

НАНОСТРУКТУРИЗАЦИЯ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ФЛЮИДА

Бокун Г.С., Вихренко В.С., Ласовский Р.Н.

Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, Минск, 220006, Беларусь,
E-mail: vvikhre@bstu.unibel.by, lasovsky@tut.by

Спонтанное формирование сложных структур, сопровождаемое фазовыми превращениями, является давней междисциплинарной темой исследований [1]. Практический интерес представляют многие процессы, связанные с ростом кристаллов, затвердеванием расплавов чистых веществ и многокомпонентных смесей, поведение сварных швов, процессы парообразования и конденсации, электрохимические процессы и многое другое. Известно, что при переходе от макро- к микроструктурам, размер которых определяется нанометровым масштабом, свойства вещества могут изменяться коренным образом [2]. 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, а также динамика процесса наноструктуризации.

В настоящей работе для исследования кинетики поля концентрации ρ_i в решеточной системе, моделирующей интеркаляционное соединение, использовано уравнение баланса числа частиц [3]

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_{j \neq i}^z \langle I_{ij} \rangle, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем узлам, являющимся первыми соседями узла i , а микроскопический поток I_{ij} через границу между ячейками i и j определяется через неравновесную бинарную функцию распределения (вероятность того, что ближайшие соседние узлы i и j вакантны) и локальное значение химического потенциала в узлах i и j .

Для расчета функций распределения и химических потенциалов, т.е. замыкания выражения (1), применялось квазихимическое приближение для неравновесных состояний.

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 числа частиц, соответствующее поставленной задаче. Затем определяется бинарная функция распределения и вычисляется химический потенциал в произвольном узле i . Далее рассчитывается поток между узлами, и с его помощью 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.

Исследовалось 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 через границу любых ячеек системы оказываются равными нулю. Поэтому для инициализации эволюционного процесса необходимо какое-либо нарушение симметрии системы, в частности, температурным возмущением. Производилось «охлаждение» центрального слоя (его температура принималась равной $0,9T_c$) в течение 2000 шагов алгоритма (рис. 1). Этого времени достаточно для формирования центральной области с концентрацией конденсированной фазы, которая необходима для появления градиента концентрации и, соответственно, потоков числа частиц. В дальнейшем температура во всей системе принималась одинаковой, соответствующей температуре моделирования.

В другом случае для выведения системы из состояния равновесия энергия взаимодействия частиц, находящихся в центральном слое, с ближайшими соседями на протяжении некоторого времени принималась в 1,05 раза больше энергии взаимодействия между частицами в остальных слоях (рис. 2). Это условие имитирует уменьшение глубины потенциальных ям несущей подсистемы по центру решеточной системы.

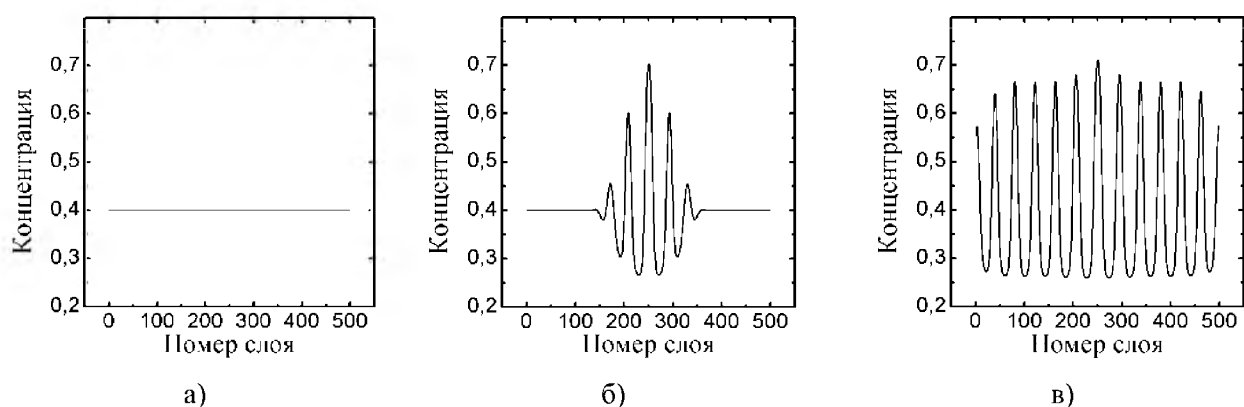


Рис. 1. Наноструктуризация при «охлаждении» центральной части. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 0; б – $1,5 \cdot 10^5$; в – $5 \cdot 10^5$

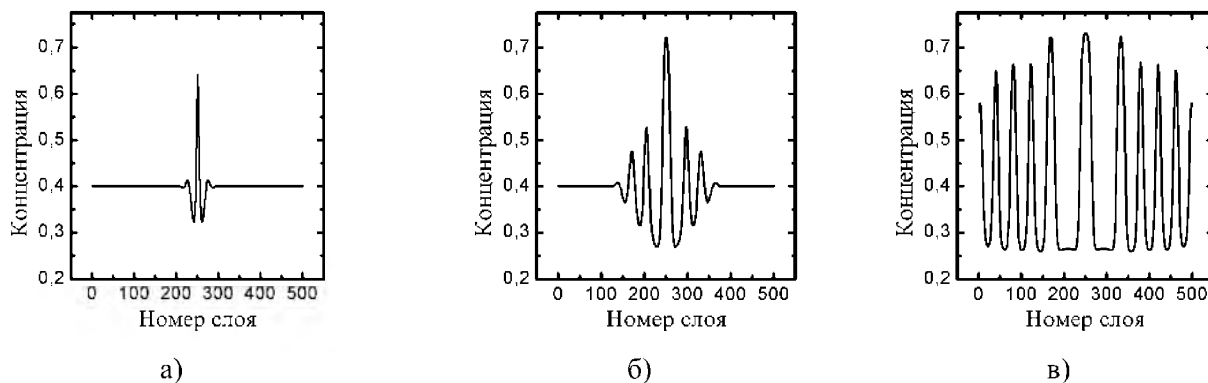


Рис. 2. Наноструктуризация решеточной системы с различной глубиной потенциальных ям несущей подсистемы. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^4 ; б – $5 \cdot 10^4$; в – $5 \cdot 10^5$

Из решения уравнений эволюции следует, что в решеточной системе с начальной температурной или энергетической неоднородностью, как и в случае задания начальной пространственной неоднородности [3], наблюдается наноразмерное чередование областей низкой и высокой концентрации частиц, причем ширина этих областей практически одинакова.

На рис. 3 показана кинетика концентрационного поля размером 500×500 ячеек в трехмерной системе с двумерной неоднородностью, в которой начальное распределение

имеет ступенчатую «затравку» в центре. Неоднородность концентрации задавалась в двух измерениях, а в вертикальном направлении удерживалась постоянной. В горизонтальной плоскости использовались периодические граничные условия. На ранних временах, пока фазовые преобразования не достигнут 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 $0,3 \text{ нм/нс} = 0,3 \text{ м/с}$.

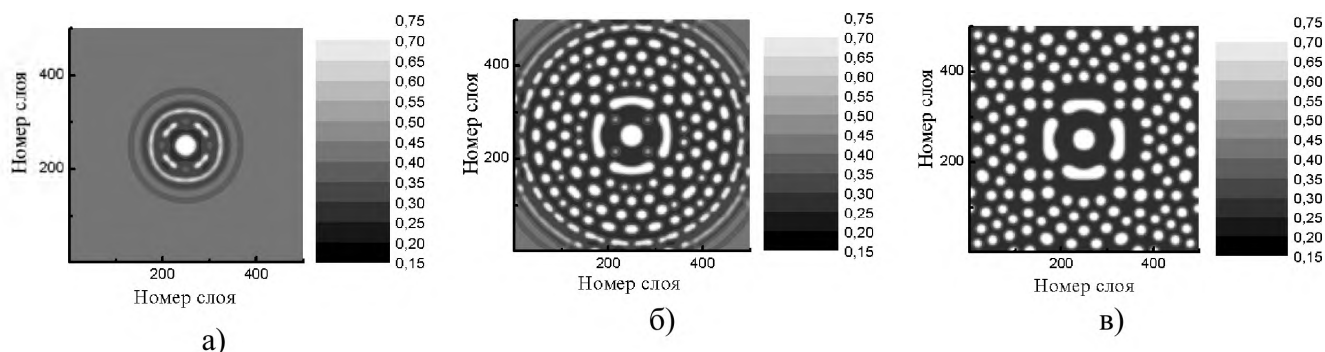


Рис. 3. Наноструктуризация системы размером 500×500 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^5 ; б – $2,8 \cdot 10^5$; в – 10^6

На рис. 4 показана кинетика распределения концентрационного поля в трехмерной системе размером 100×100 ячеек. В отличие от предыдущего случая, в данной ситуации в начальный момент система имела две «затравочные» области, расположенные несимметрично.

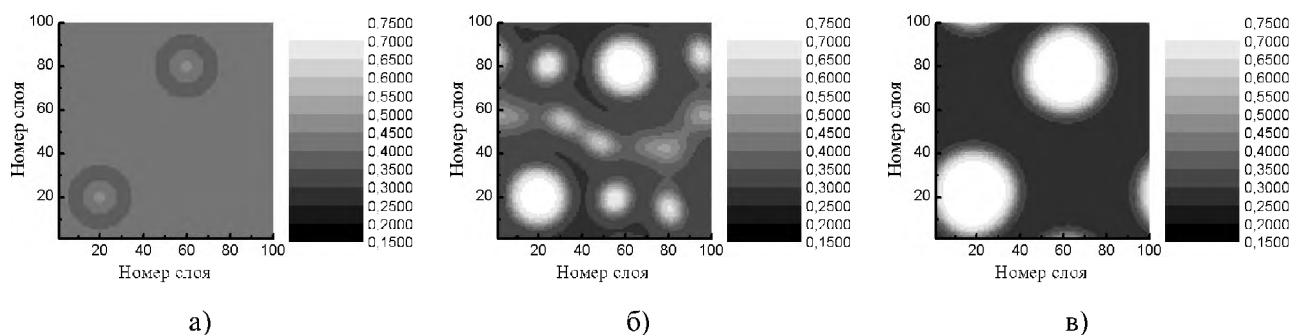


Рис. 4. Наноструктуризация системы размером 100×100 ячеек. Время указано в шагах алгоритма Эйлера: а – 10^3 ; б – $7 \cdot 10^4$; в – $4 \cdot 10^5$

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».

[1] Дж. М. Роулинсон. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир. (1986).
 [2] Ю. Р. Колобова. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. (2000).
 [3] R. N. Lasovsky, G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko. Solid State Ionics. **188**. 15 (2011).