

С.О.Лисовенко, О.С.Роїк, В.П.Казіміров, В.М.Перевертайло

## ЗАСТОСУВАННЯ КВАЗИСИЛОВОГО АЛГОРИТМУ ДЛЯ ГЕНЕРАЦІЇ ДИНАМІЧНИХ СТРУКТУРНИХ МОДЕЛЕЙ МЕТАЛІЧНИХ РОЗПЛАВІВ

Вдосконалено квазісиловий алгоритм для генерації динамічних моделей рідкого стану на основі дифракційних даних. За допомогою розробленого програмного комплексу здійснено моделювання рідких металів із різним типом міжатомної взаємодії. Показано, що структурні моделі розплавів задовільно описують експериментальні криві структурного фактору та коефіцієнти самодифузії.

*ВСТУП.* Значну кількість сучасних конструкційних матеріалів отримують із рідкого стану за допомогою кристалізації або методом загартовування. Крім того, металічні розплави ефективно використовують в якості ростових середовищ для синтезу штучних алмазів. У зв'язку з цим знання локальної структури розплавів має важливе значення не тільки для розуміння їх фізико-хімічних властивостей, але й для прогнозування властивостей отримуваних матеріалів. Потрібно відмітити, що проведення високотемпературного дифракційного експерименту для з'ясування локальної структури розплаву є досить складним завданням і не завжди рівень затрачених зусиль відповідає рівню отримуваної з експерименту інформації. Наприклад, для одержання парціальних характеристик бінарного розплаву необхідно проведення трьох незалежних дифракційних експериментів [1] із використанням випромінювання різної природи. Тому паралельно з експериментальним дослідженням розплавів широко використовується моделювання їх структури та властивостей різноманітними методами.

Для генерації структурних моделей рідкого стану часто застосовують метод молекулярної динаміки (МД) [2], що дозволяє досліджувати структуру та властивості розплавів (наприклад, такі динамічні характеристики, як самодифузія, в'язкість). Проте для проведення МД-моделювання у класичному варіанті необхідно знати міжатомний потенціал, точний вираз якого, строго кажучи, не відомий. У випадку методу Кар-Парініелло [3] (*ab initio*) потрібно проводити великий об'єм обчислень для порівняно невеликої кількості атомів. Поряд з методами прямого моделювання структури розплавів існують також

методи побудови структурних моделей рідин на основі експериментальних дифракційних даних [2] у формі структурного фактору ( $a(s)$ ) або парної кореляційної функції ( $g(r)$ ) [4]; рідше використовується експериментальний структурний фактор (СФ) [5]. Метод оберненого Монте-Карло (ОМК) дозволяє отримувати структурні моделі рідин на основі експериментальної кривої СФ, що знімає проблему міжатомного потенціалу. Проте, як і в методі Метрополіс Монте-Карло [6], отримують статичні моделі, тобто з них неможливо розрахувати динамічні характеристики розплаву. В зв'язку із сказаним, актуальною є розробка методів, які дозволяють генерувати динамічні моделі рідин на основі експериментальних дифракційних даних. До цього часу єдиним способом побудувати динамічну модель на основі експериментальних дифракційних даних було відтворення міжатомного потенціалу з експериментальної кривої  $g(r)$  (методи Шоммерса та Реатто) [7, 8] з подальшим його використанням для моделювання досліджуваного розплаву методом МД.

У роботі [9] було запропоновано квазісиловий метод (КСМ) для побудови тривимірної моделі розплаву складу  $\text{Ni}_{102}\text{C}_8$  на основі експериментального СФ. В основі роботи КСА покладено спрямований рух атомів у напрямку максимального зменшення нев'язки модельного та експериментального структурних факторів ( $\chi^2$ ):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n (a_e(s_i) - a_m(s_i))^2 / \sigma_i^2, \quad (1)$$

де  $a_e(s_i)$  — експериментальне значення структурного фактора;  $a_m(s_i)$  — значення структурного фактора, розраховане з моделі;  $\sigma_i^2$  — експериментальна похибка.

Якщо в системі атомів {A} задати атом  $a_i$  в положення  $\vec{r}_i$ , то змінюватиметься значення  $\chi^2$  для {A}. Таким чином, для кожного  $a_i$  можна побудувати поверхню  $\chi^2(\vec{r}_i)$ . Вектор, протилежний градієнту  $\chi^2(\vec{r}_i)$ , називається квазісилою:

$$\vec{F}_i = -\nabla\chi^2(\vec{r}_i). \quad (2)$$

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** У даній роботі проведено вдосконалення КСМ, яке дозволило отримувати динамічні моделі рідини на основі експериментальних дифракційних даних. В якості сил, які діють на частинки рідини, виступають масштабовані квазісили (коефіцієнт пропорційності знаходиться емпірично) з подальшим їх рухом за алгоритмом, подібним до того, що використовується в методі молекулярної динаміки твердих сфер [2]. Деяка видозміна алгоритму руху частинок, порівняно з тими, що використовуються в класичній МД, пов'язана з необхідністю обмежувати відстань зближення частинок.

Для отримання динамічної моделі частинкам задаються маси відповідно до атомних мас досліджуваних компонентів, а середній квадрат швидкості частинок встановлюється таким, що відповідає температурі моделювання. На першому кроці моделювання швидкості частинок збігаються за напрямком і пропорційні величині квазісил. На другому та наступних кроках квазісили впливають на зміну швидкостей:

$$\vec{v}_{i+1} = k_T \left( \vec{v}_i + \frac{k_{gf} \vec{F}_i}{m} \right), \quad (3)$$

де  $\vec{v}_{i+1}$  — швидкість частинки на початку  $i+1$ -го кроку;  $\vec{v}_i$  — швидкість частинки в кінці  $i$ -го кроку;  $k_T$  — множник, призначений для підтримання сталої температури ( $k_T = \sqrt{T/T_m}$ , де  $T$  — задана температура;  $T_m$  — фактична температура моделі);  $k_{gf}$  — коефіцієнт перетворення нормованої квазісили в силу, що діє на частинку (підбирався емпірично таким чином, щоб коефіцієнт самодифузії рідкого Sn при 673 К максимально наближався до експериментального);  $\vec{F}_i$  — нормована квазісила;  $m$  — маса частинки.

Протягом кроку моделювання, який у даному випадку складає 0.002 пс (для всіх розглянутих металів та температурного діапазону), частинки розглядаються як у класичній моделі твердих сфер. У цілому час моделювання складав 3 пс, з яких 1 пс витрачали на релаксацію системи

— зменшення  $\chi^2$  до його мінімального значення. Наступні 2 пс використовували для розрахунку коефіцієнта самодифузії.

У роботі [9], де для руху частинок використовувався метод статичної релаксації [2], відмічалось, що кінцева модель залежить від вихідної. В даній роботі було отримано два набори моделей, які відрізнялись лише вихідними конфігураціями: в одній атоми знаходилися у вузлах кристалічної ґратки, в іншій — хаотично розміщувались у комірці. Для всіх пар моделей з різним початковим розміщенням атомів криві  $g(r)$  задовільно узгоджувались між собою (особливо дифузійно-усереднені по 500 ітераціях). Близькими є і криві залежності коефіцієнта самодифузії від температури, що свідчить про однозначність отриманих моделей.

Вдосконалений програмний пакет моделювання рідкого стану за допомогою квазісилового методу був використаний для генерації структурних моделей розплавів чистих металів, які характеризуються різним ступенем ковалентності міжатомного зв'язку.

Мета даного дослідження полягала в апробації вдосконаленого квазісилового методу на простих системах та встановленні адекватності отриманих моделей результатам рентгенодифракційного дослідження та моделювання методом ОМК [10—13]. У перспективі даний метод можна буде застосовувати для дослідження структури багатокомпонентних розплавів. Для побудови моделей брали вихідні конфігурації, що містили близько 20 тис. атомів (Na, K — 9826; Ga — 10000; Ge — 10648; Sn — 9680; Sb — 10368; Fe, Co, Ni — 10976), розміщених у вузлах відповідних кристалічних ґраток. На самому початку процесу моделювання атоми випадково зміщувались на відстань, що не перевищувала радіусу жорсткої серцевини. Розміри конфігураційних комірок узгоджувались із експериментальними даними густини розплавів при відповідних температурах. Перші 500 кроків моделювання виділялись для мінімізації  $\chi^2$ , на наступних  $\chi^2$  коливалось у невеликих межах біля свого рівноважного значення.

Структурні моделі рідких металів, отримані за допомогою модернізованого КСА, задовільно узгоджуються з експериментальними дифракційними даними. Для прикладу, на рис. 1–3 наведено модельні та експериментальні криві СФ

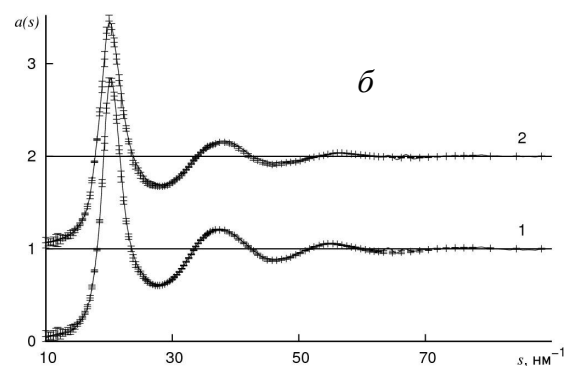
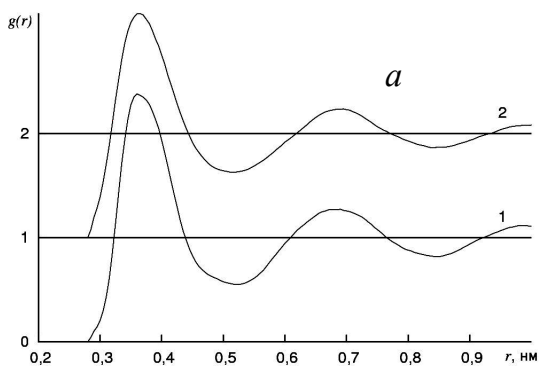


Рис. 1. Криві  $g(r)$  (а) та  $a(s)$  (б) для Na (тут и на рис. 2, 3 суцільна лінія — модель, отримана за КСМ, пунктир — модель, отримана за RMC): 1 — 373; 2 — 473 К.

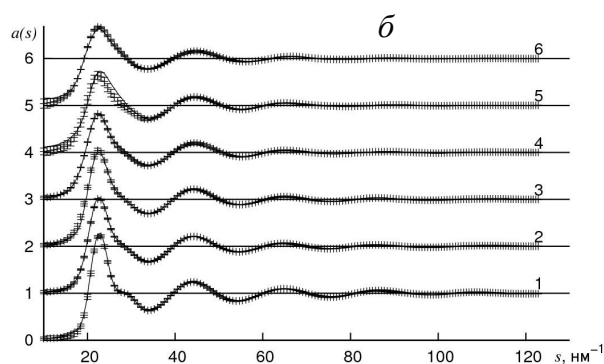
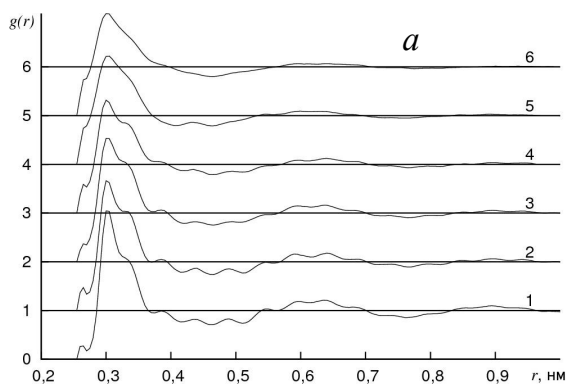


Рис. 2. Криві  $g(r)$  (а) та  $a(s)$  (б) для Sn: 1 — 513; 2 — 673; 3 — 873; 4 — 1073; 5 — 1373; 6 — 1773 К.

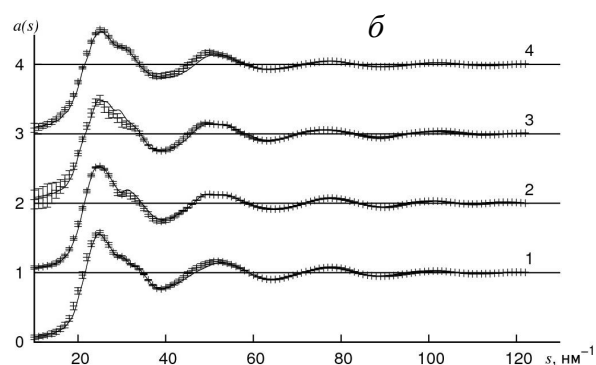
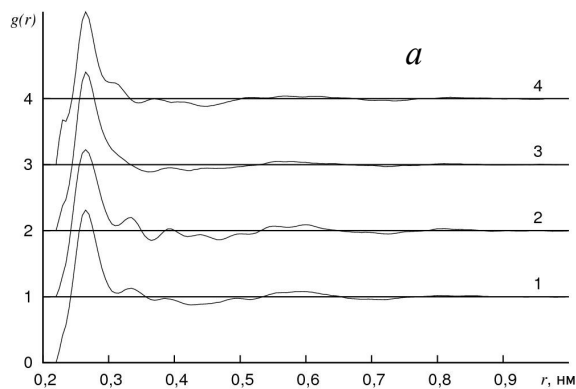


Рис. 3. Криві  $g(r)$  (а) та  $a(s)$  (б) для Sn: 1 — 1233; 2 — 1273; 3 — 1373; 4 — 1523 К.

для рідких Na, Sn та Ge. Можна відмітити, що отримані структурні моделі відтворюють експериментальні криві СФ навіть у таких нюансах, як побічний максимум у випадку Ga, Sn (рис. 2) та Ge (рис. 3), який пов'язують з наявністю ковалентної складової в міжатомних зв'язках цих

металів [12, 13]. Порівняння кривих  $g(r)$  теж виявляє задовільну відповідність отриманих структурних моделей експериментальним даним. Модельні криві  $g(r)$  відтворюють особливості експериментальних (положення та висоти максимумів) та їх залежність від температури.

Для оцінки відповідності фізичних властивостей моделей властивостям реальних розплавів було проведено порівняння коефіцієнтів самодифузії ( $D$ ), розрахованих з моделей з експериментальними значеннями, взятими з літератури [14]. Коефіцієнт самодифузії обчислювали за рівнянням:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta \langle r^2 \rangle (t)}{\delta t}, \quad (4)$$

де  $\langle r^2 \rangle (t)$  — середній квадрат зміщення атомів за час  $t$ .

Графік залежності коефіцієнта самодифузії від температури для Na та Sn наведено на рис. 4. Видно, що для рідкого натрію коефіцієнт самодифузії добре узгоджується з експериментальним, тоді як для рідкого олова експериментально вимірний коефіцієнт самодифузії швидше зростає з температурою, ніж модельний.

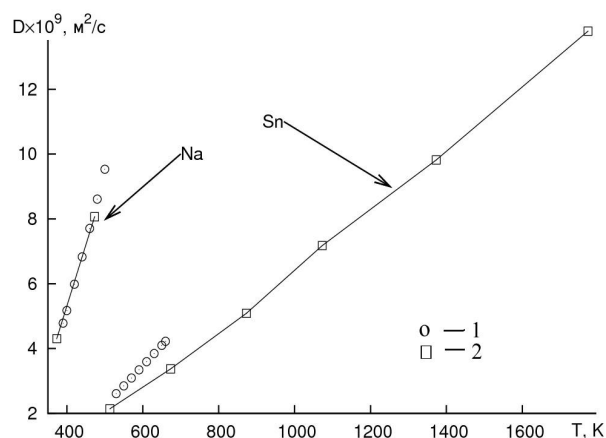


Рис. 4. Коефіцієнт самодифузії для Na та Sn: 1 — експериментальні значення [5], 2 — модельні.

Для аналізу отриманих моделей використовувався метод Вороного–Делоне [15]. Однією з величин, яка характеризує форму поліедра Вороного, є коефіцієнт сферичності ( $K_{\text{сф}}$ ):

$$K_{\text{сф}} = \frac{36\pi V^2}{S^3}, \quad (5)$$

де  $V$  — об'єм поліедра;  $S$  — його площа.

Коефіцієнт сферичності показує, наскільки форма поліедра наближається до сферичної (для сфери  $K_{\text{сф}}=1$ ). Зі зростанням щільності пакування атомів середнє значення коефіцієнта сферичності ( $[K_{\text{сф}}]$ ) зростає.

**Залежність від температури математичного сподівання коефіцієнта сферичності**

$T, K$	$[K_{\text{сф}}]$		$T, K$	$[K_{\text{сф}}]$	
	Co			Ni	
1803	0.701	0.700	1823	0.704	0.704
1873	0.700	0.704	1893	0.700	0.698
1953	0.699	0.703		Ge	
	Fe		1233	0.659	0.657
1823	0.699	0.697	1273	0.658	0.656
1883	0.704	0.702	1373	0.656	0.653
1933	0.704	0.706	1523	0.653	0.651
1973	0.703	0.704		Sb	
	K		953	0.667	0.666
338	0.702	0.699	1013	0.668	0.664
408	0.697	0.694	1073	0.658	0.660
	Na			Sn	
373	0.704	0.698	513	0.687	0.682
473	0.692	0.689	673	0.682	0.678
	Ga		873	0.680	0.678
293	0.697	0.692	1073	0.673	0.672
473	0.685	0.683	1373	0.664	0.665
623	0.679	0.679	1773	0.662	0.659
773	0.687	0.680			

У таблиці наведено залежність  $[K_{\text{сф}}]$  від температури розплаву. В основному  $[K_{\text{сф}}]$  моделей, отриманих за КСМ, близький до його значення, отриманого для ОМК-моделей, тобто ці методи дають моделі з близькою топологією розташування атомів.

У роботі [9] для вивчення локального порядку розплаву використовувався розподіл просторових кутів граней поліедрів Вороного ( $P(\Omega)$ ). Просторовий кут грані поліедра Вороного ( $\Omega$ ) не залежить від масштабу досліджуваної моделі, але залежить від площі грані, для якої він побудований, та відстані її до центрального атома (є проекцією даної грані на одиничну сферу з центром на центральному атомі). Просторовий кут пропорційний частці електронів, яку центральний атом ділить із сусіднім атомом у металічному розплаві (якщо припускати, що електронний газ у металі розподілений рівномірно). Тобто величина  $\Omega$  симбатна силі міжатомної взаємодії. Розподіл просторових кутів для типових

металів при температурах, близьких до температури плавлення, наведено на рис. 5. Криві  $P(\Omega)$  для Na, K, Fe, Co, Ni мають однакову форму. Для Ge, Sb криві  $P(\Omega)$  зміщені в бік більших значень  $\Omega$ , тоді як для Ga, Sn вони знаходяться посередині. Таким чином, для металів з яскраво вираженою ковалентністю (Ge, Sb) спостерігаються більші значення просторового кута, що свідчить про відповідність властивостей отриманих моделей властивостям реальних розплавів.

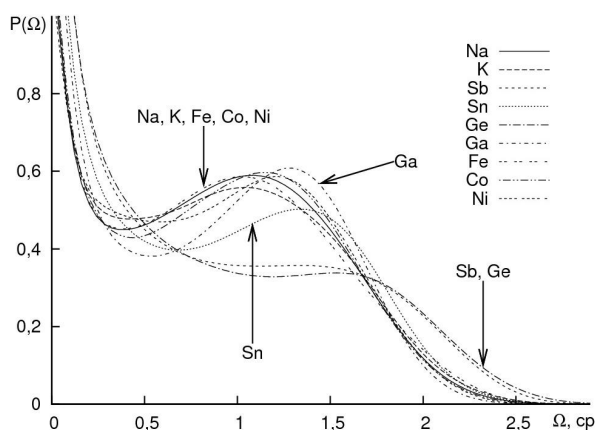


Рис. 5. Розподіл просторових кутів граней для Na, K, Fe, Co, Ni, Sn, Ga, Sb, Ge.

**ВИСНОВКИ.** Модернізований квазісиловий алгоритм можна успішно використовувати для моделювання структури рідких металів із різним типом міжатомної взаємодії. Отримані структурні моделі задовільно узгоджуються з експериментальними дифракційними даними, а розраховані з них коефіцієнти самодифузії близькі до експериментальних даних, тобто згенеровані моделі відтворюють не тільки статичні, але й динамічні властивості реальних металічних розплавів.

Ефективність роботи нової програмної реалізації КСА перевіряли з використанням обчислювального комплексу СКІТ Інституту кібернетики ім. В.М.Глушкова НАН України.

**РЕЗЮМЕ.** Усовершенствован квазисилового алгоритма для генерации динамических моделей жидкого состояния на основе дифракционных данных. С

помощью разработанного программного комплекса произведено моделирование жидких металлов с различным типом межатомного взаимодействия. Показано, что структурные модели расплавов хорошо описывают экспериментальные кривые структурного фактора и коэффициенты самодиффузии.

**SUMMARY.** The quasiforce algorithm for liquids dynamic structure models generation using experimental diffraction data has been improved. By using developed software provided modeling of liquid metals with different types of interatomic interaction. It is was shown that the alloys structure models satisfactorily described experimental structure factors and diffusion coefficients.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Белащенко Д.К., Менделев М.И.* // *Расплавы.* -1993. -№ 1. -С. 46—51.
2. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. -М.: МИСИС, 2005.
3. *Stare J., Mavri J., Gradolnik J. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* -2011. -**115**, № 19. -Р. 5999—6010.
4. *Менделев М.И., Белащенко Д.К.* // *Расплавы.* -1992. -№ 4. -С. 60—65.
5. *McGreevy R.L., Pusztai L.* // *Mol. Simul.* -1988. -**1**. -Р. 359—367.
6. *Методы Монте-Карло в статистической физике* / Под ред. К.Биндера, пер. с англ. под ред. Г.И.Марчука и Г.А.Михайлова. -М.: Мир, 1982.
7. *Schotters W.* // *Phys. Rev. A.* -1983. -**28**, № 6. -Р. 3599—3605.
8. *Reatto L.* // *Phil. Mag. A.* -1988. -**58**, № 1. -Р. 37—52.
9. *Лисовенко С.О.* // *Сверхтв. материалы.* -2007. -№ 6. -С. 45—47.
10. *Казимиров В.П., Рева В.М., Шовский В.А. и др.* // *Изв. АН СССР. Металлы.* -1986. -№ 3. -С. 32—34.
11. *Greenfield A.J., Wellendorf J., Wiser N.* // *Phys. Rev. A.* -1971. -**4**, № 4. -Р. 1607—1614.
12. *Казимиров В.П., Сокольский В.Э., Шовский В.А., Смык С.Ю.* // *Металлы.* -1996. -№ 6. -С. 97—103.
13. *Казимиров В.П., Смык С.Ю., Сокольский В.Э. и др.* // Там же. -2000. -№ 1. -С. 30—35.
14. *Chauhan A.S., Ravi R., Chhabra R.P.* // *Chem. Phys.* -2000. -**252**. -Р. 227—236.
15. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: СО РАН, 2000.
16. *Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И.* // *Журн. структур. химии.* -1987. -**28**, № 3. -С. 117—132.