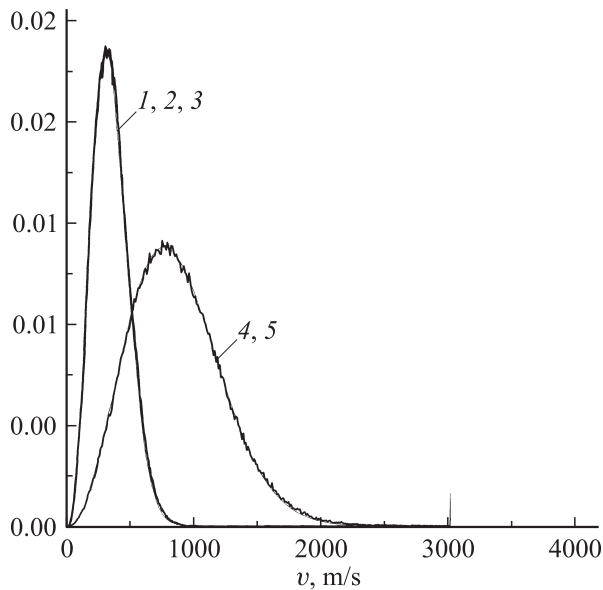


Рис. 2. ФРСА Ni. 1 — $T = 300$ К, максвелловское; 2 — $T = 300$ К, кристалл; 3 — $T = 300$ К, аморфное состояние; 4 — $T = 2000$ К, максвелловское; 5 — $T = 2000$ К, жидкость.

(точки плавления) возникают нелинейные возбуждения — НРМ. НРМ в однородной среде пространственно не локализованы, а динамически появляются в любом месте решетки. Согласно [2,7], в них концентрируется энергия, достаточная, чтобы раскачать амплитуду колебаний атома до межатомных. В этом случае неизбежны скачки атомов и резкое повышение диффузии. Таким образом, можно сказать, что жидкость — состояние системы с возбуждением НРМ. В линейных системах, естественно, такой эффект невозможен. Для существования НРМ необходим некоторый локальный критический объем, что объясняет увеличение объема жидкости. При аморфизации температурные условия возбуждения НРМ не выполняются, но, поскольку аморфные системы имеют объем все-таки больше кристаллических, имеются пустоты, обеспечивающие наличие критического объема для возбуждения НРМ, но в значительно меньших количествах и не равновероятно во всех точках системы, а только в разреженных областях. Тем самым объясняются значительно меньшие коэффициенты диффузии аморфных систем по сравнению с жидкостью, но большие по сравнению с кристаллическим состоянием. Высокочастотных возбуждений обнаружено не было.

На рис. 2 для примера приведены ФРСА для кристаллического, жидкого и аморфного состояний Ni. Они максвелловские, так же как и для Fe и Cu, что вызывает удивление и дает основание для нетривиальных выводов. Дело в том, что аморфные материалы считаются неравновесными, неэргодическими. Вывод об эргодичности или неэргодичности системы важен для теоретических расчетов. Классическая статистическая механика Гиббса справедлива только для эргодических систем, для которых коэффициент корреляции равен нулю [11]. Общим

признаком неэргодичности системы является неравенство нулю автокорреляционной функции и их можно определить как системы с „памятью“. По отношению к аморфным системам важно определить это свойство, поскольку существуют представления о „наследовании“ ими свойств жидкости.

Распределение Максвелла строго выведено лишь в предположении максимально возможной статистической независимости систем или частиц, для которых коэффициент корреляции равен нулю [12,13]. Поэтому оно справедливо и для эргодических систем. Для таких систем приход в состояние равновесия описывается кинетическим уравнением Больцмана, равновесным решением которого является максвелловское распределение. Однако применимость уравнения Больцмана ограничена „короткодействующим“ характером сил взаимодействия (со взаимодействием атомов по закону абсолютно жестких сфер или с отталкиванием $\approx A/r^n$ с $(n > 4)$ [14]) и введением физически бесконечно малых интервалов времени и пространства с целью ослабления корреляций [15]. Больцман полностью пренебрегал корреляциями (гипотеза о числе столкновений). В конденсированных средах задача сводится к рассмотрению газа квазичастиц, но только в гармоническом или в квазигармоническом приближении газ квазичастиц можно считать удовлетворяющим данным условиям. В нелинейных системах в общем случае эргодичность системы не очевидна, поскольку лежащие в основе статистической механики Гиббса предположения необходимо для каждой конкретной задачи обосновывать. Практически же каноническое распределение Гиббса попросту постулируется, хотя в подавляющем большинстве случаев оказывается справедливым [16]. В работе [17] мы уже обсуждали, что ангармонизмы вследствие нарушения статистической независимости могут привести к немакселловскому распределению частиц по скоростям и нарушению канонического распределения Гиббса. В твердом теле, как правило, распределение максвелловское, но в нелинейных системах оно таковым может и не быть. В частности, это явление мы наблюдали в высокотемпературных сверхпроводниках La–Sr–Cu–O и Y–Ba–Cu–O [17,18].

Результаты данной работы свидетельствуют об эргодичности исследованных систем. Это чрезвычайно важный вывод, поскольку с одной стороны позволяет применить классическую термодинамику к этим средам в динамическом приближении, справедливую для эргодических систем.

Заключение

Можно сделать следующие выводы.

1) С динамической точки зрения жидкость — состояние конденсированной системы с возбуждением нелинейных низкочастотных резонансных мод. Эти моды

приводят к скачкам атомов и сильной диффузии в жидком состоянии.

2) Высокочастотные возбуждения не являются фундаментальным свойством аморфных систем и жидкостей.

3) Жидкое и аморфное состояния в динамическом приближении эргодические. Поэтому их поведение можно описывать в рамках классического термодинамического подхода.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17756) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ (№ МК-1800.2003.02).

Список литературы

- [1] Ковнеристый Ю.К., Осипов Э.К., Трифонов Е.А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. М.: Наука, 1983. 145 с.
- [2] Sievers A.J., Takeno S. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N 8. P. 970–973.
- [3] Косевич А.М., Ковалев А.С. // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. Вып. 5. С. 1793–1804.
- [4] Tsironis G.P., Aubry S. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 26. P. 5225–5228.
- [5] Чудинов В.Г., Чирков А.Г., Долгушева Е.Б., Дядин В.М. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 1. С. 204–214.
- [6] Чирков А.Г., Чудинов В.Г. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 1. С. 36–43.
- [7] Sievers A.J., Takeno S. // Phys. Rev. B. 1989-I. Vol. 39. N 5. P. 3374–3379.
- [8] Дядин В.М., Чудинов В.Г., Гондырева И.Л., Бычков Е.А. Деп. в ВИНТИ, № 1537-В-91. 1991.
- [9] Dickey J.M., Paskin A. // Phys. Rev. 1969. Vol. 188. N 3. P. 1407–1418.
- [10] Межчастичное взаимодействие в жидких металлах / Под ред. О.А. Есина. М.: Наука, 1979. 195 с.
- [11] Тихонов В.И. Статистическая радиотехника. М.: Сов. радио, 1966. 680 с.
- [12] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
- [13] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
- [14] Неравновесные явления: уравнение Больцмана / Под ред. Л.Дж. Либовица, Е.У. Монтролла. М.: Мир, 1986. 272 с.
- [15] Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.; Л.: ОГИЗ ГИТТЛ, 1946. 120 с.
- [16] Козлов В.В. // ДАН. 2000. Т. 370. № 3. С. 325–327.
- [17] Чудинов В.Г., Чирков А.Г., Нургаянов Р.Р. // ФНТ. 1998. Т. 24. № 1. С. 13–16.
- [18] Долгушева Е.Б., Чудинов В.Г., Чирков А.Г. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 10. С. 1729–1733.