

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСШИРЕННОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

*С.М.Стишов, А.В.Смирнов\**

*Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия*

*\* Информационно-вычислительный центр РИЦ "Курчатовский институт"  
123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 апреля 1993 г.

Методом Монте-Карло в NVT-ансамбле проведено исследование системы лениард-джонсовских частиц при низкой температуре и низкой плотности. Показано, что при определенных условиях пространственно неупорядоченное состояние вещества может обладать более низкой потенциальной энергией, чем кристаллическое.

Расширенное состояние вещества, отвечающее отрицательным давлениям, хотя и редко, но реализуются в природе. Известным примером могут служить состояния с отрицательным давлением, полученным путем медленного охлаждения перегретой жидкости [1]. Однако больший физический интерес представляет ситуация, когда растяжение системы или подсистемы происходит благодаря внутренним факторам, таким как давление электронного газа в металлах, давление, связанное с нулевой энергией в квантовых кристаллах и жидкостях и так далее. В этом случае полное давление системы не обязательно является отрицательным.

Наш интерес к расширенному веществу, то есть веществу, находящемуся под отрицательным давлением, связан с проблемой относительной устойчивости кристаллического и некристаллического (пространственно-неупорядоченного) состояний. Для уяснения постановки вопроса рассмотрим классическую систему частиц, взаимодействующих между собой посредством парного потенциала Леннард-Джонса (6:12). Представим себе, что нам удалось растянуть нашу систему таким образом, что кратчайшее расстояние между частицами  $r_1 > 1,244\sigma$ , где  $\sigma$  и  $1,244\sigma$  соответствуют обращению в нуль потенциала  $\Phi(r)$  и его второй производной  $d^2\Phi/dr^2$  (рис.1)<sup>1)</sup>. Напомним, что потенциальная энергия системы в данном случае запишется как

$$E = \langle 1/2 \sum_{ij} \phi(r_i - r_j) \rangle = (N\rho/2) \int \phi(r)g(r)d^3r, \quad (1)$$

где  $\phi(r)$  – потенциал взаимодействия,  $g(r)$  – функция радиального распределения частиц,  $\rho$  – плотность.

В случае кристалла, при  $T=0$ , когда функция радиального распределения  $g(r)$  есть сумма  $\delta$ -функций, в приближении взаимодействия ближайших соседей (рис.1)  $E = (N/2)\phi(r_1)Z$ , где  $Z$  – координационное число. Далее размоем  $\delta$ -функцию и будем описывать распределение ближайших соседей гауссовской функцией (см. рис.1). В этом случае с увеличением ширины гауссиана энергия

<sup>1)</sup> При  $r_1 > 1,244\sigma$  потенциал становится выпуклым.

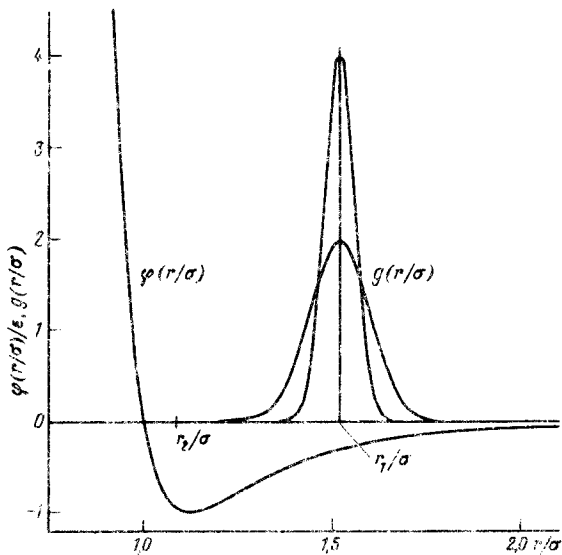


Рис.1 Иллюстрация к расчету потенциальной энергии леннард-джонсовской системы при низкой плотности (см. текст)

системы, рассчитанная с помощью выражения (1), будет уменьшаться до тех пор, пока "хвост" гауссиана заметно не перекроется с областью сильного отталкивания. Физическая природа этого эффекта вполне ясна и связана с тем, что при  $r > 1,244\sigma$  ( $1,244\sigma$  – точка перегиба) производная  $d\Phi/dr$  быстро падает с увеличением  $r$ . Очевидно, что если подобную же процедуру провести относительно точки  $r_2$  в области сильного отталкивания, то энергия системы будет увеличиваться с увеличением ширины распределения.

Итак, кажется весьма вероятным, что в приближении взаимодействия ближайших соседей при низкой плотности наименьшему энергетическому состоянию будет соответствовать либо весьма специфический кристалл со статическими смещениями частиц от узлов кристаллической решетки либо пространственно-неупорядоченное аморфное тело. Естественно, что это заключение может служить лишь основанием для более точного изучения вопроса.

К сожалению, ситуацию, схематически изображенную на рис.1, трудно исследовать в чистом виде, без включения дополнительного взаимодействия, стабилизирующего систему. При низкой плотности практически любая система частиц с реалистическим взаимодействием становится неустойчивой [2], что вызывает затруднения при оценке энергии пространственно-неупорядоченных фаз. Тем не менее, как мы увидим ниже, численные расчеты, проведенные методом Монте-Карло, дают основания для вполне определенных заключений.

Итак, термодинамические свойства системы с взаимодействием вида:

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad \text{при } r \leq r_c,$$

$$\phi(r) = 0 \quad \text{при } r > r_c,$$

изучались с помощью классического метода Монте-Карло в изохорическом ансамбле  $N$  частиц, помещенных в куб объема  $V$  с периодическими граничными условиями. Конкретная реализация способа моделирования описана в [3]. Радиус обрезания  $r_c$  был выбран равным  $2,5\sigma$ . Анализ показал, что

его увеличение вплоть до  $4,2\sigma$  практически не влияет на выводы настоящей работы.

Как уже отмечалось, одна из целей настоящей работы - изучение неупорядоченного состояния системы леннард-джонсоновских частиц при температурах, близких к нулю. Общая схема расчетов состояла в следующем. Система, состоящая из  $N = 432$  частиц, помещенных в узлы кристаллической решетки, при плотности  $N/V = 0,4\sigma^{-3}$  нагревалась вплоть до разрушения кристалла, после чего переводилась в состояние заданной плотности при  $T = 1,0\epsilon$ . Далее, при фиксированном значении плотности система последовательно охлаждалась с шагом  $\Delta T = 0,1\epsilon$  до  $T = 0,1\epsilon$ . После каждого изменения температуры разыгрывалось  $10^3 N$  конфигураций метода Монте-Карло, после чего выполнялось очередное понижение температуры. Для определения энергии и давления неупорядоченной системы при  $T = 0$  проводилась длительная релаксация при  $T = 0,003\epsilon$ : разыгрывалось  $2,5 \times 10^4 N$  конфигураций метода Монте-Карло. Дальнейшее моделирование при рассматриваемых значениях плотности и температуры практически не приводит к изменению среднего значения энергии системы.

Такая процедура позволяет на наш взгляд получать неупорядоченное состояние с энергией, наиболее близкой к минимально достижимой: при нормальной плотности энергия получающегося аморфного состояния практически не зависит от способа его приготовления [3]. Однако в настоящем случае энергия аморфной фазы, возникающей в результате разрушения ГЦК решетки, при  $T = 0,003\epsilon$  в области ее неустойчивости ( $N/V < 0,826\sigma^{-3}$ ) даже после длительной релаксации ( $4 \times 10^4 N$  конфигураций) приблизительно на  $0,3\epsilon$  выше, чем энергия аморфной фазы, полученной из переохлажденной жидкости (о возможной причине этого различия см.далее). Заметим, что функции радиального распределения  $g(r)$  для этих двух аморфных структур практически идентичны.

На рис.2 изображена зависимость энергии от объема для гранцентрированной решетки и неупорядоченной (аморфной) структуры. Значения энергии ГЦК-решетки при  $\rho = N/V < 0,826\sigma^{-3}$  рассчитаны аналитически. Зависимость энергии аморфной фазы от объема получена в результате расчетов методом Монте-Карло. Как видно из рис.2, энергия аморфной системы меняется очень мало при уменьшении плотности более чем в два раза, что кажется невероятным. Ситуация разъясняется при анализе рис.3,4. Кривые функции радиального распределения  $g(r)$  при трех различных плотностях, представленные на рис.3, выглядят достаточно ординарно. Однако обращает на себя внимание нерегулярный сдвиг координаты первого максимума  $r_{max}$  на кривой  $g(r)$  как функции плотности. Как видно, при увеличении объема расстояние между ближайшими соседями увеличивается, что, естественно, и следовало ожидать, однако по достижении  $\rho \simeq 0,9$  и  $\partial P/\partial V \simeq 0$  (см.рис.2) производная  $\partial r_{max}/\partial V$  становится равной нулю и далее меняет знак. Рис.4, где изображены проекции центров тяжести частиц на плоскость при различной плотности, подводит итоги. Как видно из рис.2,4, при низкой плотности в аморфной фазе образуются разрывы сплошности и возникает структура типа "швейцарского сыра", при этом межатомные расстояния и давление релаксируют к более низким значениям, и эффективная плотность вещества фактически увеличивается. Заметим, что подобные же разрывы сплошности наблюдаются в аморфной фазе, возникающей при разрушении ГЦК-фазы при низких температурах. Таким

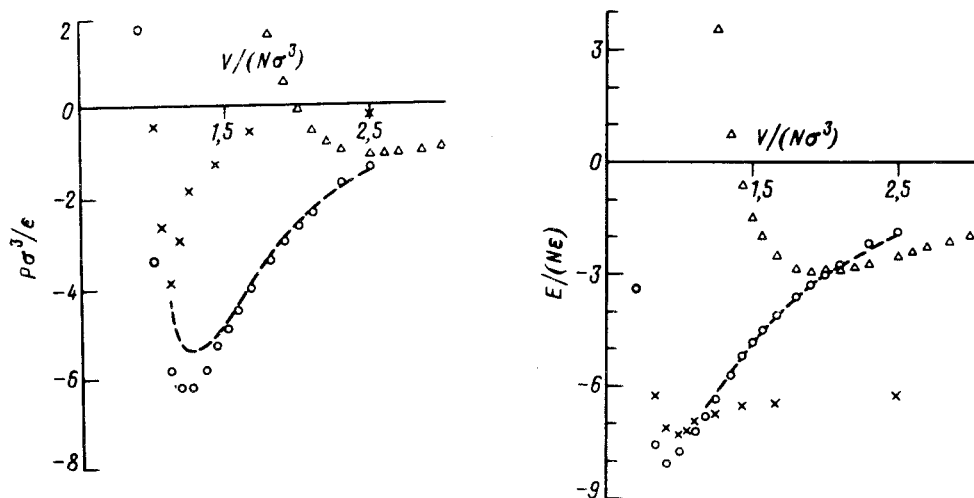


Рис.2. Зависимость энергии на частицу  $E/N$  и давления  $P$  системы леннард-джонсовских частиц (радиус обрезания потенциала  $r_c = 2,5\sigma$ ) от объема  $V/N$  при  $T = 0$  для ГЦК-решетки ( $\circ$ ), алмазной решетки ( $\Delta$ ), аморфного состояния ( $\times$ ), а также для аморфного состояния, полученного экстраполяцией из области стабильности, штриховая кривая (см. текст)

образом, причины малой вариации энергии аморфной системы при увеличении объема становятся понятными. Возникновение пустот, по-видимому, объясняет небольшое различие в значениях энергии аморфных фаз, приготовленных разными способами, как это отмечалось ранее. Форма и размеры пустот должны здесь играть определенную роль.

Обратим внимание, что низкотемпературная пористая структура аморфной фазы по существу есть аналог высокотемпературного двухфазного состояния вещества, соответствующего сосуществованию жидкости и газа.

Полученные результаты не противоречат физической интуиции. Всестороннее растяжение тела при низкой температуре приводит к его разрыву по достижении условия неустойчивости  $\partial P/\partial V > 0$  при некоторой критической плотности. Любопытно, что разрыв аморфного тела происходит при более высокой плотности, чем в случае кристалла. Очевидно, что разрыв происходит по "слабым местам".

Однако, как мы уже указывали, наибольший интерес представляет ситуация, когда растяжение системы обусловлено внутренними причинами. Представим себе, что энергия парного взаимодействия является лишь частью полного взаимодействия в системе, и что существует чисто объемный вклад в полную энергию системы  $E'$  вида  $f(N/V)$ . Если вид функции  $f(N/V)$  обуславливает положительный вклад в давление и модуль объемной упругости, то это может стабилизировать состояние системы при плотности  $\rho < 0,9$ . В этом случае образование структуры "швейцарского сыра" будет невыгодно и распределение частиц в пространстве будет существенно более однородным.

Для того чтобы оценить поведение энергии парного взаимодействия как функции объема, для рассматриваемого случая, мы провели экстраполяцию энергии аморфной фазы из области стабильности в область малых плотностей путем масштабного преобразования межчастичных расстояний с последующим

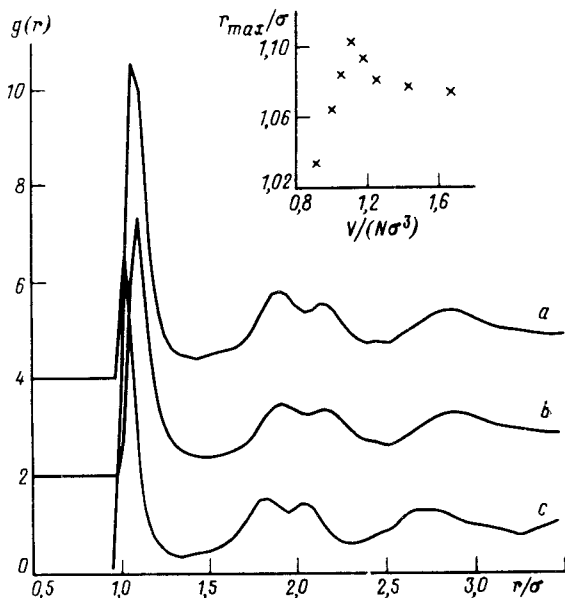


Рис.3. Радиальная функция распределения  $g(r)$  при разных объемах  $V/N$  в переохлажденной системе Леннарда-Джонса при  $T = 0,1\epsilon$ :  $a - V/N = 0,91\sigma^3$ ;  $b - V/N = 1,11\sigma^3$ ;  $c - V/N = 1,43\sigma^3$ . Кривые  $a$  и  $b$  смещены для наглядности. На вставке - зависимость положения первого пика радиальной функции распределения  $r_{max}$  от объема

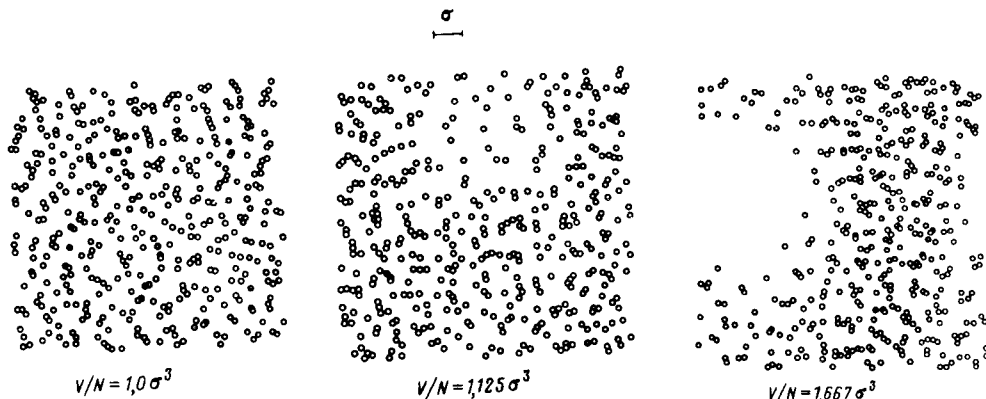


Рис.4. Проекция центров тяжести частиц в аморфной системе Леннарда-Джонса при различных значениях объема ( $T = 0,003\epsilon$ )

расчетом энергии. Любопытно, что результаты этой экстраполяции практически не зависят от начальной плотности. Полученная таким образом кривая, по-видимому, определяет верхнюю границу энергии *релаксированного* аморфного состояния при больших объемах, в то время как нижняя граница дается кривой, характеризующей пористую структуру. Обращает на себя внимание, что экстраполяционная кривая рис.2 близка к энергии ГЦК-фазы и при больших объемах лежит несколько ниже последней. Учитывая это, приходим к вполне вероятному заключению, что при определенных условиях аморфное состояние может выступать в качестве основного<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup>Для тех, кто может усмотреть в этом утверждении нарушение теоремы Нернста, укажем, что пространственный беспорядок и энтропия не имеют однозначной связи [4].

Завершая изложение результатов, обратим внимание на то, что при малых плотностях "рыхлая" алмазная структура становится энергетически более выгодной, чем плотноупакованная (ГЦК) и аморфная фазы (см. рис.2). Имея в виду, что стабилизирующая энергия  $E'$  не меняет относительное положение уровней энергии, нетрудно сделать заключение о принципиальной возможности следующей последовательности фазовых переходов при изменении плотности вещества: "рыхлая" кристаллическая фаза  $\Leftrightarrow$  аморфное вещество  $\Leftrightarrow$  плотная кристаллическая фаза. Подобная последовательность наблюдалась экспериментально [5], хотя, естественно, мы не можем утверждать, что наблюдаемое в эксперименте аморфное вещество является стабильной, а не метастабильной фазой.

- 
1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Статистическая физика, ч.1, М.: Наука, 1976.
  2. С.М.Стишов, Письма в ЖЭТФ **57**, 189 (1993).
  3. А.М.Братковский, А.В.Смирнов, Расплавы **1**, 32 (1990).
  4. С.М.Стишов, УФН **154**, 93 (1988).
  5. R.J.Hemley, A.P.Jephcoat, H.K.Mao, et al., Nature **334**, 52 (1988).