УДК 546.62

Ляпуновская и структурная неустойчивости в задачах моделирования атомной структуры аморфных металлов

Сагалаков А. М.[1†], Стенченко П. С.[2]

[†]amsagalakov@mail.ru

[1]Алтайский государственный университет, пр. Ленина 61, 656049, Барнаул
[2]Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, пр. Ленина 46, 656049, Барнаул

Приведены и проанализированы с позиций теории динамических систем результаты компьютерного моделирования атомной структуры аморфных металлов (Al,Cu,Ni), получаемых путем сверхбыстрого охлаждения из расплавов. Установлено, что атомная структура таких аморфных металлов непредсказуема и невоспроизводима. Получено гомологическое уравнение для исследования структурной неустойчивости. Обнаружено аморфное состояние алюминия с малой степенью ближнего упорядочения.

Ключевые слова: аморфные металлы, динамические системы, неустойчивость.

Lyapunov and structural instability in simulation problems of amorphous metals

A. M. Sagalakov [1], P. S. Stenchenko[2]

[1]Altai State University, Lenina av. 61, 656049, Barnaul
[2]I. I. Polzunov Altai State Technical University, Lenina av. 46, 656049, Barnaul

Some results of computer simulation of atomic structure of amorphous metals (Al, Cu, Ni), received from melts by force of ultra-fast cooling are cited and analyzed from the position of dynamic systems theory. It is determined that the atomic structure of such amorphous metals is unpredictable and irreproducible. Ahomologous equation for a structural instability research is received. Found aluminum amorphous state with a low degree of short range order.

Key worlds: amorphous metals, dynamic systems, instability.

Значительное внимание в последнее время привлекают аморфные металлы и сплавы, обладающие рядом уникальных свойств [1,2]. Аморфные металлы и сплавы могут использоваться для получения нанокристаллических материалов.

В данной работе атомная структура аморфных металлов (никель, медь, алюминий) изучалась с помощью традиционного метода молекулярной динамики [1], так как этот метод по ряду причин остается основным при исследовании атомной структуры.

Вычислялись траектории атомов в кубическом блоке на основе уравнений движения Ньютона для системы большого числа частиц N с заданным законом межчастичного взаимодействия (использовался потенциал Морзе). Хотя идея метода чрезвычайно проста, для анализа и интерпретации получаемых результатов необходимо привлекать нетривиальные представления теории динамических систем и квантовой механики (см., например, [1,3,4]). При очень низких температурах могут стать определяющими квантовые эффекты и поэтому в данных условиях, вообще говоря, необходимы квантово-механические расчеты.

В рассматриваемом случае одноатомной среды необходимо проинтегрировать систему 6N дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i^{(m)}}{dt} = \frac{p_i^{(m)}}{m_i}, \quad \frac{dp_i^{(m)}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i^{(m)}}$$
$$m = 1,2,3; \quad i = 1,...,N; \quad 0 \le t \le t_{\max}, \tag{1}$$

с начальными условиям

$$x_i^{(m)}(0) = x_{i0}^{(m)}, \quad p_i^{(m)}(0) = p_{i0}^{(m)}. \tag{2}$$

Нелинейные динамические системы (1), (2) обычно обладают свойством глобальной устойчивости (финитность движения), которая нередко сочетается с сильной локальной неустойчивостью движения по Ляпунову. Теорема Коши о существовании и единственности решения задачи Коши (1), (2) безусловно выполняется при использовании надлежащих потенциалов и аккуратной процедуре обрезания взаимодействия, при которой

в точке радиуса обрезания (здесь принято $r_c = 7\,\mathring{A}$) потенциалы гладко обращаются в нуль вместе с первыми двумя производными. Однако при наличии сильной локальной неустойчивости свойство единственности решения становится чисто формальным, так как малейшие изменения начальных условий, неизбежные как при численном моделировании, так и в реальных системах, будут приводить к большим изменениям траекторий и импульсов отдельных атомов и фазовой траектории всей динамической системы в 6N — мерном фазовом пространстве. Как уже ранее отмечалось рядом авторов, малые возмущения при численном решении качественно соответствуют наличию в реальных системах шумов, в частности, обусловленных квантовыми эффектами. Расходимость траекторий характеризуется энтропией Крылова-Колмогорова *K*. Величина K^{-1} определяет горизонт предсказуемости будущего системы и находится численно. Точное вычисление траекторий атомов на больших промежутках времени принципиально невозможно. Более того, поставить точно сами начальные условия принципиально невозможно, что обусловлено различными причинами, в частности, соотношением неопределенности Гейзенберга. Вместо условий (2) можно фактически указать лишь некоторые диапазоны значений начальных импульсов и начальных координат. Поэтому задача отыскания траекторий атомов не является задачей Коши в классическом смысле, а расплавы рассматриваемых металлов при достаточно высоких температурах являются, вероятно, системами, в которых реализуется так называемый детерминированный хаос. Кроме того, как уже давно отмечалось, в правых частях (1) необходимо учитывать малые добавки, обусловленные целым рядом причин, в частности, квантовыми эффектами. Эти добавки могут рассматриваться как малые, вообще говоря, негамильтоновские возмущения потенциала взаимодействия атомов.

Расчетный блок содержал от 13500 до 864000 атомов. Рассматривался участок тонкой пленки, а также макроскопический блок. В первом случае по двум осям декартовой системы координат задавались периодические граничные условия, а по третьей оси — свободные. Во втором случае периодические условия задавались по всем трем осям. Тем самым моделировалась неограниченная протяженность материала во всех направлениях. Первоначальная температура выбиралась достаточно большой, чтобы минимизировать время получения расплава в численном эксперименте. Шаг по времени варьировался в диапазоне от 10^{-15} с до 10^{-14} с. Первоначально атомы были расставлены в виде правильной решетки ГЦК кристалла, а начальные импульсы выбраны одинаковыми по модулю в соответствии с выбранной температурой. Направления импульсов были распределены случайно, но таким образом, чтобы полный импульс расчетного блока был равен нулю. Время плавления составляло величину порядка 10 пс. Характерное время расцепления корреляций 1/K составило величину порядка пикосекунды. Сформированные расплавы охлаждались со скоростями:

$$V_{kc} = 10^{12} K/c,\ 10^{13} K/c,\ 10^{14} K/c,\ 10^{15} K/c,\ 10^{16} K/c \quad .$$

Очень большие скорости охлаждения, конечно, недостижимы в настоящее время в эксперименте. Однако использование таких скоростей в расчетах представляет интерес для нахождения в определенном смысле предельной аморфной структуры, которую можно получить путем сверхбыстрого охлаждения.

Для моделирования охлаждения расплава на каждом шаге компьютерного эксперимента интегрировалась система (1), (2) и далее на малую величину уменьшались скорости атомов. Такой процесс определяется динамической системой с дискретным временем (каскадом)

$$\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{R}_n\right), \qquad (3)$$

где **R** — 6N-мерный вектор, включающий в себя компоненты координат и импульсов всех атомов.

В данной работе рассчитывались функции радиального распределения и проводился геометрический анализ атомной структуры с помощью визуализатора: отыскивались характерные для рассматриваемых задач элементарные ячейки ГЦК, ГПУ и фигуры Франка-Каспера. У каждого атома находились его ближайшие соседи. Далее проводилось сопоставление с эталонными образцами структур и определялось, в частности, процентное содержание элементарных ячеек (под процентным содержанием понимается отношение числа атомов — «центров» ячеек, к общему числу атомов в блоке). Во всех случаях в составе фигур Франка-Каспера доминировали икосаэдры. Результаты моделирования слабо зависят от числа атомов в блоке, если скорость охлаждения является достаточно большой.

Установлено, что при охлаждении расчетного блока (Ni, Cu, $V \geq 10^{14}$ K/c) до температуры плавления происходит быстрый рост концентрации всех элементарных ячеек. При дальнейшем охлаждении концентрация элементарных ячеек увеличивается медленно. Когда же достигаются температуры порядка комнатных рост концентрации элементарных ячеек практически прекращается. В охлаждаемом расплаве происходит одновременно распад и образование новых элементарных ячеек. Только после преодоления температурного диапазона затвердевания элементарные ячейки становятся относительно стабильными. После прекращения охлаждения наблюдалась некоторая структурная релаксация, которая приводит к незначительному изменению атомной структуры и сопровождается небольшим повышением температуры. Установлено, что структура аморфных металлов существенно зависит от скорости охлаждения, начальных условий и граничных условий, причем для участка тонкой пленки характерны более высокие концентрации элементарных ячеек.

Процентные содержания фаз ГЦК, ГПУ, Франка-Каспера при варьировании начальных условий занимают определенный диапазон значений и соответствуют нормальному распределению, если скорость охлаждения является достаточно большой. Для анализа характера распределения использовались известные в математической статистике критерии Шапиро-Уилка и Смирнова-Колмогорова. Поэтому реализация той или иной атомной структуры носит по существу случайный характер. Зависимость от начальных условий является особенно сильной для скоростей охлаждения поряд-

ка 10^{12} К/с, когда может происходить частичная кристаллизация расчетного блока. Каскад (3) становится заведомо неустойчивым. Поэтому при варьировании начальных условий образуется настолько большой разброс данных для охлажденных блоков, что бывает даже невозможно выделить доминирующую фазу. Например, для алюминия (участок тонкой пленки, макроскопический блок (значения в круглых скобках)) при скорости охлаждения 10^{13} К/с, N=13500 содержание элементарных ячеек 35÷60% (4÷36%), среди них доля ГЦК –29÷91% (36÷46%) ГПУ- 6÷35% (19÷29%),фигур Франка-Каспера — 2÷63% (26÷45%). Для никеля (участок тонкой пленки), N=108000, содержание элементарных ячеек 14÷62%, среди них доля ГЦК –34÷93%, ГПУ- 8÷29%, фигур Франка-Каспера — 16÷58%.

Интересно отметить, что в случае алюминия (макроскопический блок) концентрация элементарных ячеек в расплаве (4%) при охлаждении с $V \geq 10^{15}$ К/с практически не меняется, т. е. при дальнейшем развитии экспериментальных методов путем сверхбыстрого охлаждения можно получить аморфный алюминий с малой степенью ближнего упорядочения.

Выбор потенциала взаимодействия атомов играет важнейшую роль при применении метода молекулярной динамики. Если небольшие изменения потенциала приводят к качественному изменению результатов молекулярно-динамических расчетов, то рассматриваемую систему следует считать структурно неустойчивой. Рассмотрим точную постановку задачи о структурной устойчивости. В соответствии с известной процедурой исследования устойчивости каскадов добавим к $\mathbf{f}(\mathbf{R})$ малое возмущение $\varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{R})$ и рассмотрим возмущенный каскад

$$\mathbf{Y}_{n+1} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}_n) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{Y}_n) . \quad (4)$$

Говорят, что каскад (3) структурно устойчив, если существует ε>0, такое что каскады (3) и (4) топологически эквивалентны, то есть существует непрерывная функция, отображающая траектории одного каскада в другой (гомеоморфизм). Поэтому необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\mathbf{Y}_n = \mathbf{H}(\mathbf{R}_n) \quad (5)$$

для всех n, где $\mathbf{H}$ - непрерывная функция. Функция H ищется в виде

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R}) . \quad (6)$$

Из соотношений (4) — (6) определяется следующая цепочка равенств:

$$\mathbf{Y}_{n+1} = \mathbf{H}(\mathbf{R}_{n+1}) = \\ = \mathbf{H}(\mathbf{f}(\mathbf{R}_n)) = \mathbf{f}(\mathbf{H}(\mathbf{R}_n)) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{H}(\mathbf{R}_n)). \quad (7)$$

Далее из формулы (7) вытекает соотношение

$$\mathbf{f}(\mathbf{R}) + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{f}(\mathbf{R})) = \\ = \mathbf{f}(\mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R})) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R})) . \quad (8)$$

Так как ε мало, то разлагая в правой части (8) f и g в ряд в точке R, находим гомологическое уравнение

$$\mathbf{h}(\mathbf{f}(\mathbf{R})) - (D\mathbf{f}(\mathbf{R}))\mathbf{h}(\mathbf{R}) = \mathbf{g}(\mathbf{R}) . \quad (9)$$

Здесь $D\mathbf{f}(\mathbf{R})$ — матрица Якоби функции $\mathbf{f}(\mathbf{R})$. Если это уравнение разрешимо для любой дифференцируемой функции $\mathbf{g}(\mathbf{R})$, то рассматриваемая динамическая система структурно устойчива. В противном случае она является структурно неустойчивой. Система функциональных уравнений (9) представляется исключительно сложной. Поэтому сегодня можно рассчитывать лишь на анализ структурной устойчивости «на физическом уровне строгости», например, вариацией эмпирических постоянных и использованием других возможных выражений для потенциала U. Параметры потенциала в данной работе определялись с учетом семи координационных сфер. Возмущения потенциала вводились за счет учета меньшего числа координационных сфер. При таком подходе была обнаружена структурная неустойчивость при скоростях охлаждения, близких к критическим.

На основании проведенного анализа и численных расчетов приходим к выводу, что атомная структура аморфных металлов непредсказуема и невоспроизводима. Однако при достаточно больших скоростях охлаждения ($V \geq 10^{14}$ К/с) будут формироваться предельные атомные структуры аморфных металлов и сужаться диапазоны процентного содержания элементарных ячеек в них (будет уменьшаться дисперсия распределения) до величины порядка 1%. Одновременно следует ожидать и стабилизации макроскопических параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» — 2009–2013 гг. (№ 2010–1.1-112-129-003). Авторы благодарят академика РАН В. Е. Захарова, проф. М. Д. Старостенкова и проф. Г. М. Полетаева за полезные обсуждения.

Литература

1. A. A. Nazarov, R. R. Mulyukov. Atomistic simulation of materials, nanostructures and nanotechnology processes. Ufa. (2010) 156 p. (in Russian)
2. G. E. Abrosimova. Uspekhi Fizicheskikh Nauk. **181** (12), 1265 (2011). (in Russian)
3. G.M. Poletaev, A.M. Sagalakov, P. S. Stenchenko. Basic Problems of Materials Science. **7** (4), 63 (2010). (in Russian)
4. A.M. Sagalakov, P. S. Stenchenko. Basic Problems of Materials Science. **9** (4/2), 586 (2012). (in Russian)