

УДК 531.19

**Р. Н. Ласовский**, кандидат физико-математических наук, ассистент (БГТУ)**НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ РЕШЕТОЧНОЙ СИСТЕМЫ, ИНДУЦИРОВАННАЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ВОЗМУЩЕНИЕМ**

Рассмотрена наноструктуризация поля концентрации в термодинамически метастабильных решеточных системах, обусловленная суб- и сверхкритическими температурными возмущениями. Показано, что ширины чередующихся областей низкой и высокой концентрации решеточной системы одинаковы при любом рассмотренном возмущении, а само наноструктурированное состояние достаточно устойчиво. Отмечено, что при рассмотрении кинетики решеточных систем необходимо принимать во внимание флуктуации в системе.

The concentration field nanostructuring in thermodynamically metastable lattice systems induced by sub- and overcritical temperature perturbations is considered. It is shown that width of the interchanging low and high concentration areas of the lattice system are similar at all the perturbations considered. Moreover, the nanostructured states are sufficiently stable. It is pointed out that fluctuations have to be taken into account when lattice system kinetics is considered.

**Введение.** Известно, что при переходе от макроструктур к микроструктурам, размер которых определяется нанометровым масштабом, свойства вещества могут коренным образом изменяться. Так, например, имеются данные о существенном снижении модулей упругости при размерах зерен ~100 нм и ниже [1]. В зависимости от материала при этих размерах зерен происходит резкое уменьшение или увеличение электросопротивления [2]. Отмечается сильная зависимость диффузионных характеристик от величины зерна в наноструктуре [1, 2]. 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.

При этом свойства наноструктур определяются не только размером кластеров, но и способами их организации и самоорганизации в нанокластерную структуру.

Согласно положениям неравновесной термодинамики, любая система стремится к некоторому гомогенному или гетерогенному конечному равновесному состоянию. В случае же наноструктур возникает метастабильное равновесное состояние, соответствующее локальному минимуму термодинамического потенциала, и поэтому устойчивое при относительно небольших температурно-силовых воздействиях. Выяснение условий формирования наноструктурного состояния, отвечающего метастабильному равновесию, представляет особый интерес.

Ранее было показано, что при определенных условиях в метастабильных решеточных системах наблюдается наноструктуризация поля концентрации, обусловленная его начальной пространственной неоднородностью [3, 4].

В данной работе рассматривается возможность получения подобных самоорганизованных структур с помощью температурных возмущений.

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

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

здесь средний поток числа частиц через границу ячеек  $i$  и  $j$  равен

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

а интенсивность термоактивированных перескоков частиц при предельно низких концентрациях составляет

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

где  $u_0$  – разность энергий потенциального рельефа несущей системы в точке перевала между узлами и в узле решетки;  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура системы.

Для расчета корреляционных функций и химических потенциалов, т. е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний [3, 4].

**Квазихимическое приближение.** Вероятность двум соседним узлам быть вакантными (корреляционная функция) определяется выражением [3]

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

где  $\rho_{0i}$  – концентрация вакансий в  $i$ -м узле;

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

здесь  $\rho_{1j}$  – концентрация частиц в  $j$ -м узле, а  $\eta_{ij}$  определяется как положительный корень квадратного уравнения:

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

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

Химический потенциал в произвольном узле  $i$  находится из соотношения

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

### Результаты вычислений и их обсуждение.

Результаты численного интегрирования уравнения баланса числа частиц (1) в квазихимическом приближении при температуре 0,95 в единицах критической представлены на рис. 1 и 2. На рисунках показано изменение профилей поля концентрации с течением времени при условии, что в начальный момент концентрация частиц во всей системе была постоянной и соответствовала метастабильному состоянию (значение концентрации находилось между равновесными значениями концентрации конденсированной и разреженной фаз). При таком равномерном распределении концентрации потоки числа частиц (2) через границу любых ячеек системы оказываются равными нулю. Поэтому инициация эволюционного процесса обеспечивалась температурным возмущением.

В первом случае (рис. 1) производилось «охлаждение» центрального слоя (его температура принималась равной 0,9) в течение 2000 шагов алгоритма Эйлера. Этого времени достаточно для формирования центральной области с концентрацией конденсированной фазы, которая необходима для появления градиента концентрации и, следовательно, потоков числа частиц. В дальнейшем температура во всей системе принималась одинаковой, соответствующей температуре моделирования.

Как видно из рис. 1, ширины чередующихся областей высокой и низкой концентрации в конечном итоге оказываются практически одинаковыми во всей системе.

Во втором случае (рис. 2) производилось «нагревание» центральной части системы, включающей 40 слоев (ее температура принималась равной 1,2) в течение  $5 \cdot 10^5$  шагов алгоритма Эйлера. В последующем температура, как и в первом случае, принималась однородной по системе, равной температуре моделирования.

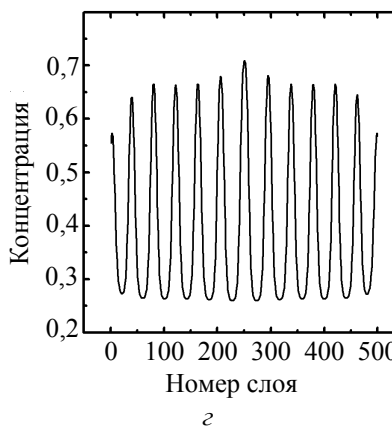
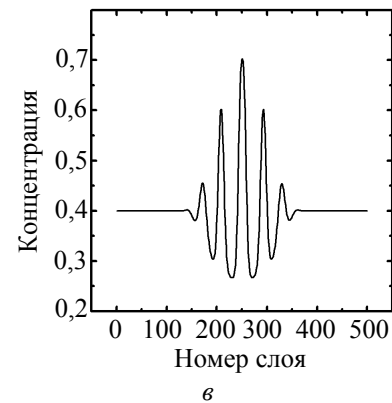
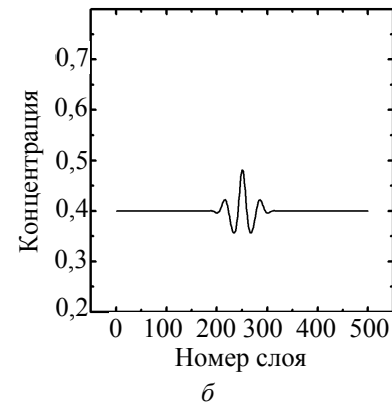
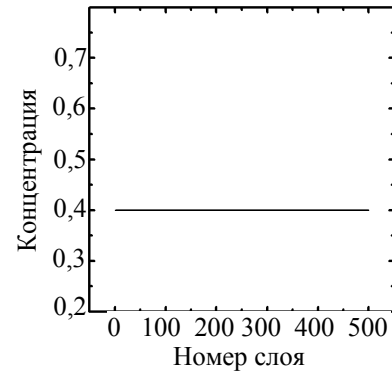


Рис. 1. Наноструктуризация при «охлаждении» центральной части. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 0; б –  $5 \cdot 10^4$ ; в –  $1,5 \cdot 10^5$ ; г –  $5 \cdot 10^5$

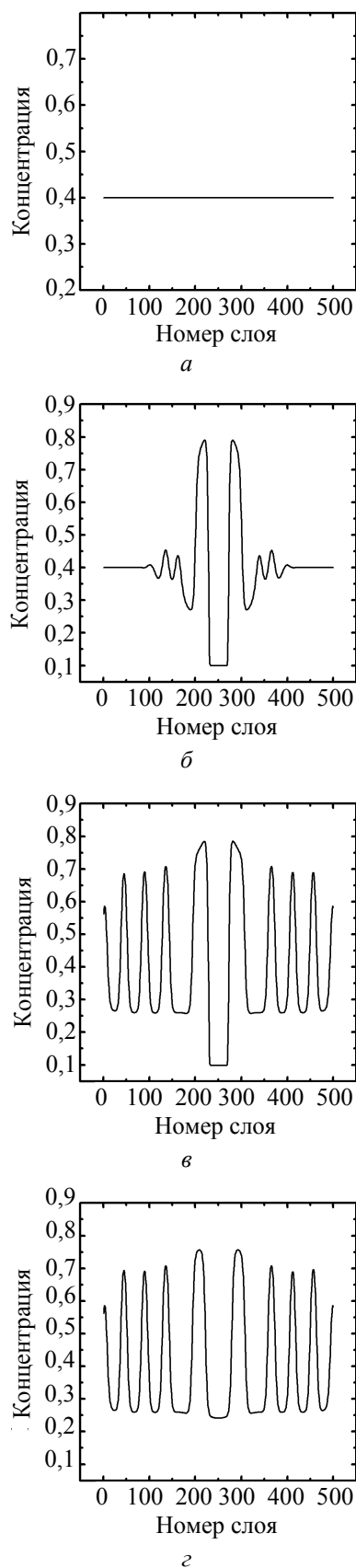


Рис. 2. Наноструктуризация при «нагревании» центральной части. Время указано в шагах алгоритма Эйлера:  $a - 0$ ;  $б - 1,5 \cdot 10^5$ ;  $в - 5 \cdot 10^5$ ;  $г - 5,5 \cdot 10^5$

Необходимо отметить, что пока центральная часть системы «нагрета», значение ее концентрации ниже концентрации разреженной фазы. При выравнивании температуры во всей системе наблюдается чередование областей с концентрациями, которые примерно соответствуют концентрациям разреженной и конденсированной фаз. Однако, в отличие от первого случая, ширины этих областей различны в центре и на периферии системы. Это обусловлено влиянием ширины возмущающей зоны.

**Заключение.** Как и в случае ступенчатого начального распределения концентрации [5], вне зависимости от способа выведения решеточной системы из равновесия («охлаждение» или «нагревание»), в ней отмечается наноструктурное чередование областей низкой и высокой концентрации, причем ширина этих областей практически одинакова во всех случаях, а незначительное отклонение ширины в центре связано с размером возмущающей зоны.

Таким образом, можно сделать вывод, что наноструктурное состояние является достаточно устойчивым, и вывести систему из этого состояния возможно только с помощью сильного возмущения. Это, отчасти, может быть обусловлено тем, что при описании кинетики решеточной системы вводится в рассмотрение локально-равновесная функция распределения [3], которая не учитывает флуктуаций в системе.

### Литература

1. Валиев, Р. З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
2. Колобова, Ю. Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю. Р. Колобова, Р. З. Валиева. – Новосибирск: Наука, 2000. – 231 с.
3. 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.
4. Ласовский, Р. Н. Кинетика фазовых расщелений в решеточных флюидах / Р. Н. Ласовский, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2009. – Вып. XVII. – С. 24–26.
5. Bokun, G. S. Lattice fluid nanostructure self-organisation through first order phase transition / G. S. Bokun, R. N. Lasovsky, V. S. Vikhrenko // Materials of the Mediterranean-East-Europe Meeting “Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011)”, Ukraine, Uzhgorod, 12–14 May 2011. – Ukraine, 2011. – P. 35–36.

Поступила 02.03.2012