

М 673

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МИТРОХИН Юрий Степанович

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ И  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ И  
СТЕКОЛ И РАСЧЕТ ИХ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ

Специальность 02.00.04 "Физическая химия"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико - математических наук

ЧЕЛЯБИНСК  
1997

Работа выполнена в Удмуртском государственном университете.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор В.Е. Шудегов.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Б.Р. Гельчинский, кандидат физико-математических наук, доцент Л.А. Песин.

Ведущая организация: ЦНИИЧермет – Институт металловедения и физики металлов.

Защита состоится "5" 02 1997 г. в 14 часов на заседании диссертационного Совета Д 053.13.03 при Челябинском государственном техническом университете по адресу 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, конференцзал, тел. 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного технического университета.

Автореферат разослан "4" 01 1997 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.ф.-м.н., профессор



Бескачко В.П.

# 1 Общая характеристика работы

Актуальность темы. В 1984 году группой исследователей из Израиля, США и Франции [1] был открыт металлический сплав с исключительными свойствами. Он давал такую же четкую дифракционную картину как и кристалл, но имел "запрещенную" ось симметрии пятого порядка. Сплавы такого типа в дальнейшем стали называть квазикристаллами (КК). Это открытие привело к переопределению понятия кристаллического состояния в физике твердого тела, а в кристаллографии появилось новое понятие или концепция квазикристалла.

Основное отличие квазикристалла от кристалла состоит в отсутствии трансляционной симметрии, а также в том, что в квазикристалле имеется не одна, а две элементарные ячейки. При этом, как показал Пенроуз, становятся допустимыми "запрещенные" оси симметрии. Понятие квазикристалла представляет фундаментальный интерес, так как оно обобщает и дополняет понятие кристалла. Его значение можно сравнить с введением понятия иррациональных чисел в математике, которое дополняет понятие рациональных чисел. С физической точки зрения квазикристаллы занимают промежуточное положение между кристаллами и стеклами. С одной стороны, у них нет трансляционной симметрии как у стекол, а с другой стороны, у них есть дальний ориентационный порядок как у кристаллов. Квазикристаллы и стекла обладают уникальными физическими свойствами. В частности, они имеют очень высокую прочность и твердость. Атомная структура квазикристаллов и стекол интенсивно изучается в настоящее время. Однако большая часть теоретических работ связана с моделированием и расшифровкой дифракционных экспериментов.

Несмотря на большой интерес к квазикристаллам и стеклам во всем мире их физико-химические свойства изучены недостаточно полно. Это связано, по-видимому, с тем, что для проведения таких расчетов сначала нужно выполнить расчеты их электронных и фононных спектров. Такие расчеты являются сложной задачей, так как из-за отсутствия трансляционной симметрии нельзя применять хорошо развитые зонные методы. Однако, если квазикристалл рассматривать как кристалл с большой элементарной ячейкой, то можно использовать традиционные зонные методы расчетов. Такой подход предполагает наличие суперкомпьютеров и исключает использование персональных ЭВМ.



Наиболее естественным подходом в случае квазикристаллов и стекол является расчет электронных и фононных спектров в прямом пространстве. В настоящее время предложено несколько методов для решения этой задачи. Наиболее экономичным и перспективным методом расчета неупорядоченных атомных структур является метод рекурсии Хайдока [2]. Этот метод позволяет выполнять указанные выше расчеты на персональных компьютерах. Очевидно, что для проведения таких расчетов, помимо прочной методологической базы, нужно иметь комплекс соответствующих программ с единым интерфейсом по данным. Этот комплекс должен быть рассчитан на серийные персональные компьютеры и быть достаточно экономичным. В предлагаемой работе была предпринята попытка решить вышеизложенные задачи.

#### Цель работы.

1. Комплексное изучение атомной и электронной структуры квазикристаллов и стекол и их физико-химических свойств на основе методов компьютерного моделирования.
2. Изучение вопросов устойчивости квазикристаллов и стекол на атомном уровне.
3. Разработка пакета научных программ для моделирования атомной и электронной структуры твердых тел (кристаллов, квазикристаллов и стекол), а также для расчета их физико - химических свойств.

Научная новизна. При решении поставленной задачи в диссертационной работе впервые были получены следующие новые результаты:

1. Методом рекурсии рассчитаны электронные и фононные спектры квазикристаллов и стекол для систем Fe–B и Al–Cu. Исследована зависимость фононных спектров от температуры, концентрации компонентов и атомной структуры.
2. Выполнен расчет свободной энергии для квазикристаллов и стекол двумя методами: путем численного интегрирования фононной плотности состояний и с помощью локального гармоического приближения на примере модельной системы Al–Cu.
3. Выполнен анализ устойчивости квазикристаллов и стекол на атомном уровне на основе расчета свободной энергии. Показано, что по-

лученные результаты согласуются с результатами феноменологической теории Ландау.

4. Рассчитаны термодинамические и физико-химические параметры квазикристаллов и аморфных сплавов для систем Fe-B и Al-Cu, результаты сравниваются с экспериментом.
5. Выполнено моделирование процесса плавления квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$ .
6. Выполнено сравнение результатов моделирования процессов плавления и аморфизации методами молекулярной динамики и Монте - Карло с одним и тем же потенциалом межатомного взаимодействия (ППВ) на примере аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$ . Показано, что оба метода дают одинаковые результаты, которые согласуются с экспериментом при правильном выборе ППВ.
7. Создан комплекс научных программ для моделирования атомной и электронной структуры квазикристаллов и стекол и расчета их физико-химических свойств. Этот комплекс программ оптимизирован по затратам машинного времени и оперативной памяти. Он может работать на серийных персональных компьютерах типа IBM PC и Macintosh. Интерфейс между различными частями комплекса выполнен как по данным, так и по программным кодам.

Практическая ценность работы. Разработанные и примененные в диссертационной работе методы и программный комплекс позволяют исследовать все типы атомных структур, известных к настоящему времени, а также проводить расчеты механических и физико-химических свойств квазикристаллов и стекол. Созданный комплекс программ можно использовать для разработки компьютерных технологий конструирования новых материалов с лекристаллической атомной структурой с заранее заданными свойствами.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы были представлены на:

1. VIII Всероссийской конференции по строению и свойствам шлаковых расплавов (Екатеринбург, 1994).
2. XXXVII Постоянном международном семинаре по компьютерному моделированию дефектов структуры и свойств конденсированных

сред "Роль сил межатомного взаимодействия при структурных переходах" (моделирование на ЭВМ) (Ижевск, 1994).

3. 2-м Российском симинаре "Компьютерное моделирование физико – химических свойств стекол и расплавов (Курган, 1994).
4. VI Международной научно – технической конференции "КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ: компьютерные модели, эксперимент, технология" (Ижевск 1994).
5. IX Совещания по стеклообразному состоянию (С. – Петербург, 1995).
6. XIV Международной конференции "Физика прочности и пластичности" (Самара, 1995).
7. 4-й Международной конференции "Компьютерное конструирование перспективных материалов и технологий" САДАМТ 95 (Томск, 1995).
8. Второй Российской университетско – академической научно – практической конференции (Ижевск, 1995).
9. Российском семинаре "Структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки расплавов" (Ижевск, 1995).
10. Школе – симпозиуме по теоретической физике "Коуровка - 96": "Сильно коррелированные электронные системы, фазовые переходы и неупорядоченные системы" (Ижевск, 1996).
11. Международной конференции "Применение математического моделирования для решения задач в науке и технике" (Ижевск, 1996).
12. VII Международном семинаре "Структура дислокаций и механические свойства металлов и сплавов" (Екатеринбург, 1996).
13. Российской конференции "Структура и свойства кристаллических и аморфных материалов" (Нижний Новгород, 1996).
14. III Международной школе – семинаре "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" (Барнаул, 1996).
15. IX Международной конференции - RQ9 "Rapidly Quenched and Metastable materials" (Братислава, 1996).

Основное содержание диссертации опубликовано в 16 печатных работах, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка, включающего 173 наименования. Работа изложена на 119 страницах, содержит 44 рисунка и 4 таблицы.

## 2 Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы и перечислены основные проблемы и нерешенные задачи в области применения компьютерного моделирования в физике квазикристаллов (КК) и стекол.

Первая глава диссертационной работы содержит обзор литературных данных, связанных с темой исследования. В ней описывается исследование атомной структуры квазикристаллов экспериментальными и теоретическими методами. Кратко описаны алгоритмы построения квазикристаллических решеток в 2 – мерном и 3 – мерном пространствах. Отмечено, что наиболее общими и универсальными методами построения квазикристаллических решеток являются обобщенный дуальный и проекционный методы. Дан краткий обзор работ по расчетам электронных и фононных спектров квазикристаллов и их физических свойств. В этой же главе рассмотрены работы по аморфным сплавам на базе переходных металлов. В заключении главы сформулирована постановка задачи диссертационной работы. В предлагаемой диссертационной работе была поставлена задача изучения атомной структуры квазикристаллов и металлических стекол, а также их физико – химических свойств на основе расчетов электронных и фононных спектров.

Во второй главе излагаются все методики расчетов и методы компьютерного моделирования, используемые в диссертационной работе. Приведены формулы основных модельных потенциалов межатомного взаимодействия (ППВ). Рассмотрена схема построения ППВ на основе теории псевдопотенциала. Описаны методы молекулярной динамики (МД) и Монте – Карло (МК). Описаны методы построения двумерных и трехмерных квазикристаллических решеток. Анализ атомной структуры выполняется с помощью многогранников Вороного. Приведены основные формулы для расчета электронных и фононных спектров методом рекурсии. Рассмотрено два метода вычисления свободной энергии: прямой

метод расчета с помощью численного интегрирования фононной плотности состояний и метод локального гармонического приближения. Приведены формулы для расчета термодинамических и физико – химических параметров рассматриваемых систем. Кратко описаны используемые при этом программы, как заимствованные, так и разработанные автором диссертационной работы.

Ниже приведены основные расчетные формулы и кратко описываются применяемые методы. Так как методы МД и МК подробно описаны в многочисленных монографиях и обзорах, то их изложение в автореферате опущено. Методы МД и МК, помимо своего основного назначения, можно использовать для получения атомной структуры аморфных сплавов. Для получения атомной структуры квазикристаллов необходимо применять специальные методы. В диссертационной работе для построения квазикристаллической решетки использовались проекционный метод (ПМ), обобщенный дуальный метод (ОДМ) и рациональное приближение.

Суть проекционного метода состоит в том, что в шестимерном пространстве берется простая кубическая (ПК) решетка. Затем шестимерное пространство разбивается на два ортогональных трехмерных подпространства. Одно из них соответствует реальному пространству, в котором строится квазикристаллическая решетка. В другом, ортогональном к нему пространстве, вырезается труба, в сечении которой лежит проекция элементарной ячейки шестимерного пространства на это ортогональное подпространство. Если тангенс угла наклона этой трубы в ортогональном подпространстве является иррациональным числом, то при проекции шестимерной ПК решетки на реальное пространство образуется квазипериодическая решетка. Если же тангенс угла наклона трубы является рациональным числом, то в реальном пространстве получается периодическая решетка.

Обобщенный дуальный метод состоит из двух этапов. Сначала строится вспомогательная эквидистантная система плоскостей заданной симметрии. Она разбивает все пространство на ячейки произвольного размера. Начало координат выбирается таким образом, чтобы в каждом узле пересекалось не более трех плоскостей. На втором этапе проводится дуальное преобразование, которое и дает координаты квазикристаллической решетки.

Рациональное приближение состоит в том, что золотое сечение  $\tau =$

$(1 + \sqrt{5})/2$  заменяется рациональной дробью, в числителе и знаменателе которой стоят числа Фибоначи. С физической точки зрения это означает, что квазикристалл заменяется кристаллом с большой элементарной ячейкой. Величина этой ячейки зависит от степени рационального приближения и может содержать от нескольких сот до нескольких тысяч атомов. Чем больше размер элементарной ячейки, тем ближе получаемая атомная структура к квазикристаллической.

Все эти методы были реализованы автором в виде программ для персональных ЭВМ. Методы ПМ и ОДМ написаны на языке Си, а метод рационального приближения – на ФОРТРАНе.

Для расчета электронных и фононных спектров КК и стекол в диссертационной работе использовался метод рекурсии Хайдока [2]. Этот метод позволяет с помощью цепных дробей находить непосредственно минимую часть одночастичной функции Грина, а через нее локальную плотность состояний на выбранном узле (LDOS):

$$n(E, \vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(\vec{r}, \vec{r}, E). \quad (1)$$

Процедура рекурсии с математической точки зрения означает переход к новому ортогональному базису, в котором матрица гамильтониана имеет трехдиагональный вид. Эта процедура была предложена Ланцошем и носит его имя.

Для расчета электронных спектров в качестве базиса использовался базис метода сильной связи. Матричные элементы гамильтониана брались в форме Слэйтера - Костера в приближении ближайших соседей. Они зависят от 13 параметров, которые в хорошем приближении могут быть описаны формулой Харрисона:

$$V_{lp_m} = \eta_{lp_m} \cdot \left( \frac{h}{m} \right) \cdot r_d^{-2} \cdot \left( \frac{r_d^2}{r} \right)^k, \quad (2)$$

где  $\eta_{lp_m}$  – параметр,  $r_d$  – характеристическая длина ( зависит от атомного номера элемента),  $r$  - расстояние до ближайших соседей. Для проведения расчетов методом рекурсии использовался пакет программ Некса [3] <sup>1</sup>.

При расчете фононных спектров использовалось гармоническое приближение. В этом приближении в разложении потенциальной энергии

<sup>1</sup>Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н., профессору Б.Р. Гельчинскому из Челябинского технического Университета за предоставленный в его распоряжение комплекс программ Некса.

кристалла по степеням смещений  $\vec{u}$  атомов из положений равновесия сохраняются только квадратичные члены. Уравнения движения для не зависящих от времени амплитуд  $\vec{u}_i$  можно записать в форме:

$$\sum_j [m_i \omega^2 \delta_{ij} - V_{ij}] \vec{u}_j = 0 . \quad (3)$$

Эта система уравнений сводится к задаче на собственные значения. Она также решалась методом рекурсии. Отличие ее от задачи расчета электронных спектров состоит в том, что вместо матрицы гамильтониана здесь вычисляется динамическая матрица, а вместо базиса сильной связи берутся атомные смещения на узлах решетки. С математической точки зрения обе задачи идентичны.

Расчет свободной энергии выполнялся двумя способами: путем численного интегрирования фононного спектра и с помощью локального гармонического приближения. Термодинамические и физико-химические параметры вычислялись по известным формулам статистической физики путем численного интегрирования фононного спектра.

В третьей главе рассматривается аморфный сплав  $Fe_{80}B_{20}$ . На примере этого сплава выполнено сравнительное моделирование процессов плавления и аморфизации методами молекулярной динамики и Монте – Карло. Известно, что центральным вопросом в таких численных экспериментах является выбор ППВ. После серии пробных расчетов с различными ППВ предпочтение было отдано осциллирующему модельному потенциалу с отталкиванием по Борну – Майеру:

$$V(r) = a \cdot [\cos(2k_F \cdot r) + b] \cdot \left(\frac{r_o}{r}\right)^3 + c \cdot \exp(d - e \frac{r}{r_o}) . \quad (4)$$

Параметры этого потенциала были выбраны таким образом, чтобы величина и положение первого минимума совпали с данными, приведенными в работе [5].

Для моделирования сплава  $Fe_{80}B_{20}$  методом МД использовались свободные граничные условия при постоянном давлении. Моделируемый кластер состоял из 1360 атомов. Кристаллит имел форму близкую к сфере. Он поменялся в другую сферу большего радиуса, которая служила экраном для отражения отдельно вылетевших атомов.

Для определения температуры плавления строилась зависимость кинетической энергии  $E_{kin}$  от полной энергии кристаллита Е. Точка плавления определялась по минимальному значению производной этой кри-

вой. Вычислялось также среднеквадратичное смещение атомов. Этот параметр характеризует подвижность атомов. Другой критерий плавления – резкое увеличение числа дефектов по всему объему кристаллита и разрушение кристаллической решетки.

В методе МК вычисления проводились в NVT - ансамбле (при постоянном объеме) с периодическими граничными условиями. Основная ячейка содержала 500 атомов. Использовался тот же самый потенциал парного взаимодействия, что и в МД. Вычислялись следующие физические величины: потенциальная энергия взаимодействия всех атомов основной ячейки, внутреннее давление в вириальной форме, парциальные функции радиального распределения (ПФРР), среднеквадратичное смещение для атомов железа и бора, аналог автокорреляционной функции для локализации момента плавления.

Точка плавления определялась по аномальному поведению ряда параметров: излом на графике зависимости потенциальной энергии от температуры  $U(T)$ , резкое увеличение подвижности атомов, особенность автокорреляционной функции. По совокупности этих параметров можно сделать вывод, что плавление происходит в интервале температур 1200 – 1300 К. Экспериментальное значение температуры плавления для сплава  $Fe_{80}B_{20}$  равно 1393 К. Точность расчета при моделировании процесса плавления для методов МД и МК равна примерно 10 %. Из приведенных данных видно, что результаты моделирования совпадают с экспериментальными данными в пределах точности расчета.

В качестве критерия для определения температуры стеклования  $T_g$  использовался критерий Вендта - Абрахама:  $R_{WA} = g_{min}^{(1)}(r)/g_{max}^{(1)}$ . Он является более универсальным критерием, чем раздвоение второго максимума на функции  $g(r)$ . Температуре стеклования соответствует излом на графике параметра  $R_{WA}$ ; его значение в этом случае равно 0.14. При этом температура стеклования  $T_g$  лежит в интервале 600 – 700 К. Экспериментальные значения  $T_g$  для сплава С16 равно 663 К, а для сплава С2 – 669 К.

В результате проведенного в работе исследования можно сделать следующие выводы: метод молекулярной динамики и метод Монте – Карло при моделировании процессов плавления и аморфизации с одним и тем же ПЛВ дают практически одинаковые результаты, которые не противоречат экспериментальным данным; вычислительные затраты примерно эквивалентны. Результаты моделирования очень сильно зави-

сят от используемого ППВ. Некоторые ППВ, могут или вообще не дать фазового перехода, или точка плавления может оказаться сильно завышенной.

Расчеты методом МД были выполнены автором на ЭВМ ЕС-1057 ВЦ ФТИ УрО РАН с помощью программы описанной в работе [4]<sup>2</sup>, а методом МК на персональном компьютере Macintosh LC III. При отладке программ на ЕС ЭВМ были использованы способы оптимизации вычислительной установки, средства отладки и разработки программ созданные автором (см. работы [3-5] в списке публикаций автора).

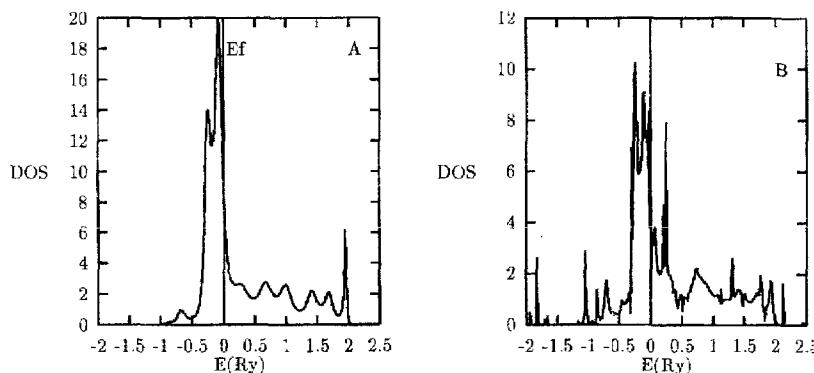


Рис. 1: Плотность состояний ОЦК - железа (А) для кластера, состоящего из 2000 атомов и квазикристалла (В) для кластера, состоящего из 1372 атомов. Усреднение LDOS проводилось по 50 атомам.

В этой же главе на примере железа методом рекурсии выполнен модельный расчет электронных спектров для трех возможных типов атомных структур: кристаллической, квазикристаллической и аморфной. Для проверки правильности работы программ были выполнены тестовые расчеты локальной плотности состояний (LDOS) для ПК, ОЦК и ГЦК решеток с одним s – состоянием на узел. Рассчитанные кривые, в целом, правильно воспроизводили форму известных аналитических кривых для плотности состояний этих решеток, за исключениями особых точек ван Хова, где наблюдалась осцилляции.

Для моделирования ОЦК железа был взят кластер размером 2000 атомов. Общая плотность состояний (TDOS) для этого кластера полу-

<sup>2</sup>Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. В.Г. Чудинову из ФТИ УрО РАН за предоставленную в его распоряжение программу по методу молекулярной динамики.

чалась путем усреднения локальной плотности состояний (LDOS) по 30 атомам (см. рис. 1 А). Полученная кривая в основном совпадает с расчетами других авторов.

Для моделирования квазикристалла был взят кластер размером 1372 атома. TDOS для него была получена путем усреднения LDOS по 50 атомам (рис. 1 В). Основное отличие TDOS квазикристалла от TDOS кристалла состоит в расщеплении главного пика, соответствующего d-состояниям, на ряд острых подпиков и появлении новых небольших пиков в области низких энергий. Это можно объяснить локализацией электронных состояний на дефектах атомной структуры. В данном случае нарушение трансляционной симметрии можно рассматривать как дефект.

Для моделирования аморфного железа были взяты два кластера размерами 500 и 1000 атомов соответственно. Атомная структура для них была получена методом Монте – Карло. LDOS аморфного железа резко отличается от LDOS кристалла. Степень локализации электронных состояний в стекле более высокая, чем в квазикристалле. Каждый атом в аморфном состоянии можно рассматривать как дефект, и локализация волновых функций здесь достигает максимального значения. Однако после усреднения, TDOS стекла становится похожей на TDOS кристалла.

Фоновые спектры аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  были рассчитаны методом рекурсии в гармоническом приближении. Для вычисления общей плотности состояний необходимо было выполнить усреднение локальных плотностей состояний по внутренним атомам кластера. Опытным путем было установлено, что для кластера, состоящего из 500 атомов, достаточно выполнить усреднение по 20 атомам. В результате моделирования процесса плавления аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  были получены координаты атомов кластера в широком интервале температур (300 – 1500 К). Эта информация использовалась для изучения зависимости фоновых спектров от температуры. Установлено, что в области температур (900 – 1300 К) начинают возбуждаться высокочастотные состояния бора, что проявляется в появлении наплына в правой части фонового спектра.

Для этого сплава были рассчитаны следующие величины: внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_v$  в интервале температур 0 – 500 К. Кривая теплоемкости имеет такой же вид как и у кристаллов и при высоких температурах асимптотически стремится к пределу равному  $3R$ . Кроме этого вычислялась энталпия образования сплава по формуле:  $\Delta H = U - c_1 \cdot U_1 - c_2 \cdot U_2$ ,

где  $U$  – внутренняя энергия сплава,  $U_i$  – внутренние энергии компонентов,  $c_i$  – мольные доли компонентов. Рассчитанное значение энталпии равно:  $\Delta H = -22754.55$  Дж/моль, экспериментальное значение энталпии равно  $\Delta H = -20000 \pm 8000$  Дж/моль. Была также сделана оценка температуры Дебая. Из проделанного расчета следует, что температура Дебая для аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  равна 611 К. Температуры Дебая железа и бора равны 420 К и 1250 К соответственно.

В четвертой главе исследуются квазикристаллы и аморфные сплавы на примере модельной системы Al–Cu. Атомная структура квазикристаллов получена двумя методами: проекционным методом и с помощью рационального приближения. Атомная структура аморфных сплавов была получена методом Монте – Карло. В качестве потенциала межатомного взаимодействия взят потенциал Морзе. Фоновые спектры рассчитаны методом рекурсии в гармоническом приближении.

Так же как и в случае расчета электронных спектров, для фоновых спектров были выполнены тестовые расчеты фононной плотности состояний для задач, имеющих аналитическое решение. Они, в основном, правильно воспроизводят форму и положение особенностей ван Хова на аналитических кривых, хотя, как и ранее, сами особенности воспроизводятся плохо.

В системе Al–Cu так же как и в системе Fe–В наблюдалась сильная локализация фононных состояний, однако, после усреднения получаются относительно гладкие кривые. Число атомов для усреднения здесь также было равно 20. Исследовалась зависимость плотности состояний фононного спектра от концентрации компонентов и атомной структуры. На рисунке 2 для сравнения приведены плотности состояний квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  и аморфного сплава  $Al_{70}Cu_{30}$ . Разную форму фононного спектра здесь можно объяснить разницей в атомной структуре этих кластеров.

Свободная энергия Гельмгольца вычислялась с помощью численного интегрирования полученных плотностей состояний фононных спектров:

$$F = E_a + kTN \int_0^{\infty} \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{h\nu}{kT} \right) \right] g(\nu) d\nu , \quad (5)$$

здесь  $g(\nu)$  – плотность колебательных состояний. Свободная энергия может быть вычислена с помощью локального гармонического приближения без расчета фононного спектра. Оно заключается в том, что для каждого отдельного атома строится локальная динамическая матрица,

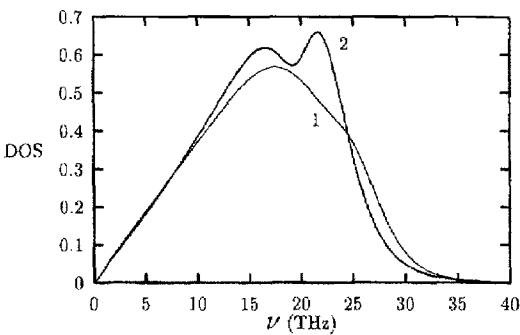


Рис. 2: Сравнение плотностей состояний фононного спектра квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  (кривая 1) и аморфного сплава  $Al_{70}Cu_{30}$  (кривая 2).

в которой учитывается взаимодействие с ближайшими соседями. Произведение квадратов ее собственных значений равно определителю этой матрицы. Тогда свободная энергия вычисляется по формуле:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(r_{ij}^o) + 3kT \sum_{j=1}^N \ln \left[ \frac{D^{1/6}}{kT} \right]. \quad (6)$$

Здесь первый член – это потенциальная энергия взаимодействия всех атомов рассматриваемой системы. Очевидно, что по вычислительным затратам этот метод более экономичный, чем прямой метод. Однако по точности он почти не уступает прямому методу.

В диссертационной работе для сравнительного расчета свободной энергии кристаллов, квазикристаллов и стекол был выбран метод локального гармонического приближения. Для сравнения вычислена свободная энергия кристаллической меди и алюминия. Для кристаллического состояния алюминия и меди была выбрана ГЦК решетка с параметрами  $d = 2.863 \text{ \AA}$  и  $d = 2.556 \text{ \AA}$  соответственно ( $d$  - межатомное расстояние).

Для расчета свободной энергии по формуле (6) необходимо иметь атомную структуру изучаемого объекта. Атомная структура аморфного сплава  $Al_{80}Cu_{20}$ , была получена методом Монте - Карло при  $T = 300 \text{ K}$  и  $\Omega = 13.0 \text{ \AA}^3$  ( $\Omega$  - атомный объем). Атомная структура квазикристалла получена двумя способами. Сначала получена квазикристаллическая решетка с симметрией икосаэдра методом проектирования из шестимерного пространства. Затем в узлы этой решетки случайным образом был

ли рассажены атомы алюминия и меди в соответствии со стехиометрией сплавов:  $Al_{90}Cu_{10}$ ,  $Al_{80}Cu_{20}$ ,  $Al_{70}Cu_{30}$ . Для расчета этих атомных структур выбраны кластеры, состоящие из 500 атомов.

Другой способ построения квазикристалла основан на рациональном приближении. Размещение атомов внутри кубической элементарной ячейки взято из работы Дмитриенко [6]. Из предложенных в работе [6] вариантов выбран вариант рационального приближения  $<3/2>$ . В этом приближении элементарная ячейка кристалла содержит 32 атома: 8 атомов меди в точках 8c:  $(x, x, x)$ , где  $x = 1/(4\tau^2)$  и 24 атома алюминия в общих точках 24d:  $(x, y, z) = (\sqrt{5}, 1, \tau^3)/(4\tau^2)$ . Размер кластера, выбранного для расчета, составлял 864 атома. Стехиометрия этого сплава соответствовала формуле  $Al_{75}Cu_{25}$ .

Предварительная оценка потенциальной энергии квазикристаллов показала, что исходный потенциал Морзе не соответствует минимуму потенциальной энергии этих квазикристаллических структур и, следовательно, не обеспечивает их устойчивости. При длительной релаксации квазикристаллов методом Монте - Карло с этим потенциалом получались аморфные структуры, которые приближались по величине свободной энергии к кристаллическому ГЦК алюминию, оставаясь все время выше его.

На рис. 3 приведены рассчитанные кривые изменения плотности свободной энергии в интервале температур от 300 К до 2000 К для кристаллов меди, алюминия и аморфных модельных сплавов на их основе. Наименьшую свободную энергию имеет ГЦК кристалл меди. Кривая для ГЦК алюминия лежит, примерно, на 1 эВ выше и имеет такой же наклон, как и у меди. Кривая 3 соответствует аморфному сплаву, полученному в результате релаксации квазикристалла, построенного в рациональном приближении  $<3/2>$ . Остальные кривые (4, 5, 6) соответствуют модельным аморфным сплавам, полученным в результате релаксации квазикристаллов, построенных проекционным методом. Из рис. 3 хорошо видно, что кривые для аморфных сплавов имеют больший наклон к оси абсцисс по сравнению с кристаллическими кривыми. Из аморфных сплавов минимальную свободную энергию имеет кривая 3. Она ближе всего подходит к кривой алюминия и в области температур 1800 К пересекает кривую ГЦК - алюминия.

Видно, что точка пересечения лежит за пределами температуры плавления рассматриваемых аморфных сплавов. Тем не менее, из получен-

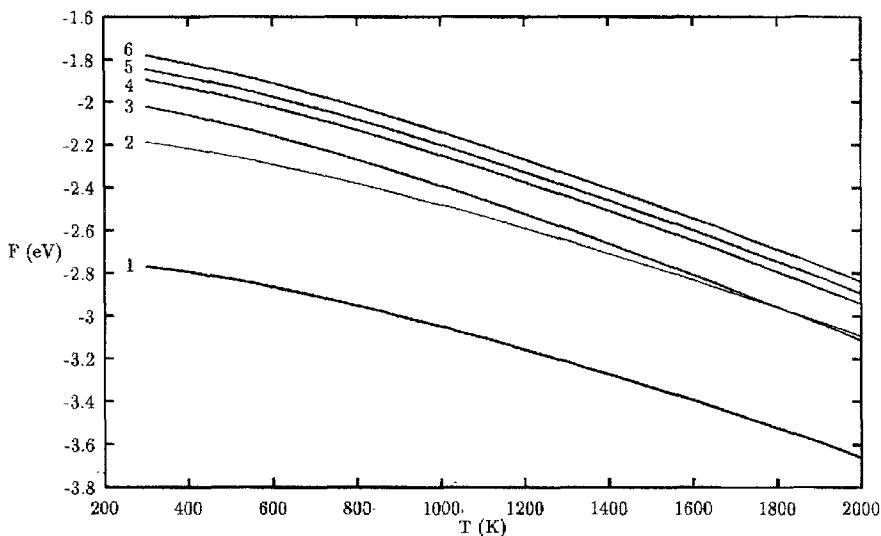


Рис. 3: Свободная энергия для системы Al - Cu в зависимости от температуры и атомной структуры. Кривые 1,2 - ГЦК кристаллы, кривые 3,4,5,6 - аморфные сплавы: 1 - Cu (fcc), 2 - Al (fcc), 3 -  $Al_{75}Cu_{25} < 3/2 >$ , 4 -  $Al_{70}Cu_{30}$ , 5 -  $Al_{80}Cu_{20}$ , 6 -  $Al_{90}Cu_{10}$ .

ногого результата можно сделать важный вывод, что ход кривой плотности свободной энергии для аморфных сплавов и квазикристаллов заметно отличается от аналогичных кривых для кристаллического состояния. Величина свободной энергии аморфного сплава сильно зависит от его атомной структуры, от соотношения размеров атомов компонентов и от стехиометрии сплава. При определенных соотношениях этих параметров свободная энергия сплава может быть близка по величине к свободной энергии кристалла, а при высоких температурах она может быть ниже последней. В нашем численном эксперименте этому случаю больше всего соответствует кривая 3.

Для квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  были рассчитаны следующие величины: внутренняя энергия  $U$ , свободная энергия  $F$ , удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  в интервале температур 0 – 500 К. Кривая теплоемкости имеет такой же вид как и у кристаллов и при высоких температурах асимптотически стремится к пределу равному  $3R$ . Энталпия образования квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  рассчитывалась так же как и для системы Fe–B. Рассчитанное значение энталпии равно:  $\Delta H = -15950$

Дж/моль. Температура Дебая для квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  оказалась равной 382 К. Для сравнения можно привести температуры Дебая для алюминия и меди, они равны 394 К и 315 К, соответственно.

Моделирование процесса плавления квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  проводилось точно так же как и в системе Fe–B. Использовался метод Монте – Карло, вычисления проводились в NVT - ансамбле с периодическими граничными условиями. Основная ячейка содержала 864 атома.(603 атома Al и 216 атомов меди). Объем основной ячейки соответствовал плотности квазикристалла  $Al_{75}Cu_{25}$  3.12 г/см<sup>3</sup> в твердой фазе. Использовался потенциал Морзе. Расчет начинался с температуры 300 К с шагом 100 градусов. В каждой температурной точке проводилась релаксация. Для этого требовалось 1.5 – 2 миллиона шагов (около 2000 шагов на атом). Вычислялись следующие физические величины: потенциальная энергия взаимодействия всех атомов основной ячейки, парциальные функции радиального распределения (ПФРР), среднеквадратичное смещение для атомов, аналог автокорреляционной функции для локализации момента плавления, где в качестве расчетной величины бралась потенциальная энергия.

Точка плавления определялась по аномальному поведению ряда параметров: излом на графике зависимости потенциальной энергии от температуры U(T), резкое увеличение подвижности атомов, особенность автокорреляционной функции потенциальной энергии. По совокупности этих параметров можно сделать вывод, что плавление в квазикристалле  $Al_{75}Cu_{25}$  происходит в интервале 900 - 1000 К. Для сравнения можно привести данные из фазовой диаграммы системы Al–Cu: температура плавления в точке эвтектики равна 821 К. Точка эвтектики соответствует концентрации  $Al_{82}Cu_{18}$ . Из приведенных данных видно, что результаты моделирования совпадают с экспериментальными данными в пределах точности расчета.

## Выводы

1. На примере аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$  проведен сравнительный анализ методов молекулярной динамики и Монте – Карло . Показано, что метод молекулярной динамики и метод Монте – Карло при моделировании термодинамических процессов с одним и тем же ППВ дают одинаковые результаты. Эти результаты совпадают с экспе-

риментом, если используется ППВ, соответствующий моделируемой системе.

2. Рассчитаны электронные спектры квазикристаллов и стекол методом рекурсии в базисе сильной связи. Показано, что в полученных спектрах наблюдается сильная локализация электронных состояний, причем, как и следовало ожидать, степень локализации состояний в аморфных сплавах выше. Установлено, что электронные спектры сильно зависят от типа атомной структуры.
3. Рассчитаны фононные спектры квазикристаллов и стекол методом рекурсии в гармоническом приближении. Здесь, так же как и в электронных спектрах, наблюдаются локализованные состояния, и форма спектров существенно зависит от атомной структуры и от концентрации компонентов.
4. Показано, что метод рекурсии является наиболее эффективным и универсальным методом расчета электронных и фононных спектров для квазикристаллов и стекол. Тестовые расчеты для кристаллов согласуются с аналитическими кривыми.
5. Впервые выполнен расчет устойчивости квазикристаллов и стекол на атомном уровне. Результаты согласуются с оценками, полученными ранее на основе феноменологической теории Гинзбурга – Ландау.
6. Расчет свободной энергии в локальном гармоническом приближении дает практически тот же результат, что и прямой расчет  $F$  путем интегрирования плотности фононных состояний, однако вычислительные затраты при этом существенно ниже.
7. Результаты расчетов физико – химических и термодинамических параметров, в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными.
8. Создан комплекс научных программ для моделирования атомной и электронной структуры, а также для расчета физико – химических свойств квазикристаллов и стекол. Предлагаемый комплекс программ может работать на серийных персональных компьютерах типа IBM PC и Macintosh. Интерфейс между различными частями комплекса выполнен как по данным, так и по программным кодам.

Комплекс оптимизирован как по затратам машинного времени, так и по размеру требуемой оперативной и внешней памяти. Он состоит из следующих частей: 1 – построение квазикристаллических решеток, 2 – построение потенциалов парного межатомного взаимодействия, 3 – метод молекулярной динамики, 4 – метод Монте – Карло, 5 – построение многогранников Вороного и их статистический анализ, 6 – метод рекурсии для расчета электронных и фононных спектров, 7 – вычисление свободной энергии, 8 – расчет термодинамических и физико – химических свойств квазикристаллов и стекол, 9 – пакет графических программ для визуализации и оформления полученных результатов.

9. Из перечисленного выше комплекса программ автором диссертационной работы созданы следующие программы: 1, 2, 4, 7 – 9. Остальные программы были переделаны автором с целью унификации по данным и программным кодам, а также с целью оптимизации по времени и потребляемым ресурсам. В результате этого удалось уменьшить на порядок время счета и потребность в оперативной и внешней памяти.

## Основные публикации по теме диссертации.

1. Резер Б.И., Митрохин Ю.С., Соответствие между классификациями электронных состояний по симметрии в атомах и кристаллах. // Деп. ВИНИТИ N 4142 – 76, 1976, 28с.
2. Резер Б.И., Митрохин Ю.С., Подробный теоретико – групповой анализ структуры типа  $Cr_3Si$ . // Деп. ВИНИТИ N 1599 – 77, 1977, 46с.
3. Митрохин Ю.С., Пакетный редактор текстов для корректировки исходных модулей в ОС ЕС. // Вопросы оборонной техники, 1989, серия 3, N 1, С. 35 – 36.
4. Митрохин Ю.С., Реализация диалоговых программ в ОС ЕС для задач САПР. // Вопросы оборонной техники, 1989, серия 3, N 3, С. 56 – 58.
5. Митрохин Ю.С., Оптимизация работы операционной системы ОС ЕС с помощью измерительных мониторных программ. // Вопросы оборонной техники, 1989, серия 3, N 6, С. 38 – 39.

6. Митрохин Ю.С., Моделирование фазового перехода твердое тело – жидкость в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$ . // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". 1994, Т1, С. 30.
7. Митрохин Ю.С., Моделирование фазового перехода твердое тело – жидкость для аморфного сплава  $Fe_{80}B_{20}$ . // 2-й Российской семинар "Компьютерное моделирование физико – химических свойств стекол и расплавов". Курган, 1994, С. 26.
8. Митрохин Ю.С., Моделирование перехода жидкость – стекло в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$ . // Тезисы VI Международной научно – технической конференции "КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ: компьютерные модели, эксперимент, технология". Ижевск, 1994, С. 101.
9. Митрохин Ю.С., Шудегов В.Е., Кормилец В.И., Влияние температуры на структуру квазикристаллов по данным компьютерного эксперимента. // Тезисы докладов 2 - й Российской университетско – академической научно – практической конференции. Ижевск, 1995, часть 3, С. 17.
10. Митрохин Ю.С., Шудегов В.Е., Компьютерное моделирование структуры и физических свойств квазикристаллов. // Тезисы докладов XIV международной конференции "Физика прочности и пластичности материалов". Самара, 1995, С 174.
11. Mitrokhin Yu.S., Shudegov V.E., Monte carlo study of the fine quasicrystal structure. // 4 - ая Международная конференция "Компьютерное конструирование перспективных материалов и технологий" CADAMT - 95. Томск, 1995, С. 77.
12. Митрохин Ю.С., Небогатиков Н.М., Шудегов В.Е., Компьютерный расчет электронной структуры кристаллов, квазикристаллов и стекол. // Тезисы докладов Российского семинара "структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки расплавов". Ижевск, 1995, С. 51.
13. Митрохин Ю.С., Шудегов В.Е., Вычисление электронной и фононной плотностей состояний для квазикристаллов и стекол. // Материалы

VII международного семинара "Структура, дефекты и свойства нанокристаллических и ультрадисперсных и мультислойных материалов", Екатеринбург, 1996, С. 67 – 70.

14. Митрохин Ю.С., Шудегов В.Е., Сравнительный анализ компьютерных расчетов свободной энергии кристаллов, квазикристаллов и стекол. // Тезисы докладов конференции "Структура и свойства кристаллических и аморфных материалов", Нижний Новгород, 1996, С 22 – 23.
15. Митрохин Ю.С., Шудегов В.Е., Методы построения квазикристаллов и влияние температуры на их атомную структуру. // Физика и химия стекла, 1996, Т. 22, № 4, С. 450 – 459.
16. Митрохин Ю.С., Изучение процессов плавления и стеклования в сплаве  $Fe_{80}B_{20}$  методами молекулярной динамики и Монте – Карло. // Расплавы, 1996, № 3, С. 85 – 90.

## Литература

- [1] Shechtman D., Blech I., Gratia D., Cahn J.W., Metallic phase with long – range orientational order and translational symmetry. // Phys. Rev. Lett., 1984, V. 53, N 20, P. 1951 – 1953.
- [2] Haydock R., The recursive solution of the Schrödinger equation // Solid State Physics, 1980, V. 35, P. 216 – 294.
- [3] Nex C.M., The recursion method: processing the continued fraction // Comp. Phys. Comm., 1985, V. 34, P. 101 – 122.
- [4] Протасов В.И., Чудинов В.Г., Моделирование на ЭВМ дефектов в кристаллах. // Физико – технический институт, АН СССР, Ленинград, 1980.
- [5] Ji – Chen Li, Cowlmen N., Structure and interatomic pair potential for  $Fe_{80}B_{20}$  metallic glass. // J. Non – Cryst. Solids, 1990, V. 117/118, P. 148 – 151.
- [6] Dmitrienko V.E., New approaches to the construction of quasicrystal and their cubic approximants // J. Non – Cryst. Solids 1993, Vol. 153&154, С. 150 – 154.

