

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОПОЛОГИЧЕСКИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
БИНАРНЫХ СПЛАВОВ.

А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов, Н.П. Смолин, Б.Р. Гельчинский,
e-mail :brg@physics.tu-chel.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,
Челябинский научный центр УрО РАН

ВВЕДЕНИЕ.

Для теоретического прогнозирования свойств топологически неупорядоченных конденсированных систем (аморфные и жидкие металлы, неупорядоченные сплавы) необходимо иметь информацию об их атомной структуре. Задача по нахождению атомной структуры решается с помощью ab initio молекулярной динамики [1], что требует огромных компьютерных мощностей, или методом обратного Монте-Карло, но при этом требуется знание парциальных ПКФ, что очень сложно для бинарных систем и практически невозможно для многокомпонентных систем.

В твердых бинарных сплавах для моделирования фазовых переходов порядок-беспорядок для разных типов кристаллической решетки давно и успешно используется метод Монте-Карло [2-3]. В связи с развитием методов расчета электронной структуры неупорядоченных систем, в частности метода рекурсии [4], стала реальной возможность расчета энергии связи атомов, находящихся в различном окружении.

В связи с этим нами предлагается новый метод структурного моделирования, одновременно использующий и данные дифракционного эксперимента, и компьютерное моделирование. Подход является аналогом моделирования упорядочения твердых сплавов замещения методом Монте-Карло [5]. Из полного структурного фактора изучаемой неупорядоченной системы приближенно выделяются парциальный структурный фактор Бхатия-Торнтонна [6] $S_{NN}(q)$ и соответствующая ему парная корреляционная функция (ПКФ) $g_{NN}(R)$, описывающие распределение плотности числа атомов независимо от их сортности. Затем методом обратного Монте-Карло строится сетка атомных узлов, обладающая требуемой функцией $g_{NN}(R)$. Построенная сетка анализируется методом многогранников Вороного, выделяются несколько основных типов ближайшего окружения, характеризующихся определенным координационным числом и коэффициентом сферичности. Методом рекурсии для каждого из типов рассчитывается энергия связи центрального атома сорта А с атомами А, В, С и т.д. своего окружения как функция числа атомов разного сорта среди ближайших соседей при фиксированной координации. Это позволяет легко описать изменение энергии при случайной перестановке атомов сетки и, соответственно, проводить поиск такого распределения атомов по сортам, которое обладает минимальной свободной энергией. Построенная конфигурация является моделью структуры расплава, обладающей экспериментально определенной ПКФ $g_{NN}(R)$ и минимально возможной при этом свободной энергией.

В настоящей работе изложенный выше метод применен для моделирования структуры (в частности парциальных структурных факторов) бинарного расплава системы $Li_{80}Si_{20}$. Выбор данной системы обусловлен тем, что для нее известны подробные данные о структурном факторе, и в то же время, существует построенная методом ОМК надежная модель структуры [7], которая была любезно предоставлена нам П. Веркерком (Нидерланды).

1. МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ.

Рассмотрим способ нахождения величины энергии связи атома А с помощью метода рекурсии. Энергия взаимодействия находится как разность полной энергией системы с дополнительным атомом и полной энергией без атома. Если записать гамильтониан системы в приближении сильной связи, то исключение атома из системы может быть описано при помощи перехода от гамильтониана H_1 к гамильтониану H_2

$$H_1 = \begin{pmatrix} A & V \\ \bar{V} & H_0 \end{pmatrix} \quad H_2 = (H_0). \quad (1)$$

где H_0 -матрица системы с исключенным атомом, A - собственная энергия атома, подматрица V отвечает за взаимодействие атома с остальной системой. Таким образом, нам нужно проследить изменение набора собственных значений при переходе от гамильтониана H_1 к H_2 . Вычислить изменение спектра матрицы Гамильтона при данном переходе можно с помощью метода рекурсии [4], основанном на приведении гамильтониана H , записанного в приближении сильной связи, к тридиагональному виду. Тридиагональный вид матрицы гамильтониана позволяет находить многие параметры системы, избегая трудоемких вычислений, связанных с решением задачи на собственные значения. Это приводит к тому, что многие слагаемые в разности полных энергий, не чувствительные к наличию атома A , сокращаются еще до проведения численных расчетов. Простота вычислений для матриц данного вида обеспечивается хорошей изученностью их свойств. Подобным способом находить энергию связи можно с минимальным количеством допущений и без большой затраты вычислительных ресурсов.

На основе пакета программ, реализующего метод рекурсии, была составлена программа, позволяющая рассчитывать E_{sv} для кристаллов и неупорядоченных систем. Программа написана на Фортране, в ней использованы некоторые процедуры из 'the Cambridge Recursion Library' [4].

Расчеты энергии связи производились на основе гамильтониана сильной связи с параметризацией предложенной Харрисоном [9], причем параметры подбирались путем подгонки электронной плотности состояний системы, полученной в наших расчетах и данными первопринципного моделирования, проведенного группой Ван дер Люгта [7]. Полученная электронная плотность и параметры гамильтониана сильной связи представлены на рис.1 и табл.1.

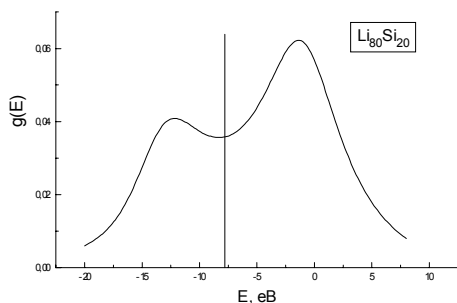


Рис.1. Полная нормированная электронная плотность расплава $Li_{80}Si_{20}$. Сплошная линия соответствует энергии Ферми.

	Параметр Харрисона	Параметр расчета
η_{ss}	-1.40	-1.80
η_{sp}	1.84	3.10
$\eta_{pp\sigma}$	3.24	3.24
$\eta_{pp\pi}$	-0.81	0.00
E_s	-5.48	-5.48
E_p	-6.52	-6.52

Табл.1. Параметры Харрисона [9] и параметры расчета для гамильтониана сильной связи.

Основные результаты расчетов энергии связи приведены на рис.2. Как и можно было предполагать, главными факторами, влияющими на E_{sv} , оказались количество ближайших соседей и количество атомов Si в ближайшем окружении атома.

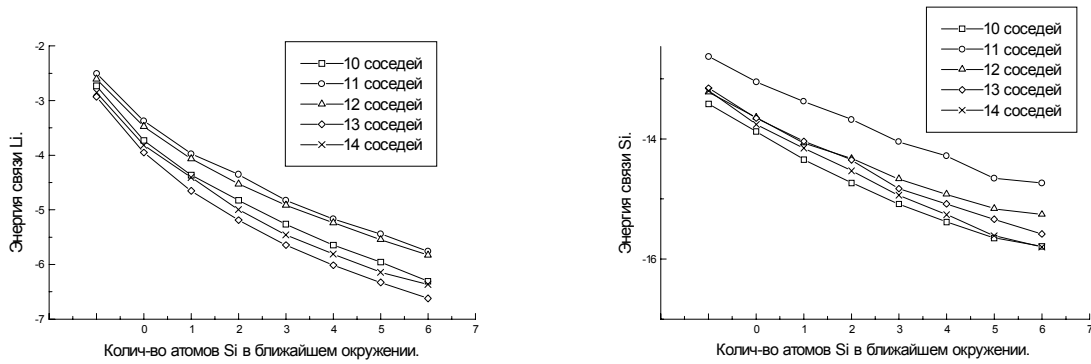


Рис.2 Зависимость энергии связи атомов Li (а) и Si (б) от количества атомов Si в ближайшем окружении. Различные кривые соответствуют разному количеству ближайших соседей.

Данные, представленные на рис.2 показывают, что число ближайших соседей оказывает на $E_{св}$ атома Li значительное влияние, в то время как величина $E_{св}$ атома Si менее чувствительна к этому фактору. В это же время замена атома Li на дополнительный атом Si в окружении атома приводит к стабильному изменению энергии связи. При этом $E_{св}$ атома Si возрастает (по модулю), а для атома Li уменьшается. Количество ближайших соседей легко поддается определению в процессе расчета, поэтому удобно данные параметры взять в качестве основных для дальнейшего моделирования.

3. МОДЕЛЬНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ЭНЕРГИИ БИНАРНОГО СПЛАВА.

Для описания энергии бинарного расплава, состоящего из атомов двух сортов А и В будем использовать модель центрального атома [8]. В данной модели расплав рассматривается как совокупность кластеров, состоящих из атома сорта X (X=A или B) и его ближайшего окружения. Считается, что координационное число в кластерах может быть различным и изменяться от Z_{max} до Z_{min} , а конфигурация окружения целиком определяется ее составом. В этом случае каждый атом сорта X, окруженный i атомами В и $(Z-i)$ атомами А, имеет потенциальную энергию $U_{iB}^X(Z)$:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{Z=Z_{min}}^{Z_{max}} \sum_{i=0}^Z p_{iB}^A(Z) U_{iB}^A(Z) + \frac{1}{2} \sum_{Z=Z_{min}}^{Z_{max}} \sum_{i=0}^Z p_{iB}^B(Z) U_{iB}^B(Z), \quad (2)$$

где X_A - мольная доля компонента А, а $p_{iB}^X(Z)$ - количество в расплаве кластеров с центральным атомом X, с оболочкой из Z ближайших соседей, из которых i являются атомами сорта В. Множитель $1/2$ учитывает, что энергия парного взаимодействия считается дважды. При перестановке местами атомов одного сорта система не изменяется, поэтому будем рассматривать только изменения, возникающие при обмене атомов разного сорта. Пусть при такой перестановке атом А из оболочки с числом соседей Z_1 , из которых i имеет сорт В, меняется местами с атомом В из оболочки с числом соседей Z_2 , из которых j имеет сорт А. При этом энергия изменится на величину:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left[U_{iB}^A(Z_1) + U_{jB}^B(Z_2) - U_{jB}^A(Z_2) - U_{iB}^B(Z_1) + \right. \\ \left. + i(\Delta U_{A \rightarrow B}^B) + (Z_1 - i)(\Delta U_{A \rightarrow B}^A) + j(\Delta U_{B \rightarrow A}^B) + (Z_2 - j)(\Delta U_{B \rightarrow A}^A) \right] \quad (3)$$

Видно, что для расчета изменения энергии системы при перестановке атомов достаточно иметь таблицу значений энергий всех возможных типов кластеров $U_{iB}^X(Z)$, и их изменений при смене сорта одного атома окружения $\Delta U_{A \rightarrow B}^X(Z)$.

4. СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО.

Желательно моделировать систему с постоянным количеством частиц, при данной температуре и объеме (NVT - ансамбль). Идея метода Монте-Карло состоит в конструировании алгоритма, применение которого к выбранной системе атомов, позволяет построить статистический ансамбль ее конфигураций, с больцмановским распределением по энергиям. Вместо прямой генерации случайных конфигураций, что является достаточно сложным делом, используется процедура перестановок атомов местами (алгоритм Метрополиса [5]). Алгоритм Монте-Карло, используемый в настоящей работе можно представить следующим образом:

1. Задать начальные сведения о моделируемой системе такие, как температура, концентрация, список координат узлов сетки, построенной методом обратного Монте-Карло. Задать начальную конфигурацию атомов. Например, хаотическое расположение атомов разных сортов по узлам сетки. Каждому атому присваивается номер и сорт.
2. Построить таблицу ближайших соседей для первой координационной сферы для каждого атома. Данная таблица содержит информацию о номерах соседей, а также о количестве атомов сорта В в окружении каждого узла сетки.
3. Генерировать новую конфигурацию. Поменять местами два атома являющихся ближайшими соседями.
4. Вычислить изменение энергии ΔE по (3).
5. При $\Delta E \leq 0$ принять новую конфигурацию и вернуться к шагу 2.
6. Вычислить $\exp(-\Delta E/k_B T)$.
7. Генерировать случайное число $R \in [0,1]$.
8. Если $R < \exp(-\Delta E/k_B T)$, принять новую конфигурацию и перейти к шагу 2.
9. Иначе оставить старую конфигурацию и перейти к шагу 3.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ $Li_{80}Si_{20}$.

Для моделирования сплава $Li_{80}Si_{20}$ по известной функции S_{NN} для температуры 973K методом обратного Монте-Карло для 1800 частиц была построена пространственная сетка расположения атомов без учета их сортности. Построенная сетка была проанализирована методом многогранников Вороного, выделено несколько основных типов ближайшего окружения, характеризуемых определенным координационным числом и коэффициентом сферичности. Затем методом рекурсии для каждого из типов рассчитывалась энергия связи центрального атома $U_{iB}^X(Z)$, где Z изменялось в пределах от 10 до 15, а iB изменялось в пределах от 0 до 7. Построена таблица энергий в зависимости от координационного числа и количества атомов сорта В в ближайшем окружении.

После этого было проведено моделирование данной системы с помощью разработанного пакета программ и построенной таблицы энергий. Получены парные корреляционные функции g_{LiLi} , g_{LiSi} и g_{SiSi} . Для примера на рис.3 представлены результаты моделирования парциальной ПКФ g_{SiSi} сплава $Li_{80}Si_{20}$ для температуры 973K в сравнении с данными, полученными из дифракционного эксперимента. Моделирование проводилось двумя способами - более точным, используя таблицу энергий связи атома, и приближенным, когда вместо таблицы энергий использовалась усредненная по координационному числу кривая зависимости энергии только от количества атомов Si в окружении. Из рисунка видно, что модельная ПКФ удовлетворительно согласуется с экспериментом. Можно заключить также, что в пределах достигнутой точности расчета, достаточно учитывать только зависимость энергии связи атома от числа соседей данного сорта в ближайшем окружении.

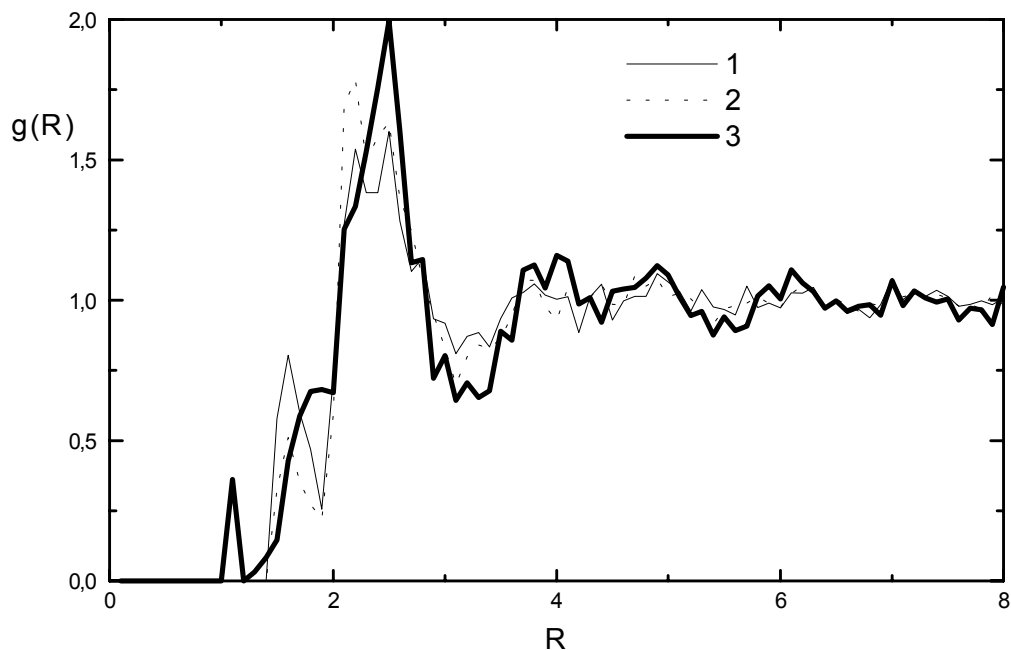


Рис. 3. Сравнение парциальных парных корреляционных функций g_{SiSi} распределения атомов Si в системе $Li_{80}Si_{20}$ для МК - моделирования, при котором обменивались местами случайные атомы:

- 1 - моделирование, при котором значения энергии брались из таблицы,
- 2 - моделирование при усредненной по координационному числу энергии,
- 3 - численная обработка данных дифракционного эксперимента [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика и разработана компьютерная программа по моделированию упорядочения бинарных сплавов на произвольной неупорядоченной сетке методом Монте-Карло в приближении центрального атома. В ходе работы был опробован подход, связанный с применением метода рекурсии к расчету энергии связи атомов в расплаве. На основе расплава Li-Si изучались закономерности поведения энергии связи как функции ближнего порядка в системе с целью определения компактного набора исходных параметров для МК моделирования на неупорядоченной сетке. Статистические данные были получены обобщением энергий связи различных атомов в сетке, а также энергий связи одного, выбранного, атома с изменяющейся сортностью атомов окружения. Было показано, что наряду с зависимостью $E_{св}$ от количества соседей, необходимо учитывать влияние на эту величину флуктуации локальной плотности. В данной работе проводилось усреднение $E_{св}$ по локальной плотности, что явилось условием для успешного нахождения усредненной энергии связи, которая и была использована в МК моделировании бинарного расплава.

В результате моделирования найдены парциальные функции радиального распределения расплава $Li_{80}Si_{20}$, которые удовлетворительно согласуются с аналогичными экспериментальными данными.

Полученные результаты позволяют считать данный подход перспективным для исследования парциальных характеристик атомной и электронной структуры топологически неупорядоченных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Car R., Parrinello M. -Unified approach for molecular dynamics and density- functional theory. //Phys.Rev.Lett. 1985. V. 55. N22, P.2471-2475.
2. Fosdick L. D. -Calculation of order parameters in a binary alloy by the Monte Carlo Method. // Phys. Rev. 1959. V. 116. № 3. P. 565-573.
3. Flinn P. A. and McManus G. M. -Monte Carlo calculation of the order-disorder transformation in the body-centered cubic lattice. // Phys. Rev. 1961. V. 124. № 1. P. 54-59.
4. Haydock R. -The recursive solution of the Shrodinger equation //Solid State Physics, V.35,1980,p.215-293.
5. Биндер К. -Методы Монте-Карло в статистической физике. - М.: "Мир", 1982, 400 с.
6. Займан Дж. -Модели беспорядка. -М.: Мир, 1982, -592с.
7. De Jong P.H.K., Verkerk P., de Graaf L. A., Howells W.S., van der Lugt W. -Neutron diffraction study of liquid $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys where $x = 0.80, 0.65$ and 0.57 . // Phys. Condens. Matter 1995. V. 7. P. 499-516.
8. Люпис К. -Химическая термодинамика материалов: Пер. с англ. // Под редакцией Ватолина Н.А., Стомахина А.Я.: Metallurgia, 1989.
9. Харрисон У. -Электронная структура и свойства твердых тел. т.1// М.: Мир, 1983. -381 с.