

# Компьютерное моделирование стеклования на суперкомпьютере "УРАН"

Р.Е. Рыльцев<sup>1</sup>, Н.М. Щелкачев<sup>1,2</sup>, В.Н. Рыжов<sup>3</sup>

1 – Институт Metallургии УрО РАН

2 – Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау

3 – Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина

## Что такое стеклование?

Стеклование является широко распространённым в природе явлением и заключается в образовании стекла - *твёрдого неупорядоченного метастабильного состояния вещества*.

Данное явление наблюдается в разнообразных системах:

- Оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ...)
- Металлические сплавы (Fe-B, Cu-Zn,...)
- Органические жидкости (Глицерин, Орто-терфенил,...)
- Полимеры
- Гели
- Пены
- Коллоидные системы
- Спиновые стекла

## Чем интересен процесс стеклования?

С практической точки зрения интерес к стеклованию обусловлен широким распространением аморфных материалов в промышленности. Это связано с тем, что многие материалы именно в аморфном состоянии обладают уникальными свойствами, кардинально отличающимися от свойств в кристаллическом состоянии. В этой связи важнейшей практической задачей является получение аморфных материалов с заданными свойствами. Решение данной задачи невозможно без всестороннего изучения физических процессов и механизмов стеклования, что обуславливает также и фундаментальный интерес к данной проблеме. К тому же процесс стеклования сопровождается рядом универсальных и интересных явлений, окончательное понимание природы которых еще не достигнуто. Перечислим основные из них:

1. Аномальное (10-12 порядков) изменение динамических свойств (вязкость, время релаксации) в узком температурном интервале, которое не сопровождается заметными изменениями структуры. Данное свойство проиллюстрировано на Рис. 1, где изображены

графики структурного фактора и температурные зависимости коэффициента диффузии и для одной из модельных стеклообразующих систем: бинарной системы Леннарда-Джонса.

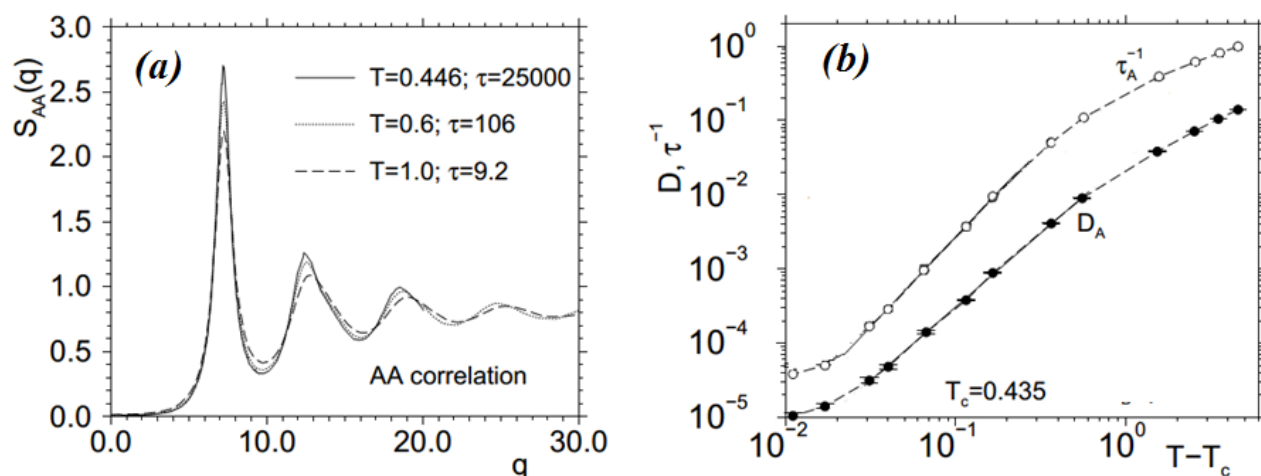


Рис. 1. Структурные факторы частиц А при различных температурах (а) и температурные зависимости коэффициента диффузии и времени релаксации (б) для бинарной системы с потенциалом Леннарда-Джонса.

2. Температурные зависимости транспортных коэффициентов стеклообразующих систем при низких температурах часто отличаются от экспоненциального закона Аррениуса:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T}\right).$$

Чаще всего такие зависимости описываются эмпирическим законом Вогеля-Фульчера:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right),$$

демонстрирующем расходимость вязкости при конечной температуре. Указанное различие лежит в основе классификации стеклообразующих систем А. Эйнджела (Angell), который предложил разделять их на strong (дословно - твердые) как подчиняющиеся закону Аррениуса, и fragile (дословно - хрупкие), то есть демонстрирующие отклонения от закона Аррениуса. Отличие температурных зависимостей транспортных свойств для указанных типов систем можно наглядно представить, изобразив зависимость логарифма свойства от обратной температуры (т.н. Angell plot). Закон Аррениуса в таких координатах будет изображаться прямой линией. На Рис. 2 изображены подобные графики для вязкости нескольких стеклообразующих систем.

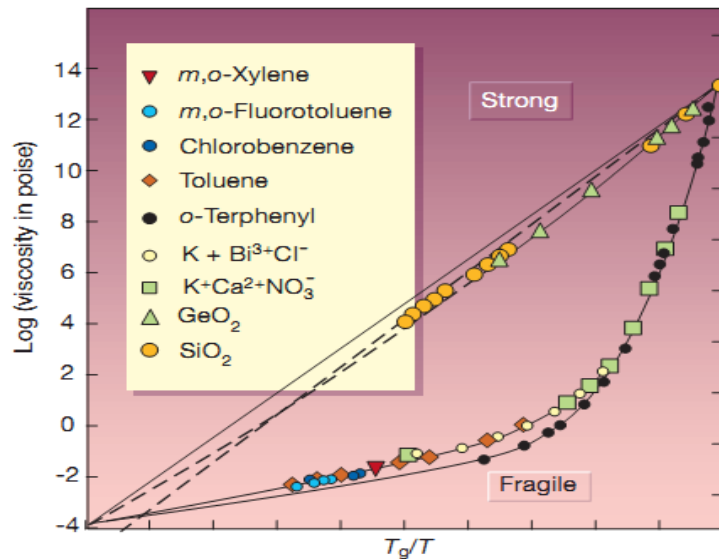


Рис. 2. "Angell plot" вязкости для некоторых стеклообразующих систем.

Количественное значение отклонения от закона Аррениуса можно охарактеризовать т.н. показателем хрупкости (fragility index):

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial (T_g / T)} \right|_{T=T_g}, \quad (1)$$

который есть суть наклон температурной зависимости вязкости на Рис.2 при температуре стеклования.

### Компьютерное моделирование стеклования.

В силу отсутствия строгой теории и сложности аналитического описания процесса стеклования основным инструментом теоретического исследования здесь является компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. Однако применительно к исследованию стеклования молекулярно динамическое моделирование сопряжено с определенными трудностями.

Во-первых, в силу размерных эффектов при изучении динамических свойств компьютерное моделирование стеклования требует рассмотрения достаточно большого числа частиц (по крайней мере нескольких тысяч). Во-вторых, времена релаксации системы в окрестности температуры стеклования очень быстро растут, что требует очень больших времен моделирования (иногда сотни миллионов шагов для моделирования одного термодинамического состояния). В совокупности с частой необходимостью использования неизотопных межчастичных потенциалов для моделирования некоторых систем это приводит к огромным объемам машинного времени, необходимым для проведения качественного моделирования. Простые оценки показывают, что время выполнения

расчетов, необходимых для написания одной статьи по стеклованию при моделировании на одном процессоре, может составлять десятки лет. Очевидно, что для получения конкурентоспособных результатов в этой области на современном этапе необходима параллельная реализация задачи на современных суперкомпьютерах. Однако даже в этом случае требуется тщательный отбор модельных систем для исследования. Такие модели должны удовлетворять определенным требованиям. Во-первых, потенциал взаимодействия должен быть достаточно простым (желательно изотропным), но вместе с этим качественно верно описывать свойства изучаемого класса систем. Во-вторых, система, описываемая таким потенциалом, должна обладать высокой стеклообразующей способностью, то есть сопротивляться спонтанной кристаллизации в процессе моделирования. Идеальными кандидатами на роль таких модельных систем являются системы, описываемые эффективными парными потенциалами.

### Эффективные парные потенциалы и модель коллапсирующих сфер

Такие потенциалы могут рассматриваться как результат усреднения по углам для систем, взаимодействующих посредством анизотропных потенциалов (например, в случае водородных связей между молекулами воды). При удачном выборе такого потенциала можно воспроизвести основные особенности поведения исследуемых систем, оставаясь в рамках изотропного межчастичного взаимодействия, что существенно экономит машинное время. Одним из примеров такого описания может служить потенциал, предложенный в работе [1], для качественного описания свойств воды (см. Рис. 3а), а также эффективные парные потенциалы для металлов (Рис. 3б).

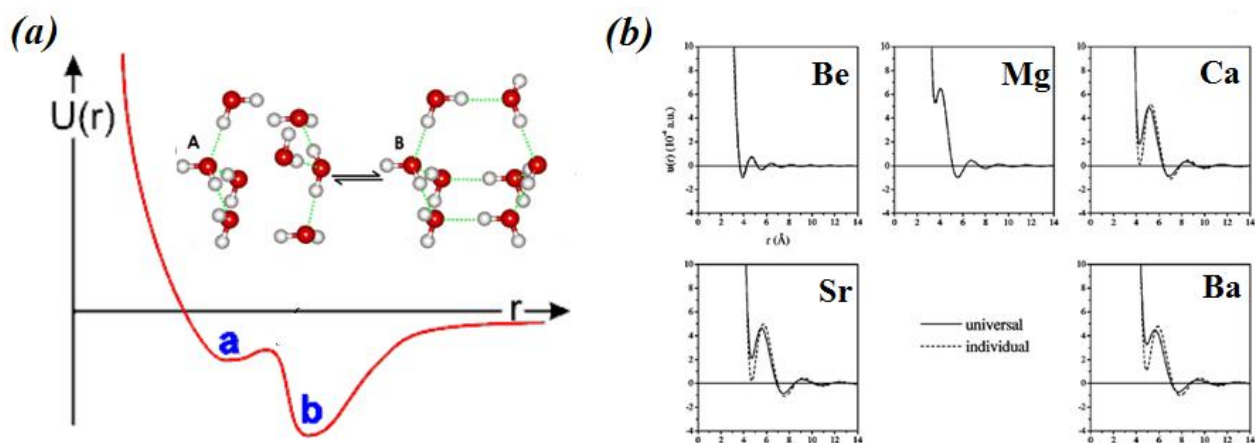


Рис. 3. Эффективные парные потенциалы для воды (а) и некоторых металлов (б).

Показанные на Рис. 3 эффективные потенциалы объединяет общее свойство: они обладают отрицательной кривизной в области отталкивания, что приводит к наличию двух характерных межчастичных расстояний в системе. Легко сообразить, что такое свойство потенциала будет приводить к квазибинарному поведению, то есть существованию частиц с двумя различными эффективными радиусами. Такое поведение отражает тот факт, что в сложных системах с неізотропным взаимодействием возможно существование нескольких устойчивых локальных структур. Яркий пример - два типа локальной структуры с различными плотностями (high density low density states) для воды (см. врезку на рис. 3).

Простейшей системой, демонстрирующей квазибинарное поведение, является модель «коллапсирующих сфер» - система с потенциалом мягких сфер, к которому добавлена отталкивающая добавка большего радиуса. Межчастичный потенциал в данной модели имеет вид

$$U = \varepsilon \cdot \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^n + \frac{1}{2} (1 - \tanh[k_0(r - \sigma)]) \right]. \quad (2)$$

Предыдущие исследования [2] показали, что данная модель демонстрирует очень сложное поведение. В частности, были обнаружены аномалии свойств, характерные для ассоциированных систем типа воды и кремнезема. Целью нашей работы было моделирование стеклования в данной системе.

### Детали компьютерного моделирования

При расчетах использовались стандартные безразмерные единицы: за единицу энергии берется  $\varepsilon$ , то есть  $\tilde{U} = U/\varepsilon$  за единицу длины  $d$ :  $\tilde{r} = r/d$ ; за единицу массы - масса атома  $m$ . Безразмерная температура и время тогда  $\tilde{T} = kT/\varepsilon$ ,  $\tilde{t} = (t/d)\sqrt{\varepsilon/m}$ . При расчетах мы полагали  $n=14$ ,  $k_0=10$ ,  $\sigma = 1.35$ .

Для проведения компьютерного моделирования мы использовали пакет DL\_POLY 2.20. Все расчеты осуществлялись на кластере «Уран» на базе суперкомпьютерного центра УрО РАН.

Система, состоящая из 5000 частиц, моделировалась при периодических граничных условиях в NVT ансамбле, реализованном в термостате Но́зе-Хувера. Шаг интегрирования составлял 0.01 в указанных выше безразмерных единицах. Система исследовалась в интервале плотностей  $\tilde{\rho} \in (0.35 - 0.75)$ . Для каждой точки из этого интервала моделирование начиналось при температуре  $\tilde{T} = 0.3$ , что соответствовало жидкому состоянию при всех плотностях. Затем система последовательно охлаждалась вплоть до температуры, при которой безразмерный коэффициент самодиффузии был порядка  $\tilde{D} \approx 10^{-5}$ . Отметим, что для

релаксации одной конфигурации при таких температурах требуется порядка  $10^8$  шагов, что для системы, состоящей из 5000 частиц, примерно соответствует трем дням вычислений на 30-40 процессорах.

Для оценки температуры стеклования при каждой температуре и плотности вычислялись значения коэффициентов самодиффузии. Затем полученные температурные зависимости аппроксимировались законом Фогеля-Фулчера

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-A}{T - T_0}\right) \quad (3)$$

и степенным законом из теории связанных мод

$$D = a(T - T_c)^\gamma. \quad (4)$$

Температура стеклования  $T_g$  определялась согласно критерию  $D_0 / D(T_g) = 10^{13}$ .

## Результаты

1. Обнаружено, что в широком интервале плотностей система обладает настолько большой стеклообразующей способностью, что становится возможным получение стеклообразного состояния при квазиравновесном охлаждении. Данный интервал находится в области, где ранее были обнаружены термодинамические и структурные аномалии. Результат является уникальным, поскольку это первый случай системы с изотропным отталкивающим потенциалом, в которой удалось получить стекло путем квазиравновесного охлаждения.
2. Построена зависимость температуры стеклования, коэффициентов диффузии и фраздильности от плотности. Данные зависимости имеют аномальный немонотонный характер с ярко выраженными экстремумами. Полученные зависимости  $T_g(\rho)$  изображены на Рис. 4 совместно с равновесной фазовой диаграммой, полученной ранее в работе [2].
3. Обнаружено, что в системе наблюдаются очень сильные отклонения температурных зависимостей вязкости (времени релаксации, коэффициентов диффузии) от закона Аррениуса. Значение коэффициента хрупкости составляют рекордные значения, превышающие все известные ранее системы (см. Рис. 5). Зависимость данного показателя от плотности также немонотонна (Рис. 5).
4. Предложено объяснение полученных немонотонных зависимостей и области существования стабильного стекла, основанное на рассмотрении системы в виде квазибинарной смеси частиц с различными эффективными радиусами.

Результаты исследования опубликованы в работе [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-00757-а), Уральского отделения РАН (проект РЦП-12-ПЗ) и программы президиума РАН (№ 12-П-3-1013).

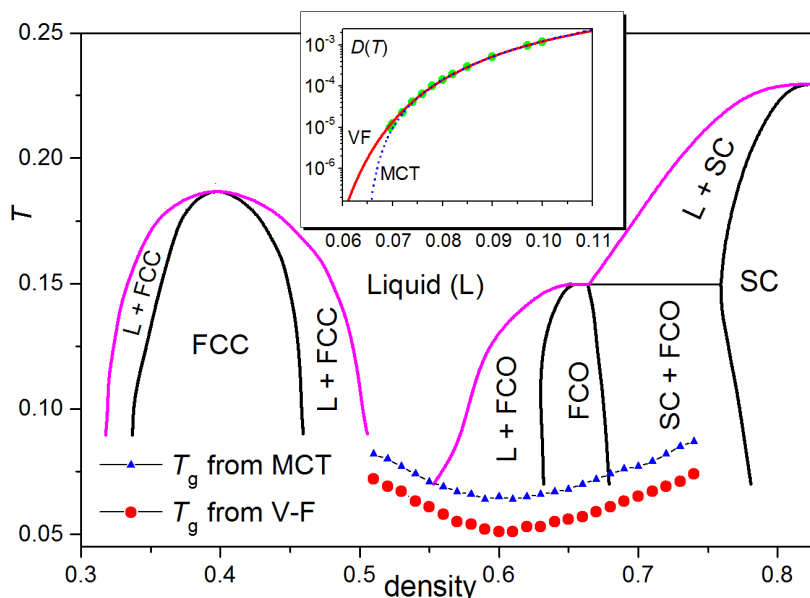


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от плотности для системы коллапсирующих сфер совместно с равновесной фазовой диаграммой. Кружки и треугольники представляют температуры стеклования, полученные при использовании (3) и (4) соответственно. На врезке представлены примеры таких аппроксимаций.

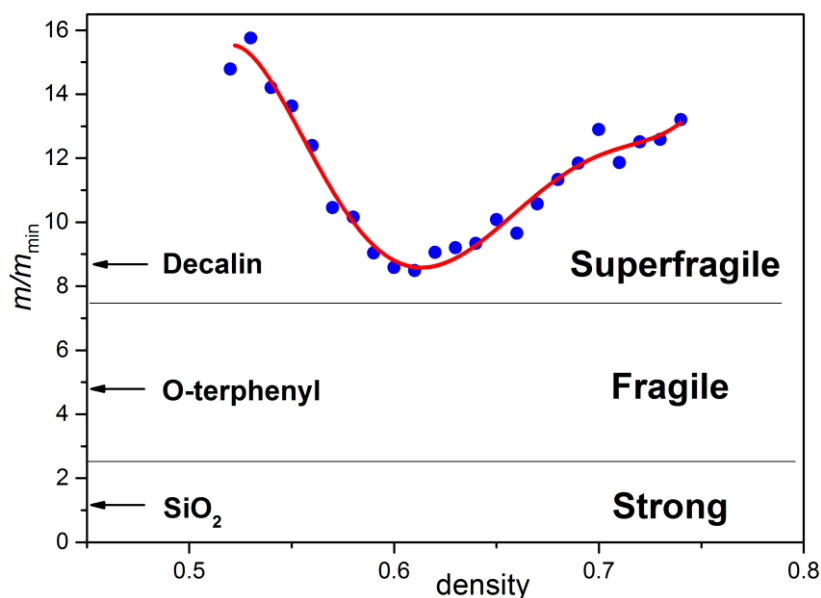


Рис. 5. Зависимость показателя хрупкости (1) от плотности для системы коллапсирующих сфер в сравнении с другими стеклообразующими системами.

## Литература

1. O.Mishima and H.E. Stanley, Nature 396, 329 (1998)

2. Yu.D. Fomin, N.V. Gribova, V.N. Ryzhov, S.M. Stishov, Daan Frenkel, *J. Chem. Phys.* **129**, 064512 (2008).
3. R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev, V.N. Ryzhov, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 025701 (2013).