Физика низких температур, 1995, т. 21, № 11, с. 1174–1177 УДК 539.2

Структура и свойства атомарной фазы твердого азота. Сравнение теории с машинным экспериментом

Л. Н. Якуб

Одесская государственная академия холода, Украина, 270100, г. Одесса, ул. Петра Великого, 1/3

Статья поступила в редакцию 13 июня 1995 г.

Сравниваются и анализируются результаты расчета функции распределения и термодинамических свойств кристаллического азота в атомарной фазе на основе статистической теории и метода Монте-Карло, выполненных для одной потенциальной модели. Показано, что при плотностях, характерных для кристаллической фазы, уже первое приближение теории дает хорошие количественные результаты как для давления, так и для внутренней энергии.

Порівнюються та аналізуються результати розрахунку функції розподілу та термодинамічних властивостей кристалічного азоту в атомарній фазі на основі статистичної теорії та методу Монте-Карло, виконаних для однієї потенціальної моделі. Показано, що при густинах, характерних для кристалічної фази, вже перше наближення теорії дає добрі кількісні результати як для тиску, так і для внутрішньої енергії.

Азот относится к числу простейших криокристаллов, имеющих богатую фазовую диаграмму в области высоких давлений [1]. Не все обнаруженные фазы достаточно изучены, существование некоторых только предсказано, но экспериментально не подтверждено. Одной из наиболее интригующих фаз высокого давления является атомарная фаза твердого азота. На возможность существования этой фазы, а также перехода из молекулярной фазы в атомарную при $T = 0$ и давлениях порядка 1 Мбар впервые было указано в работах [2,3]. Расчеты, выполненные Мартином и Нидсом [3], позволили сделать вывод, что наиболее устойчивой структурой этой фазы является структура $A7$ (типа мышьяка) с координационным числом 3.

Теоретическая попытка предсказания P–T-зависимости фазового перехода из молекулярной в немолекулярную фазу в области высоких температур была предпринята нами в [4]. В этой работе было использовано представление о том, что переход сопровождается разрывом тройной химической связи с образованием трех простых связей с тремя ближайшими соседями в решетке типа $A7$.

Исследования ударного сжатия жидкого азота Неллисом и сотр. [5] привели к открытию фазового перехода первого рода в азотном флюиде. Выводы, сделанные в [6,7], позволяют предположить, что этот переход также связан с образованием флюидной атомарной фазы. Если принять эту точку зрения, то одной из актуальных задач теории в области высоких и сверхвысоких давлений становится не только задача исследования параметров линии перехода молекулярный — атомарный кристалл [4], но и линий плавления этих фаз. Цель данной работы — оценка возможности предсказания свойств атомарного кристалла, необходимых для оценки положения его линии плавления.

К сожалению, данная фаза экспериментально еще не обнаружена. Поэтому нельзя непосредственно сравнить результаты расчета с опытными данными. Однако есть возможность сопоставить их с данными машинного эксперимента, позволяющая по крайней мере оценить влияние допущений теории на точность предсказания свойств в той области параметров состояния, в которой предполагается существование кристаллической атомарной фазы.

Для удобства обсуждения и сравнения результатов машинного эксперимента с данными теории [4] ниже кратко изложены ее основные положения. Для расчета термодинамических свойств использовано уравнение состояния классического кристалла. Выражение для свободной энергии с точностью до второго приближения метода разложения по малому параметру [9] имеет вид

$$F = F_{\mathrm{id}}^{\mathrm{lat}} + U_{\mathrm{st}} - NkT \ln \left(v_f / v\right). \qquad (1)$$

Здесь v — удельный объем; v_f — так называемый свободный объем:

$$v_f = \int \exp \left(-U_{10}(r)/kT\right) d\mathbf{r}. \qquad (2)$$

Свободная энергия идеального решеточного газа имеет вид

© Л. Н. Якуб, 1995

$$F_{\text{id}}^{\text{lat}} = NkT \ln \left(\frac{h^3}{v(2\pi mkT)^{3/2}} \right), \qquad (3)$$

энергия статической решетки U_{st} равна

$$U_{\text{st}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \Phi(r_{ij}^0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U(r_{ij}^0). \qquad (4)$$

Здесь $U_{i0}(r)$ — энергия отдельного атома в поле статического окружения [4,9]; $\Phi(r)$ — энергия невалентного отталкивания атомов; $U(r)$ — энергия химической связи. Первое суммирование в (4) проводится по всем без исключения парам атомов, второе суммирование проводится только по парам атомов, которые являются ближайшими соседями; r_{ij}^0 — расстояние между атомами в статической решетке.

Зависимость химического вклада от расстояния между ближайшими соседями описывается экспоненциально убывающей функцией

$$U(r) = -B \exp(-br), \quad B/k = 6{,}6 \cdot 10^5 \text{ K}, \quad b = 1{,}52 \text{ Å}^{-1}. \qquad (5)$$

Энергия $\Phi(R)$ [4] представлена в виде

$$\Phi(r) = Ar^{-13/2}, \quad A/k = 3{,}86 \cdot 10^5 \text{ K}, \qquad (6)$$

где r — в Å.

В рамках квазигармонического приближения свободный объем вычисляется следующим образом:

$$v_f^h = \left(\frac{\pi kT}{\alpha_1} \right) \left(\frac{\pi kT}{\alpha_2} \right)^{1/2}. \qquad (7)$$

Выражения для упругих констант α_1 и α_2 через значения решеточных сумм, параметры решетки и энергии взаимодействия приведены в [4]. Используя выражение для свободной энергии и известные соотношения термодинамики, нетрудно найти необходимый для расчета фазового равновесия химический потенциал и давление, а также внутреннюю энергию и другие термодинамические функции.

Вместе с тем адекватность уравнения состояния в приближении (1)–(4) реальному поведению кристалла требует подтверждения, так как здесь не учтены эффекты ангармонизма и корреляционные поправки второго приближения теории, которые могут быть существенными на линии плавления [8].

Состоятельность любой приближенной статистической теории традиционно устанавливается путем сравнения результатов расчета на ее основе внутренней энергии и давления с данными машинных экспериментов. Поэтому в настоящей работе проведены прямые вычисления Монте-Карло для той же потенциальной модели атомарного кристалла, которая была предложена в [4] и приведена выше ((5)–(7)). Использовалась программа, в основе которой лежит классический алгоритм Метрополиса и периодические граничные условия. Вычисления были проведены на изотерме $T = 1{,}5$ кК при значениях удельных объемов 25, 30, 35, 40, 50 и 60 a_0^3/атом (a_0 — боровский радиус). Расчеты выполнялись следующим образом.

Сначала в основной ячейке в узлах простой кубической решетки размещалось 512 атомов. Затем одна из ГЦК подрешеток этой решетки смещалась в направлении [111] до положения минимума потенциальной энергии, отвечающего структуре $A7$ [4]. После этого фиксировались химические связи между ближайшими соседями (по три на каждый атом), они образовывали параллельные пространственные слои связанных атомов. В процессе машинного эксперимента случайным образом выбирались отдельн атомы и делались попытки их перемещения в новое случайное положение, отстоящее от исходного не более чем на заданную величину. В зависимости от значений энергий исходного и нового состояний новое состояние либо принималось (состоявшийся шаг), либо отбрасывалось. После 20 000–30 000 шагов устанавливалось стационарное состояние (см. рис. 1), затем примерно через каждые 1 500 шагов вычислялись давление и внутренняя энергия. Результаты усреднялись на протяжении примерно 60 000 последующих шагов. На компьютере 486–DX2/66 расчет каждого состояния (каждой точки при тестированных параметрах) занимал около 4 ч.

Никакие специальные ограничения, обеспечивающие сохранение кристаллической структуры в процессе машинного эксперимента, не вводились.

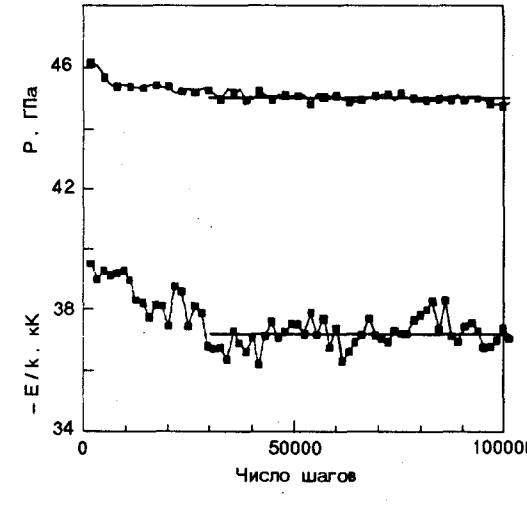

Рис. 1. Изменение значений давления и абсолютной величины внутренней энергии в процессе машинного эксперимента при $v = 40\, a_0^3$/атом (7,133 см^3/моль) и $T = 1{,}5$ кК.

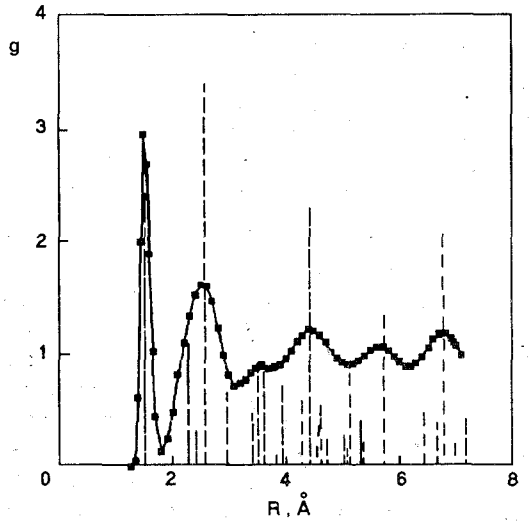

Рис. 2. Радиальная функция распределения кристаллического азота в атомарной фазе при $v = 40\ a_0^3$/атом (7,133 см^3/моль) и $T = 1{,}5$ кК. Штриховые линии относятся к координационным сферам статической решетки $A7$ в условном масштабе.

Поэтому важно было убедиться, что исходная структура кристалла сохраняется. Одновременно с термодинамическими свойствами рассчитывалась радиальная функция распределения. Для этого при каждом расчете давления и внутренней энергии определялись расстояния между всеми парами частиц и вычислялось число частиц, расстояния между которыми находятся в заданных интервалах (0,05 Å), что после усреднения позволяло определить радиальную функцию распределения. На рис. 2 представлены результаты расчета функции распределения для одного из исследованных состояний, там же штриховыми линиями условно нанесены положения координационных сфер исходной статической решетки.

Как видно, функция распределения ведет себя типичным для кристаллической фазы образом с ярко выраженной периодичностью структуры. Характерные пики точно коррелируют с координационными сферами статической решетки. Первая координационная сфера отвечает химически связанным парам атомов, вторая — первой координационной сфере ГЦК подрешетки и т.д.

На рис. 3 и 4 представлены результаты сравнения расчетных и «экспериментальных» значений внутренней энергии и давления, найденных в работе двумя описанными подходами. Оценена наиболее вероятная ошибка расчета [10]: около 0,3 ГПа для давления и около 0,05 кК для внутренней энергии. Можно отметить хорошее согласие между расчетом и машинным экспериментом как для давления, так и для внутренней энергии. Некоторые расхождения наблюдаются только при сравнительно небольших плотностях, соответствующих метастабильному кристаллу, и связаны, по-видимому, с возрастанием роли ангармонизма.

К сожалению, последовательный учет ангармонизма в данной модели кристалла требует существенных усложнений расчетных соотношений и выходит за рамки данной работы. Вместе с тем можно отметить, что, как показано в [8] на примере леннард-джонсовского кристалла, квазигармоническое приближение дает удовлетворительные результаты для давления, не уступающие по точности расчету с учетом двух ангармонических поправок и корреляций в смещениях атомов. Аналогичная

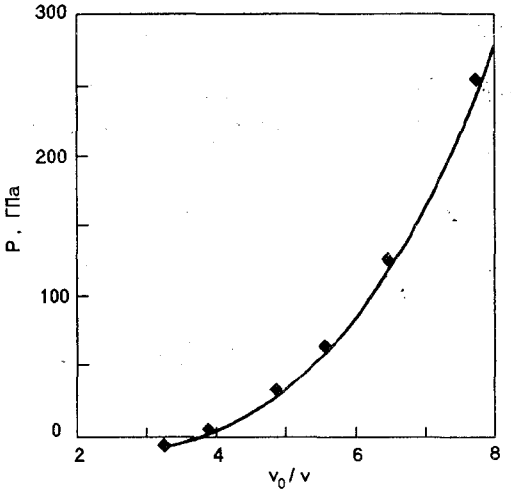

Рис. 3. Зависимость давления от приведенной плотности на изотерме $T = 1{,}5$ кК, $v_0 = 34{,}67$ см^3/моль соответствует объему жидкого азота при 77 К и 1 атм. Сплошная линия — расчет, точки — машинный эксперимент.

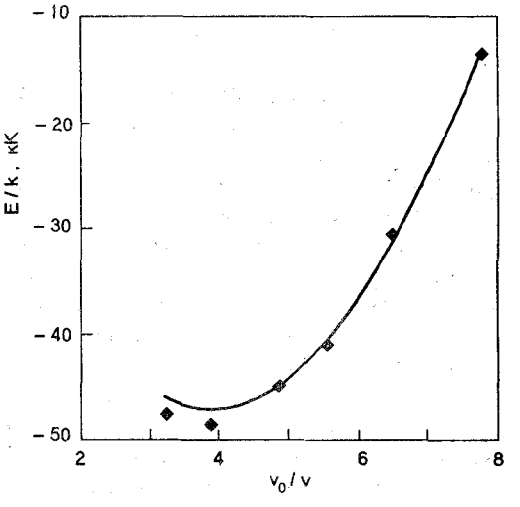

Рис. 4. Зависимость внутренней энергии от приведенной плотности при $T = 1{,}5$ кК. Обозначения те же, что и на рис. 3.

ситуация, т.е. взаимная компенсация поправок, по-видимому, существует и здесь. Ангармонизм слабо влияет на термические свойства, но сказывается на калорических при увеличении объема. Кроме того, бинарные корреляции дают заметный вклад в величину энтропии, изменяя коллективную энтропию примерно на 30%

Таким образом, можно сделать вывод о том, что расчетная схема, использованная ранее [4], с учетом отмеченных выше особенностей может быть использована для предсказания поведения линии плавления атомарной фазы азота в области высоких давлений.

В заключение автор выражает признательность Е. С. Якубу за предоставленную возможность использования разработанной им программы расчета методом Монте-Карло. Исследование, описанное в данной работе, стало возможным благодаря гранту No U1ROOO Международного научного фонда Дж. Сороса.

1. Ю. А. Фрейман, *ФНТ* **16**, 956 (1990).
2. A. K. McMahan and R. LeSar, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1929 (1985).
3. R. M. Martin and R. J. Needs, *Phys. Rev.* **B34**, 5082 (1986).
4. Л. Н.Якуб, *ФНТ* **19**, 531 (1993).
5. H. B. Radousky, W. J. Nellis, M. Ross, D. C. Hamilton, and A. C. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2419 (1986).
6. D. C. Hamilton and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **90**, 4972 (1989).
7. Е. С. Якуб, *ФНТ* **20**, 739 (1994).
8. А. П. Угольников, Л. Н. Якуб, *Расплавы* № 4, **59** (1990).
9. С. А. Щекатолина, Л. Н. Якуб, *УФЖ* **21**, 535 (1976).
10. И. М. Соболь, *Численные методы Монте-Карло*, Наука, Москва (1973).

The structure and properties of the atomic phase of solid nitrogen. Comparison of theory and computer experiment

L. N. Yakub

The paper compares and analyses the results of calculation of the distribution function and thermodynamic properties of crystalline nitrogen in the atomic phase on the basis of statistical theory and the Monte Carlo method obtained for a certain potential model. It is shown that for densities characteristic of the crystal phase, even the first approximation of the theory yields good quantitative results both for pressure and for energy.