

Моделирование жидкого гелия-4 в аэрогеле методом теории функционала плотности

Ю. В. Лысогорский¹⁾, Д. А. Таюрский

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 18 июня 2013 г.

После переработки 10 июля 2013 г.

Методом теории функционала плотности исследовано распределение жидкого ^4He в разных типах конфайнмента: адсорбирующий и неадсорбирующий аэрогель на основе диоксида кремния SiO_2 и адсорбирующая однородная нить. Продемонстрировано, что атомы гелия имеют тенденцию к адсорбции на вогнутой поверхности аэрогеля. Показано, что для конфайнмента, обладающего дробной массовой размерностью на определенных масштабах, жидкий гелий также обладает дробной массовой размерностью на этих масштабах. Исследована зависимость энергии жидкого гелия от количества атомов для разных типов адсорбирующей поверхности. Установлено, что удельная полная энергия жидкого гелия в притягивающем и непритягивающем потенциалах при уменьшении количества частиц ведет себя по-разному, что свидетельствует об неэкстенсивности рассматриваемой системы. Таким образом, продемонстрирована необходимость учета поверхностных эффектов и дробной массовой размерности при исследовании свойств жидкого гелия в ограниченной геометрии.

DOI: 10.7868/S0370274X13160054

Изучение поведения квантовых систем в пространстве с ограниченной геометрией является одним из интересных направлений в современной физике конденсированного состояния. Сюда относятся сверхтекучий ^4He , ^3He в пространстве с ограниченной геометрией [1], атомарные газы редкоземельных и щелочных металлов в оптических ловушках [2] и т.д. Кроме того, в последнее время огромное внимание уделяется исследованиям явления сверхтекучести в твердом гелии, помещенном в пористые среды [3–5]. Для сверхтекучего гелия-4 в нанопористых средах происходит значимое изменение фазовой диаграммы квантовой системы и появляется новое состояние – локализованный бозе-эйнштейновский конденсат [6]. В этом состоянии в порах уже присутствуют “островки” бозе-конденсата. Однако квантовая макроскопическая когерентность, ответственная за явление сверхтекучести, еще не сформировалась. Существенное влияние ограниченная геометрия оказывает и на транспортные свойства гелия. Так, внедрение примесей в жидкий гелий приводит к новым динамическим эффектам, таким, как возникновение новых мод звуковых колебаний в узких каналах (четвертый звук), а также смешивание уже имеющих мод (первого и второго звука). Другой пример – значительное уменьшение теплопроводности нанопо-

ристого стекла Вайкор при заполнении его жидким гелием. Оно является следствием влияния гидродинамических звуковых мод в жидком гелии [7]. В работах [8, 9] были предприняты попытки рассмотреть гидродинамику сверхтекучего гелия в нанопористом пространстве с учетом неэкстенсивности термодинамических величин, а также дробной размерности пространства нанопор и самого гелия. В данной работе проведено исследование пространственного распределения жидкого гелия и энергии его атомов в ограниченном пространстве с микроскопической точки зрения.

Существуют два независимых подхода для численного моделирования квантовых систем: квантовый метод Монте-Карло (КМК) и теория функционала плотности (ТФП). Метод КМК основан на идее фейнмановских интегралов по траекториям. Он позволяет получать асимптотически точные решения. Однако с точки зрения реализации данный метод дает возможность одновременно моделировать достаточно небольшое количество частиц. Другой подход, ТФП, полагается на существование взаимно однозначного соответствия между плотностью основного состояния квантовой системы и потенциалом. Это позволяет свести многочастичную задачу к одностичной в эффективном потенциале. Главный недостаток метода ТФП состоит в том, что форма такого соответствия неизвестна и необходимо ис-

¹⁾e-mail: yura.lysogorskii@gmail.com

кать приближенный вид эффективного потенциала, воспроизводящий определенные экспериментальные данные. Однако с точки зрения вычислительных затрат данный метод позволяет рассматривать задачи, содержащие достаточно большое количество квантовых частиц. В частности, он прекрасно зарекомендовал себя в случае исследования свойств бозе-эйнштейновского конденсата, когда для описания достаточно задать одну макроскопическую волновую функцию. Поэтому в данной работе нами был выбран один из методов теории функционала плотности для сверхтекучего гелия, основанный на приближении Стрингари–Дальфово [10]. Для нахождения основного состояния рассматривалась описываемая уравнением Шредингера эволюция системы в мнимом времени. Чтобы исключить влияние краевых эффектов, во всех моделируемых ячейках использовались периодические граничные условия.

Для получения модели пористой структуры силикатного аэрогеля на масштабе нескольких нанометров был использован метод молекулярной динамики, реализованный в программе LAMMPS [11]. Моделирование начиналось с идеальной ячейки β -кристобалита, которая затем приводилась в аморфное состояние путем охлаждения от 3000 до 300 К в течение 500 пс. После этого происходили постепенное растяжение и термализация ячейки при температуре 300 К до появления характерных нанопор. Подробнее указанный метод разрыва при отрицательном давлении описан в работе [12]. В результате нами была получена кубическая ячейка со стороной 47.4 \AA , содержащая пористую структуру аморфного диоксида кремния плотностью 0.937 г/см^3 . Дальнейшие попытки растяжения ячейки приводили к разрыву структуры аморфного диоксида кремния и потере связности структуры. Поэтому решено было остановиться на данной плотности. Рассчитанная на масштабе от 10 до 25 \AA фрактальная массовая размерность [13] данного образца составила $D \approx 2.81$, что согласуется со значением $D = 2.85$ для образца такой же плотности, смоделированного в работе [12]. Был сгенерирован эффективный потенциал взаимодействия полученной структуры с одиночным атомом гелия (рис. 1). Ниже он будет именоваться внешним. Взаимодействие между атомами гелия и кислорода предполагалось парным и аддитивным и описывалось потенциалом Леннарда-Джонса (12,6), в то время как частично скрытые атомы кремния игнорировались [14]. Для того чтобы убедиться в правильности подобного подхода, из первых принципов был рассчитан потенциал взаимодействия одиночного атома гелия и слоя α -кварца толщи-

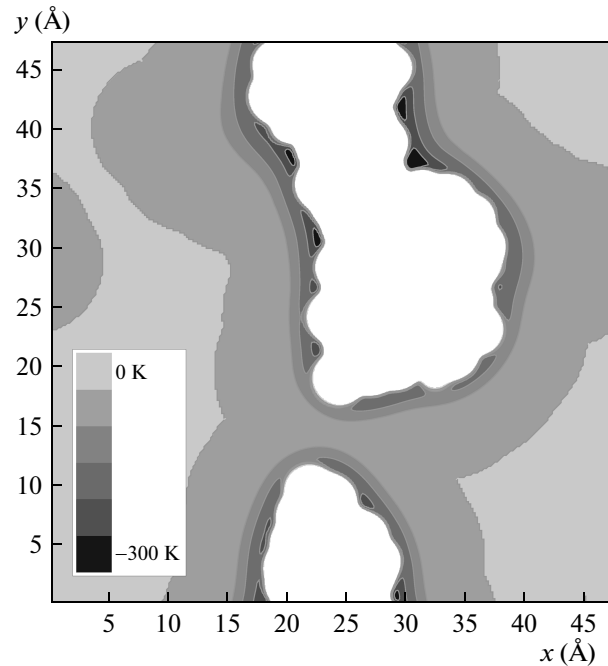


Рис. 1. Профиль потенциальной энергии атома гелия в смоделированной ячейке аэрогеля в плоскости $Z = 0$. Заметны углубления потенциала на вогнутых участках поверхности. Изолинии отвечают потенциальной энергии 0, -50 , -100 , -200 и -300 К. Белая область соответствует нитям аэрогеля, куда атомы гелия не могут проникнуть

ной 0.5 нм . При этом использовался метод электронной теории функционала плотности, реализованный в программе VASP [15] (часть программного комплекса MedeA [16]). Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось с помощью обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE [17]). Рассчитанный потенциал аппроксимировался суммой парных взаимодействий Леннарда-Джонса (12,6) *исключительно* между атомом гелия и атомами кислорода в структуре. Полученные в результате аппроксимации параметры Леннарда-Джонса ($\epsilon = 25.2 \text{ К}$, $\sigma = 2.97 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с аналогичными параметрами, указанными в работе [14] ($\epsilon = 28.0 \text{ К}$, $\sigma = 2.95 \text{ \AA}$). Таким образом, было продемонстрировано, что для наших задач достаточно учитывать только взаимодействие между атомами гелия и кислорода.

В рассчитанном профиле потенциальной энергии атома гелия в нанопорах хорошо заметны характерные углубления (рис. 1), сконцентрированные около вогнутой поверхности аэрогеля. Данный эффект является чисто геометрическим и объясняется увеличением количества атомов кислорода в “углах” структуры [18, 19]. Экспериментальная оценка энергии

связи изотопов ^3He с поверхностью аэрогеля лежит в диапазоне от 60 до 250 К [20], что хорошо согласуется с полученными в данной работе значениями (рис. 1).

В результате расчетов с использованием метода теории функционала плотности [10] было получено распределение плотности гелия в смоделированном потенциале аэрогеля. На рис. 2 представлены про-

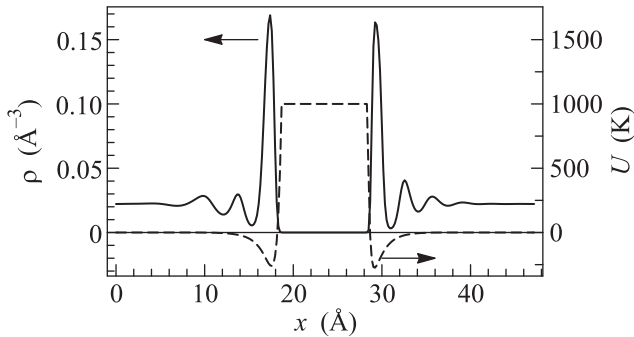


Рис. 2. Профили внешнего потенциала аэрогеля и рассчитанной плотности гелия вдоль оси X при нулевом давлении (при минимальном значении химического потенциала)

фили внешнего потенциала и плотности гелия вдоль оси OX (см. рис. 1). Максимальное значение внешнего потенциала, равное 1000 К, было выбрано специально для того, чтобы улучшить сходимость метода ТФП. Кроме того, для сравнения было рассчитано распределение гелия в других модельных потенциалах: неадсорбирующего аэрогеля, т.е. аэрогеля, который имеет неотрицательный потенциал и только отталкивает атом гелия, и адсорбирующей однородной нити (цилиндр диаметром 25 Å с глубиной потенциала -100 К), проходящей параллельно ребру ячейки в ее центре.

Интерес представляет определение дробной массовой размерности D [13] гелия в пространстве ограниченной геометрии. Обозначим через $B_{\mathbf{X}}(R)$ массу вещества, находящегося в сфере радиуса R с центром в некоторой точке \mathbf{X} . Для “идеального” фрактала с центром в точке \mathbf{X} эта зависимость имеет вид

$$B_{\mathbf{X}}(R) = AR^D, \quad (1)$$

где A – некоторая константа. Для стохастического фрактала (например, сильно неупорядоченный материал) невозможно указать его выделенный центр. Как следствие необходимо рассматривать арифметическое усреднение массовой функции (1) по разным точкам пространства: $C(r) = \langle B_{\mathbf{X}}(R) \rangle$. Эта функция называется *корреляционным интегралом* [13]. Аппроксимируя данную функцию зависимостью ви-

да (1) вблизи нуля, можно получить корреляционную размерность материала. Однако эта идеализация неприменима к реальным материалам, поскольку минимальное расстояние конечно и определяется размером составляющих частиц. Кроме того, на расстояниях выше определенного значения массовая размерность D будет целой и равной трем, т.к. материал на таких масштабах можно рассматривать как равномерно пористый. Таким образом, представляет интерес проследить за изменением массовой размерности гелия в нанопорах аэрогеля $D(r)$ с расстоянием. Для заданного r это значение находилось из аппроксимации корреляционного интеграла в интервале $(r - \delta, r + \delta)$ зависимостью вида (1), где $\delta = 3$ Å. Результаты расчетов для потенциала аэрогеля, неадсорбирующего аэрогеля и адсорбирующей нити представлены на рис. 3. Кроме массовой размерности всего гелия, была также рассчитана массовая размерность только тех участков гелия, чья плотность ниже порога затвердевания $\rho_{\text{solid}} \approx 0.026 \text{ Å}^{-3}$. На больших масштабах массовая размерность должна выходить на постоянный уровень $D = 3$. Отклонения от этого значения, наблюдаемые на рис. 3, могут быть следствием ограниченности модели, а именно использования периодических граничных условий, а также резкого увеличения плотности гелия вблизи поверхности.

Для сравнения на рис. 3а и б приведена также массовая размерность аэрогеля, рассчитанная аналогичным методом. Видно, что как для всего гелия, так и для его жидкой части в аэрогеле на масштабах до $L_F \approx 40$ Å массовая размерность $D < 3$. Расстояние L_F соразмерно с периодом ячейки $L = 47$ Å, а значит, и с верхней границей фрактальности рассматриваемой модели аэрогеля (рис. 3а, б). Логично предположить, что помещенный в пористую структуру, подобную аэрогелю, обладающую дробной массовой размерностью на определенных масштабах, гелий будет обладать также дробной массовой размерностью $D < 3$ вплоть до этих масштабов.

Если конфайнмент имеет простую структуру (например, параллельные нити), то гелий будет обладать обычной массовой размерностью, близкой к трем, даже на масштабах периода ячейки (рис. 3с).

Известно, что ТФП демонстрирует нестабильность численных процедур при расчете энергии системы в случае сильно неоднородного внешнего потенциала [21]. Было установлено, что нестабильность в виде осцилляций возникает в слагаемом, отвечающем потенциальной энергии системы во внешнем потенциале. Поэтому для дальнейших расчетов без ограничения общности рассуждений эффективный

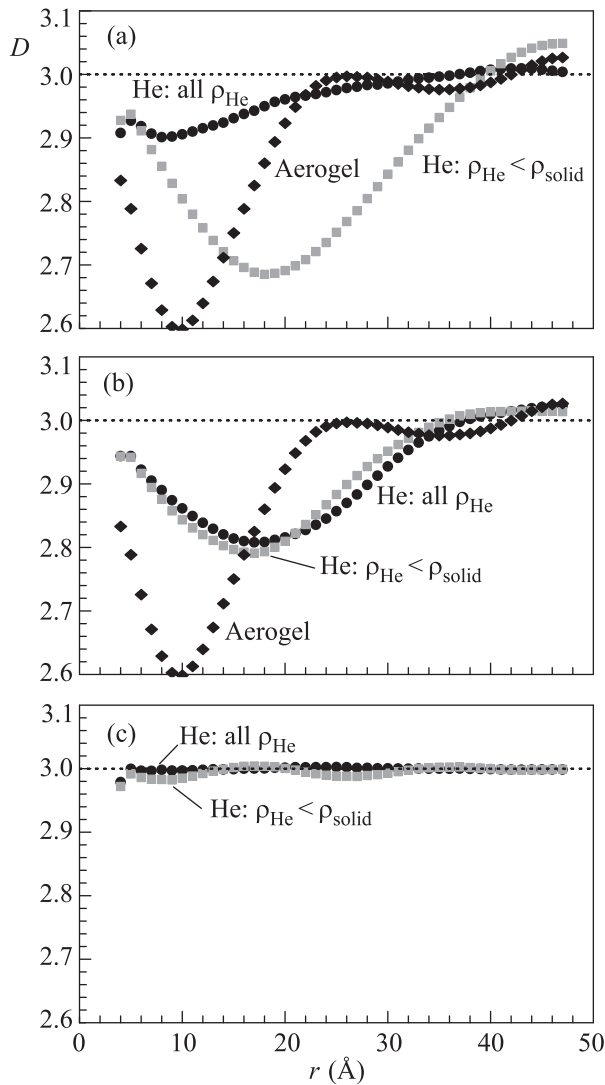


Рис. 3. Зависимость от расстояния массовой размерности гелия в пространстве nanopор аэрогеля (a) и неадсорбирующего аэрогеля (b), а также вокруг адсорбирующей нити (c). Расчет представлен для всего гелия (кружки) и для жидкой части гелия (квадраты) с плотностью ниже $\rho_{\text{solid}} = 0.026 \text{ \AA}^{-3}$. Для сравнения приведена массовая размерность аэрогеля (ромбы)

потенциал аэрогеля был равномерно отмасштабирован до условного минимального возможного значения энергии, равного -100 K .

Перейдем к рассмотрению энергии атомов жидкого гелия-4 в различных внешних потенциалах. Для демонстрации неаддитивности энергии атомов жидкого гелия в пространстве с ограниченной геометрией были рассчитаны полная (E_{tot}) и внутренняя (E_{self}) энергии системы, отнесенные к числу частиц N в рассматриваемой ячейке, в зависимости от N (рис. 4). Эти значения отличаются на величину внешней потенциальной энергии E_{ext} . Наблюдаемые на

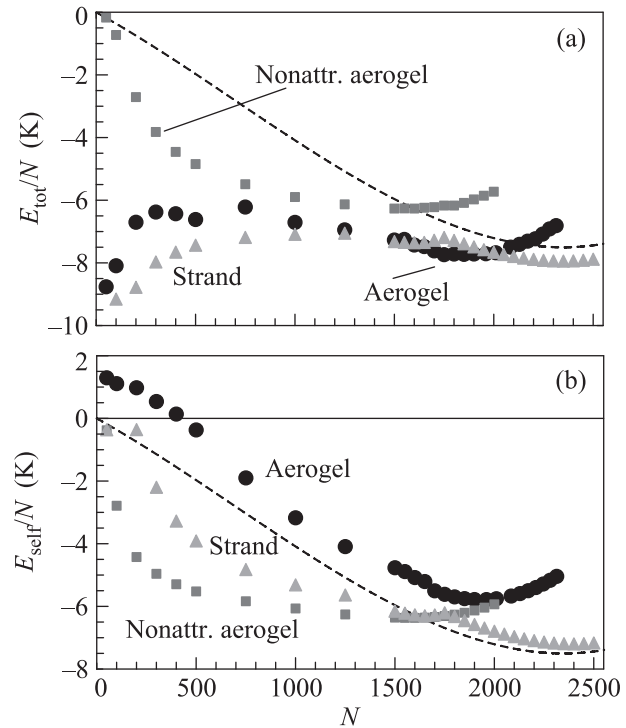


Рис. 4. Рассчитанная полная (a) и внутренняя (b) энергия сверхтекучего гелия, отнесенная к количеству атомов N , в зависимости от N в потенциале аэрогеля (кружки), неадсорбирующего аэрогеля (квадраты) и адсорбирующей нити (треугольники). Штриховая линия – аналитическая зависимость для однородной свободной жидкости

графиках для притягивающих потенциалов изломы соответствуют переходу от простирающегося через всю ячейку распределения гелия к его локализованному распределению, вблизи притягивающей поверхности. Для сравнения на тех же графиках приведена аналитически рассчитанная зависимость от N энергии равномерно распределенного в ячейке гелия в отсутствие внешнего потенциала. Сравнивая рис. 4a и b с аналогичной зависимостью на рис. 7 из [10], рассчитанной для свободных капель гелия, можно отметить, что для непритягивающего внешнего потенциала ($U_{\text{ext}} \geq 0$) полная энергия системы в расчете на одну частицу уменьшается и стремится к нулю при уменьшении количества частиц.

Локальный минимум функции $E_{\text{tot}}(N)/N$ соответствует равновесному количеству частиц гелия N^{eq} при нулевом давлении. Так, для аэрогеля $N_{\text{aero}}^{\text{eq}} = 1850$, а для неадсорбирующего аэрогеля $N_{\text{nonattr}}^{\text{eq}} = 1600$. Равновесное количество частиц для свободной однородной жидкости и адсорбирующей нити получилось одинаковым: $N_{\text{aero}}^{\text{eq}} = 2350$. Это случайное совпадение объясняется тем, что количество

вытесненного нитью гелия оказалось равным количеству гелия, адсорбированного на ее поверхности.

При уменьшении числа частиц наблюдается изменение удельной энергии. Так, для случая, когда внешний потенциал неотрицателен, удельная полная энергия стремится к нулю (как видно для неадсорбирующего аэрогеля и свободных атомов). Для притягивающего потенциала атомы в первую очередь адсорбируются на поверхности, тем самым понижая свою энергию. Учитывая, что в данных расчетах притягивающий потенциал аэрогеля был уменьшен, можно предположить, что для реального потенциала полученный эффект будет выражен ярче.

Неэкстенсивность внутренней энергии системы E_{self} можно охарактеризовать с помощью параметра λ , определяемого, например, из соотношения [22]

$$E(N_1 + N_2) = E(N_1) + E(N_2) + \lambda E(N_1)E(N_2). \quad (2)$$

Рассмотрим простое разделение системы, содержащей N частиц, на две равные части: $N_1 = N_2 = N/2$. На рис. 5 представлена зависимость параметра

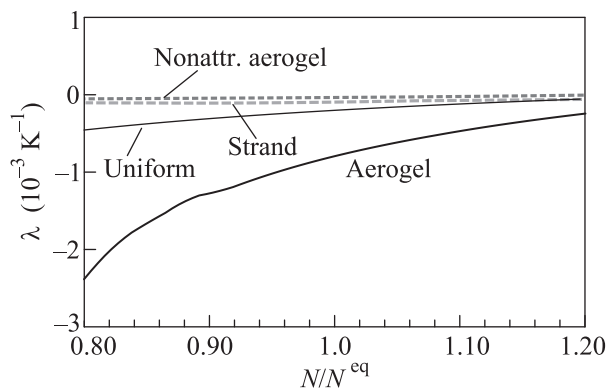


Рис. 5. Рассчитанный параметр неаддитивности внутренней энергии сверхтекучего гелия в зависимости от N/N^{eq} в потенциале аэрогеля (сплошная линия), неадсорбирующего аэрогеля (пунктир) и адсорбирующей нити (штриховая линия). Тонкая сплошная линия – аналитическая зависимость для однородной свободной жидкости

ра неаддитивности энергии от N/N^{eq} . Видно, что с ростом количества атомов этот параметр стремится к нулю, что сигнализирует о переходе к термодинамическому пределу. Для аэрогеля параметр λ имеет наибольшее по модулю значение. Неадсорбирующий аэрогель обладает наименьшим значением параметра λ из всех представленных. Для сравнения на рис. 5 приведена также аналитически рассчитанная зависимость для однородного распределения гелия в ячейке. Однако будет некорректным проводить сравнение с подобной зависимостью, т.к. при уменьшении

количества частиц гелий не остается однородным, а образует капли. Можно заключить, что влияние геометрии потенциала на неаддитивность не является определяющим, т.к. у адсорбирующей нити параметр λ оказывается больше, чем у неадсорбирующего аэрогеля. Существенным для параметра λ является именно величина адсорбирующего потенциала.

Подводя итог, необходимо подчеркнуть, что существуют два основных эффекта ограниченной геометрии, влияющие на свойства жидкого гелия: 1) неэкстенсивность энергии и, следовательно, других термодинамических величин, существенно образом зависящая от величины адсорбирующего потенциала; 2) фрактальная размерность жидкого гелия на масштабах фрактальности конфайнмента, определяемая в основном именно геометрией. Корреляционная длина сверхтекучего гелия составляет около $\xi \approx 3 \text{ \AA}$ при $T = 0$, возрастает с увеличением температуры и расходится при приближении к λ -точке [23]. Таким образом, корреляционная длина принадлежит диапазону фрактальности аэрогеля, что существенно образом отражается как на фазовой диаграмме, так и на динамических свойствах сверхтекучего гелия. Поэтому учет указанных двух факторов необходим в феноменологических моделях сверхтекучей жидкости в ограниченном пространстве. Важным может оказаться тот факт, что массовая размерность гелия зависит от рассматриваемого масштаба, а не является постоянной величиной. Кроме того, поскольку параметр неэкстенсивности зависит от притягивающего потенциала, он может существенно различаться для разных областей конфайнмента.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (тема 2.2476.2011).

1. G. Wong, P. Crowell, H. Cho et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 2410 (1990).
2. J. Lye, L. Fallani, M. Modugno et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 070401 (2005).
3. E. Kim and H. W. Chan, Nature **427**, 225 (2004).
4. S. Balibar, A. D. Fefferman, A. Haziot, and X. Rojas, J. of Low Temp. Phys. **168**, 221 (2012).
5. D. Y. Kim and M. H. W. Chan, Phys. Rev. Lett. **109**, 155301 (2012).
6. K. Yamamoto, Y. Shibayama, and K. Shirahama, Phys. Rev. Lett. **100**, 195301 (2008).
7. Z. G. Cheng and M. H. W. Chan, New J. of Phys. **15**, 063030 (2013).
8. D. A. Tayurskii and Y. V. Lysogorskii, J. of Low Temp. Phys. **158**, 237 (2009).
9. D. A. Tayurskii and Y. V. Lysogorskii, Chinese Science Bulletin **56**, 3617 (2011).

10. F. Dalfovo, A. Latri, L. Pricauptenko, and S. Stringari, *Phys. Rev. B* **52**, 1193 (1995).
11. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
12. T. Y. Ng, J. J. Yeo, and Z. S. Liu, *J. of Non-Crystalline Solids* **358**, 1350 (2012).
13. J. Theiler, *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 1055 (1990).
14. O. Talu and A.L. Myers, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects* **187-188**, 83 (2001).
15. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
16. *Materials Design 2012 Medea Version 2.10*, Angel Fire, NM: Materials Design.
17. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
18. A.V. Klochkov, V.V. Kuzmin, K.R. Safiullin et al., *JETP Lett.* **88**, 823 (2008).
19. C. Debras, D. Tayurskii, B. Minisini, and Y. Lysogorskiy, *J. of Phys.:Conf. Ser.* **324**, 012029 (2011).
20. E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov et al., arXiv:1012.2461 (2010).
21. L. Lehtovaara, T. Kiljunen, and J. Eloranta, *J. of Comp. Phys.* **194**, 78 (2004).
22. C. Ou, W. Li, J. Du et al., *Physica A* **387**, 5761 (2008).
23. C. Enss and S. Hunklinger, *Low-Temperature Physics*, Springer, 2005.