

УДК 531.19

Р. Н. Ласовский, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель (БГТУ)**СТРУКТУРИЗАЦИЯ ТРЕХМЕРНЫХ РЕШЕТОЧНЫХ СИСТЕМ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ НАЧАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Получена замкнутая система дифференциально-разностных уравнений для описания эволюции поля концентрации решеточной системы. Исследована кинетика трехмерных решеточных систем с симметричным и асимметричным расположением «затравочных» областей. Отмечена идентичность конечных состояний системы при «затравочных» областях с одинаковыми и разными концентрациями. Показано, что конечное наноструктурное состояние решеточных систем является достаточно устойчивым.

The closed system of differential-difference evolution equations for the particle concentration distribution is evaluated. The kinetics of three-dimensional lattice systems with symmetric and asymmetric arrangement of the “inoculating” areas is investigated. The identity of the final states of the system with the “inoculating” areas with the same and different concentrations is indicated. The stability of the final nanostructured states against fluctuations is pointed out as well.

Введение. Свойства наноструктурных материалов значительно отличаются от свойств однородных веществ, и, следовательно, эти материалы стали очень привлекательными с технологической точки зрения [1, 2]. Так, например, отмечается сильная зависимость диффузионных характеристик от величины зерна в наноструктуре. В целом оказывается, что переход в наноструктурированное состояние определяет коренную перестройку материала не только в масштабном отношении, но и, прежде всего, в свойствах элементов, его образующих, характере их взаимодействия и т. д.

При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации и самоорганизации в нанокластерную структуру. Поэтому представляет интерес выяснение условий, при которых возможно формирование наноструктурного состояния.

Фазовые переходы первого рода в термодинамически метастабильной фазе приводят к процессу нуклеации [3] и могут быть использованы для подготовки наноструктурных материалов [4, 5].

Интеркаляционные соединения представляют собой примеры систем, в которых процессы нуклеации могут привести к наноструктурным состояниям. Эти соединения часто рассматриваются как состоящие из довольно жесткой подложки и подсистемы лабильных частиц, которые движутся в потенциальном рельефе, созданном подложкой. Подвижные частицы проводят больше всего времени в минимумах потенциального рельефа (узлах решетки) и делают быстрые термически активированные прыжки между ближайшими узлами решетки, и, таким образом, мобильная подсистема может быть описана в рамках решеточной модели. Межчастичные взаимодействия в мобильной подсистеме включают непосредственно силы между частицами, а также

косвенные, обусловленные взаимодействием с подложкой.

В данной работе с использованием основного кинетического уравнения сформулированы дифференциально-разностные уравнения эволюции поля концентрации. Для учета межчастичных корреляций используется квазихимическое приближение. Исследована эволюция распределения концентрации при нарушении симметрии в однородной метастабильной двумерной пространственно неоднородной решеточной системе.

Уравнения для описания кинетики решеточной системы. Эволюцию поля концентраций в решеточной системе будем изучать с помощью уравнения баланса числа частиц

$$\frac{dp_i}{dt} = - \sum_{j=1}^z I_{ij}, \quad (1)$$

где средний поток числа частиц через границу ячеек i и j определяется выражением

$$I_{ij} = w_0 [\exp(\beta\mu_i) - \exp(\beta\mu_j)] F(0_i, 0_j), \quad (2)$$

интенсивность термоактивированных перескоков частиц при предельно низких решеточных концентрациях

$$w_0 = v_0 \exp(-\beta u_0), \quad (3)$$

u_0 – разность энергий потенциального рельефа базовой системы в точке перевала между узлами и в узле решетки (эта величина вместе с частотой v_0 определяют единицу времени эволюционного уравнения $\tau = v_0 \exp(\beta u_0)$ и непосредственно в него не входят); $\beta = 1/k_B T$ – обратная температура; k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура системы.

Для расчета корреляционных функций и химических потенциалов, т. е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний [5, 6].

В этом приближении вероятность двум соседним узлам быть вакантными (бинарная функция распределения) определяется выражением

$$F(0_i, 0_j) = \rho_{0i}\rho_{0j} / K_{ij}, \quad (4)$$

где ρ_{0i} – концентрация вакансий в i -м узле,

$$K_{ij} = \rho_{0j} + \rho_{1j} / \eta_{ij}; \quad (5)$$

ρ_{1i} – концентрация частиц в i -м узле (причем $\rho_{1i} = 1 - \rho_{0i}$), а η_{ij} определяется как положительный корень уравнения:

$$\eta_{ij}^2 + \eta_{ij} \frac{\rho_{1j} - \rho_{0i} - W(\rho_{1i} - \rho_{1j})}{\rho_{0j}} - \frac{W\rho_{1j}}{\rho_{0j}} = 0, \quad (6)$$

где $W = \exp(-\beta J)$; J – энергия взаимодействия ближайших соседей.

Химический потенциал в произвольном узле i определяется выражением

$$\exp(\beta\mu_i) = \frac{\rho_{1i}}{\rho_{0i}} / \prod_{j \neq i} \eta_{ji}. \quad (7)$$

Для интегрирования уравнения (1) разработан специальный алгоритм, позволяющий исследовать кинетику поля концентрации в различных случаях. Суть алгоритма состоит в том, что задается начальное распределение плотности частиц ρ_{1i} , соответствующее поставленной задаче. Затем с помощью уравнений (5) и (6) определяются корреляционные коэффициенты K_{ij} и посредством уравнения (4) бинарная функция распределения $F(0_i, 0_j)$, а с помощью (7) вычисляется химический потенциал в произвольном узле i .

Далее рассчитывается поток (2) между узлами, и с помощью него определяется изменение концентрации $\Delta\rho_i$ в i -м узле на задаваемом приращении времени Δt . Это изменение концентрации позволяет определить текущее распределение профиля плотности, после чего процедура повторяется для определения поля плотности и химического потенциала на следующем шаге по времени.

Для контроля правильности работы алгоритма используется требование постоянства числа частиц в целом по системе на каждом временном шаге. Это, в свою очередь, позволяет контролировать сходимость метода к искомому решению.

Результаты вычислений и их обсуждение.

На рис. 1 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе размером 500×500 ячеек, в которой начальное распределение имеет ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях и в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия.

Как видно из рисунка, на ранних временах, когда процесс фазового перехода не доходит до границ системы, распределение концентрации имеет четко выраженную цилиндрическую симметрию с элементами квадратной симметрии, которая является результатом кубической структуры решетки. На более поздних временах конечное состояние соответствует хорошо выраженной симметрии с осью четвертого порядка с некоторыми элементами цилиндрической симметрии. Для типичного времени оседлой жизни частицы $\tau = 1$ нс скорость распространения неоднородности составляет около $0,3 \text{ нм/нс} = 0,3 \text{ м/с}$.

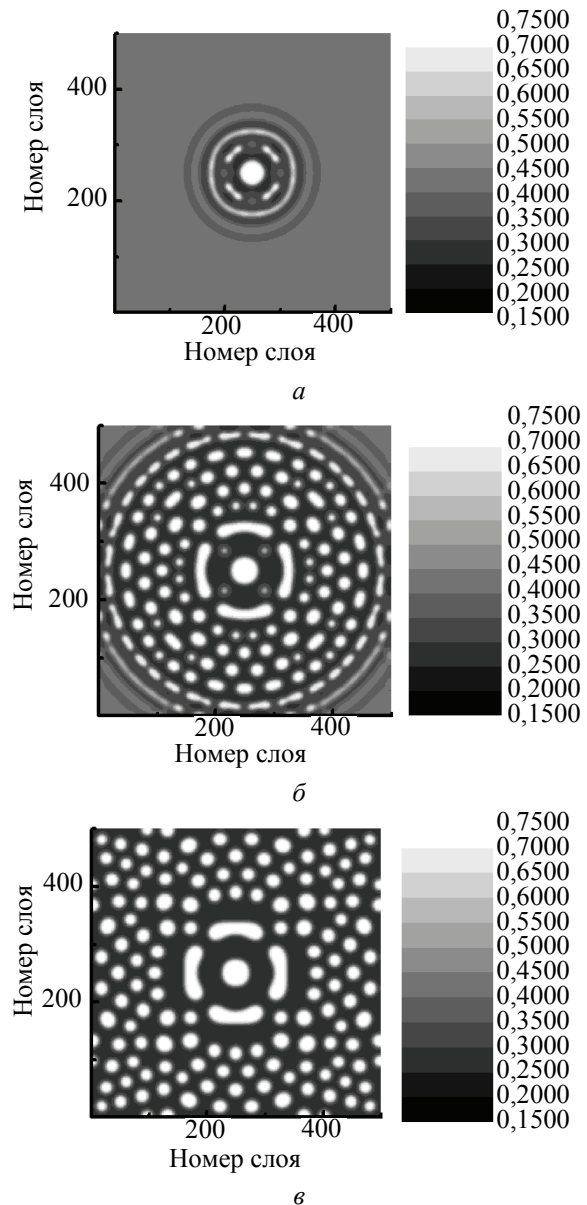


Рис. 1. Наноструктуризация трехмерной системы размером 500×500 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера:

$$a - 10^5; \quad b - 2,8 \cdot 10^5; \quad v - 10^6$$

На рис. 2 показан разрез системы в конечном состоянии вертикальной плоскостью, параллельной границе ячейки.

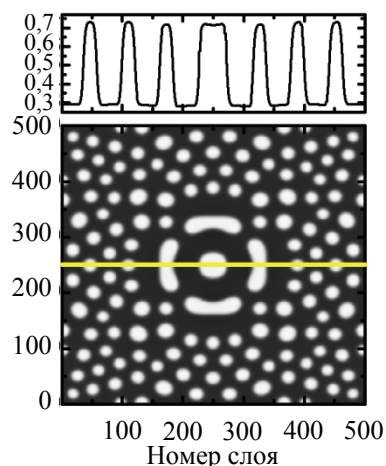


Рис. 2. Разрез системы вертикальной плоскостью, параллельной границе ячейки

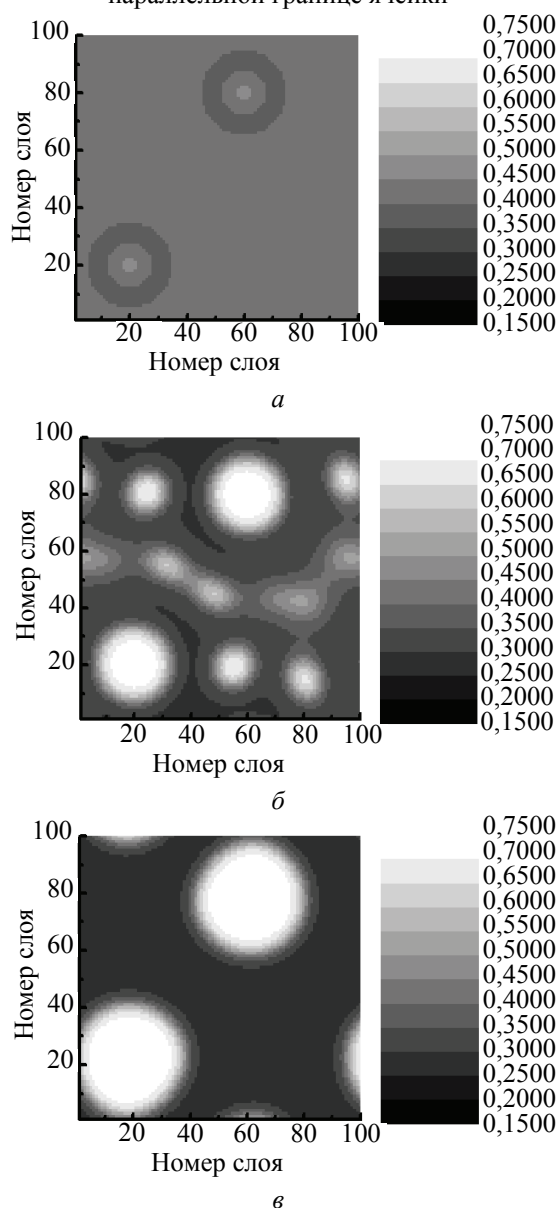


Рис. 3. Наноструктуризация трехмерной системы размером 100×100 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера:

$a - 10^3$; $b - 7 \cdot 10^4$; $v - 4 \cdot 10^5$

На рис. 3 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе размером 100×100 ячеек.

Однако, в отличие от предыдущего случая, в данной ситуации в начальный момент система имела две «затравочные» области, расположенные несимметрично.

Как и следовало ожидать, в данной ситуации распределение концентрации не обладает симметрией и в итоге система расслаивается на разреженную и две конденсированные области. Кроме того, следует отметить, что при моделировании системы с двумя различными по высоте «затравочными» областями конечное распределение концентрации будет таким же, как и при одинаковых «затравках».

Заключение. Получена замкнутая система дифференциально-разностных уравнений для описания эволюции поля концентрации решеточной системы. Система может быть использована для изучения массотранспортных процессов, сопровождающихся фазовыми переходами при высоких концентрациях частиц и градиентах химических потенциалов.

Исследована кинетика трехмерных решеточных систем с симметричным и асимметричным расположением «затравочных» областей.

Отмечена идентичность конечных состояний системы при «затравочных» областях с одинаковыми и разными высотами.

Литература

1. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
2. Maier, J. Thermodynamics of Nanosystems with a Special View to Charge Carriers / J. Maier // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 2571–2585.
3. Gunton, J. D. Homogeneous Nucleation / J. D. Gunton // *J. Stat. Phys.* – 1999. – Vol. 95. – P. 903–923.
4. Wang, C. X. Thermodynamics of metastable phase nucleation at the nanoscale / C. X. Wang, G. W. Yang // *Mater. Sci. Eng. R.* – 2005. – Vol. 49. – P. 157–202.
5. Lasovsky, R. N. Concentration kinetics of intercalation systems / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2010. – Vol. 46, No. 4. – P. 389–400.
6. Lasovsky, R. N. Phase transition kinetics in lattice models of intercalation compounds / R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko // *Solid State Ionics.* – 2011. – Vol. 188. – P. 15–20.

Поступила 02.03.2013