

УДК 539.1

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Н.П. Лазарев

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина
E-mail: n.lazarev@kipt.kharkov.u.

Поступила в редакцию 19 марта 2007 г.

Представлен обзор метода молекулярной динамики в физике конденсированного состояния. Обсуждаются основные положения и алгоритмы, применяемые в этом подходе, его возможности и ограничения. На примере стеклющегося сплава Ag-Cu моделируется фазовая диаграмма, определяются точка плавления T_m , температура перехода жидкость-стекло T_g и температура Кауцманна T_k . Структурные свойства исследуются с помощью радиальной функции распределения и локального параметра порядка. Наблюдается аномальная диффузия в промежуточной временной области. Анализ корреляционной функции Ван-Хофа показывает наличие, как прыжковых перемещений, так и кооперативных перестроек. Температурные зависимости диффузии и сдвиговой вязкости показывают нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна заметно выше температуры T_g . Моделирование ползучести позволяет определить активационный объем, который в жидкости оказывается около 4 атомным объемом, а вблизи T_g он увеличивается в несколько раз. Демонстрируются обратимые по температуре и напряжению мартенситные превращения в сплаве с эффектом памяти формы Ni-Al. Во время полного температурного цикла наблюдается широкий гистерезис энтальпии, объема и формы моделируемых кристаллов. Температура фазового перехода T_0 находится путем вычисления свободной энергии. Изучается гетерогенное зарождение новой фазы в конечной системе со свободной внешней поверхностью и влияние реконструкции поверхности на мартенситные превращения. Роль композиционного упорядочения изучается в сплаве Ni_5Al_3 . Для того чтобы найти область мартенситных переходов на диаграмме температура-состав-напряжение, исследуется влияние внешнего сдвигового напряжения. Моделируются эффекты зарождения на границах зерен.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: стеклование, аномальная диффузия, вязкость, параметр порядка, мартенситные переходы

Начиная с пионерской работы по изучению статистических свойств двумерной жидкости [1], компьютерное моделирование плодотворно развивается и в последнее время рассматривается как особый метод исследования в физике [2]. Компьютерное моделирование может дать приемлемое описание, когда натурный эксперимент невозможен, очень сложный или просто дорогостоящий. К примеру, как ведет себя водород и другие элементы в условиях внутренних слоев звезд и планет, или как изменяются фазовые переходы, если переводить систему из двух в трех, четырехмерное пространство? Моделирование также может помочь в интерпретации результатов сложного эксперимента, поиске основных механизмов наблюдаемых явлений. Широкое распространение моделирование получило в тестировании теоретических результатов, потому что в эксперименте бывает очень трудно избавиться от всякого рода побочных факторов, влияющих на чистоту проверки теории.

Существует два основных подхода в компьютерном моделировании. Первый предполагает, что гамильтониан системы нам известен и задача состоит в решении многочастичной задачи. К этому направлению относятся методы молекулярной динамики, Монте-Карло в формулировке Метрополиса, вычисление Фейнмановских интегралов по траекториям. Во втором подходе предлагаются новые модели и алгоритмы для описания неких физических систем. Затем на основе этих рукотворных правил строят компьютерную модель и изучают ее свойства. При этом не столь важно, каким точным уравнениям подчиняется система. Такой подход используется, например, в исследованиях процессов самоорганизации, роста фрактальных структур и т.п. Имеются и промежуточные подходы типа решеточной модели Изинга.

Для описания структурных, динамических, термодинамических и кинетических свойств молекулярных или атомарных систем широко используется метод молекулярной динамики (МД), суть которого состоит в прямом нахождении траекторий молекул в соответствии с заданными свойствами межмолекулярного взаимодействия [3-5]. В настоящей работе мы рассматриваем применение этого метода для исследования двух различных типов фазовых переходов: стеклование жидкости и мартенситные превращения в твердом теле. В то время как первый тип переходов существенно связан с особенностями диффузионной кинетики в переохлажденной жидкости и стекле, мартенситные превращения происходят бездиффузионно. Концептуально роднит эти явления кооперативная природа рассматриваемых процессов.

Стекольный переход в металлических сплавах все еще плохо изучен. Развитие релаксационной кинетики при температуре вблизи стекольного перехода является ключевым свойством стеклования. Кооперативные перестройки присущи жидкости, имеющей высокую конфигурационную энтропию. В кристалле же прыжковая кинетика контролирует диффузионную релаксацию. В состоянии стекла, которое иногда называют

замороженной жидкостью, конфигурационная энтропия и сложность много больше, чем в кристалле. Возникает вопрос: насколько важны кооперативные перестройки для релаксационной кинетики в стекле и их роль в переходе жидкость-стекло?

Наряду с экспериментальным изучением релаксационных процессов в переохлажденных жидкостях и стеклах это явление широко исследуется с помощью МД моделирования [6]. Мы демонстрируем этот подход на примере металлического сплава Ag-40%Cu в жидком, стекольном и кристаллическом состояниях. Выбранный состав соответствует эвтектическому и поэтому кристаллизация переохлажденной жидкости замедлена.

Термоупругое поведение в системе Ni-Al исследуется уже более 35 лет. Было установлено соотношение между составом и эффектом памяти формы [7,8]. После этого термически и механически вызванные мартенситные фазовые превращения в Ni-Al сплаве с эффектом памяти формы были детально исследованы экспериментально и теоретически. В области концентраций от 60 до 65 атомных % Ni в этом сплаве обнаруживают обратимые мартенситные превращения между высокотемпературной частично неупорядоченной B2 структурой и низкотемпературной мартенситной фазой с тетрагональной L1₀ плотноупакованной структурой. Развитие превращения существенно зависит от микроструктуры фаз, что включает дислокационные сетки, микрозернистые неоднородности и выделения вторых фаз.

Мартенситное превращение обычно происходит в две стадии: зарождение и рост новой фазы. Поскольку процесс зарождения чрезвычайно трудно наблюдать непосредственно экспериментально, вследствие экстремально коротких времен перехода в пикосекундной области, моделирование является наиболее подходящим способом его исследования. Более точно, бездиффузионная природа перехода аустенит-мартенсит означает, что фазовое превращение происходит на таких пространственных и временных масштабах, которые вполне подходят для применения техники моделирования методом молекулярной динамики [3].

Адекватность МД моделирования свойствам реальной системы существенно зависит от корректности используемых межатомных потенциалов. В этом отношении квантово-механические вычисления являются наиболее аккуратными, но они ограничены сравнительно малыми системами, сотни атомов самое большое и короткими временами, как правило, в пикосекундной области. Во время фазового перехода флуктуации термодинамических величин возрастают настолько, что размер моделируемой системы должен быть адаптирован к ним, чтобы избежать проблем малой выборки. Например, кинетика кристаллизации из жидкого состояния оказывается весьма чувствительной к размеру системы вплоть до миллионов атомов [9]. В отношении мартенситных переходов, такие явления как развитие мягких фононных мод, зарождение и когерентное распространение новой фазы должны включать достаточно большое количество атомов. Поэтому здесь мы используем классическую МД с эмпирическими потенциалами.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Концептуально классическая МД включает: (а) решение уравнений движения Ньютона для взаимодействующих атомов или молекул и (б) статистический анализ полученных траекторий в фазовом пространстве системы.

Пусть некоторая система состоит из N атомов и известна их потенциальная энергия взаимодействия $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Согласно уравнению движения классической механики:

$$m_i \vec{a}_i = \vec{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U, \quad (1)$$

для каждого атома i можно найти его траекторию $\vec{r}_i(t)$. Здесь m_i - масса атома, $\vec{a}_i = d^2 \vec{r}_i / dt^2$ - ускорение, \vec{f}_i - сила, действующая на атом i со стороны остальных атомов. При известных начальных условиях для координат $\vec{r}_i(0) = \vec{r}_i^0$ и скоростей $\vec{v}_i(0) = \vec{v}_i^0$ задача является детерминистической, то есть временная эволюция координат $\vec{r}_i(t)$ однозначно определена. Таким образом, в компьютере можно проследить «жизненный путь» всех атомов в системе. Например, непосредственно увидеть процесс встраивания в пленку атома, осаждаемого из газа; развитие каскада атомных соударений при внешнем облучении; распространение трещины при разрушении; образование зародышей новой фазы; детали атомных перестроек в жидкости и другие явления, которые иным способом исследовать либо трудно, либо невозможно.

При изучении макроскопических свойств системы сами по себе траектории атомов $\vec{r}_i(t)$ не представляют особого интереса. Они используются для нахождения плотности вероятности заполнения фазового пространства системы. Траектории атомов дают набор конфигураций, распределенных в соответствии с некоторым статистическим ансамблем. В этом смысле МД является методом *статистической механики*, которая прокладывает мостик между микроскопическим поведением и термодинамикой.

Применимость уравнений движения классической механики (1) для атомарных систем имеет известные ограничения. Длина волны де Бройля λ должна быть меньше среднего межатомного расстояния a :

$$\lambda \ll a, \quad \lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}, \quad (2)$$

здесь T - температура, k_B - постоянная Больцмана. Соотношение (2) нарушается для легких атомов, таких как Н, Не. Кроме того, квантовые эффекты становятся существенными при низких температурах для любых атомарных систем, что следует учитывать при интерпретации МД результатов в этой температурной области.

Уравнения движения и методы их интегрирования

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (1) представляет собой хорошо известную задачу Коши, и для ее решения можно было бы использовать стандартные численные методы, но для того, чтобы свести к минимуму количество вычислений сил \vec{f}_i в правой части (1), были разработаны специальные алгоритмы. Одним из наиболее популярных является так называемый алгоритм Верлета [10]:

$$\vec{r}_i(t + \delta) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta) + \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i} \delta^2, \quad (3)$$

здесь δ - шаг по времени. Ошибка округления имеет порядок $O(\delta^4)$. Этот алгоритм очень прост в реализации и в то же время обеспечивает высокую точность и устойчивость вычислений. Находят применение, как разновидности этого алгоритма, так и более сложные схемы [11-15]. Выбор того или иного алгоритма определяется стремлением либо увеличить шаг интегрирования по времени δ , сохранив устойчивость счета, либо улучшить точность. Как правило, более грубые схемы демонстрируют лучшую устойчивость при больших δ , а схемы высокого порядка дают большую точность при малых δ для аккуратных вычислений. Из практических соображений величина временного шага δ выбирается в пределах $(0,01-0,05)v^{-1}$, где v - наивысшая частота атомных соударений или колебаний, которая для твердотельных систем имеет порядок Дебаевской частоты.

Межатомные потенциалы

В МД силы находятся из потенциальной энергии системы U (1). Можно сказать, что правильный выбор потенциальной энергии межатомного взаимодействия является ключевым элементом всего метода МД. В пионерских работах использовали парные потенциалы модельных систем твердых [16] и «мягких» [17] сфер, позже нашли применение более реалистичные потенциалы, самым известным из которых является потенциал Леннарда-Джонса (L-J):

$$u_{LG}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (4)$$

Здесь доминирующее на больших расстояниях слагаемое $\sim r^{-6}$ описывает Ван-дер-Ваальсово притяжение атомов и происходит от диполь-дипольного взаимодействия нейтральных атомов. Слагаемое $\sim r^{-12}$ моделирует сильное отталкивание между парой атомов, если они оказываются очень близко друг к другу. Показатель 12 был выбран исключительно из-за простоты вычисления выражения (4) в этом случае. Несмотря на свою простоту, L-J потенциал оказался весьма успешным в описании свойств реальных физических систем. В одной из первых работ с использованием L-J потенциала были промоделированы термодинамические свойства «компьютерного» аргона, которые поразительно точно совпали со свойствами реального [11]. Удивительно, что с помощью всего двух параметров: σ и ε , входящих в (4), удалось получить термодинамику Ag в различных агрегатных состояниях от газа до твердого тела. Успех этой работы дал мощный толчок всему последующему развитию метода МД. И хотя в дальнейшем обнаружилось, что потенциал типа (4) хорошо работает только в случае Ag, для других инертных газов похуже, не говоря уже о более сложных системах, но эти обстоятельства не убавили популярности МД, поскольку плодотворность подхода была очевидна.

В дальнейшем вид феноменологических парных потенциалов усложнялся в соответствии с необходимыми требованиями. Например, в моделировании радиационных эффектов в твердых телах важна форма взаимодействия на малых расстояниях. При сближении атомов происходит перекрытие их электронных оболочек, что вызывает возрастание потенциала, близкое к экспоненциальному: $u(r) \sim \exp(-r/r_0)$. В пределе совсем малых расстояний, $r \rightarrow 0$, взаимодействие в основном определяется кулоновским отталкиванием ионов: $u(r) \sim Z_1 Z_2 e^2 / r$. В промежуточной области эти две асимптотики плавно сшиваются, как, например, в широко используемом универсальном потенциале атомного рассеяния [18].

Применимость парных потенциалов ограничена практически только инертными газами, а такие материалы как металлы или полупроводники требуют более реалистичных потенциалов, для которых приходится учитывать вклады трехчастичных и более высокого порядка сил. Рассматривая, например, благородные металлы, можно отметить явные признаки многочастичных эффектов, подытоженные в следующей таблице, где

экспериментальные данные для некоторых металлов сравниваются с данными L–J потенциала, но остальные парные потенциалы имеют схожие результаты [19,20].

Таблица 1. Сравнение свойств некоторых металлов с данными для парных потенциалов

Свойство	Cu	Ag	Pt	Au	L–J
E_c/kT_m	30	28	33	33	13
E_v/E_c	0,33	0,36	0,26	0,25	~1
C_{12}/C_{14}	1,5	1,9	3,3	3,7	1

металлах, но около 1 в системе парных сил (точно 1, если пренебречь эффектами релаксации). Отношение Коши C_{12}/C_{14} между упругими константами в кубических кристаллах (все металлы в таблице имеют ГЦК решетку) в точности равно 1 во всех системах парных сил, что может быть показано аналитически. Но в металлах оно существенно иное. В частности, высокое значение отношения C_{12}/C_{14} в золоте связывают с высокой пластичностью и ковкостью этого металла.

Многочастичные потенциалы для металлов обычно строятся на основе концепции локальной плотности или координированности как дополнительной переменной. В общем случае потенциал системы представляется в виде:

$$U = \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i), \quad \bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}), \quad (5)$$

где первое слагаемое представляет обычный парный потенциал, а второе зависит от локальной плотности атомов $\bar{\rho}_i$. Такой вид потенциала используется в моделях склеивания [19], вложенного атома [21], Финниша-Синклера [22], эффективной среды [23]. Для сплавов хорошо параметризуется модель Саттона-Чена [24], которая отличается простым аналитическим видом:

$$V(r_{ij}) = D_i (\alpha_{ij}/r_{ij})^n, \quad \bar{\rho}(r_{ij}) = c_i D_i \sum_{j \neq i} (\alpha_{ij}/r_{ij})^m. \quad (6)$$

Для полупроводников находят применение потенциалы Стиллингера-Вебера [25], Терсофа [26], Бреннера [27], в которые входят слагаемые, зависящие от угла θ_{ijk} , образованного ij - и ik - связями атомов с номерами i, j, k соответственно.

Нетрудно видеть, что для вычисления парного потенциала, например (4), необходимо произвести в общем случае $\propto N^2$ арифметических операций. При учете трехчастичных взаимодействий сложность вычислений растет уже как $\propto N^3$. Рассматриваемые потенциалы относятся к короткодействующим, так как сравнительно быстро убывают с расстоянием r . Для вычислительной эффективности эти потенциалы обычно обнуляют на некотором радиусе «обрезания» r_c . Тогда сложность вычисления потенциала ограничивается величиной $\propto N$. Чтобы избежать при этом разрывов потенциальной энергии $U(r)$ и ее производной $U'(r)$ в точке r_c производят либо гладкий сдвиг потенциала, например, таким образом [3]:

$$U^{SF}(r) = \begin{cases} U(r) - U(r_c) - U'(r_c) \cdot (r - r_c), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}, \quad (7)$$

либо умножают $U(r)$ на некоторую вспомогательную функцию $\varphi(r_c - r)$, которая всюду равна единице за исключением узкой области вблизи r_c , где она быстро обращается в нуль вместе со своими производными. В качестве функции $\varphi(x)$, можно взять, например, такую: $\varphi(x) = x^n / (1 + x^n)$, $n > 3$.

Эмпирические потенциалы являются хорошим выбором для систем в обычных состояниях, когда, имея достаточное число подгоночных параметров модели, можно весьма точно воспроизвести всю совокупность измеренных экспериментально величин, таких как энергии связи атомов, поверхностная энергия, энергии дефектов структуры, упругие модули и т.п. Однако параметризация потенциала для системы в некотором состоянии может оказаться неудачной для той же системы в другом состоянии. Пусть, например, некий феноменологический потенциал был разработан для алмаза и дает для него подходящие результаты. Из этого еще совершенно не следует, что он так же хорошо будет описывать графит. Если мы усложним потенциал так, чтобы он покрывал еще и свойства графита, то опять далеко не ясно, будет ли он хорош для аморфного углерода. Таким образом, эмпирический потенциал всегда оставляет открытым вопрос о пределах своей применимости в нестандартных ситуациях. Большим доверием пользуются МД методы, основанные на квантово-механических расчетах, когда ионы движутся классически, но под действием сил, полученных из решения квантово-механической задачи для электронов. Метод МД, основанный на вычислении сил из первых

принципов, или как его еще именуют *ab initio*, предложенный Кар и Парринелло [28], позволяет описывать любую систему в произвольных состояниях. Этот метод считается наиболее точным в настоящее время и используется для корректного моделирования сложных систем в необычных условиях. Значительные вычислительные затраты, присущие этому методу, ограничивают область его применимости системами, содержащими не более нескольких сотен атомов, и временами в нескольких пикосекунд. Классические методы позволяют моделировать поведение $10^5 - 10^7$ атомов на временах до десятков наносекунд. Неким компромиссом между этими полярными подходами являются методы, основанные на приближении сильной связи (tight-binding MD), которые, являясь квантово-механическими по происхождению, используют некоторые априорные предположения, существенно упрощающие вычисления [29,30]. Выбор того или иного метода как всегда определяется, исходя из целей поставленной задачи.

Статистические ансамбли: *EVN*, *TVN*, *TPN*

Гамильтониан системы является инвариантом движения, если силы атомарного взаимодействия являются консервативными, что всегда справедливо для потенциальных сил. В случае микроканонического ансамбля, *EVN*, в котором сохраняется объем V , количество частиц N и полная энергия системы: $E = K + U$, где $K = \sum m_i \vec{v}_i^2 / 2$ - кинетическая, а U - потенциальная энергия. Дискретная аппроксимация исходного уравнения движения (1), вычислительные ошибки округления в общем случае приводят к нарушению сохранения энергии E . Тем не менее, правильный выбор временного шага и использование устойчивых схем интегрирования позволяют значительно уменьшить тренд и флуктуации энергии. С практической точки зрения величина флуктуаций энергии в микроканоническом ансамбле является хорошим тестом приемлемости численной схемы интегрирования уравнения движения [3].

Для моделирования канонического ансамбля, *TVN*, при постоянной температуре T находят применение различные методы, суть которых сводится к такой модификации исходных уравнений (1), которая обеспечивает равновесие с неким внешним тепловым резервуаром. Например, в методе Берендсена [31] уравнение движения записывается в виде:

$$m_i \ddot{\vec{a}}_i = \vec{f}_i + m_i \gamma (T_0/T - 1) \vec{v}_i, \quad (8)$$

где T_0 - температура резервуара, $T = \sum m_i \vec{v}_i^2 / 3Nk_B$ - мгновенная температура, γ - коэффициент релаксации температуры. Коэффициент γ выбирается достаточно малым, чтобы не сильно изменять динамику на малых временах. В соответствии с (8) подстройка температуры определяется уравнением:

$$\dot{T}(t) = 2\gamma(T_0 - T), \quad (9)$$

которое показывает, что $\tau_T = 1/2\gamma$ есть время релаксации температуры системы к температуре резервуара. Аналогичный подход может быть использован для поддержания системы при постоянном давлении [31], *TPN*. Соответствующее уравнение для релаксации давления имеет вид:

$$\dot{P}(t) = (P_0 - P) / \tau_P, \quad (10)$$

где давление P дается выражением: $P = 2(E_K - \Pi) / 3V$, E_K - кинетическая энергия, $\Pi = - \sum \vec{r}_i \circ \vec{f}_i / 2$ - вириал.

РЕЛАКСАЦИОННАЯ КИНЕТИКА В ЖИДКОМ И АМОРФНОМ МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Ag-Cu

В этом разделе мы описываем МД моделирование физических свойств металлического сплава $Ag_{60}Cu_{40}$ в отношении его поведения при переходе жидкость-стекло. Изложение основано на оригинальных работах [32,33]. Используется эмпирический многочастичный потенциал Саттона-Чена [24]. Модель дает реалистичное описание плавления, кристаллизации и стеклования этой системы [34]. Чтобы иметь сравнимые результаты, мы используем параметризацию потенциала, приведенную в [34]. Поскольку исходная форма потенциала [24] не обращается в нуль на радиусе обрезания, этот потенциал был слегка модифицирован введением дальнедействующей поправки в полную энергию и локальную плотность [3]. Уравнения движения интегрируются по алгоритму Верлета с шагом по времени $\delta = 1-4 \times 10^{-15}$ с. Большой временной шаг используется для отжига образцов, а меньший - для измерений. Применяется метод Берендсена поддержания постоянной температуры и постоянного давления [31].

Начальное состояние системы представляет собой кубический ящик, содержащий 32760 атомов, упорядоченных в гранцентрированную кубическую решетку. Для исключения эффектов внешней поверхности применяются обычные периодические граничные условия. С течением времени размеры ящика независимо изменяются, что обеспечивает нулевые нормальные напряжения по каждой из осей: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$.

Рассматриваемый сплав эвтектического состава имеет тенденцию к локальному расслоению даже в кристаллическом состоянии. Чтобы учесть эту особенность, выполняется предварительный длительный отжиг кристаллических образцов, чтобы привести их в состояние, близкое к равновесному. Состаренные кристаллические образцы образуют начальное состояние системы. Эти образцы подвергаются пошаговому нагреву от 100 до 2000 К с температурным шагом 50 К. При каждой температуре система уравнивается на протяжении более, чем 0,1 нс, а затем выполняется измерение соответствующих термодинамических и кинетических свойств. В конце нагрева система оказывается в жидком состоянии при температуре, существенно более высокой, чем плавильная. Последующее пошаговое охлаждение переводит систему в состояние переохлажденной жидкости и далее жидкость затвердевает, превращаясь в стекло. С понижением температуры времена структурной релаксации жидкости быстро увеличиваются, поэтому соответственно увеличиваются времена отжига на каждом шаге с 0,1 нс при высоких температурах до 10 нс в области температуры стеклования, тем самым обеспечивая эффективную скорость охлаждения порядка 2×10^9 К/с.

Калорический переход жидкость-стекло и температура плавления

На рис. 1 показана зависимость энтальпии кристаллического и жидкого состояний H от температуры T . Здесь универсальная осцилляционная составляющая $3k_B T$, где k_B - постоянная Больцмана, вычтена из полной энтальпии, чтобы иметь наглядный вид характерных участков зависимости $H(T)$. Нижняя сплошная линия на рис. 1 соответствует кристаллическому состоянию. Видно, что приведенная энтальпия, $H - 3k_B T$, слегка растет с температурой вследствие агармонического термического расширения вплоть до температуры плавления, при которой скачок энтальпии показывает переход системы в жидкое состояние.

Температура плавления, $T_m \approx 960$ К (экспериментальное значение 1040 К), была найдена путем исследования устойчивости границы сосуществующих жидкой и кристаллической фаз [35]. Пунктирной линией отмечена температурная область, в которой кристалл может находиться в перегретом состоянии. В реальных экспериментальных условиях наблюдать перегретый кристалл крайне трудно, поскольку там всегда присутствуют протяженные дефекты: внешняя поверхность, границы зерен и т.п., которых служат зародышами плавления. В идеальных компьютерных условиях наоборот надо прилагать усилия для правильного определения температуры плавления [35]. Метастабильный идеальный кристалл становится динамически неустойчивым в нашем случае при температурах на 140 К выше температуры плавления.

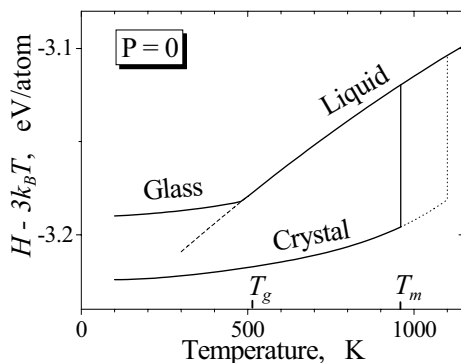


Рис. 1. Температурная зависимость приведенной энтальпии кристалла, переохлажденной жидкости и стекла.

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления T_m она становится переохлажденной, то есть переходит в метастабильное состояние. Это состояние может быть достаточно устойчивым на больших временах в силу того, что кристаллизация оказывается подавленной. При дальнейшем охлаждении переохлажденная жидкость твердеет и переходит в состояние аморфного твердого тела (стекла). Такие жидкости называют стеклообразующими.

При температуре $T_g \approx 510$ К наклон температурной зависимости энтальпии резко изменяется. Это так называемая калорическая температура стеклования. Штриховая линия на рис. 1 показывает экстраполяцию энтальпии жидкости $H_L^*(T)$ в область низких температур, если бы скорость охлаждения была настолько малой, что переохлажденная жидкость не теряла эргодичности.

В области температуры стеклования T_g имеет место гистерезис на зависимости $H(T)$ при охлаждении жидкости и нагреве стекла. Площадь гистерезиса зависит от скорости охлаждения (нагрева) и уменьшается с замедлением охлаждения. При скоростях охлаждения, использованных в нашем моделировании, гистерезис оказывается малым и не приведен на рис. 1.

Теплоемкость, энтропия и температура Кауцманна

Калорический переход стекло-жидкость хорошо виден на температурной зависимости теплоемкости $C_p = \partial H(T) / \partial T$ при постоянном давлении P . На рис. 2 видно резкий скачок теплоемкости в области температуры стеклования T_g .

При низких температурах теплоемкость стекла почти совпадает с теплоемкостью идеального кристалла и близка к $3k_B$. Небольшой температурный рост может быть объяснен температурным расширением при постоянном давлении. Действительно, из термодинамического соотношения:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2, \quad (11)$$

где C_v - теплоемкость при постоянном объеме, видно, что правая часть (11) является возрастающей функцией температуры, поскольку для всех веществ $(\partial P/\partial V)_T < 0$. Более того, если учесть, что $(\partial V/\partial P)_T = K_T V$, где K_T - коэффициент объемного сжатия, а $\alpha_p = (\partial V/\partial T)_P$ - коэффициент термического расширения, и оба эти коэффициента не сильно зависят от температуры, то из (11) можно сделать вывод о том, что для твердого тела температурная зависимость $C_p - C_v$ должна быть близка к линейной. Зависимость на рис. 2 подтверждает это, если учесть, что $C_v \approx 3k_B$ во всем температурном интервале.

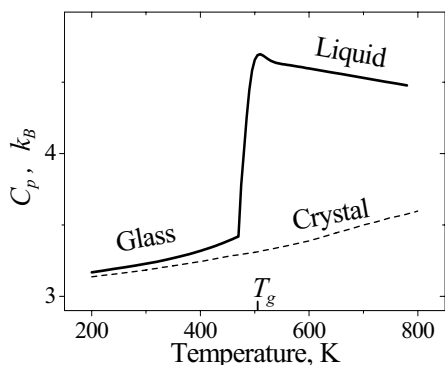


Рис. 2. Теплоемкость кристалла, переохлажденной жидкости и стекла.

Интересным наблюдением является тот факт, что теплоемкость C_p переохлажденной жидкости падает с ростом температуры. Поскольку соотношение (11) справедливо и для жидкости, то отсюда можно сделать вывод, что теплоемкость C_v переохлажденной жидкости также является убывающей функцией температуры. Эта особенность типична для простых металлических систем, хотя такая зависимость характерна далеко не для всех жидкостей [39].

Важным явлением является то, что величина теплоемкости переохлажденной жидкости оказывается аномально высокой и в нашем случае превышает $4-4,5k_B$. Причин этому может быть несколько.

Если оставаться в рамках одночастичного приближения, то следует предположить, что эффективный потенциал, в котором движется каждый атом жидкости, является значительно более

мягким, чем гармонический, так что средняя потенциальная энергия атомов растет с температурой быстрее, чем кинетическая.

Следующий источник дополнительного вклада в теплоемкость основан на представлениях о конфигурационной энтропии и кооперативных перестройках атомов. Конфигурационная энтропия соответствует увеличению числа степеней свободы в системе, а кооперативные перестройки обеспечивают необходимое при этом покрытие возможных структурных конфигураций.

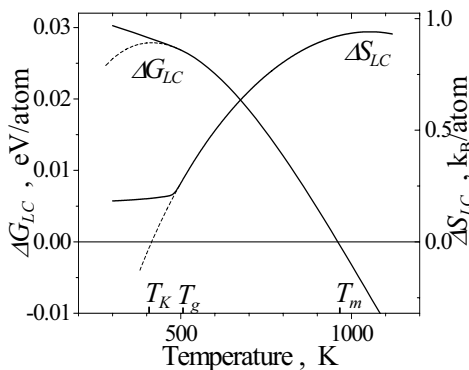


Рис. 3. Разность свободных энергий и энтропий жидкого и кристаллического состояний.

Еще одной причиной избытка теплоемкости является кластеризованность переохлажденной жидкости [36]. Не вдаваясь в детали, простоты ради, представим, что переохлажденная жидкость состоит как бы из двух фракций: «идеальной» жидкости и твердотельных кластеров. Последние есть равновесные гетерофазные флуктуации в идеальной жидкости. Представим также, что объемная доля твердотельных кластеров равна единице в точке стеклования, $T = T_g$, и стремится к нулю выше температуры плавления, $T > T_m$. Тогда с повышением температуры жидкости имеет место «плавление» некоторой доли твердотельных кластеров, что увеличивает теплоемкость переохлажденной жидкости. В терминах ландшафта потенциальной энергии [37], [38] указанный механизм выражается в том, что с повышением температуры заполняются все более высокие минимумы потенциального рельефа, в котором

движутся атомы переохлажденной жидкости.

Зависимость $H(T)$ на рис. 1 является изобарической при нулевом давлении, $P = 0$, поэтому легко найти зависимость свободной энергии из соотношения:

$$G(T) = H(T) - TS. \quad (12)$$

В точке плавления T_m свободные энергии кристалла и жидкости совпадают: $G_L(T_m) = G_C(T_m)$. Отсюда находим разность энтропии между жидкостью и кристаллом в этой точке:

$$\Delta S_{LC}(T_m) = \Delta H_{LC}(T_m) / T_m. \quad (13)$$

Рассматривая соотношение (13) в качестве начального условия, можно найти температурную зависимость разности энтропий:

$$\Delta S_{LC}(T) = \int_{T_m}^T \delta(H_L(T') - H_C(T'))/T' , \quad (14)$$

и аналогично разности свободных энергий жидкости и кристалла $\Delta G_{LC}(T)$.

На рис. 3 приведены эти зависимости. Пунктирные линии показывают экстраполяцию в низкотемпературную область зависимостей, полученных из энтальпии жидкости $H_L^*(T)$ при $T > T_g$. Соответствующая экстраполяция ΔS_{LC} дает температуру Кауцманна T_K [40], из условия $\Delta S_{LC}^*(T_K) = 0$.

Полученная таким путем температура $T_K = 415$ К оказывается на ~20% ниже температуры стеклования T_g , что характерно для «слабых» (фрагильных) жидкостей [41]. Найденные значения T_K для многих металлических сплавов находятся в той же области [42]. Температуру Кауцманна обычно интерпретируют как нижний предел температуры стеклования, когда скорость охлаждения жидкости стремится к нулю. На самом деле этот предел недостижим, поскольку металлическая система кристаллизуется за конечное время. Было показано [33], что в этой системе кристаллизация ограничена зарождением кристаллических зародышей, а инкубационный период перехода жидкость-кристалл оценивается величиной $3 \times 10^4/N$ с, при $T = 550$ К, где N – число атомов. Такая медленная кристаллизация предоставляет широкий временной интервал для исследования свойств этой системы в состоянии переохлажденной жидкости и стекла.

Эволюция структуры при переходе жидкость-стекло

Как мы видим, термодинамические свойства переохлажденной жидкости существенно изменяются в точке стеклования. Возникает вопрос: находят ли эти изменения отражение в структуре и кинетике жидкости? Здесь мы рассмотрим некоторые распространенные методы исследования структурных свойств в МД.

Радиальная функция распределения

Парная радиальная функция распределения (РФР) атомов по расстояниям друг от друга определяется соотношением:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_A N_B} \left\langle \sum_{i_A} \sum_{j_B \neq i_A} \delta(r - r_{i_A j_B}) \right\rangle, \quad (15)$$

где $r_{i_A j_B}$ - расстояние между парой атомов i_A - j_B типов А и В, $\delta(r)$ - дельта-функция, $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по конфигурациям. Физический смысл функции $g(r)$ очевиден: она дает распределение плотности атомов на расстоянии r от «типичного» атома в системе. В идеальном кристалле $g(r)$ выглядит как набор острых пиков на расстояниях, соответствующих положения координационных сфер каждого атома, а некоторое размытие пиков связано с термическими осцилляциями атомов.

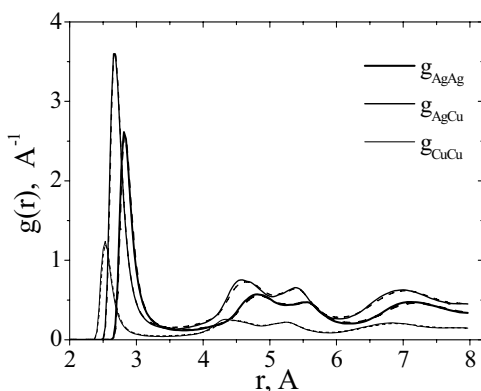


Рис. 4. Частичные радиальные функции распределения при двух температурах. Сплошные линии: $T = 500$ К; пунктирные: $T = 600$ К.

Радиальная функция распределения может определяться, например, по рентгеновскому рассеянию, то есть это экспериментально наблюдаемая величина, что очень важно. Она дает много полезной информации: ее первый пик определяет среднее число ближайших соседей, второй – число атомов во второй координационной сфере и т.д. По виду $g(r)$ можно даже различать типы преобладающих упорядочений в структуре, сравнивая их с известными. Кроме того, функция $g(r)$ оказывает пользу при вычислении всевозможных средних. Например, зная $g(r)$ и выражение для потенциальной энергии парных сил, легко вычислить среднюю потенциальную энергию системы. Практическое применение находит использование функции $g(r)$ для вычисления дальнедействующих поправок к энергии, плотности: на малых расстояниях эти величины находят точно, а на больших - усреднением с функцией $g(r)$.

Чтобы исключить влияние термических колебаний атомов при анализе структуры, мы находим положения атомов, которые соответствуют минимумам их потенциальной энергии. Такие структурные конфигурации атомов называют собственными [25]. Здесь и далее мы используем простой вариант метода наискорейшего спуска. В заданный момент времени создаем копию нашей системы и

выполняем 10^2-10^3 обычных МД шагов, полагая нулю скорости атомов на каждом шаге. Шаг по времени выбирается настолько большим, насколько это возможно для наибольшего уменьшения потенциальной энергии системы.

На рис. 4 представлены радиальные функции распределения в жидкости выше температуры стеклования, $T > T_g$, и в стекле $T < T_g$. Эти зависимости показывают, насколько мало отличаются собственные структуры жидкости и стекла, во всяком случае, их радиальные функции распределения почти совпадают. Следует отметить, что радиальная функция распределения (15) является интегральной характеристикой структуры, и многие детали локальных свойств структуры ей недоступны.

Типы ближнего упорядочения

Одним из методов, который может быть использован для исследования локального окружения атомов, является анализ общих соседей (CNA) [43]. Согласно CNA каждой паре атомов А-В (связь) присваивается четверка индексов: $lijk$. Первый индекс l равен 1 если атомы А и В являются соседями, иначе l полагается нулю. Второй индекс i дает число общих соседей А и В. Следующий индекс j показывает число общих связей между общими соседями и k число связей в самой длинной цепочке, образованной связями между общими соседями. Рассмотрим, например, правильный икосаэдр, в вершинах которого находится 12 атомов, которые будем называть внешними, и один атом находится в центре икосаэдра. Тогда центральный атом образует пары типа 1555 с каждым из 12 своих соседей. Если одна из связей между двумя внешними атомами оказывается разорванной, то две пары типа 1555 превращаются в 1544 и еще две переходят в 1433. Эти два последних типа представляют искаженный икосаэдрический порядок. С другой стороны, связи типа 1421 и 1422 являются характеристикой ГЦК и ГПУ упорядочения. В ГЦК решетке присутствуют связи только 1421 типа, а в ГПУ кристалле количество связей 1421 и 1422 одинаково.

Как видно из определения, метод CNA существенно опирается на концепцию «соседний атом». Традиционный подход к определению ближайшего соседа использует простой критерий: два атома считаются ближайшими соседями, если расстояние между ними меньше некоторого заданного расстояния r_c . Обычно в качестве r_c выбирается значение первого минимума на радиальной функции распределения. Например, как следует из рис. 4 оптимальным выбором является $r_c = 3,5 \text{ \AA}$ для пары Cu-Cu, в то время как для Ag-Ag следует положить $r_c = 3,8 \text{ \AA}$. Такой критерий выбора соседей для CNA обеспечивает хорошую стабильность относительно малых смещений атомов из равновесных положений и дает приемлемые результаты для однородных систем. Однако этот традиционный подход оказывается бесполезным в случае существенных структурных изменений, как это имеет место при фазовых превращениях, рассматриваемых здесь. Одним из возможных путей обобщения этого метода на гетерогенные системы могло бы быть разбиение всей системы на подобласти, получение локальных РФР и соответствующий выбор подходящих $r_c^{(i)}$ для каждой подобласти i . Однако при таком подходе необходимо вводить размер подобласти усреднения как дополнительный параметр, что является нежелательным. Кроме того, такой подход делает невозможным наблюдение резких изменений структуры, которые имеют место, например, на межфазных границах.

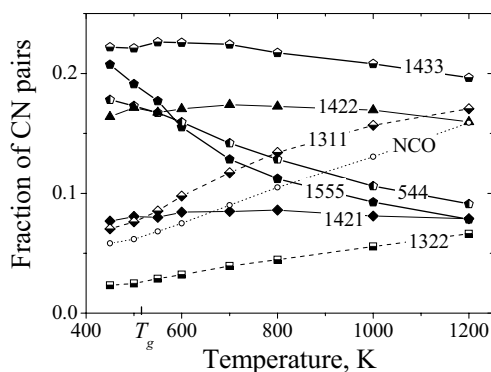


Рис. 5. Температурная зависимость доли различных связей. 1555 - икосаэдрические связи; 1544 и 1433 – искаженные икосаэдрические связи. 1421 и 1422 – кристаллические связи; 1311 и 1312 – основные «слабые» связи.

вычисляются площади всех граней и, если площадь некоторой грани оказывается меньше 20% от средней площади граней соответствующего полиэдра, то эта грань убирается. Такой критерий малости граней был найден как оптимальный для различных структурных состояний исследуемых сплавов.

Для преодоления этих трудностей был предложен более универсальный подход [44], использующий разбиение пространства на полиэдры Вороного [45] согласно описанию [46]. Полиэдры Вороного обобщают концепцию ячеек Вигнера-Зейца на произвольный ансамбль атомов. Мы называем соседями такую пару атомов, у которых полиэдры Вороного имеют общую грань. По этому определению решетки ГЦК и ОЦК имеют координационные числа 12 и 14 соответственно. Известно, что полиэдры Вороного ассоциированы с плотно упакованными структурами, как-то ГЦК и ГПУ, являются неустойчивыми относительно малых флуктуаций атомных координат [47]. Так несколько флуктуирующих граней появляется в дополнение к 12 регулярным. Для того, чтобы отобрать устойчивые топологические конструкции используется техника округления полиэдров Вороного. Это может быть произведено путем исключения малых ребер [9,47]. Здесь мы используем более простую процедуру исключения малых граней. После построения каждого полиэдра обычным путем

На втором шаге определяется тип каждой связи с помощью СНА.

На рис. 5 видно, что как в переохлажденной жидкости, так и в стекле присутствует значительная доля икосаэдрических связей, причем с понижением температуры эта доля плавно растет. Доля «беспорядочных» связей типа 1311 и 1322 плавно уменьшается с температурой. Представители кристаллического упорядочения 1422 и 1421 почти независимы от температуры. Такое же поведение ближнего упорядочения наблюдалось в близкой по составу системе [48].

Диффузия в жидкости и стекле

Коэффициенты диффузии атомов могут быть получены из временной асимптотики среднеквадратичного смещения атомов:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{\partial}{\partial t} \langle (\bar{r}^i(t+t_0) - \bar{r}^i(t_0))^2 \rangle, \quad (16)$$

здесь $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по всем атомам i и начальным временам t_0 .

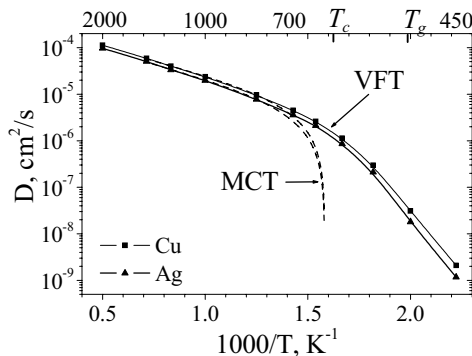


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов диффузии.

Как показано на рис. 6 коэффициенты диффузии обоих компонент сплава близки друг к другу во всем температурном интервале. Меньший по размеру компонент Cu диффундирует слегка быстрее и отличие в скоростях диффузии увеличивается с понижением температуры с 16% при 2000 К до 80% при 450 К, в то время как общая скорость диффузии изменяется на 5 порядков по величине.

Имеется три характерных температурных интервала на зависимости $D(T)$. Высоко- и низкотемпературные асимптоты близки к обычному Аррениусу $D(T) = D_0 \exp(-E/k_B T)$ с сильно отличающимися предэкспоненциальными факторами и активационными энергиями. В промежуточном интервале, $T = (1 \div 1,6) T_g$, диффузия замедляется быстрее, чем по закону Аррениуса. Во всей температурной области эта зависимость хорошо описывается законом Фогеля-Фулчера-Таммана:

$$D(T) = D_0 \exp\left[-T_1/(T - T_0)\right], \quad (17)$$

где $T_0 = 316\text{K}$, для Cu: $T_1 = 1607\text{K}$, $D_0 = 2,7 \times 10^{-4}\text{ см}^2/\text{с}$; для Ag: $T_1 = 1675\text{K}$, $D_0 = 2,5 \times 10^{-4}\text{ см}^2/\text{с}$.

Температура T_c , предсказываемая теорией связанных мод (МСТ) [49], получена подгонкой из высокотемпературной области и имеет значение $T_c = 632\text{K}$. Эта температура обычно интерпретируется как точка вымерзания текучей фракции переохлажденной жидкости, ниже которой коллективные перемещения атомов невозможны. Обычно температура T_c оказывается на 10-20% выше температуры стеклования T_g , что находит подтверждение в рассматриваемой модели.

Иерархия времен релаксации

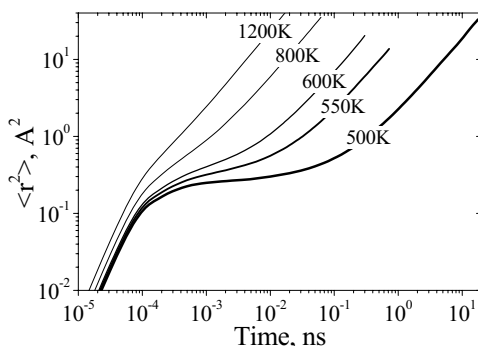


Рис. 7. Временная зависимость среднеквадратичного смещения атомов Cu при различных температурах.

Представленная на рис. 7 временная зависимость среднеквадратичного смещения атомов позволяет выделить несколько характерных временных режимов. В стекле ($T = 500\text{K}$) баллистическое движение, $\langle \bar{r}^2 \rangle \sim t^2$, преобладает на малых временах, $t < 0,1\text{ пс}$. На промежуточных временах зависимость $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ выходит на плато, а на больших временах, $t > 1\text{ нс}$, имеет место диффузия, $\langle \bar{r}^2 \rangle \sim t$. С ростом температуры плато становится все короче, а в жидкости при высоких температурах, $T > T_m$, плато исчезает вовсе и диффузия начинается сразу после баллистической стадии. Более внимательное рассмотрение временной зависимости $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ в стекле и сильно переохлажденной жидкости позволяет заметить, что плато не совсем плоское, а имеет место его медленный рост по степенному закону с малым показателем степени. На первый

взгляд кажется, что этот скейлинг является результатом интерференции баллистики и обычной диффузии, но как мы далее увидим, причина такого поведения оказывается иная.

Кооперативный и прыжковый механизмы диффузии

Чтобы глубже понять природу диффузии в стекле и переохлажденной жидкости, рассмотрим распределение атомных перемещений по расстояниям. Для этого обычно используют корреляционную функцию Ван Хофа, которая определена соотношением:

$$G_s(r, t) = (1/N) \sum_{i=1}^N \langle \delta(r_i(t) - r_i(0) - r) \rangle. \quad (18)$$

Эта функция описывает вероятность обнаружить частицу в момент времени t на расстоянии r от ее начального положения. Для обычных диффузионных перемещений эта функция является Гауссовой.

На рис. 8 и 9 показаны корреляционные функции Ван Хофа атомов Cu и Ag в стекле и переохлажденной жидкости на различных временах. Здесь мы приводим распределения чисто диффузионных перемещений без учета термических колебаний атомов, то есть перемещений по узлам собственных структурных конфигураций [25], как и для радиальной функции распределения на рис. 4.

В состоянии стекла на малых временах имеется только один пик у функции Ван Хофа в области $r < 1 \text{ \AA}$. С течением времени, при $t > 80$ пс, появляется дополнительный пик, расположенный на расстоянии $r \sim 3 \text{ \AA}$, а уже при $t = 5$ нс формируется примечательный хвост у функции Ван Хофа атомов Ag и Cu, который явно длиннее, чем у Гауссового распределения.

Важным свойством представленной на рис. 8 функции Ван Хофа является то, что положение и ширина первого пика совпадают для обоих типов атомов. Это означает, что этот пик соответствует кооперативным перестройкам, включающим оба типа атомов одновременно [50]. Эти кооперативные «жидко-подобные» атомные перемещения, по-видимому, определяют основной механизм ближней диффузии в стекле.

Высота второго пика и хвост на больших расстояниях различаются для атомов Cu и Ag. Поскольку положение второго пика находится там же, где и первый пик на радиальной функции распределения, рис. 4, то его следует интерпретировать как единичные прыжки атомов Cu и Ag в вакантные узлы на первой координационной сфере. Хвосты корреляционных функции Ван Хофа также формируются вкладом единичных прыжков, поскольку их форма существенно негауссова. Первый пик с течением времени смещается в сторону больших r и уширяется, но не настолько сильно, как растет второй пик и хвост. Отсюда мы делаем вывод, что в стекле кооперативные перестройки не вносят заметного вклада в дальнюю диффузию.

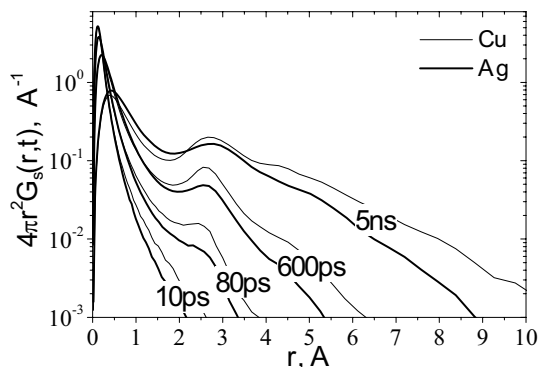


Рис. 8. Корреляционная функция Ван Хофа на разных временах в стекле. $T=500\text{K}$.

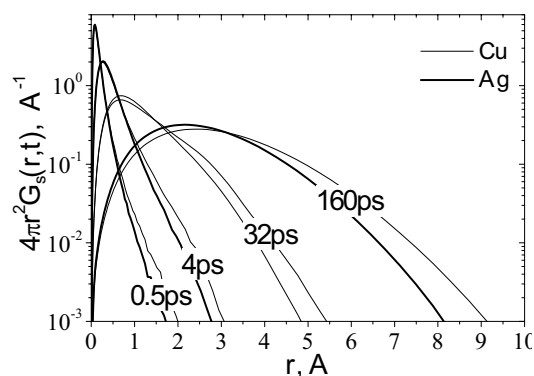


Рис. 9. Корреляционная функция Ван Хофа на разных временах в жидкости. $T=600\text{K}$.

Картина совершенно иная для состояния переохлажденной жидкости. Функция Ван Хофа имеет только один максимум, который смещается в сторону больших r и уширяется со временем. Положение и высота этого максимума для атомов Ag и Cu совпадают, но хвосты разные. Эти наблюдения можно интерпретировать следующим образом. Диффузия, как на малых временах, так и на больших контролируется в основном кооперативными перестройками, включающими ближайших соседей [51]. Хвосты функции распределения отличаются из-за того, что вклад прыжковой диффузии различен для Ag и Cu атомов. Прыжки атомов при высоких температурах наблюдались также при МД моделировании двухкомпонентной жидкости в [52].

Негауссовость и аномальная диффузия

Обнаруженный на временной зависимости коэффициента диффузии скейлинг в промежуточной временной области между баллистической и долговременной диффузионной стадией, рис. 7, становится более наглядным на временной зависимости так называемого параметра негауссовости [11]:

$$\alpha_2 = 0,6 \langle \bar{r}^4 \rangle / \langle \bar{r}^2 \rangle^2 - 1. \quad (19)$$

На рис. 10 хорошо видно, что параметр негауссовости растет приблизительно как $t^{1/2}$ в промежуточной временной области при всех температурах от состояния стекла до высокотемпературной жидкости. Для низких температур такой скейлинг наблюдается на интервале до 3-4 порядков. Это явление было обнаружено недавно [53] и до последнего времени было непонятно происхождение этого скейлинга.

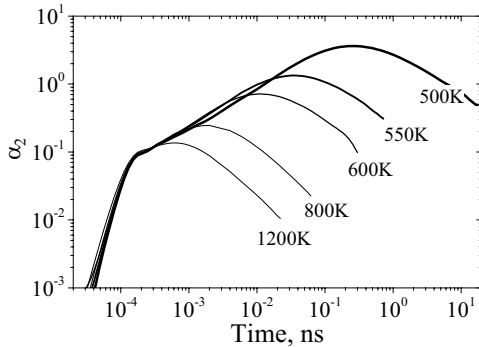


Рис. 10. Временная зависимость параметра негауссовости диффузии атомов Cu при различных температурах.

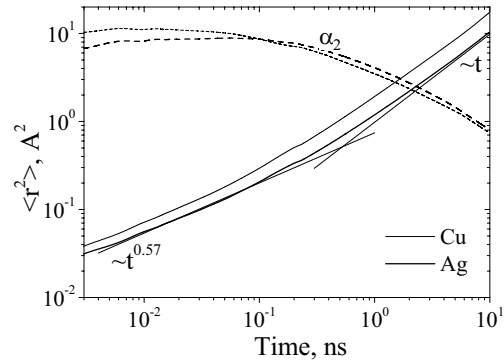


Рис. 11. Временная зависимость собственной диффузии Cu в стекле, $T=500\text{K}$.

Рис. 11 проливает некоторый свет на природу этого явления. Здесь представлена временная зависимость среднеквадратичного смещения и параметра негауссовости атомов Cu в стекле за вычетом термических колебаний. Видно, что имеет место степенная зависимость среднеквадратичного смещения $\langle \bar{r}_{inherent}^2(t) \rangle \sim t^\beta$ с показателем степени $\beta < 1$, как для аномальной диффузии. Важно также то, что показатели степени β в зависимости $\langle \bar{r}^2(t) \rangle$ на рис. 11 и в зависимости $\alpha_2(t)$ на рис. 10 оказываются одинаковыми. Аномальная диффузия может быть связана с корреляционными факторами и эффектами протекания при прыжковой диффузии в неупорядоченных структурах [54].

Диффузия в тонком слое

Высокая конфигурационная энтропия жидкости предполагает легкость переходов групп атомов из одних конфигураций в другие. Предполагается, что такие перестройки происходят кооперативным образом, то есть большая группа связанных общими связями атомов одновременно совершает прыжок в новое конфигурационное состояние с приблизительно такой же энергией. Считается, что типичный размер такой группы растет с понижением температуры, что приводит к замедлению атомной подвижности. Экспериментально трудно наблюдать атомарную динамику, поэтому многие исследуют поведение систем в ограниченных пространствах: пленках, узких полостях. Как и ожидалось, многие экспериментальные данные показывают существенные изменения по сравнению с объемными свойствами ниже определенной температуры, однако получить детальную картину динамики отдельных атомов при этом невозможно.

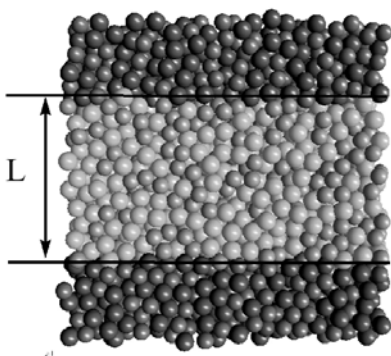


Рис. 12. Сечение моделируемой системы, иллюстрирующее выбор граничных условий. Темные шарики обозначают неподвижные атомы, а светлые – подвижные.

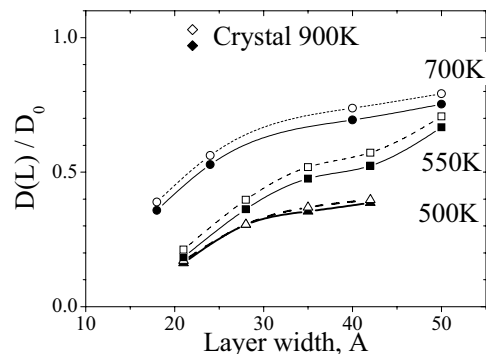


Рис. 13. Зависимость коэффициента диффузии от толщины диффузионного слоя при различных температурах. Данные для Cu обозначены открытыми, а для Ag – заштрихованными символами

Здесь мы описываем МД моделирование диффузии переохлажденной жидкости Ag-Cu в тонком слое, ограниченном неподвижными стенками. Для приготовления начального состояния взята обычная система в состоянии переохлажденной жидкости. Выбран плоский слой, ограниченный двумя плоскостями, как показано

на рис. 12. Положения всех атомов вне этого слоя фиксированы в пространстве, то есть они образуют неподвижные стенки. Атомы в слое продолжают динамику, при этом потенциал взаимодействия с атомами стенки остается прежним. Поскольку стенки образованы замороженными конфигурациями той же самой жидкости, что и в объеме, то имеет место только эффекты взаимодействия с неподвижной стенкой в чистом виде, а структурные изменения практически исключаются.

На рис. 13 показана зависимость изменения коэффициентов диффузии от толщины подвижного слоя L . Для сравнения там же показано, что скорость диффузии в кристаллическом состоянии совершенно не зависит от толщины L . Заметно выделяется характерный масштаб около 30 \AA (~ 10 межатомных расстояний), ниже которого диффузия резко замедляется при всех исследованных температурах. Отсюда можно оценить радиус влияния неподвижной стенки как 5 межатомных расстояний. На этих расстояниях от стенки динамика атомов сильно замедлена. Вследствие кооперативной природы динамики атомов, медленная динамика проявляется и для больших толщин слоя.

Вязкость и ползучесть

Экспериментально измеримые кинетические коэффициенты диффузии D и вязкости η демонстрируют существенные изменения в узком температурном интервале вблизи температуры стеклования T_g . Кроме того, недавние экспериментальные исследования показывают нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна, $D\eta \sim T$, в переохлажденной жидкости, когда температура приближается к температуре перехода стекло-жидкость [55,56].

Вязкость

Известны два основных метода для нахождения сдвиговой вязкости η методом молекулярной динамики. Статистическая теория необратимых процессов позволяет получить η путем интегрирования соответствующих токов и напряжений по времени [57,58]. Соотношение Грина-Кубо имеет вид

$$\eta_{ГК} = \frac{V}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle, \quad (20)$$

где $\sigma_{\alpha\beta}$ есть недиагональный элемент тензора напряжений ($\alpha\beta = xy, yz$ или zx), а V есть объем моделируемой системы. Соответствующее выражение Эйнштейновского типа было получено Гельфандом [59],

$$\eta_H = \frac{V}{2k_B T} \frac{d}{dt} \langle \Delta A(t)^2 \rangle, \quad \text{где } \Delta A(t) = \int_0^t \sigma_{\alpha\beta}(\tau) d\tau. \quad (21)$$

Детали применения (20) и (21) для систем с периодическими граничными условиями можно найти, например, в [60,61]. Здесь мы отметим, что для рассматриваемой системы оба соотношения (20) и (21) дают одинаковые результаты при сравнимых вычислительных затратах. Соотношения (20) и (21) будем в дальнейшем называть методом Грина-Кубо-Гельфанда (ГКН).

Второй класс методов основывается на неравновесной молекулярной динамике, когда регистрируется установившийся отклик системы на внешнее воздействие. Привязка к скорости сдвига, предложенная Берендсеном [62] является одним из эффективных методов этого класса. Мы используем слегка модифицированную процедуру для оценки вязкости. Чтобы вызвать синусоидальную скорость сдвига в моделируемой системе, было приложено внешнее поле сил:

$$F_x^{(i)} = F_0 \cos(2\pi z_i / L_z), \quad (22)$$

где $F_x^{(i)}$ есть сила, действующая на i -ю частицу в направлении оси x , F_0 есть амплитуда силы, z_i есть z -координата i -й частицы и L_z есть размер моделируемого ящика в направлении оси z . Это поле сил вызывает градиент скоростей такой же формы. Для ньютоновской жидкости динамическая вязкость η записывается отношением амплитуды приложенного силового поля F_0 к результирующей амплитуде скорости v_0 [62],

$$\eta_B = \frac{F_0}{2\langle v_0 \rangle} \frac{N}{V} \left(\frac{L_z}{2\pi} \right)^2, \quad \text{где } v_0 = \frac{1}{N} \sum_i v_i \cos\left(\frac{2\pi z_i}{L_z} \right), \quad (23)$$

где N есть общее число атомов в моделируемой системе. Амплитуда скорости $\langle v_0 \rangle$ усреднялась по временному интервалу в пределах от 1 до 10 нс в зависимости от температуры. Приложенная амплитуда сил F_0 выбиралась достаточно малой, чтобы предотвратить неньютоновские эффекты.

Данные по сдвиговой вязкости вычислялись как методом GKN, так и методом Берендсена. Метод GKN в основном использовался при высоких температурах. Метод Берендсена показывает хорошую производительность вплоть до температуры перехода жидкость-стекло T_g .

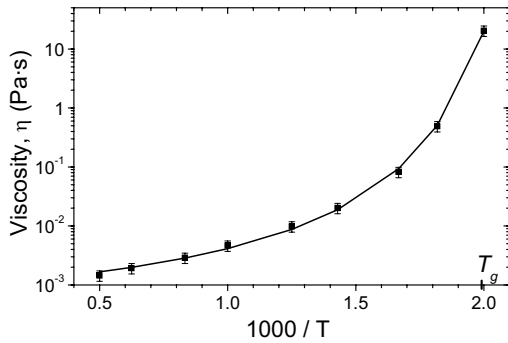


Рис. 14. Температурная зависимость вязкости. Символы с величиной ошибки показывают расчетные данные. Сплошная линия – аппроксимация зависимостью VFT.

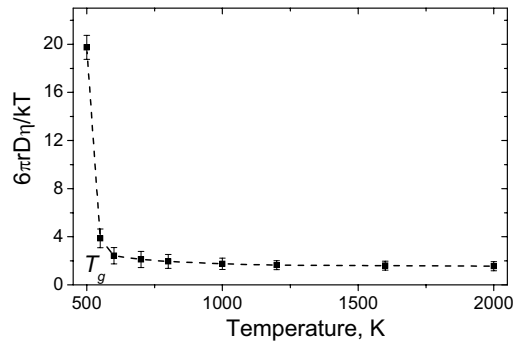


Рис. 15. Температурная зависимость безразмерного отношения $6\pi r D \eta / k_B T$, где r – атомный радиус.

Рис. 14 показывает температурную зависимость динамической вязкости, которая является типичной для хрупких (слабых) жидкостей [39]. Эта зависимость может быть хорошо аппроксимирована законом Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT) $\eta(T) = \eta_0 \exp[-T_1^n / (T - T_0^n)]$, с $\eta_0 = 9,75 \times 10^{-4}$ Pa·s, $T_0^n = 415$ K, $T_1^n = 844$ K. Примечательно, что в пределах погрешностей моделирования параметр T_0^n сингулярности VFT для вязкости совпадает с температурой Кауцманна T_K , которая была получена из термодинамики этого сплава [32]. Это наблюдение подтверждает идею о том, что температуры динамического и термодинамического перехода жидкость-стекло имеют общую природу [63].

Соотношение Стокса-Эйнштейна

Для нормальных жидкостей соотношение Стокса-Эйнштейна: $D(T)\eta(T) \propto k_B T$ обычно хорошо выполняется. Оно следует из однородной динамики простых жидкостей, где релаксационные времена одночастичной динамики и коллективных перестроек почти совпадают. Но это совсем не так в случае переохлажденной жидкости.

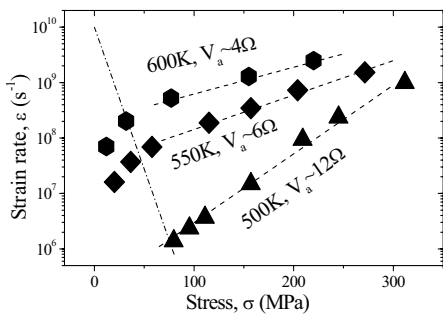


Рис. 16. Зависимость скорости деформации от внешнего напряжения и температуры при многоосном сжатии (растяжении). Слева от штрихпунктирной линии находится область течения Ньютона, а справа – область нелинейной деформации. Пунктирные линии показывают линейную аппроксимацию $\ln \dot{\epsilon}$ от σ в неньютоновском режиме деформации

На рис. 15 показано, что соотношение Стокса-Эйнштейна нарушается, когда температура приближается к температуре стеклования T_g . Отношение $D\eta/T$ монотонно возрастает с понижением температуры, а ниже МСТ-температуры T_c оно резко идет вверх. Нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна объясняется динамическими неоднородностями в переохлажденной жидкости [64,65].

Ползучесть

Чтобы прояснить вопрос о зависимости скорости деформации от приложенного напряжения, мы моделируем многоосное сжатие при постоянном внешнем напряжении. Приложенное напряжение выбиралось в виде $\sigma_{zz} = \sigma$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\sigma/2$, которое обеспечивает обращение в нуль диагональной составляющей тензора напряжений $\sigma_{\alpha\alpha} = 0$. При малых внешних напряжениях σ скорость деформации $\dot{\epsilon}$ определяется соотношением

$$\sigma = 2\eta\dot{\epsilon}, \tag{24}$$

которое следует из уравнений Навье-Стокса [66]. Вязкость η , полученная из (24) оказывается в хорошем согласии с данными по вязкости, показанной на рис. 14 во всей температурной области за исключением окрестности температуры стеклования T_g .

На рис. 16 показана зависимость скорости деформации $\dot{\epsilon}$ от приложенного напряжения σ при трех различных температурах. Штрихпунктирная линия разделяет область линейного ньютоновского течения и область нелинейного режима термо-активируемой деформации. В нелинейном режиме ясно наблюдается экспоненциальная зависимость скорости деформации от напряжения, или $\sigma \sim \ln \dot{\epsilon}$, что позволяет определить активационный объем деформации [67]

$$V_a = k_B T \partial \ln \dot{\epsilon}(\sigma) / \partial \sigma. \quad (25)$$

Активационный объем V_a при 600K оценивается величиной около 4Ω , где Ω есть атомный объем. При температуре $T = 550\text{K}$, которая близка к T_c , активационный объем V_a возрастает до 6Ω , а при T_g активационный объем V_a достигает 12Ω .

МАРТЕНСИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МОДЕЛЬНОМ СПЛАВЕ Ni-Al

Существует несколько сплавов с эффектом памяти формы и Ni-Al является одним из них. Этот сплав демонстрирует весьма сложное поведение в зависимости от процентного содержания элементов и микроструктурного состояния. Поскольку эффект памяти формы основан на бездиффузионном переходе аустенит-мартенсит, то временные и пространственные масштабы этого фазового перехода оказываются вполне подходящими для применения метода молекулярной динамики. Для моделирования была выбрана система Ni-Al, поскольку в ней наблюдается характерное поведение эффекта памяти формы и, кроме того, для этой системы разработаны несколько эмпирических много-частичных потенциалов в модели вложенного атома (EAM) [79-82], с помощью которых могут быть воспроизведены фазовые превращения в этой системе [82-87]. Ниже мы описываем некоторые результаты, которые впервые были получены в работах [88,89].

Потенциал и детали вычислений

Мы применяем EAM потенциал для системы Ni-Al, разработанный Фаркаш и др. [80]. Взяв за основу хорошо зарекомендовавший себя потенциал Вотера и Чена [79], этот потенциал был специально разработан для структуры B2 сплава Ni-Al и мартенситных фаз путем перенормировки смешанных связей Ni-Al, оставив без изменений связи Ni-Ni and Al-Al, так же как и электронные плотности из [79]. Недавно этот потенциал был успешно использован для моделирования влияния дефектов на зарождение мартенсита [86]. Мы пробовали моделировать МП в Ni-Al с другими потенциалами, в частности Вотера и Чена [79], Мишина и др. [81]. Однако потенциал Фаркаш и др. оказался наиболее подходящим для целей этого исследования.

Начальная структура сплава Ni-Al выбиралась в виде упорядоченной B2 кубической решетки, с основными осями $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ и $[0,0,1]$. Поскольку переход в мартенситную фазу обычно связан с развитием неустойчивости ОЦК решетки в направлении наиболее плотной упаковки $[1,1,1]_{\text{ОЦК}}$, некоторые контрольные прогоны были выполнены с начальной структурой повернутой таким образом, что основные оси моделируемой системы соответствуют кристаллографическим направлениям $[1,1,1]$, $[1,\bar{1},0]$ и $[\bar{1},\bar{1},2]$. При всех промоделированных подходах основные черты превращений оказались весьма схожими. Некоторые соображения о предпочтительном выборе основных осей обсуждается в [90].

Приготовление частично композиционно неупорядоченного бинарного сплава выполняется согласно [84]. Суммируя, первоначально композиционно упорядоченная B2 структура модифицируется путем замены случайно выбранных атомов Al на Al подрешетке на атомы Ni в соответствии с заданным составом.

Для моделирования неограниченных кристаллов использовался прямоугольный ящик, содержащий от 10^3 до 10^6 атомов с периодическими граничными условиями. Использовался метод Берендсена [91] поддержания постоянными температуры и напряжения. Размеры моделируемых ящиков L_x , L_y и L_z независимо варьировались во время моделирования с целью поддержания нулевых нормальных напряжений на каждой из граней ящиков. Такое независимое изменение размеров ящика позволяет проследить изменение формы в процессе МП. Релаксационные константы выбирались $\tau_T = 2-4$ пс для поддержания температуры и $\tau_S = 1-3$ пс для поддержания постоянного внешнего напряжения.

Образцы для моделирования эффектов свободной внешней поверхности готовились следующим образом. Из бесконечного кристалла выбиралась сферическая область со свободной внешней поверхностью. Чтобы получить воспроизводимые результаты приготовленные таким образом образцы предварительно выдерживались при температуре около 1200 K в течение времени до 0.2 нс пока структура поверхности становилась устойчивой. При этой температуре объемная диффузия не наблюдалась.

В отличие от моделирования с периодическими граничными условиями, когда моделируемый ящик автоматически фиксируется, система со свободной внешней поверхностью никак не фиксирована в пространстве. Дополнительные усилия прилагались, чтобы избежать нежелательного дрейфа и вращения образцов вследствие накопления ошибок счета. Как полный импульс, $\vec{P} = \sum_i m_i \vec{v}_i$, так и момент импульса,

$\vec{L} = \sum_i m_i \vec{r}_i \times \vec{v}_i$, полагались нулю каждые 100-500 МД шагов, где m_i , \vec{r}_i , \vec{v}_i - масса, координата и скорость i -го атома, соответственно.

Обратимость МП в бездефектном кристалле

Необходимым условием МП является строгая обратимость структурных свойств сплава в конце полного цикла по температуре или напряжению, а именно: аустенит А → мартенсит М → аустенит А.

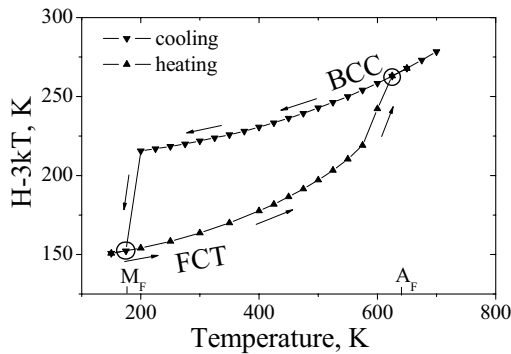


Рис. 16. Температурная зависимость сокращенной энтальпии образца Ni-37%Al, содержащего 16000 атомов. При каждой температуре, отмеченной треугольниками, время отжига составляло 0,25 нс. Вместе с шагом по температуре 25 К это соответствует эффективной скорости охлаждения/нагрева 10^{11} К/с.

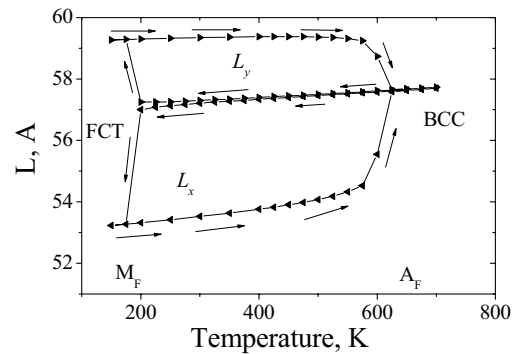


Рис. 17. Температурная зависимость размеров моделируемого образца. Процесс охлаждения/нагрева тот же самый, что и на предыдущем рисунке. Линии проведены только для наглядности.

Гистерезис термодинамических свойств определяется двумя факторами: (а) кинетическими процессами зарождения новых фаз, которые зависят от скорости нагрева (охлаждения); и (б) неоднородностями сплава, которые не зависят от скорости изменения температуры.

Большинство предыдущих работ по моделированию МП акцентировали внимание в основном на гетерогенном зарождении новых фаз на различных протяженных дефектах, таких как внешняя поверхность, дислокации, границы зерен и др., (см., например, [86,94]). Здесь мы изучаем МП в сплаве Ni-Al, который исходно свободен от протяженных дефектов.

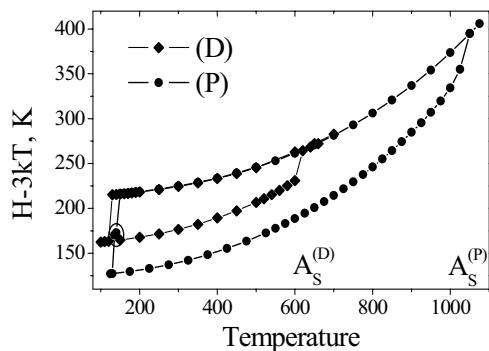


Рис. 18. Гистерезисное поведение разных образцов с одинаковым составом Ni-37%Al. Образцы D и P состоят из 69118 и 65536 атомов соответственно. Эффективная скорость охлаждения /нагрева составляла 10^{11} К/с для обоих образцов.

С другой стороны ширина гистерезиса существенно зависит от дефектной структуры мартенситного состояния. На рис. 18 показаны два примера такой зависимости для разных образцов. Указанные образцы имеют сопоставимые размеры, но отличаются структурой мартенситной фазы. Первый образец (D) содержит стабильные двойниковые границы, а второй (P) – свободен от дефектов в мартенситном состоянии. Обратим внимание, что ширина гистерезиса ΔT_{AM}^H зависит от разности энтальпий высокотемпературной и низкотемпературной фаз ΔH_{AM} в окрестности перехода А→М. Для образца D значение ΔT_{AM}^H составляет около 450 К и $\Delta H_{AM} \sim 60$ К, а для образца P эти значения есть: $\Delta T_{AM}^H \sim 850$ К и $\Delta H_{AM} \sim 90$ К.

На рис. 16 и 17 показан гистерезис: энтальпия-температура и деформация-температура для относительно небольшого образца состава Ni-37%Al. Здесь и далее вычисленная энтальпия сдвинута на 4,6 eV, что приблизительно соответствует энергии межатомной связи в идеальном упорядоченном сплаве Ni₃Al. Соответствующая зависимость объема от температуры была опубликована в [88]. Начальное аустенитное состояние было приготовлено при 800 К как описано в предыдущем разделе. Пошаговое охлаждение приводит к превращению А→М при температуре $M_F = 150$ К, а последующий нагрев возвращает систему обратно в аустенитное ОЦК состояние при $A_F = 625$ К.

Температуры фазовых превращений M_F и A_F зависят от скорости нагрева/охлаждения. При больших скоростях гистерезис становится шире, что указывает на кинетически-контролируемое МП.

Радиальная функция распределения

На рис. 19 представлены радиальные функции распределения (РФР) частично неупорядоченного сплава Ni-Al в двух фазовых состояниях.

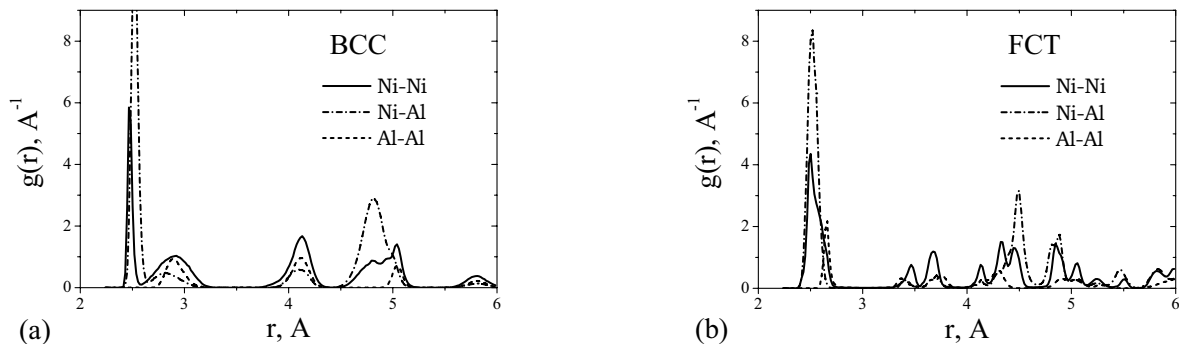


Рис. 19. Радиальные функции распределения сплава Ni-37%Al.
(а) аустенитная фаза перед превращением в мартенсит при $T = 200$ К
(б) мартенситная фаза после превращения при $T = 175$ К.

При двух температурах, обозначенных кружочками на рис. 16, наблюдается резкое изменение энтальпии и РФР. Однако цикл переходов $A \rightarrow M \rightarrow A$ оказывается обратимым, поскольку РФР восстанавливается по завершению цикла. Более того, каждый атом системы возвращается точно в свое начальное положение, в котором он был в начале прогона.

Атомные смещения

Пример временной зависимости атомных смещений приведен на рис. 20. Данные взяты для образца P, гистерезисная история которого изображена на рис. 18. Слежение смещений атомов начинается в точке фазового перехода $A \rightarrow M$ при $T = 140$ К. Вслед за колебательным возрастанием после примерно 0,01 нс, среднеквадратичное смещение (MSD) достигает $1,4 \text{ \AA}^2$. Примечательно, что оба компонента Ni и Al перемещаются синхронно, что указывает на кооперативную природу атомных движений во время МП.

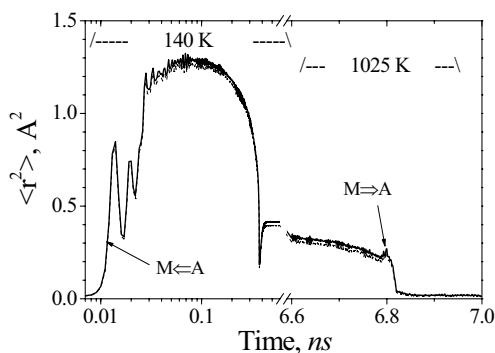


Рис. 20 Временная зависимость среднеквадратичных смещений атомов в сплаве Ni-Al во время полного гистерезисного цикла, показанного на рис. 18 для системы P. Сплошная и пунктирная линии соответствуют смещениям Ni и Al компонент соответственно.

Основной вклад в MSD происходит вследствие образования системы двойников, которые слегка разворачиваются друг относительно друга, обеспечивая минимизацию энергии двойниковых границ. В течение приблизительно 0,3 нс наиболее широкие двойниковые границы отжигаются и происходит образование почти совершенной ГПУ структуры. Зависимость MSD после 6,6 нс моделирования соответствует обратному превращению $M \rightarrow A$ при $T = 1025$ К. Нетрудно видеть, что после некоторого инкубационного периода в течение от 6,6 до 6,8 нс имеет место фазовый переход и суммарное MSD обращается практически в нуль. Отметим, что представленный MSD не включает термические осцилляции атомов. Таким образом после полного цикла моделирования 14 нс или 7×10^7 МД шагов, включающего фазовый переход $A \rightarrow M$ и обратный $M \rightarrow A$, среднее смещение атомов оказалось всего $0,1 \text{ \AA}$. Это наблюдение подтверждает бездиффузионную природу наблюдаемых мартенситных

фазовых превращений и косвенно указывает на точность использованных численных методов.

Зависимость от состава

С уменьшением содержания Ni обе температуры M_F и A_F сдвигаются в сторону уменьшения, в то время как увеличение содержания Ni дает более высокие температуры фазовых переходов, см. рис. 21. Абсолютные значения температур МП оказываются в хорошем согласии с величинами, полученными в реальных экспериментах для системы Ni-Al [95].

При моделировании образцов, в которых содержание Ni было ниже 62%, фазовый переход $A \rightarrow M$ наблюдался не всегда. Для состава Ni-40%Al переход был обнаружен только в одном из трех примеров. Температуры обратных переходов $M \rightarrow A$ очень чувствительны к дефектной структуре мартенситного состояния

и могут меняться на сотни градусов в зависимости от размеров образцов, начальных условий и истории обработки, как видно на рис. 18.

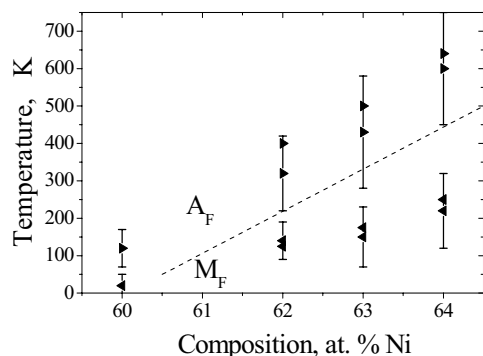


Рис. 21. Зависимость температур мартенситных переходов M_F and A_F от состава сплава Ni-Al. Пунктирная линия - экспериментальные данные.

Локальный параметр порядка

Тип каждой связи можно определить с помощью СНА, как описано выше. Затем, тип локального окружения атома σ_i определяется набором его связей.

Для рассматриваемых фазовых превращений мы учитываем несколько предопределенных типов ближнего окружения: идеальный ВСС (ОЦК), если атом имеет 8 связей типа 1444 и 6 связей типа 1666; искаженный ВСС, то есть DBCC, если атом имеет более чем 10 связей типов 1444 и 1666; идеальный FCC (ГЦК), если атом имеет 12 связей типа 1421; идеальный НСР (ГПУ), если атом имеет 6 связей типа 1421 и 6 связей типа 1422 и т.д. Локальный параметр порядка i -го атома σ_i^α определяется по правилу: $\sigma_i^\alpha = 1$, если i -атом имеет локальное окружение типа α и $\sigma_i^\alpha = 0$ в противном

случае, где α - один из предопределенных типов: ВСС, DBCC, FCC, НСР и т.д. Используя этот параметр, развитие фазового превращения можно проследить на атомарном уровне, наблюдая зарождение, рост и перераспределение новых фаз. Влияние протяженных дефектов, внутренних и внешних поверхностей и т.п. может быть также отслежено.

Каждый атом может иметь только один предопределенный локальный параметр порядка по определению:

$$\sum_{\alpha} \sigma_i^{\alpha} = 1 . \quad (26)$$

Усреднение по всем атомам дает глобальный параметр порядка:

$$\langle \sigma^{\alpha} \rangle = \sum_i \sigma_i^{\alpha} / N . \quad (27)$$

Соответственно долю аустенитной фазы мы определяем как $\sigma^A = \sigma^{BCC} + \sigma^{DBCC}$, а мартенситная фаза включает плотноупакованные структуры: $\sigma^M = \sigma^{FCC} + \sigma^{HCP} + \sigma^{DFCC} + \sigma^{DHCP}$. Здесь и далее мы используем определение структур ВСС, FCC и НСР в смысле метода СНА, который не отличает топологически эквивалентные структуры, как-то FCC и FCT. Действительная кристаллографическая структура однородных кристаллических участков может быть уточнена любым стандартным методом, например, вычислением структурного фактора [98].

Кинетика перехода

На рис. 22 и 23 показаны примеры кинетики мартенситного превращения из бездефектного аустенита в двойниковый мартенсит и обратно, соответственно.

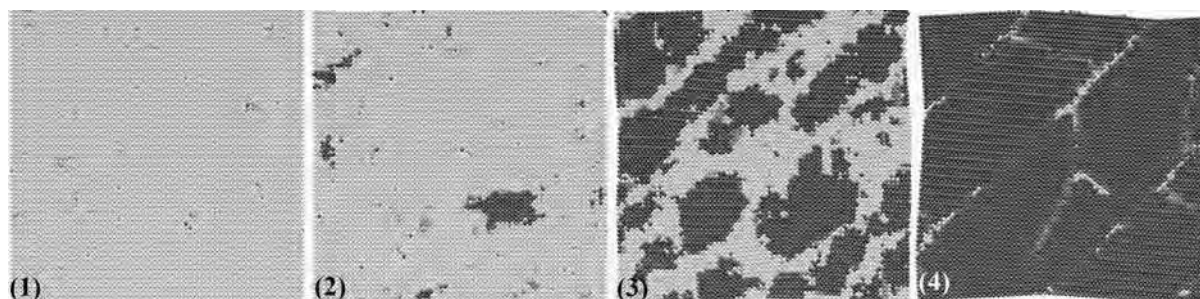


Рис. 22. Гомогенное превращение А→М: (1) фрагмент начального состояния переохлажденного аустенита; (2) гомогенное зарождение мартенситных зародышей; (3) формирование двойниковой структуры; (4) финальное мартенситное состояние после превращения. Атомы с ОЦК симметрией обозначены серым, с ГЦК и ГПУ симметрией - черным цветом, а остальные - темно-серым. Температура: $T = 115$ К, число атомов в моделируемом объеме: $N = 245000$.

Переход в мартенситное состояние обычно происходит в результате развития неустойчивости решетки в

направлении $(1,1,0)_{\text{BCC}}$. В то же время возникновение мартенситного зародыша в системе с периодическими граничными условиями сопровождается распространением упругих напряжений, которые стимулируют множественное образование новых мартенситных зародышей, рис. 22 (2). Быстрорастущие варианты мартенситной фазы сталкиваются друг с другом, образуя двойниковые границы. Близкорасположенные границы аннигилируют за короткое время, рис. 22 (3), и только несколько больших двойников остаются в моделируемой системе, рис. 22 (4). Типичный размер двойников - около 10 нм.

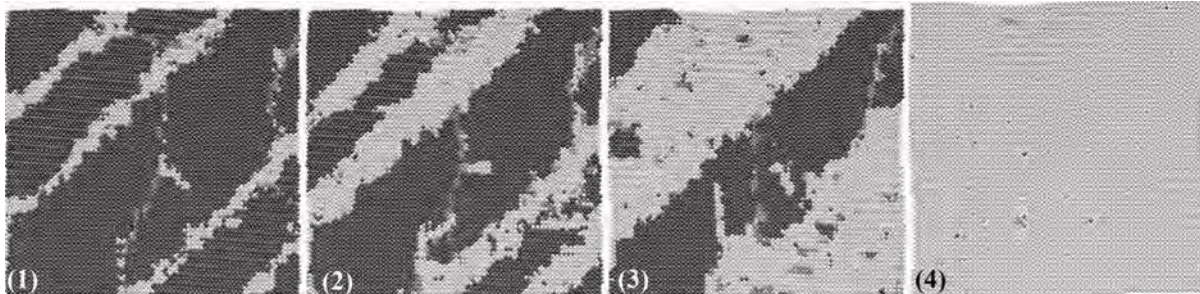


Рис. 23. Гетерогенное превращение М→А: (1) аустенитная фаза начинает расти на двойниковых границах, (2) и (3) линейный рост аустенита в мартенсите, (4) финальное состояние аустенита после превращения. Тот же самый образец, что и на рис. 22, но при температуре $T = 650 \text{ K}$.

Отожженный мартенсит имеет по большей части ГПУ структуру. Некоторое количество ГЦК-типа упорядоченных атомов находятся в планарных областях. Двойниковые границы наблюдаются двух типов. Первые содержат остатки аустенитной фазы с ОЦК упорядочением. Такие границы имеют ширину несколько межатомных расстояний, высокую энергию и они аннигилируют в первую очередь. Границы второго типа характеризуются моноатомной толщиной, большим содержанием икосаэдрического порядка и имеют малую энергию. Эти границы довольно стабильны и малоподвижны. Границы обоих типов являются когерентными.

На рис. 24 показана эволюция параметра порядка для превращений: а) А→М и б) М→А. Как видно, гомогенное превращение требует больше времени, флуктуации более выражены, и конечное мартенситное состояние содержит большое количество атомов, которые не могут быть отнесены ни к аустенитной, ни к мартенситной структуре. Следует отметить, что финальное состояние после полного цикла превращений идентично начальному состоянию с такой же радиальной функцией распределения.

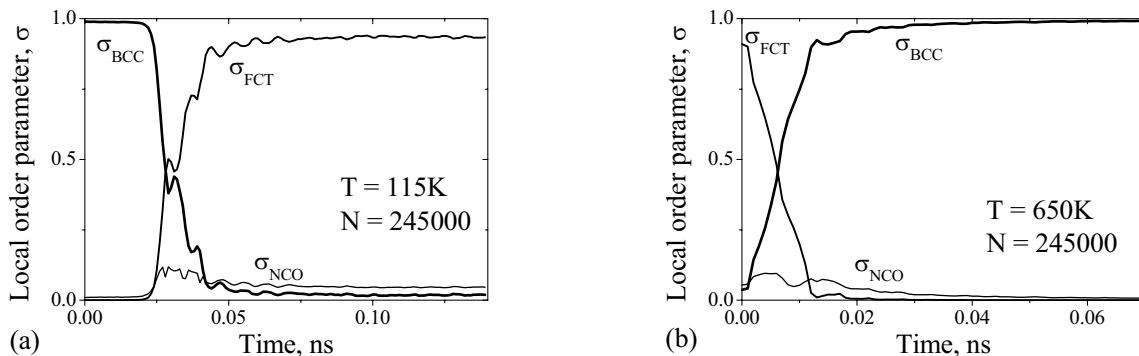


Рис. 24. Развитие среднего локального параметра порядка в Ni-Al во время МП для той же системы, что и на предыдущем рисунке. (а) гомогенное МП из аустенитного в мартенситное состояние; (б) гетерогенное обратное превращение из мартенситного в аустенитное состояние.

Термодинамика

Обнаруженный при моделировании широкий гистерезис показывает, что система остается в метастабильном состоянии длительное время. Уменьшая скорость охлаждения/нагрева, можно добиться некоторого уменьшения ширины гистерезиса, но временной масштаб, доступный для метода МД, весьма ограничен, что не позволяет избежать широкого гистерезиса кинетической природы. Для того, чтобы оценить температуру «действительного» термодинамического перехода T_0 мы используем метод, основанный на вычислении разности свободных энергий ΔF двух фаз [99]. Если температурная зависимость $\Delta F_{AM}(T)$ известна, то величина T_0 может быть определена из уравнения:

$$\Delta F_{AM}(T_0) = 0. \quad (28)$$

Свободная энергия определяется через энтальпию H и энтропию S посредством соотношения:

$$F = H - TS. \quad (29)$$

В методе МД энтальпия H может быть непосредственно вычислена как сумма потенциальной U и кинетической K энергий всех атомов. Вычисление энтропии не так просто. При постоянном внешнем давлении соотношение для энтропии есть

$$S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P. \quad (30)$$

Подставляя (30) в (29), получаем уравнение для свободной энергии при постоянном давлении:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}. \quad (31)$$

Уравнение (31) справедливо как для мартенситного состояния F_M , так и для аустенитного - F_A . Для их разности, $\Delta F_{AM} = F_A - F_M$, решение уравнения (31) может быть записано в виде

$$\frac{\Delta F_{AM}(T)}{T} = \frac{\Delta F_{AM}(T_1)}{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{\Delta H_{AM}(\tau)}{\tau^2} d\tau. \quad (32)$$

Таким образом, для вычисления $\Delta F_{AM}(T)$ необходимо знать разность свободных энергий хотя бы при одной из температур T_1 . При низкой температуре можно пренебречь ангармоническими эффектами, поэтому мы используем выражение для энтропии гармонической системы, которое учитывает фононный вклад [100]:

$$S^{har} = -k_B \sum_j^{3N} \ln(\hbar\omega_j / k_B T) + S_0, \quad (33)$$

где k_B есть постоянная Больцмана, \hbar есть постоянная Планка, ω_j есть частоты решеточных колебаний, N есть число атомов решетки и S_0 есть любая подходящая константа. Из (33) немедленно получаем разность энтропий:

$$\Delta S_{AM}^{har} = -k_B \sum_{j=1}^{3N} \ln(\omega_j^A / \omega_j^M). \quad (34)$$

В пределе больших N это соотношение приобретает вид:

$$\Delta S_{AM}^{har} = -3 \int_0^{\infty} \ln(\omega) [g_A(\omega) - g_M(\omega)] d\omega, \quad (35)$$

где $g(\omega)$ есть соответствующая спектральная плотность нормальных мод.

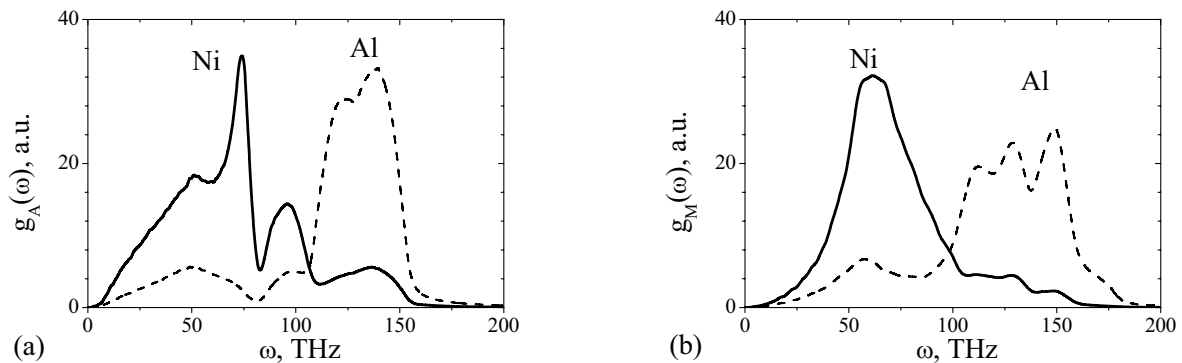


Рис. 25. Спектральные плотности нормальных мод сплава Ni-37%Al. (a) аустенитное состояние; (b) мартенситном состояниях. Сплошные и пунктирные линии показывают вклад атомов Ni и Al соответственно.

Простейшим способом вычисления спектральной плотности $g(\omega)$ является использование Фурье преобразование автокорреляционной функции скорости [3]:

$$A_{VV}(t) = \frac{1}{N} \sum_i \int_0^{\infty} \vec{v}_i(\tau) \vec{v}_i(\tau + t) d\tau, \quad (36)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(\omega t) A_{VV}(t) dt, \quad (37)$$

где \vec{v}_i - скорость i -го атома.

Используя данные, представленные на рис. 25, вычисляем разность энтропий (35) и находим, что избыток энтропии аустенитной фазы относительно мартенситной составляет около $0,15k_B$ на атом. Внимательный анализ спектральных плотностей показывает, что этот избыток энтропии в основном обусловлен низкочастотной областью $g_A(\omega)$.

В мартенситном состоянии обычная зависимость, $g(\omega) \sim \omega^2$, наблюдается в низкочастотной области вплоть до частот около 50 THz. Для аустенитной фазы квадратичная зависимость $g_A(\omega)$ наблюдается только до частот около 5 THz, а затем следует близкий к линейному рост, $g(\omega) \sim \omega$. Можно предположить, что такое поведение обусловлено мягкими модами, появляющимися в аустенитной фазе [102].

На рис. 26 представлена разность энтальпий, вычисленная по данным на рис. 18. Верхняя кривая соответствует образцу с более широким гистерезисом.

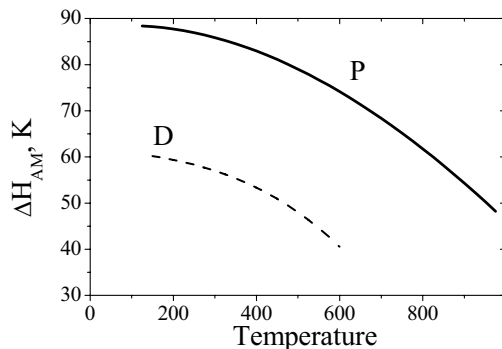


Рис. 26. Разность энтальпий между аустенитным и мартенситным состояниями.

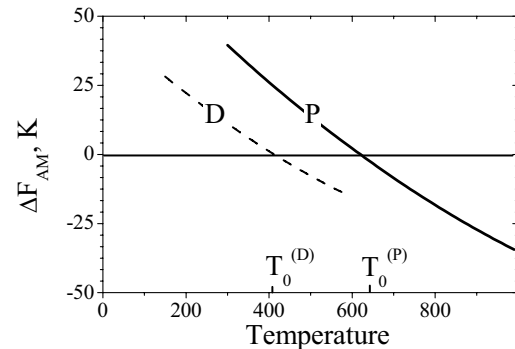


Рис. 27. Разность свободных энергий между аустенитным и мартенситным состояниями.

На рис. 27 показаны зависимости для вычисленных свободных энергий. Сплошные линии соответствуют почти идеальному мартенситному состоянию образца P, а пунктирные линии показывают зависимости для образца с более дефектным мартенситным состоянием D. Температуры термодинамических фазовых переходов $T_0^{(D)}$ и $T_0^{(P)}$ находятся приблизительно посередине соответствующих гистерезисных температурных циклов, представленных на рис. 18: $T_0^\alpha \approx (A_F^\alpha - M_F^\alpha)/2$, $\alpha = D, P$.

Влияние протяженных цилиндрических дефектов

Для того, чтобы получить дополнительные данные о гистерезисном поведении *гетерогенной* системы мы моделируем МП в кристалле с внутренним цилиндрическим дефектом. Был приготовлен прямоугольный образец с размерами около $70 \times 70 \times 70 \text{ \AA}^3$, содержащий 27648 атомов. Композиционный состав был выбран Ni-40%Al. При таком составе МП в бездефектном кристалле происходит при температурах от 10 до 100 K, как показано на рис. 21. Затем мы создали цилиндрический дефект путем удаления всех атомов из цилиндрической области с радиусом $r_c = 17 \text{ \AA}$. Этот цилиндрический дефект имеет свободную поверхность и производит отрицательную дилатацию вследствие кривизны поверхности (поверхностное натяжение).

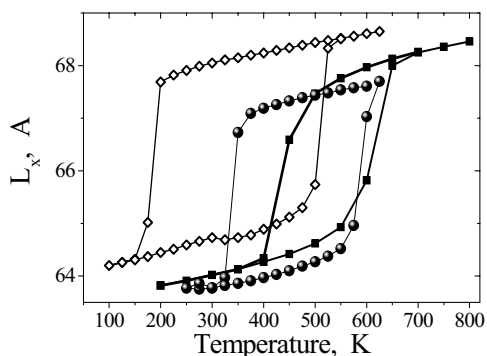


Рис. 28. Гистерезис линейных размеров моделируемого ящика вдоль оси цилиндра:
 ■ - свободный цилиндр; □ - свободный цилиндр с обогащением поверхности атомами Al;
 ● - цилиндр с газом.

На рис. 28 показано как меняется гистерезисное поведение в присутствии такого протяженного дефекта. Наблюдается положительный сдвиг температуры области МП до 300-500 K. Для проверки влияния атомов Ni на поверхности [83] было проведено обогащение поверхности атомами Al. Как и следовало ожидать, замена поверхностного Ni на Al привела к некоторому подавлению зарождения мартенситной фазы вблизи цилиндрической поверхности, как это можно видеть из гистерезисной кривой, отмеченной открытыми квадратами на рис. 28. В то же время существенное отличие от бездефектного кристалла остается.

Мы пробовали выяснить влияние знака дилатации путем дополнительного моделирования цилиндрического дефекта, заполненного газом [101]. Давление газа величиной около 5 ГПа создает положительную дилатацию, что сдвигает область МП в сторону низких

температур.

МП в конечной системе. Влияние свободной внешней поверхности

Периодические граничные условия позволяют избежать влияния внешней поверхности, что является особенно полезным для малых систем, доступных в МД моделировании. В то же время они вносят некоторые нежелательные ограничения степеней свободы. Отметим два аспекта: развитие МП происходит обычно настолько быстро, что практически невозможно подстраивать форму моделируемого ящика известными методами поддержания постоянного напряжения, поскольку эти методы предполагают однородность системы. Эти ограничения вызывают локальные напряжения и ведут к образованию большого числа двойниковых границ [90]. Мы наблюдаем это явление на всех образцах, размеры которых превышают 10^4 атомов. Кроме того, вышеназванные ограничения модифицируют собственное развитие новой фазы. Следовательно, когда мы используем некоторый метод поддержания постоянного напряжения для моделирования МП, то на самом деле имеют место условия где-то между постоянным объемом и постоянным напряжением во время быстрого распространения новой фазы.

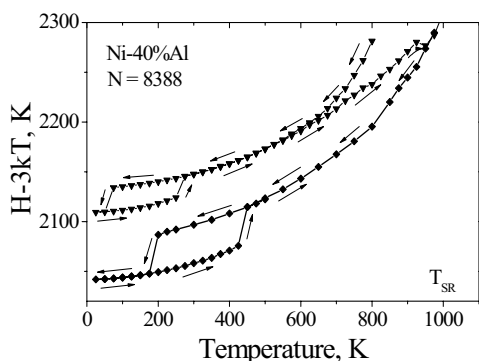


Рис. 29. Температурная зависимость энтальпии при термоциклировании. Треугольники показывают данные для первого цикла охлаждения/нагрева, а квадратики соответствуют второму циклу. Время отжига при каждой температуре составляет 0,25 ns.

Моделирование конечной системы со свободной внешней поверхностью не имеет таких артефактов. Нулевое внешнее напряжение сохраняется точно. Мы используем этот подход, прежде всего, для изучения распространения новых фаз без ограничений.

Первоначально образцы близки к сферической форме. При повышенных температурах поверхностные атомы становятся подвижными. Формируется характерная огранка, которая минимизирует поверхностную энергию. На рис. 29 показано влияние реконструкции поверхности на развитие МП. Моделирование начинается с ОЦК структуры при 800 К. После охлаждения до температуры около 75 К образец испытывает превращение $A \rightarrow M$. Последующее нагревание переносит систему обратно в аустенитное состояние при 275 К. При температуре около $T_{SR} = 950$ К резкое изменение энтальпии указывает на реконструкцию поверхности. На втором цикле M_F

оказывается при 200 К и A_F при 450 К. Соответственно реконструкция поверхности дает положительный температурный сдвиг МП на 125 К. Последующие циклы идентичны второй итерации.

Клапп и др. [83] отмечали роль атомов Ni на свободной поверхности в неоднородном зарождении мартенсита. Чтобы проверить этот эффект были приготовлены несколько образцов, в которых все атомы Ni на поверхности были заменены на атомы Al. Мы определяем поверхностные атомы с помощью простого правила. Для первоначально идеальной ОЦК решетки, где каждый объемный атом имеет 14 ближайших соседей, мы определяем поверхностные атомы как такие, что имеют меньше чем 14 соседей. Для идеальных плотноупакованных структур, как-то ГЦК или ГПУ, поверхностные атомы имеют меньше чем 12 соседей.

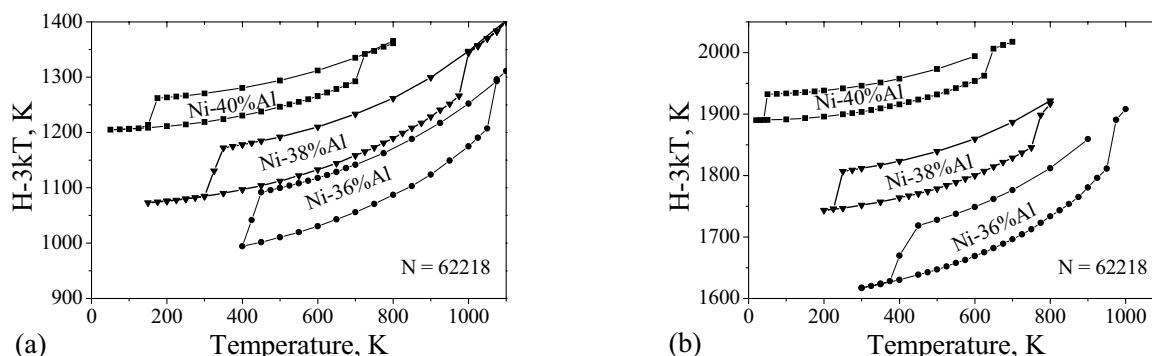


Рис. 30. Температурная зависимость сокращенной энтальпии для конечных систем. (a) состав поверхности совпадает с составом объема; (b) поверхность обогащена Al. Время отжига при каждой температуре составляет 0,05 ns.

На рис. 30 показано гистерезисное поведение $H(T)$ относительно МП для разных составов сплава. Каждый образец содержит 62218 атомов, а диаметр составляет около 11 нм. Отметим, что при этом размере более чем 10% общего числа атомов располагается на поверхности. Мы наблюдаем несколько особенностей: (a) ширина

гистерезиса, $A_F - M_F$, оказывается более узкой, чем в случае системы с периодическими граничными условиями; (б) свободная внешняя поверхность способствует мартенситной фазе; (в) покрытие поверхности атомами Al уменьшает это предпочтение; (г) ширина гистерезиса, $A_F - M_F$, монотонно возрастает с разностью энтальпий ΔH_{AM} .

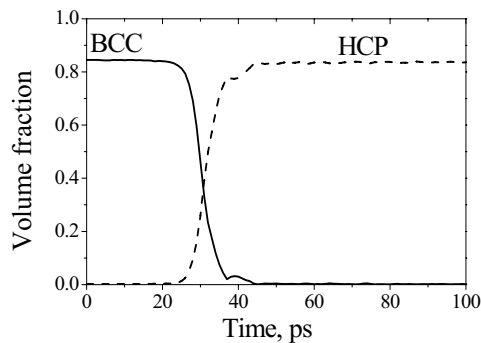


Рис. 31. Развитие среднего локального параметра порядка во время превращения $A \rightarrow M$ в обогащенном алюминием образце $Ni-63Al$ содержащих 130996 атомов, $T = 115$ K.

Локальный анализ фазового превращения указывает на то, что зародыш новой фазы появляется в окрестности внешней поверхности, а затем быстро распространяется в объем. Такое негетогенное зарождение наблюдается как для превращения $A \rightarrow M$ так и $M \rightarrow A$. В силу невозмущенной ограничением динамики и относительно малых размеров моделируемых систем все возникающие двойниковые границы отжигаются за короткое время. Типичное развитие локальных параметров порядка показано на рис. 29. После некоторого инкубационного периода около 25 пс следует быстрое фазовое превращение в течение ~ 10 пс. Характерное плато на временном интервале между 37 и 43 пс показывает вклад двойникового дефекта который быстро исчезает. Временная зависимость, показанная на рис. 31, позволяет оценить скорость распространения новой мартенситной фазы. Найденное значение

составляет около 1×10^4 см/с, которое всего в 5 раз медленнее, чем скорость звука.

Мартенситные превращения в упорядоченном сплаве Ni_5Al_3

До настоящего времени мы рассматривали частично неупорядоченный бинарный сплав (ЧНС). Представляет интерес сравнение ЧНС с упорядоченной структурой Ni_5Al_3 , которая имеет низкотемпературную бейнитную (В) фазу. Начальная структура была приготовлена в соответствии с [96]. На рис. 32 показано смоделированное поведение Ni_5Al_3 . Несколько отличительных особенностей было отмечено:

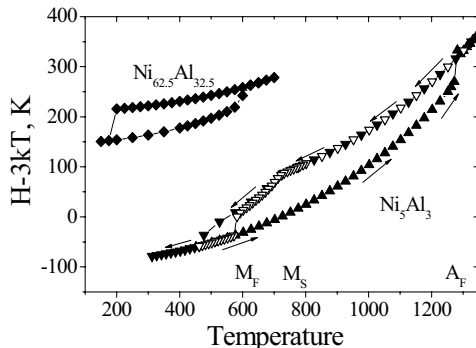


Рис. 32. Температурная зависимость энтальпии в упорядоченном сплаве Ni_5Al_3 . Число атомов в системе составляет $N = 16384$. Заполненные треугольники показывают данные при охлаждении/нагреве, открытые треугольники соответствуют в 5 раз меньшей скорости охлаждения. Время отжига при каждой отмеченной треугольником температуре составляло 0,25 пс. Для сравнения приведена соответствующая зависимость, показанная квадратами, для частично неупорядоченного сплава такого же состава.

находится в пределах от 475 K до 600 K в зависимости от скорости охлаждения. Такой тип превращения ранее не наблюдался при моделировании ЧНС.

(г) Мартенситные превращения в Ni_5Al_3 происходят при существенно более высоких температурах: разность температур составляет около 400 K по сравнению с ЧНС.

В отличие от моделирования с периодическими граничными условиями, поведение системы Ni_5Al_3 конечного размера, рис. 33, схоже с ЧНС: резкий переход $A \rightarrow B$, ширина гистерезиса, $A_F - M_F$, весьма близка к ЧНС (рис. 30b). Различие состоит только температурной области мартенситных переходов. Для системы Ni_5Al_3 она оказывается где-то на 350 K выше.

(а) Полностью обратимое превращение, $B \rightarrow A \rightarrow B$, возможно. До последнего времени было не ясно может ли идеальный бейнит превращаться в аустенит.

(б) Ширина гистерезиса, $A_F - M_F$, оказывается шире, чем в случае ЧНС. Это может объясняться влиянием прямоугольной формы моделируемого ящика. ЧНС имеет большую степень гексагональности в мартенситном состоянии. Его размещение в прямоугольный ящик сопровождается возникновением упругих напряжений в малой системе или двойников в большой.

В обоих случаях энергия мартенситной фазы возрастает, следовательно, разность энтальпий ΔH_{AM} уменьшается. Бейнит имеет почти равные части ГЦК и ГПУ типов локального порядка и может намного легче размещаться в прямоугольном ящике.

(в) Предвестники превращения в аустенитной фазе становятся непосредственно видны на зависимости $H(T)$ перед переходом $A \rightarrow B$. Ясно видны две характерные температуры M_S и M_F , величины которых оцениваются как $M_S = 750$ K и M_F

Мартенситные превращения, контролируемые напряжением

Влияние напряжений на мартенситные превращения моделируется путем наложения многоосного сжатия/растяжения при постоянном внешнем напряжении. Приложенные напряжения выбирались в виде $\sigma_{zz} = \sigma$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\sigma/2$, что обеспечивает нулевой дивергент напряжений $\sigma_{aa} = 0$.

На рис. 34 изображена реакция системы на внешнее сдвиговое напряжение. Наблюдаются обратимые циклы $H(\sigma)$ двух типов. В обоих случаях первоначально сплав находится в аустенитном состоянии при $\sigma = 0$. По мере возрастания напряжения σ , образец испытывает упругую деформацию, что приводит к некоторому росту внутренней энергии H . При критическом напряжении, $\sigma_c \sim 400$ МПа, наблюдается резкое уменьшение энтальпии H на 40-70 К, что указывает на фазовый переход $A \rightarrow M$. Структурный анализ с помощью радиальной функции распределения и СНА подтверждает наличие такого перехода.

Дальнейшее поведение отличается для мартенситных состояний $M1$ и $M2$. С понижением напряжения σ мартенсит $M1$ испытывает обратный переход $M \rightarrow A$ при напряжении близком к нулевому. В этом случае цикл $A \rightarrow M1 \rightarrow A$ демонстрирует некоторые черты эффекта памяти формы: при температуре $T > A_F^{(M1)}$, где $A_F^{(M1)}$ есть температура перехода $M1 \rightarrow A$, происходит переход аустенита в мартенсит при достаточном внешнем напряжении, но при снятии напряжения наблюдается обратное превращение в аустенитное состояние.

Мартенситное состояние $M2$ имеет более низкую энергию, чем $M1$ и оказывается более устойчивым при этой температуре. Обратное превращение $M2 \rightarrow A$ наблюдалось только при высоком отрицательном напряжении $\sigma \sim -400$ МПа. Особенностью мартенситных состояний: метастабильного $M1$ и равновесного $M2$ является то, что критические напряжения σ_c переходов $A \rightarrow M1$ и $A \rightarrow M2$ почти совпадают.

На рис. 35 представлена зависимость критических напряжений σ_c от температуры при разных составах сплава. Кривая $\sigma_c(T)$ определяет область существования мартенситных/аустенитных состояний в координатах (σ, T) . Слева от линии $\sigma_c(T)$, система находится в мартенситном состоянии, а справа – в аустенитном. Последнее утверждение надо понимать с оговорками о существовании широкого гистерезиса при обратимом цикле $A \rightarrow M \rightarrow A$ в идеальном кристалле без протяженных дефектов.

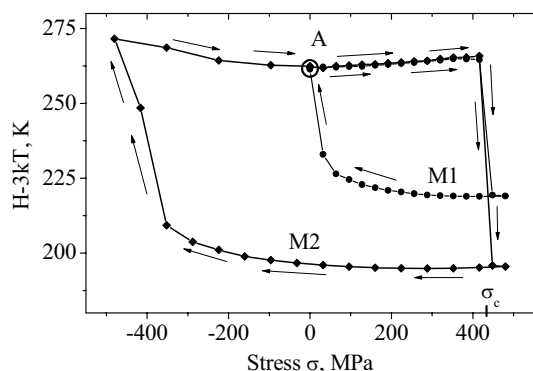


Рис. 34. Зависимость энтальпии сплава Ni-37%Al от напряжения при температуре $T = 600$ К. Число атомов в системе $N = 65536$. Первый обратимый цикл отмечен кружками, а второй треугольниками. Начальная точка при $\sigma = 0$ для обоих циклов изображена незаштрихованным кружком.

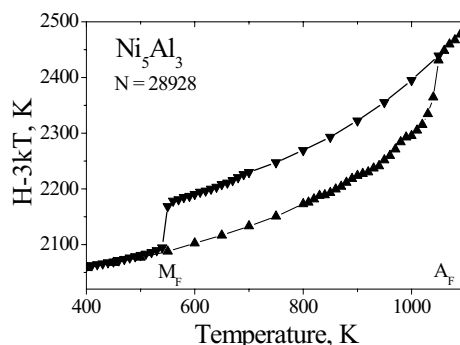


Рис. 33. Температурная зависимость энтальпии упорядоченного сплава Ni_3Al_3 конечного размера. Система состоит из $N = 28928$ атомов. Поверхность обогащена Al.

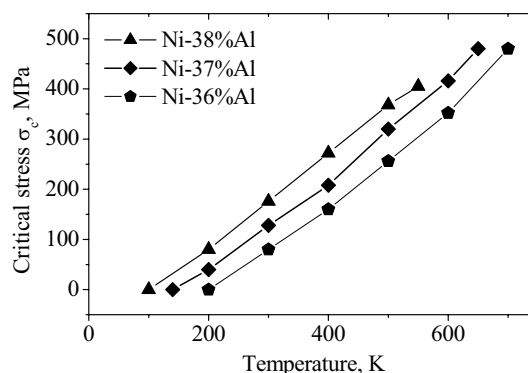


Рис. 35. Зависимость критического внешнего напряжения от температуры и состава сплава. Образцы такого же размера, как и на предыдущем рисунке.

Зависимость $\sigma_c(T)$ является близкой к линейной: $\sigma_c(T) = \alpha * (T - T_0)$, с $\alpha \sim 0.9$ МПа/К, где T_0 есть композиционно-зависимой температурой превращения $A \rightarrow M$ при нулевом внешнем напряжении.

Влияние границ зерен

Ранее было показано, что свободная внешняя/внутренняя поверхность существенно влияет на поведение МП в сплавах Ni-Al [83,88]. Здесь мы исследуем влияние границ зерен на МП. Для приготовления границы мы используем образцы конечного размера с формой близкой к сферической. Чтобы исключить влияние атомов Ni на поверхности [83,86], все атомы Ni на поверхности были заменены атомами Al. Отожженные при высокой температуре образцы были дублированы, чтобы получить два идентичных распределения. Один из образцов был подвергнут вращению на три случайных угла вокруг главных осей с началом координат в центре сферического образца. После этого каждый образец был разрезан вертикальной поверхностью, проходящей через центр образца. Затем левая половинка первого образца была соединена с правой половинкой второго. Приготовленный таким путем образец, содержащий границу зерен, был предварительно отрелаксирован при нуле температуры и затем отожжен при повышенной температуре.

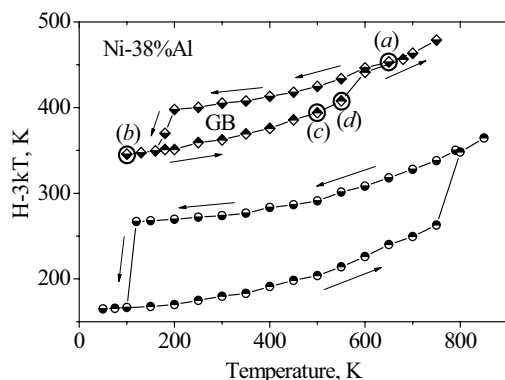


Рис. 36. Зависимость энтальпии от температуры в системе конечного размера. Квадратики и кружки соответствуют образцам с границей зерен и без нее соответственно. Число атомов в обоих случаях – около 131000. Изображения структур в точках *a*, *b*, *c* и *d* показаны на следующем рисунке.

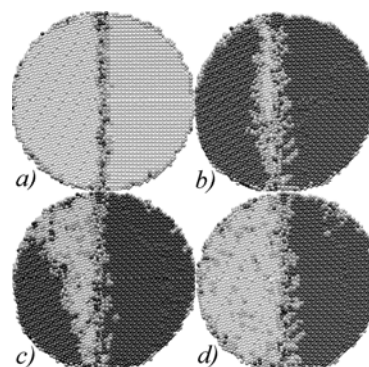


Рис. 37. Различные стадии мартенситных превращений в системе, содержащей границу зерен. Атомы с ОЦК симметрией обозначены серым, с симметрией плотных упаковок ГЦК и ГПУ обозначены черным цветом, а остальные – темно-серым.

На рис. 36 показан цикл мартенситных превращений в образце с границей зерен. Для сравнения на этом же рисунке показано поведение такого же размера образца, но без границы зерен. Наглядно видно, что наличие границы зерен способствует образованию новой фазы. Низкотемпературный переход $A \rightarrow M$ наблюдается при более высокой температуре, а обратный переход $M \rightarrow A$ – при более низкой.

Используя введенный выше локальный параметр порядка, различные стадии этих переходов могут быть прослежены на атомарном уровне, как показано на рис. 37, где ясно продемонстрировано влияние границы зерна на зарождение новой фазы: *a*) аустенитное состояние при 650 K; *b*) мартенситное состояние при 100K, левое зерно после превращения $A \rightarrow M$ содержит довольно стабильную область остатков ОЦК упорядочения вблизи границы зерна; *c*) область с ОЦК симметрией начинает прорастать в левое зерно; *d*) левое зерно полностью превратилось в аустенитное состояние, а правое только начинает свое превращение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом кратком обзоре представлены некоторые, полученные в последнее время, результаты МД моделирования фазовых превращений в твердых телах и жидкостях. Краткое перечисление их может помочь составить представление о возможностях рассматриваемого метода.

Исследованы релаксационные процессы в жидком и аморфном состоянии модельного металлического сплава Ag-Cu. Изобары, полученные для жидкого, аморфного и кристаллического состояний этого сплава ясно показывают существование перехода жидкость-стекло.

В то время как наблюдаются только незначительные изменения в структуре при стекловании, релаксационная кинетика демонстрирует драматическое развитие.

Среднеквадратичные смещения атомов, корреляционные функции Ван Хофа, параметр негауссовости, коэффициенты диффузии и парные корреляционные функции показывают, что коротко-временная динамика является стохастической, включающей локальные смещения атомов. На больших временах имеет место прыжковая диффузия с большими атомными перемещениями. Переход из одной области в другую виден из парной корреляционной функции.

Сравнение моделирования с теорией МСТ показывает ограниченную применимость последней. Показано, что крупномасштабные прыжки играют ключевую роль в релаксационной динамике в стекле, а кооперативные перестройки с меньшими перемещениями доминируют в жидком состоянии.

Температурная зависимость динамической вязкости может быть хорошо аппроксимирована законом

Фогеля-Фулчера-Таммана во всем исследованном температурном интервале. Температура сингулярности вязкости T_0 совпадает с температурой Кауцманна T_K , что подтверждает идею об общей физической природе идеальной динамической и термодинамической температуры стеклования.

Нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна интерпретировано как показатель развития неоднородностей в переохлажденной жидкости вблизи T_g .

Зависимость сдвиговой неупругой скорости деформации от напряжения обнаруживает температурную зависимость активационного объема, который составляет около 4Ω выше T_c , но достигает более 12Ω вблизи температуры стеклования.

Изменение вязкости в ограниченном слое демонстрирует скорее подавление кооперативного перемещения атомов, чем развитие неоднородностей.

Предложен новый подход к определению локального параметра порядка для анализа динамики фазового превращения и успешно применен для анализа фазовых превращений.

Молекулярно-динамическое моделирование сплава Ni-Al с использованием ЕАМ потенциала реалистично воспроизводит мартенситные фазовые превращения.

Широкий гистерезис наблюдается при обратимых МП как в бездефектных кристаллах, где гомогенное образование новых фаз имеет место, так и в системах конечного размера, где наблюдается гетерогенное зарождение. Подтверждено, что кинетика фазового превращения управляется процессами зарождения в соответствии с экспериментом.

Температурная зависимость свободных энергий имеет черты фазового перехода 1-го порядка. Температура мартенситного перехода T_0 контролируется избытком энтропии в исходной аустенитной фазе, которая в основном возникает благодаря низкочастотной области колебательного спектра.

Свободная внешняя поверхность сильно влияет на поведение мартенситных переходов. Температура переходов сдвигается в область более высоких температур. Величина сдвига зависит от состава поверхности: она уменьшается с обогащением поверхности алюминием.

Обратимые мартенситные превращения наблюдаются в композиционно упорядоченной фазе Ni_5Al_3 при значительно более высоких температурах, чем в частично неупорядоченном сплаве того же состава.

Контролируемые напряжением мартенситные переходы имеют некоторые черты эффекта памяти формы. Зависимость критических напряжений перехода А→М от температуры найдена близкой к линейной.

Границы зерен существенно изменяет характер мартенситных превращений. Ширина гистерезиса уменьшается, что указывает на гетерогенное зарождение новой фазы на границах зерен. Температуры превращений в разных зернах оказываются разными.

Отметим, что мы использовали иллюстративные примеры, которые простоты ради были взяты из наших исследований, но читатель может найти в литературе многочисленные другие примеры, см. например, [3-6,12,42,79,82-87].

Автор выражает искреннюю благодарность профессору А.С. Бакаю за многочисленные обсуждения затронутых в данной работе вопросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.N., Teller E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines //J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 1087-1092.
2. Ceperley D.N. Microscopic simulations in physics //Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71. – P. S438-S443.
3. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1989. – 389 p.
4. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics. New York: Cambridge University Press, 1996. – 400 p.
5. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. San Diego, CA: Academic, 1996. – 443 p.
6. Binder K., Horbach J., Kob W., Paul W., Varnik F. Molecular dynamics simulations //J. Phys.: Cond. Matter. – 2004. – V. 16. – P. S429-S455.
7. Enami K, Nenno S. Memory effect in Ni-36.8 at.pct Al martensite //J. Metallurgical Transactions. – 1971. – V. 2. – P. 1487-1490.
8. Au Y.K. and Wayman C.M. Thermoelastic behavior of the martensitic transformation in β' Ni-Al alloys //Scripta Metall. – 1972. – V. 6. – P. 1209-1214.
9. Swope W.C., Andersen H.C. 106-particle molecular-dynamics study of homogeneous nucleation of crystals in a supercooled atomic liquid //Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 7042-7054.
10. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules //Phys. Rev. – 1967. – V. 159. – P. 98-103.
11. Rahman A., Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon //Phys. Rev. – 1964. – V. 136. – P. A405-A411.
12. Hockney R.W. and Eastwood J.W. Computer Simulation Using Particles. – New York: McGraw-Hill, 1981. – 540 p.
13. Swope W.C., Andersen H.C., Berens P.H., Wilson K.R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters //J. Chem. Phys. – 1982. – V. 76. – P. 637-649.
14. Beeman D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations //J. Comp. Phys. – 1976. – V. 20. – P. 130-139.
15. Tuckerman M., Berne B.J., Martyna G.J. Reversible multiple time scale molecular dynamics //J. Chem. Phys. – 1992. – V. 97

- (3). – P. 1990-2001.
16. Alder B.J., Wainwright T.E. Phase Transition for a Hard Sphere System //J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 1208-1209; Alder B.J., Wainwright T.E. Studies in molecular dynamics. I. General method //J. Chem. Phys. – 1959. – V. 31. – P. 459-466 .
17. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. Dynamics of Radiation Damage //Phys. Rev. – 1960. – V. 120. – P. 1229-1253.
18. Ziegler J.F., Biersack J.P. and Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. – New York: Pergamon Press, 1987. - 321 p.
19. Ercolessi F., Parrinello M., Tosatti E. Simulation of Gold in the Glue Model //Phil. Mag. A. – 1988. – V. 58. – P. 213-226.
20. Ercolessi F. A Molecular Dynamics Primer. - Trieste: Spring College in Computational Physics, 1997. – 52 p.
21. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals //Phys. Rev. B. – 1984. – V. 29 – P. 6443-6453.
22. Finnis M.W., Sinclair J.E. A simple empirical N-body potential for transition metals //Phil. Mag. A. – 1984. – V. 50. – P. 45-55.
23. Jacobsen K.W., Norskov J.K, Puska M.J. Interatomic interactions in the effective-medium theory //Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – P. 7423-7442.
24. Sutton A.P., Chen J. Long-range Finnis-Sinclair potentials //Phil. Mag. Lett. – 1990. – V. 61. – P. 139-146.
25. Stillinger F., Weber T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon //Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – P. 5262-5271.
26. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems //Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 6991-7000.
27. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films //Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. - P. 9458-9471.
28. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory //Phys. Rev. Lett. – 1985. – V. 55. – P. 2471-2474.
29. Blaudeck P., Frauenheim Th., Poresag G., Seifert G., Fromm E. A method and results for realistic molecular dynamic simulation of hydrogenated amorphous carbon structures using a scheme consisting of a linear combination of atomic orbitals with the local-density approximation //J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – V. 4. – P. 6389-6401.
30. Wang C.Z., Ho K.M, Chan C.T. Tight-binding molecular-dynamics study of amorphous carbon //Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70. – P. 611-614.
31. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., DiNola A. and Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath //J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81(8). – P. 3684-3690.
32. Bakai A.S., Lazarev N.P. Cooperativity, cage effect and hopping diffusion in supercooled liquids and glasses //Cond. Matter Phys. – 2003. – V. 6. – N. 3(35). - P. 471-482.
33. Bakai A.S., Lazarev N.P., Ngai K.L. On Relaxation Kinetics in Liquid and Glassy Ag-Cu Metallic Alloy //Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 754. - P. CC6.17.1-5.
34. Qi Y., Cagin T., Kimura Y., Goddard III W.A. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni //Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 3527-3533.
35. Morris J.R., Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases //Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 3109-3115.
36. Fischer E.W, Bakai A., Patkowski A., Steffen W., Reinhardt L. Heterophase fluctuations in supercooled liquids and polymers //J. Non-Cryst. Sol. – 2002. – V. 307-310. – P. 584-601.
37. Goldstein M. Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture //J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – P. 3728-3739.
38. Stillinger F., Weber T.A. Hidden structure in liquids //Phys. Rev. A. – 1982. – V. 25. – P. 978-989.
39. Angell C.H. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers //Science. – 1995. – V. 267. – P. 1924-1935.
40. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures //Chem. Rev. – 1948. – V. 43. – P. 219-256.
41. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan P.F., and Martin S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids //J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – P. 3113-3157.
42. Teichler H. Atomic Dynamics in Computer Simulated Amorphous Ni_{1-x}Zr_x Alloys //Def. Diff. Forum. – 1997. – V. 143-147. – P. 717-723; Melting transition in molecular-dynamics simulations of the Ni_{0.5}Zr_{0.5} intermetallic compound //Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 8473-8480.
43. Jonsson H., Andersen H.C. Icosahedral Ordering in the Lennard-Jones Liquid and Glass //Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60 – P. 2295-2298; Clarke A.S., Jonsson H. Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings //Phys. Rev. E. – 1993. – V. 47. – P. 3975-3984.
44. Lazarev N.P., Abromeit C., Schäublin R., Gotthardt R. Temperature-controlled martensitic phase transformations in a model Ni-Al alloy //J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 063520.
45. Voronoi G.F. Nouvelles applications des paramètres continus á la théorie de formas quadratiques. //J. Reine Angew Math. – 1908. – V. 134. – P. 198-287.
46. Ogawa T., Tanemura M. Geometrical Considerations on Hard Core Problems //Prog. Theor. Phys. – 1974. – V. 51. – P. 399-417.
47. Hsu C.H., Rahman Aneesur. Interaction potentials and their effect on crystal nucleation and symmetry //J. Chem. Phys. – 1979. – V. 71(12). – P. 4974-4986.
48. Sheng H.W., He J.H., Ma E. Molecular dynamics simulation studies of atomic-level structures in rapidly quenched Ag-Cu nonequilibrium alloys //Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 184203.
49. Götze W. and Sjögren L. Relaxation processes in supercooled liquids //Rep. Prog. Phys. – 1992. – V. 55. – P. 241-376.

50. Gaukel C., Schober H.R. Diffusion mechanisms in under-cooled binary metal liquids of $Zr_{67}Cu_{33}$ //Solid State Commun. – 1998. – V. 107. – P. 1-5.
51. Ngai K.L., Leon C. Cage decay, near constant loss, and crossover to cooperative ion motion in ionic conductors: Insight from experimental data //Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 064308.
52. Heuer A., Kunow M., Vogel M., Banhatti R.D. Characterization of the complex ion dynamics in lithium silicate glasses via computer simulations, arXiv:cond-mat/0205547. - 2002.
53. Caprion D. and Schober H.R. Structure and relaxation in liquid and amorphous selenium //Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. 3709-3716.
54. Lazarev N.P., Bakai A.S., Abromeit C., Naundorf V. Small Isotope Effect of Diffusion in Disordered Structures //Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – P. 045502.
55. Fujara F., Geil B., Silescu H., Fleischer G. Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition //Z. Phys. B. – 1992. – V. 88. – P. 195-204.
56. Swallen S.F., Bonvallet P.A., McMahon R.J., Ediger M.D. Self-Diffusion of tris-Naphthylbenzene near the Glass Transition Temperature //Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 015901.
57. Green M.S. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena //J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – P. 1281-1295; Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids //J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22. – P. 398-413.
58. Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems //J. Phys. Soc. Jpn. – 1957. – V. 12. – P. 570-586.
59. Helfand E. Transport Coefficients from Dissipation in a Canonical Ensemble //Phys. Rev. – 1960. – V. 119. – P. 1-9.
60. Erpenbeck J.J. Einstein-Kubo-Helfand and McQuarrie relations for transport coefficients //Phys. Rev. E. – 1995. – V. 51. – P. 4296-4308.
61. Viscardy S., Gaspard P. Viscosity in molecular dynamics with periodic boundary conditions //Phys. Rev. E. – 2003. – V. 68. – P. 041204.
62. Berendsen H.J.C. Transport properties computed by linear response through weak coupling to a bath. In Computer Simulation in Materials Science, eds. M. Meyer and V. Pontikis. – Kluwer: Academic Publishers, 1991. – P. 139-155.
63. Elliot S.R. Physics of Amorphous Materials, London: Longman Scientific, 1984. - 386 p.
64. Hodgdon J.A., Stillinger F.H. Stokes-Einstein violation in glass-forming liquids //Phys. Rev. E. – 1993. – V. 48. – P. 207-213; Stillinger F.H., Hodgdon J.A. Translation-rotation paradox for diffusion in fragile glass-forming liquids //Phys. Rev. E. – 1994. – V. 50. – P. 2064-2068.
65. Sillescu H. Heterogeneity at the glass transition: a review //J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – V. 243. – P. 81-108.
66. Landau L.D., Lifshitz E.M. Fluid mechanics. – Reading, MA: Addison-Wesley, 1981. - 587 p.
67. Cahn J.W., Nabarro F.R.N. Thermal activation under shear //Phil. Mag. A. – 2001. – V. 81. – P. 1409-1426.
68. Reger-Leonhard A., Heilmaier M., Eckert J. Newtonian flow of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glassy alloys //Scripta mater. – 2000. – V. 43. – P. 459-464.
69. Frank W., Hörner A., Scharwaechter P., Kronmüller H. Diffusion in amorphous metallic alloys //Mat. Science and Eng. A. – 1994. – V. 179/180. – P. 36-40; Scharwaechter P., Frank W., Kronmüller H. Diffusion in amorphous metallic alloys, particularly $Co_{58}Fe_5Ni_{10}Si_{11}B_{16}$. Part II : Proton-irradiation-enhanced ^{59}Fe diffusion: a key experiment in understanding metallic glass diffusion //Z. Metallkunde. – 1996. – V. 87. – P. 892-897.
70. Schober H.R., Oligschleger C., Laird B.B. Low-frequency vibrations and relaxations in glasses //J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – V. 156. – P. 965-968.
71. Kob W., Donati C., Plimpton S.J., Poole P.H., Glotzer S.C. Dynamical Heterogeneities in a Supercooled Lennard-Jones Liquid //Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – P. 2827-2830; Donati C., Douglas J.F., Kob W., Plimpton S.J., Poole P.H., Glotzer S.C. Stringlike Cooperative Motion in a Supercooled Liquid //ibid – 1998. – V. 80. – P. 2338-2341; Donati C., Glotzer S.C., Poole P.H., Kob W., Plimpton S.J. Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming Lennard-Jones liquid //Phys. Rev. E. – 1999. – V. 60. – P. 3107-3119.
72. Bakai A.S. On the theory of solidification of a supercooled liquid. I: Thermodynamics of Solid Clusters //Low Temp. Phys. – 1994. – V. 20. – P. 373-378; On thermodynamics of supercooled liquids and glasses //ibid – 1998. – V. 24. – P. 20-34.
73. Fischer E.W., Bakai A.S. Slow Dynamics in Complex Systems // AIP Conf. Proc., 469, Ed. Tokuyama M., I. Oppenheim, 1999. – 325 p.
74. Einstein A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen //Annalen der Phys. – 1906. – V. 324. – P. 289-306.
75. Bakai A.S. Polycluster Amorphous Solids. – Moscow: Energoatomizdat. 1987. – 192 p.; Glassy Metals III / Ed. Güntherodt H.-J., Beck H. - Berlin: Springer, 1994. – 209 p.
76. Nabarro F.R.N. Report of a conference on strength of solids. London: The Physical Society, 1948. - 75 p.
77. Herring C. Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid //J. Appl. Phys. – 1950. – V. 21 – P. 437-445.
78. Coble R.L. A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials //J. Appl. Phys. – 1963. – V. 34. – P. 1679-1682.
79. Voter A.F., Chen S.P. Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al, and Ni_3Al . //Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1987. – V. 82. – P. 175-180.
80. Farkas D., Mutasa B., Vailhe C., Ternes K. Interatomic potentials for B2 Ni-Al and martensitic phases //Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 1995. – V. 3. – P. 201-214.
81. Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. Embedded-atom potential for B2-Ni-Al //Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 224114.
82. Meyer R., Entel P. Computer simulations of martensitic transformations in Ni-Al alloys //Comp. Mater. Science. – 1998. – V. 10.

- P. 10-15.
83. Clapp P.C., Shao Y., Rifkin J.A. Coherent nucleation and growth of martensite in B2 Ni-Al observed in computer simulation //Mater Res. Soc. Symp. Proc. – 1993. – V. 246. – P. 1-10.
84. Becquart C.S., Clapp P.C., Rifkin J.A. Molecular-dynamics simulation of tweed structure and the ω phase in Ni-Al //Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 6-13.
85. Rubini S., Ballone P. Quasi-harmonic and molecular-dynamics study of the martensitic transformation in Ni-Al alloys //Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 99-111.
86. Lia B., Zhang X.M., Clapp P.C., Rifkin J.A. Molecular dynamics simulations of the effects of defects on martensite nucleation //J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P. 1698-1705.
87. Abromeit C., Kuznetsov A.R. Molecular dynamics simulation of a swift ion track in Ni-Al //Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. – 2004. – V. B225. – P. 97-104.
88. Lazarev N.P., Abromeit C., Schäublin R., Gotthardt R., in Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005, Ed. Howe J. M. et al. TMS publications, 2005. – V. 2. – P. 715-721.
89. Lazarev N.P., Abromeit C., Schäublin R. and Gotthardt R. Temperature-controlled martensitic phase transformations in a model Ni-Al alloy // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 100. – P. 063520.
90. Pinsook U., Ackland G.J., Simulation of martensitic microstructural evolution in zirconium //Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 11252-11257.
91. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath //J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 3684-3690.
92. Jonsson H., Andersen H.C. Icosahedral Ordering in the Lennard-Jones Liquid and Glass //Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60. – P. 2295-2298; Clarke A.S., Jonsson H. Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings //Phys. Rev. E. – 1993. – V. 47. – P. 3975-3984.
93. Stillinger F., Weber T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon //Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – P. 5262-5271.
94. Kastner O. Molecular-dynamics of a 2D model of the shape memory effect. Part I: Model and simulations //Continuum Mech. Thermodyn. – 2003. – V. 15. – P. 487-502.
95. Schryvers D., Toth L., Van Humbeeck J., Beyer J. Ni2Al Versus Ni5Al3 Ordering in Ni65Al35 Austenite and Martensite //J. de Physique IV Colloque C8. – 1995. – V. 5. – P. 1029-1033.
96. Schryvers D. Martensitic and bainitic transformations in Ni-Al alloys. //J. de Physique: IV, C2. – 1994. – P. 225-234.
97. Schiotz J., Jacobsen K. W. A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper //Science. – 2003. – V. 301. – P. 1357-1359.
98. Buerger M. J. Crystal Structure Analysis. – New York: John Wiley, 1960. – 673 p.
99. Broughton J.Q., Gilmer G.H. Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. I. Bulk properties //J. Chem. Phys. – 1983. – V. 79. – P. 5095-5104; Broughton J.Q., Li X.P. Phase diagram of silicon by molecular dynamics //Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – P. 9120-9127; Lutsko J.F., Wolf D., Phillpot S.R., Yip S. Molecular-dynamics study of lattice-defect-nucleated melting in metals using an embedded-atom-method potential //Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – P. 2841-2855.
100. Born M. and Huang K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. – New York: Oxford University Press, 1954. – 420 p.
101. Martonák R., Molteni C., Parrinello M. *Ab Initio* molecular dynamics with a classical pressure reservoir: simulation of pressure-induced amorphization in a Si₃₅H₃₆ cluster //Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – P. 682-685.
102. Zener C. Contributions to the Theory of Beta-Phase Alloys //Phys. Rev. – 1947. – V. 71. – P. 846-851.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF PHASE TRANSFORMATIONS KINETICS IN LIQUIDS AND SOLIDS

N.P. Lazarev

National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Akademichna 1, 61108 Kharkov, Ukraine
E-mail: n.lazarev@kipt.kharkov.ua

Application of the molecular dynamics method in physics of condensed matter is reviewed. The main ideas and algorithms as well as performance and limitations of this approach are discussed. On the example of Ag-Cu glass-forming alloy we simulate phase diagram and find melting point T_m , glass transition temperature T_g and the Kauzmann temperature T_K . Structure properties are analyzed by means of radial distribution function and local order parameter. An anomalous diffusion is observed in an intermediate time region. The analysis of time evolution of van Hove correlation function indicates the existence of both jump displacements and short-range cooperative atomic rearrangements. Temperature dependences of the shear viscosity and the diffusion coefficient show the breakdown of the Stokes-Einstein relation well above the glass transition temperature T_g . During creep simulation, the activation volume is evaluated as 4 atomic volumes in liquid state. However, near T_g it increases several times. Temperature- and stress-reversible martensitic transformations in Ni–Al shape-memory alloy are demonstrated. During complete temperature cycle a wide hysteresis in enthalpy, volume, and shape of the simulated crystals is observed. The temperature T_0 of the phase transformation is found from the calculated free energy evolution. A heterogeneous nucleation of the new phase in a finite-size system with free external surface is observed. The effect of surface reconstruction on martensitic transformation is revealed. The role of composition ordering is studied in a Ni₅Al₃ alloy. In order to find the location of the martensitic transformations in the temperature-composition-stress diagram, the influence of shear stresses is investigated. The effects of grain boundaries are simulated.

KEY WORDS: glass transition, anomalous diffusion, viscosity, order parameter, martensitic transformations