

БЕЗПАЛЬЧУК Володимир Миколайович
аспірант,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького
bezpalchhukv@gmail.com

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СПІНОДАЛЬНОГО РОЗПАДУ ТА ВПОРЯДКУВАННЯ КІНЕТИЧНИМ СЕРЕДНЬОПОЛЬОВИМ МЕТОДОМ

Анотація. У роботі представлено опис кінетичного середньопольового методу та його застосування до моделювання спінодального розпаду і впорядкування. Представлено розширення даного методу з врахуванням другої координативної сфери і узагальненням на вакансійний механізм дифузії. Проведено моделювання, оригінальним та розширеними методами, процесу спінодального розпаду і впорядкування для тривимірного випадку з врахуванням дифузійної асиметрії. Представлено залежність параметрів спінодального розпаду (характерної довжини неоднорідності системи та девіації концентрації) від рухливостей компонентів системи і значення коефіцієнта асиметрії. Показано, що швидкість експоненційного наростання девіації визначається повільнішим компонентом і практично не залежить від початкового шуму в системі. Показано вплив асиметрії на впорядкування в процесі дифузії для двокомпонентної системи.

Ключові слова: спінодальний розпад, впорядкування, середньопольовий метод, вакансії, моделювання

Постановка проблеми. Розвиток та удосконалення альтернативних методів атомістичного моделювання (поряд із вже існуючими методами Монте – Карло, методом молекулярної динаміки та ін.) є актуальною задачею в сучасних умовах росту обчислювальних систем. Середньопольові методи при їх застосуванні можуть суттєво знизити час розрахунків комп'ютерного моделювання, збільшити точність обчислень і розмір зразків.

Аналіз останніх досліджень і публікацій та виокремлення частини нерозв'язаної раніше проблеми. Наближення середнього поля для опису дифузії в атомній шкалі розвинув Ж. Мартен [1], а застосування цієї моделі з різкою дифузійною асиметрією було розвинуто в серії робіт З. Ерделі, Д. Беке та їхніх співробітників [2-4]. Зокрема, був передбачений теоретично і

перевірений експериментально ефект загострення концентраційного профілю на початковій стадії дифузії. Група Беке-Ерделі також уперше застосувала згаданий метод до утворення впорядкованих фаз на інтерфейсах в процесах реакційної дифузії між системами зі значною різницею парних взаємодій. Для дифузійної пари з решіткою ОЦК і значною асиметрією парних взаємодій був знайдений ефект впорядкування фази типу бета-латуні з концентраціями, значно меншими за стехіометричну. Подальше застосування моделі Мартена до ГЦК решітки дозволило спостерігати раніше невідомий ефект зміни інкубаційного періоду впорядкованих фаз при взаємній дифузії в залежності від параметра асиметрії [5]. У попередніх роботах застосовувався квазіодновимірний алгоритм для даного методу, у [6] він був модифікований для тривимірного випадку.

В даній моделі, фактично, для кожного атома розглядається усереднення по статистичному ансамблю. Такий середньопольовий підхід був розвинутий, зокрема, А. Хачатуряном [7]. Однак у роботах Хачатуряна і його послідовників кожному вузлу схеми приписується одночасно параметр порядку, що зберігається (концентрація) і локальний параметр порядку, що не зберігається.

Метою статті є модифікація тривимірного кінетичного середньопольового методу та його застосування до моделювання розпаду і впорядкування в бінарному твердому розчині.

Викладення основного матеріалу. *Основні положення тривимірного кінетичного середньопольового методу – Kinetic Mean Field (KMF).* Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис окремого атома кристалічної решітки одночасно, як окремого атома, і як окремої комірки об'ємом в один атом. Атом може володіти певними макроскопічними параметрами (в даному випадку концентрацією). Основним поняттям моделі є “сірий атом” – атом, концентрація якого знаходиться в межах від 0 або 1. Концентрація в цій моделі розглядається не як концентрація в істинному значенні цього слова, а як певна імовірність знаходження атома конкретного сорту в даному вузлі решітки.

Величина зміни концентрації в кожному атомі (вузлі) тривимірної решітки визначається відповідно до закону збереження речовини, а саме, різницею вхідних потоків із найближчої координаційної сфери і зустрічних вихідних потоків:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\sum_{k=1}^Z C_i(1-C_k)\Gamma_{ik} + \sum_{k=1}^Z C_k(1-C_i)\Gamma_{ki} \quad (1)$$

де C_i – концентрація сорту А в цьому вузлі, C_k – концентрація в k-му сусідньому вузлі з загального числа сусідів Z . $C_i(1-C_k)$ – це імовірність того, що в i-му вузлі знаходиться атом А, а в сусідньому k-му вузлі – атом В, тобто обмін атомів можливий. Γ_{ik} – частота стрибків атомів А з даного вузла в вузол k-го сусіда (і зворотних стрибків атомів В), яка визначається як:

$$\Gamma_{ik}^{AV} = \nu \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E_{ik}^{before}}{kT}\right), \quad (2)$$

де E^{saddle} приймається однаковою для всіх стрибків, а $E_{ik}^{before} = E_i^A + E_k^B$ – енергія системи до стрибка. E_i^A і E_k^B – енергії зв'язку i-того вузла з сусідами коли в даному вузлі знаходиться атом сорту А і В відповідно.

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^Z (1-C_k), \\ E_i^B &= V_{AB} \sum_{k=1}^Z C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^Z (1-C_k), \end{aligned} \quad (3)$$

де V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} – енергії парної взаємодії компонентів А і В, енергія взаємодії з вакансіями вважається рівною 0.

Модифікація методу КМФ для врахування другої координаційної сфери.
Для врахування впливу вузлів з другої координаційної сфери разом із енергіями парної взаємодії для першої координаційної сфери V_{AA}, V_{AB}, V_{BB} введемо енергії для другої сфери, і позначимо їх як $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{AB}, \varepsilon_{BB}$. Також введемо відповідно енергії змішування $\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$, і коефіцієнт асиметрії $\mu = \frac{\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}}{2}$ для

другої сфери. Загальна кількість сусідів у кожного вузла тепер буде $Z = Z_1 + Z_2$ сумою сусідів першої і другої координаційної сфери. Перепишемо тепер енергії зв'язку і-того вузла з сусідами наступними чином:

$$\begin{aligned} E_i^A &= V_{AA} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1-C_k) + \varepsilon_{AA} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1-C_k), \\ E_i^B &= V_{AB} \sum_{k=1}^{Z_1} C_k + V_{BB} \sum_{k=1}^{Z_1} (1-C_k) + \varepsilon_{AB} \sum_{k=Z_1+1}^Z C_k + \varepsilon_{BB} \sum_{k=Z_1+1}^Z (1-C_k) \end{aligned} \quad (4)$$

Дану процедуру можна повторити для більшої кількості координаційних схем за необхідності. При цьому потрібно також врахувати необхідність визначення окремих граничних умови для вузлів із другої (або більше) координаційної сфери.

Розширення методу КМФ для вакансійного механізму дифузії. В попередній тривимірній моделі застосовувався обмінний механізм дифузії в твердих тілах, але фізично він майже не реалізується, через значну енергозатратність. Введення вакансій в модель розглядалось в роботі [8], але лише для квазіодновимірного випадку. Тому є необхідність узагальнення даного тривимірного методу для вакансійного механізму дифузії.

Запишемо аналоги рівняння (1) для кожного з трьох компонентів А, В і вакансій V. При цьому врахуємо, що А і В можуть обмінюватись лише з вакансіями.

$$\begin{aligned} \frac{dC_v(i)}{dt} &= -C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} - C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV} + C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} \\ &+ C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{BV} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{dC_A(i)}{dt} = -C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_v(i) \sum_{k=1}^Z C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} \quad (6)$$

$$\frac{dC_B(i)}{dt} = -C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_V(k) \Gamma_{ik}^{BV} + C_V(i) \sum_{k=1}^Z C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV}, \quad (7)$$

де $C_V(i)$, $C_A(i)$ і $C_B(i)$ – концентрації А, В і вакансій в і-тому вузлі. При цьому сума концентрацій всіх компонент рівна 1.

Значення Γ_{ik}^{AV} , Γ_{ik}^{BV} тепер будуть частотами обміну атому сорту А (або В) в і-тому вузлі та вакансії в к-тому вузлі. Передекспоненційне значення частоти ν , може бути різним для компонент А і В, і залежить від рухливості кожного з компонентів. Тоді Γ_{ik}^{AV} матиме вигляд

$$\Gamma_{ik}^{AV} = \nu_{0A} \exp\left(-\frac{E^{saddle} - E^{before}}{kT}\right) \quad (8)$$

а енергія до стрибка

$$E^{before} = \sum_{i'=1}^Z (C_A(i')V_{AA} + C_B(i')V_{AB}), \quad (9)$$

де i' – номер одного із Z сусідів і-того вузла. Аналогічно буде для Γ_{ki}^{AV} , Γ_{ki}^{BV} .

Отриману систему рівнянь (5-7) можна розв'язувати безпосередньо, але оскільки частота стрибків вакансій набагато більше частот стрибків атомів компонентів А і В (в $1/C_V$ разів), крок по часу потрібно буде брати досить малий. Моделювання за такою системою буде дуже повільним. Тому введемо умову квазістаціонарності для вакансій:

$$\frac{dC_V(i)}{dt} = 0 \quad (10)$$

Припущення квазістаціонарності вакансійної підсистеми базується на тому факті, що коефіцієнт дифузії вакансій на кілька порядків вище коефіцієнтів дифузії обох компонентів. Нові значення вакансій у кожному вузлі будемо знаходити за допомогою ітераційної процедури, на кожному кроці по часу. Для цього перепишемо рівняння (5) з врахуванням умови (10) в такому вигляді:

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{C_A(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{AV} + C_B(i) \sum_{k=1}^Z C_v^{iter}(k) \Gamma_{ik}^{BV}}{\sum_{k=1}^Z (C_A(k) \Gamma_{ki}^{AV} + C_B(k) \Gamma_{ki}^{BV})} \quad (11)$$

Ітераційний процес буде продовжуватись до моменту виконання умови збіжності $|\bar{C}^{iter+1} - \bar{C}^{iter}| < \xi$, де ξ має бути значно менше значення середньої концентрації вакансій. Обраховані після ітераційної процедури значення концентрацій вакансій будуть використовуватись у рівняннях (6, 7).

Для того, щоб виконувалась умова незмінності суми всіх компонентів, скоректуємо ітераційний процес процедурою нормування

$$C_v^{iter+1}(i) = \frac{S_0}{S} C_v^{iter+1}(i), \quad (12)$$

де S_0 – сума заданих початкових значень концентрацій вакансій, S – сума значень концентрацій вакансій після кожної ітерації. В результаті даної процедури, середнє значення концентрації вакансій в системі буде незмінним.

Результати моделювання методом КМФ процесу спінодального розпаду та впорядкування в двокомпонентній системі. Використавши описані вище методи, було змодельовано процес спінодального розпаду в двокомпонентній системі для решітки ГЦК. Для спрощення розрахунків приймається $E^{saddle} = 0$. Було проведено декілька модельних експериментів, для яких енергії парної взаємодії $V_{AA} = V_{BB} = -0.1eV$, $V_{AB} = -0.05eV$ і відповідно енергія змішування $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, а також коефіцієнт асиметрії $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ були однакові. При цьому рухливість повільного компоненту була сталою для кожного випадку, а рухливість швидкого компоненту зменшувалась. Для цього зменшувалось значення частоти ν_B відносно ν_A .

В усіх комп'ютерних експериментах, використовувались граничні умови Борна-Кармана. Температура в процесі моделювання $T = 700 K$, початкові концентрації були: $C_A = C_B = 0.5 - C_v / 2$, $C_v = 2e - 5$, так щоб сума була рівна 1. Перед початком моделювання, для ініціації процесу розпаду, в кожному вузлі

був доданий невеликий початковий розкид концентрацій навколо середнього значення:

$$C_A = \bar{C} + \delta(2 \cdot \text{rand} - 1), \quad \delta \sim 10^{-6}$$

Значення частоти ν_{0B} для швидшого компоненту В бралось близьким до частоти Дебая $\nu_B = 10^{13}$ Гц. Для візуалізації результатів моделювання використовувався програмний пакет OVITO – Open Visualization Tool [10].

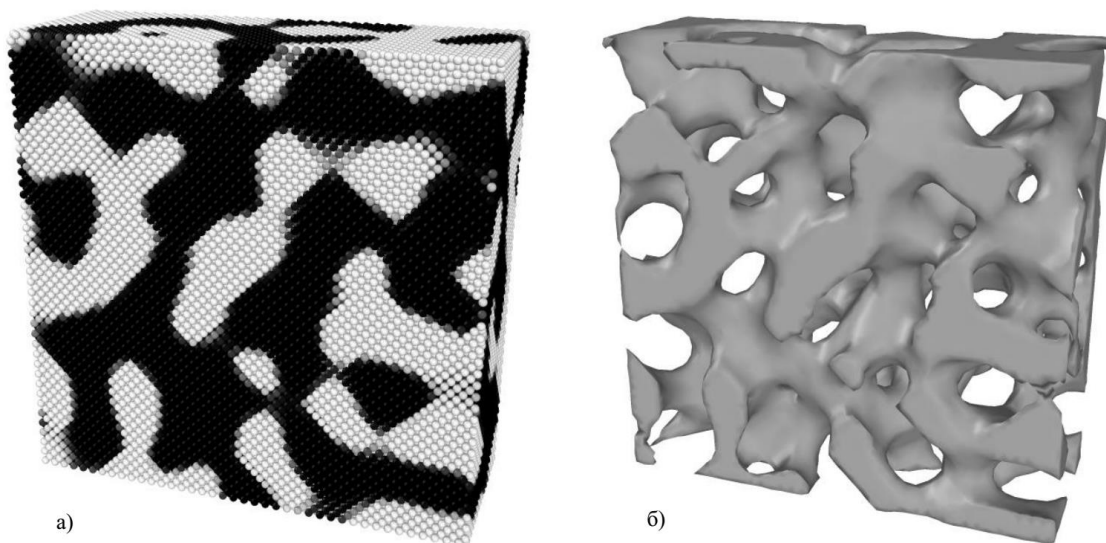


Рис. 1. Спінодальний розпад: а-б) початковий шум в кожному вузлі

$$\nu_B = 1e+13 \text{ Гц}, \nu_A = 0.1e+13 \text{ Гц}, M = 0 \text{ eV}$$

В процесі моделювання, для різних значень рухливості повільнішого (або однакового) компоненту А, що характеризувались частотами $\nu_A = [1e+13, 0.2e+13, 0.1e+13, 0.05e+13, 0.025e+13]$ Гц, було знайдено залежність від часу характерної довжини неоднорідності системи

$$\lambda = \sqrt{\frac{\langle (\Delta C)^2 \rangle}{\langle (\text{grad}C)^2 \rangle}} \quad (13)$$

де C – концентрація компоненту у відповідному вузлі,

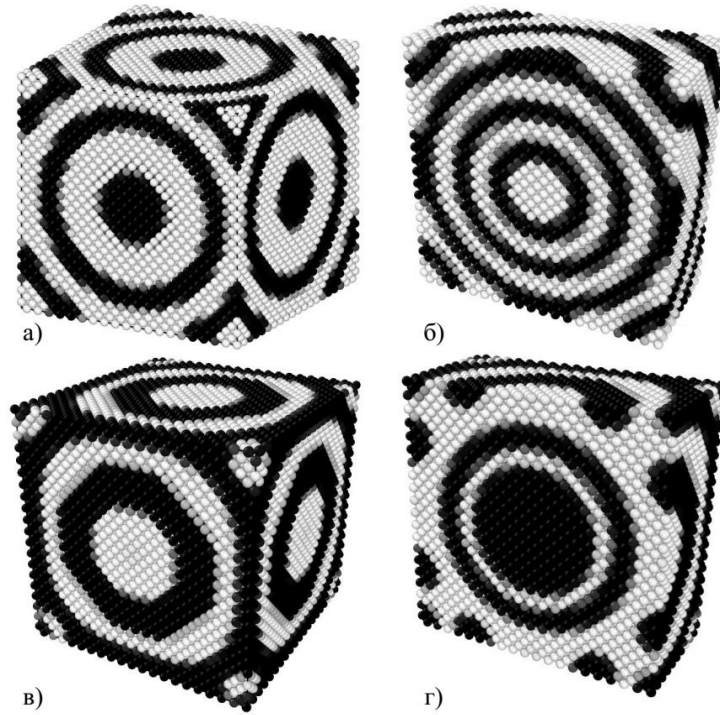


Рис. 2. Спінодальний розпад:

а-б) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13$ Гц, $M = 0$ eV

в-г) початковий шум в одному вузлі $\nu_A = \nu_B = 1e+13$ Гц, $M = 0.03$ eV.

Для характерних довжин λ середній тангенс кута нахилу, на стадії коалесценції, в осях натуральних логарифмів близький до $\frac{1}{2}$.

Також було знайдено залежність від часу девіації (характеристика ступеню розпаду компонентів)

$$dev = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i \sum_j (C_{i,j} - \bar{C})^2}, \quad (14)$$

де \bar{C} – середня концентрація компонента, N – загальна кількість вузлів у системі.

Зазвичай при описі кінетики спінодального розпаду користуються фур'є-перетвореннями концентраційного поля, але для наших цілей достатньо інтегральних характеристик (13) і (14).