

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР

Р.Е. Рыльцев¹, Н.М. Щелкачев^{1,2,3}, В.Н. Рыжов³

1 – Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

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

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

PRL **110**, 025701 (2013)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
11 JANUARY 2013

**Superfragile Glassy Dynamics of a One-Component System with Isotropic
Potential: Competition of Diffusion and Frustration**

R. E. Ryltsev,¹ N. M. Chtchelkatchev,^{2,3,4} and V. N. Ryzhov^{2,3}

Что такое стеклование?

Стеклообразное состояние – твердое аморфное метастабильное состояние вещества.

Стеклообразующие системы:

- **Оксиды (SiO_2 , GeO_2 ...)**
- **Металлические сплавы (Fe-B, Cu-Zn,...)**
- **Органические жидкости (Глицерин, Орто-терфенил)**
- **Полимеры**
- **Гели**
- **Пены**
- **Коллоидные системы**
- **Спиновые стекла**

Чем интересен процесс стеклования?

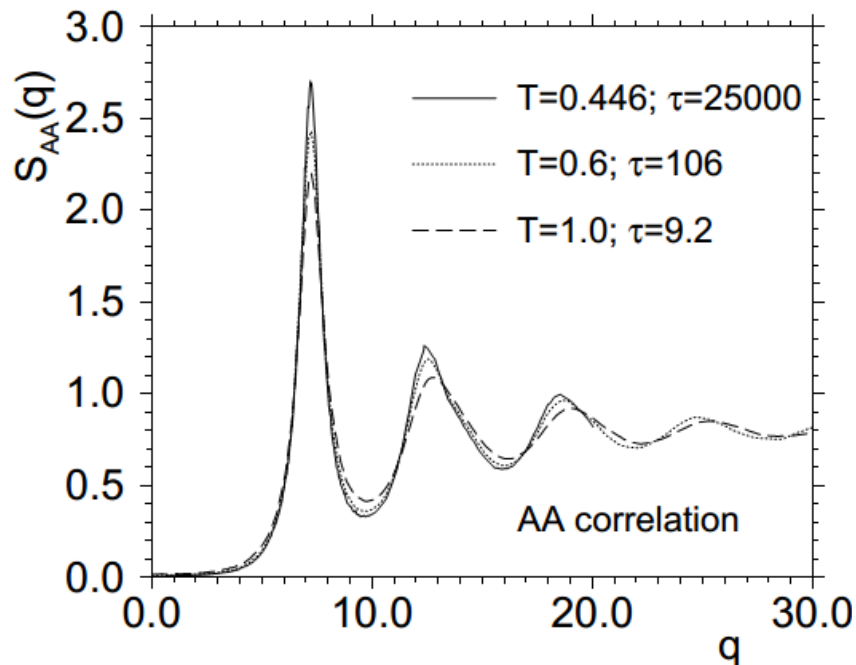
С практической точки зрения интерес к стеклованию обусловлен широким распространением аморфных материалов в промышленности. Это связано с тем, что многие материалы именно в аморфном состоянии обладают уникальными свойствами, кардинально отличающимися от свойств в кристаллическом состоянии. В этой связи, 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.

Особенности процесса стеклования

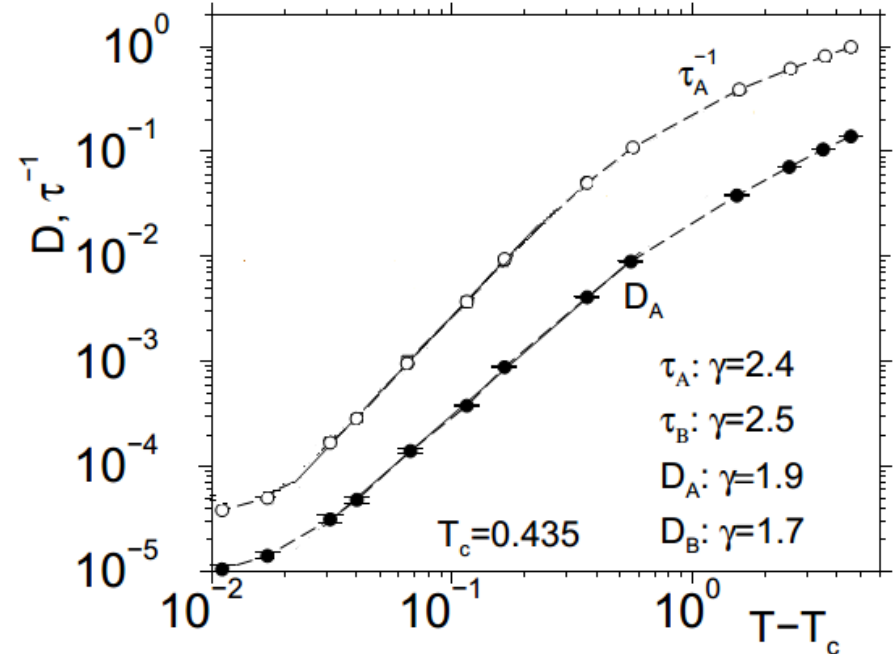
Аномальное (10-12 порядков) изменение динамических свойств (вязкость, время релаксации) в узком температурном интервале, которое не сопровождается заметными изменениями структуры

Пример: бинарная система с потенциалом Леннард-Джонса

Структурный фактор



Коэффициент диффузии и время релаксации



Особенности процесса стеклования

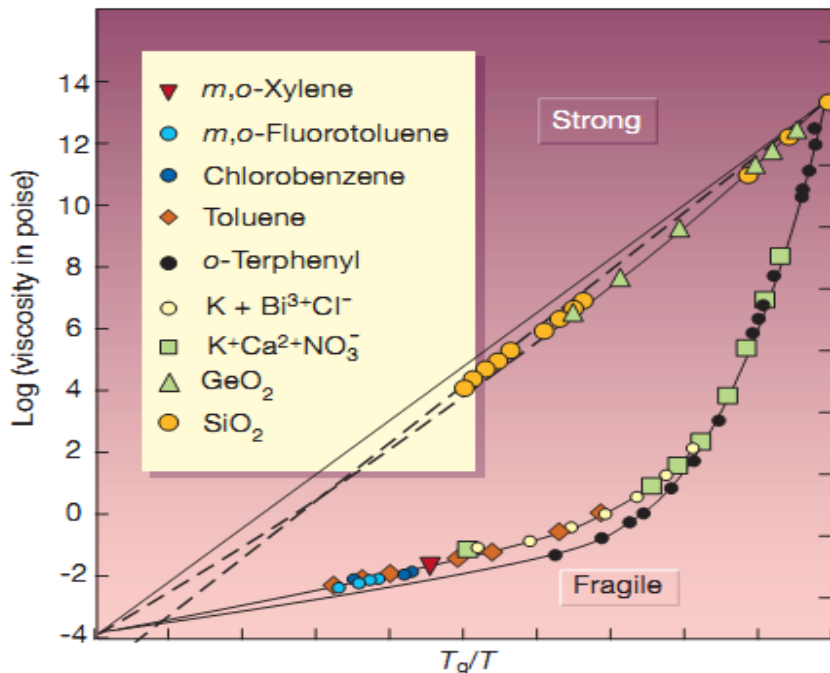
Температурные зависимости вязкости (коэффициентов диффузии) часто отклоняются от закона Аррениуса. На этом свойстве основана классификация стеклообразующих систем А. Эйнджела.

Закон Аррениуса (strong)

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

Закон Фогеля-Фульчера (fragile)

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



Степень отклонения от закона Аррениуса отражает т.н. показатель хрупкости (fragility index)

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

Компьютерное моделирование стеклования

Трудности

- 1. Размерные эффекты (требуется много частиц)**
- 2. Медленная релаксация (требуется большие времена)**
- 3. Спонтанная кристаллизация**



Нужны оптимальные модельные системы!

Требования:

- 1. Простой потенциал**
- 2. Высокая стеклообразующая способность**
- 3. Отражает общие свойства некоторого класса систем**

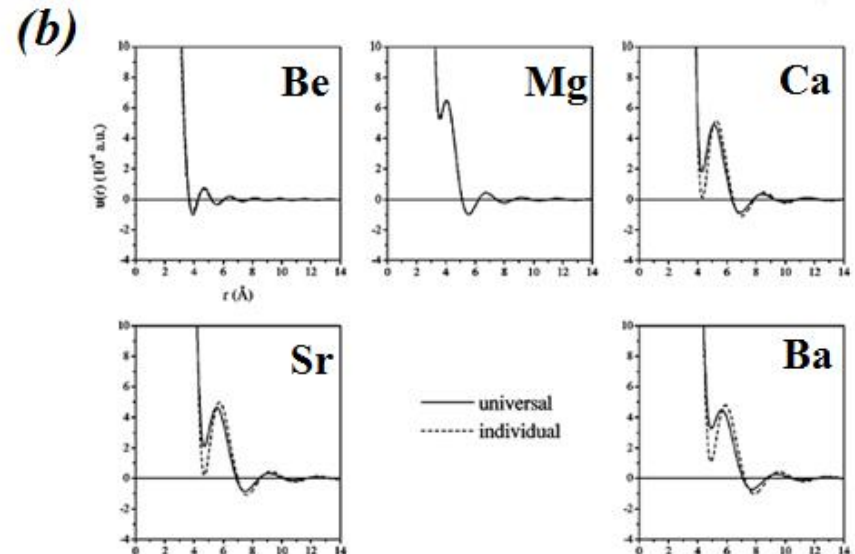
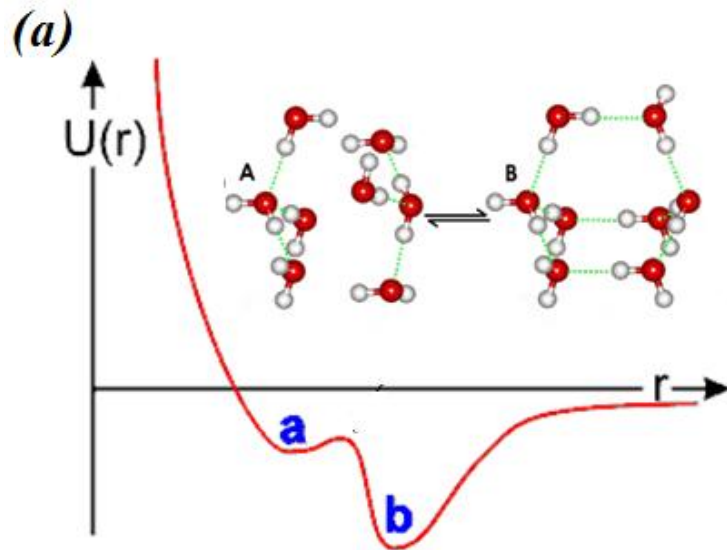


Модельные системы

- 1. Бинарные смеси (L-J, мягкие сферы)**
- 2. Неизотропные потенциалы (SiO₂)**
- 3. Эффективные парные потенциалы**

Эффективные парные потенциалы

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.

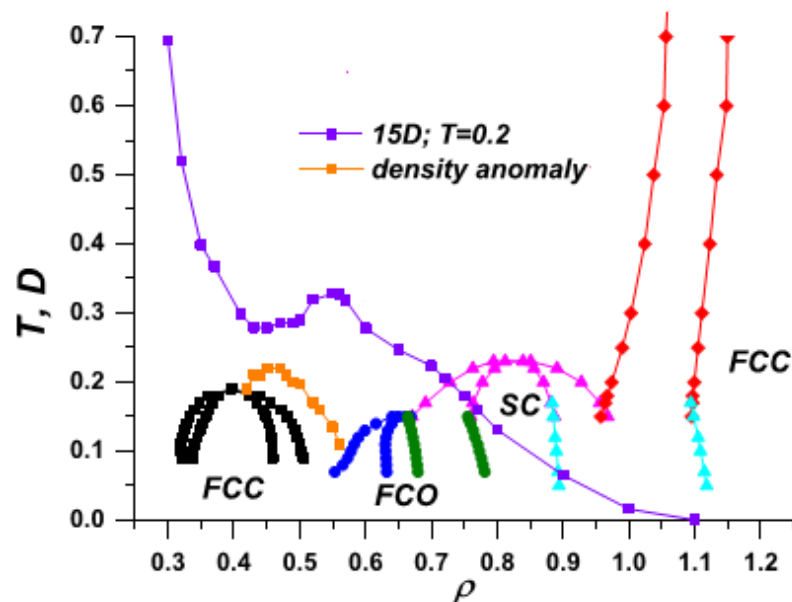
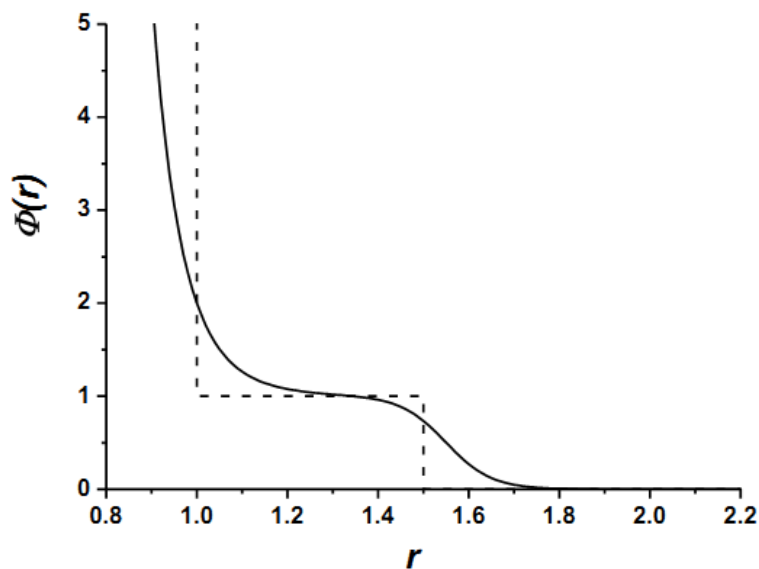


Эффективные потенциалы для воды (a) и некоторых металлов (b).

Система коллапсирующих сфер

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

Конкуренция двух масштабов потенциала вызывает квазибинарное поведение (то есть существование частиц с различными эффективными радиусами) и аномалии свойств. Ниже изображены график потенциала и фазовая диаграмма системы вместе с температурной зависимостью коэффициента диффузии. Видно, что фазовая диаграмма имеет очень сложный вид, и наблюдается аномальное поведение коэффициента диффузии.



Цель:

**исследовать особенности стеклования системы
коллапсирующих сфер методами равновесной
молекулярной динамики**

Задачи:

- Определение интервала плотностей существования стекла**
- Определение зависимости температуры стеклования от плотности**
- Исследование свойств стекольной фазы**

Детали моделирования

Программный пакет: DL_POLY 2.20

Кластер: «Уран» - 1784 CPU, 240 GPU 160Тфлопс

Число частиц: $N = 5000$

Ансамбль: NVT Nose-Hoover

Безразмерные
переменные:

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= U / \varepsilon & \tilde{r} &= r / d & \tilde{T} &= kT / \varepsilon \\ \tilde{\rho} &= Nd^3 / V & \tilde{t} &= (t / d) \sqrt{\varepsilon / m} \end{aligned}$$

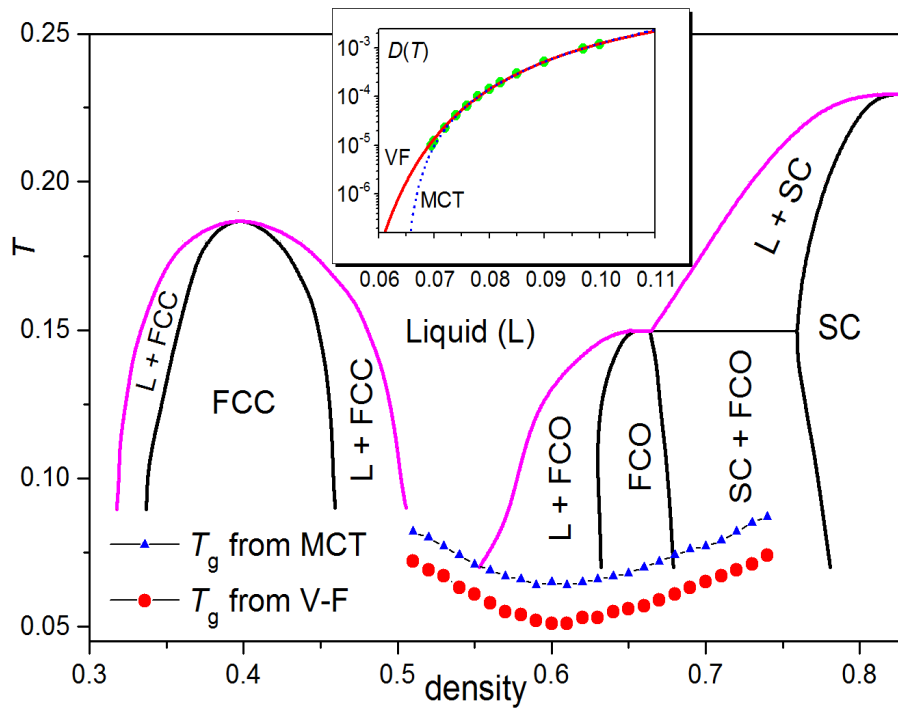
Шаг интегрирования: $\Delta\tilde{t} = 0.01$

Система последовательно охлаждалась от высокотемпературного состояния, соответствующего жидкой фазе, вплоть до температуры, при которой безразмерный коэффициент самодиффузии был порядка 10^{-5} .

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.

Результаты

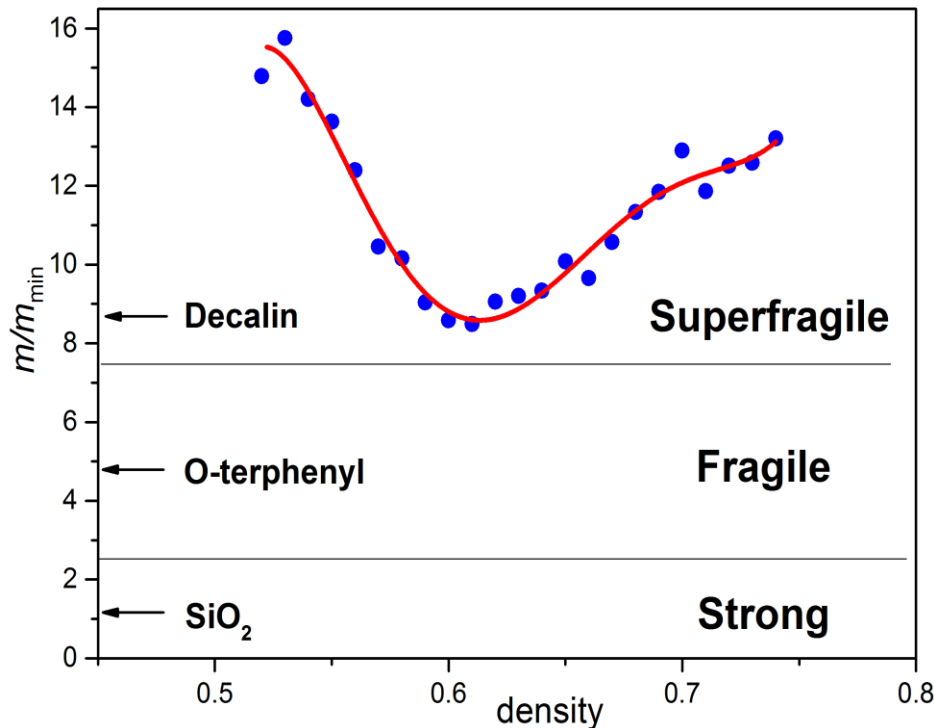
Обнаружено, что в широком интервале плотностей система обладает настолько большой стеклообразующей способностью, что становится возможным получение стекольного состояния при квазиравновесном охлаждении. Результат получен впервые для систем с изотропным отталкивающим потенциалом.



Зависимость температуры стеклования T_g от плотности для системы коллапсирующих сфер совместно с равновесной фазовой диаграммой. Кружки и треугольники представляют температуры стеклования, полученные при аппроксимации коэффициентов диффузии законом Вогеля-Фульчера и степенным законом теории связанных мод соответственно. На врезке представлены примеры таких аппроксимаций.

Результаты

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. рисунок). Зависимость данного показателя от плотности также немонотонна.



Зависимость показателя хрупкости (fragility index) от плотности для системы коллапсирующих сфер в сравнении с другими стеклообразующими системами.