

УДК 546.62

*Г.М. Поletaев, А.М. Сагалаков, П.С. Стенченко*

**Стохастические свойства и структурная неустойчивость  
в задачах моделирования аморфных металлов\***

*G.M. Poletaev, A.M. Sagalakov, P.S. Stenchenko*

**Stochastic Properties and Structural Instability  
in Simulation Problems of Amorphous Metals**

Приведены и проанализированы с позиций теории динамических систем результаты компьютерного моделирования атомной структуры аморфных металлов, получаемых путем сверхбыстрого охлаждения из расплавов. Установлено, что конкретная атомная структура таких аморфных металлов принципиально непредсказуема и невоспроизводима. Получено гомологическое уравнение для исследования структурной неустойчивости.

**Ключевые слова:** аморфные металлы, динамические системы, локальная неустойчивость, структурная неустойчивость, гомологическое уравнение.

В последнее время значительное внимание привлекают аморфные металлы и сплавы, обладающие рядом уникальных свойств. Однако их атомная структура слабо изучена вследствие ограниченных возможностей прямых экспериментальных методов. Несмотря на постоянный прогресс в области вычислительной техники, компьютерное моделирование процесса формирования аморфных структур путем сверхбыстрого охлаждения из расплавленного состояния также сопряжено со значительными трудностями. При этом наряду с целым рядом технических проблем возникают и проблемы принципиального характера, в частности, в интерпретации полученных результатов [1].

Атомную структуру аморфных металлов целесообразно изучать с помощью метода молекулярной динамики, который обычно состоит в прямом вычислении траекторий атомов в некотором блоке на основе уравнений движения Ньютона для системы большого числа частиц  $N$  с заданным законом межчастичного взаимодействия, полученным на основе классических и квантовомеханических представлений и содержащим эмпирические постоянные. Далее для получения измеряемых макроскопических величин необходима статистическая обработка – усреднение определенных функций от микроскопических переменных (координат и импульсов частиц системы). Хотя идея метода чрезвычайно проста, его реализация требует использования весьма не-

Some results of computer simulation of atomic structure of amorphous metals, received from melts by force of ultra-fast cooling are cited and analyzed from the position of dynamic systems theory. It is determined that the concrete atomic structure of such amorphous metals is principally unpredictable and irreproducible. A homologous equation for a structural instability research is received.

**Key words:** amorphous metals, dynamic systems, local instability, structural instability, homologous equalization.

тривиальных идей теории динамических систем и квантовой механики.

В данной работе рассматривается компьютерное моделирование структуры аморфных металлов методом молекулярной динамики с общих позиций теории динамических систем. В простейшем случае одноатомной среды необходимо проинтегрировать систему  $6N$  дифференциальных уравнений [2, 4]:

$$\frac{dx_i^{(m)}}{dt} = \frac{p_i^{(m)}}{m_i}, \quad \frac{dp_i^{(m)}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x_i^{(m)}},$$

$$m = 1, 2, 3; \quad i = 1, \dots, N; \quad 0 \leq t \leq t_{\max}, \quad (1)$$

с начальными условиями

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

Если рассматривается процесс охлаждения металла, то вместо (1), (2) можно использовать динамическую систему с дискретным временем (каскад):

$$R_i^{(n+1)} = L_i^{(n)} M_i^{(n)} R_i^{(n)}, \quad i = 1, 2, \dots, 6N, \quad (3)$$

где  $\mathbf{R}$  –  $6N$ -мерный вектор, включающий в себя компоненты координат и импульсов всех атомов;  $M_i^{(n)}$  – дифференциальный оператор, позволяющий проинтегрировать (1) на одном временном шаге. Оператор  $L_i^{(n)}$  моделирует уменьшение скорости атомов на данном временном шаге за счет охлаждения. Использовался алгоритм охлаждения с линейным убыванием скоростей атомов. Компактно соотношение (3) может быть записано в векторной форме

\* Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2009–2013 гг. (проект №2010-1.1-112-129-003).

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

Динамические системы (1), (2) обычно обладают свойством глобальной устойчивости (финитность движения), которая сочетается с сильной локальной неустойчивостью. Задача Коши (1), (2) решается численно, что приводит к неизбежным погрешностям в расчете фазовых траекторий. Малые возмущения в процессе численного решения (1) приводят к быстрому отклонению (по экспоненциальному закону) рассчитанной траектории от точного решения. Эти возмущения при численном решении моделируют, в частности, наличие в реальной системе малых шумов, обусловленных квантовыми эффектами. Расходимость траекторий определяется показателем экспоненты – максимальным показателем Ляпунова  $\lambda_1$ . Усредненная по фазовому пространству величина  $\lambda_1$  называется энтропией Крылова-Колмогорова  $K$ . Величина  $K^{-1}$  – характерное время данной динамической системы – определяет горизонт предсказуемости будущего системы и находится численно [3]. Расплавленный аморфный металл является, вероятно, перемешивающей системой, в которой возникает так называемый детерминированный хаос. Такое поведение системы атомов обусловлено локальной неустойчивостью движения по Ляпунову, а также принципиальной невозможностью точной постановки начальных условий (2) для задачи Коши (эти начальные условия по существу задаются лишь указанием некоторого диапазона значений начальных импульсов и начальных координат, что может быть обусловлено, в частности, соотношением неопределенности Гейзенберга). Точное вычисление траекторий атомов по методу молекулярной динамики принципиально невозможно, даже если бы использовалась воображаемая «идеальная» разностная схема с шагом по времени, который стремится к нулю. С другой стороны, данное фундаментальное свойство оправдывает применение метода молекулярной динамики для определения макроскопических параметров системы.

В данной работе моделировалось создание аморфных металлов (никель, медь, алюминий) путем сверхбыстрого охлаждения расплава [4]. Расчетный блок содержал от 13500 до 32000 атомов и представлял собой участок тонкой пленки. Взаимодействия атомов описывались с помощью парного потенциала Морза. По двум осям задавались периодические граничные условия, по третьей – свободные. Первоначальная температура – 4500°K. Такое большое значение температуры выбрано, чтобы минимизировать время получения расплава в численном эксперименте. При высокой температуре расплав представляет собой сильно перегретую жидкость. Шаг по времени варьировался, но обычно составлял 0,01 пс =  $10^{-14}$  с. Первоначально атомы были расставлены в виде правильной решетки ГЦК кристалла, а начальные импульсы выбраны одинаковыми по модулю в соответствии с обозначенной температурой. Направления импульсов распределе-

ны случайно таким образом, чтобы полный импульс расчетного блока был равен нулю. Вследствие ляпуновской неустойчивости в расплаве первоначально формируется случайным образом та или иная атомная структура, содержащая отдельные атомы. При охлаждении расплава могут образовываться скопления атомов – кластеры, а также поры. Структурные единицы расплава хаотически перемещаются внутри расчетного блока. Время плавления – порядка 10 пс. Характерное время расщепления корреляций  $1/K$  составило величину порядка пикосекунды. Топологический и структурный хаос в жидком состоянии в определенной степени наследуется в твердом аморфном состоянии. При охлаждении резко возрастает вязкость расплава, благодаря чему структурные единицы расплава как бы «останавливаются». Процесс кристаллизации становится невозможным. Возникает метастабильное неравновесное состояние, которое не является состоянием с минимальной энергией, причем энергия образовавшегося аморфного металла определяется возникшей атомной структурой. Охлаждение проводилось до низких температур, чтобы исключить тепловые колебания при анализе атомной структуры. Численные расчеты демонстрируют возможность получения разнообразных атомных структур в зависимости от начальных условий и скорости охлаждения. Структура расчетных блоков анализировалась с помощью специального визуализатора. Проводился анализ содержания фаз ГЦК, ГПУ и многогранников Франка-Каспера. Установлено, что при заданной скорости охлаждения расплава процентные содержания указанных фаз могут существенно зависеть от начальных условий и занимают определенный диапазон значений при варьировании начальных условий. Такой разброс значений не является следствием погрешностей расчетов, а обусловлен случайным характером образования той или иной атомной структуры. Для рассмотренных металлов особенно большой разброс значений имеет место для скорости охлаждения порядка  $10^{13}$  К/с, когда невозможно выделить доминирующую фазу, например, для алюминия при скорости охлаждения  $10^{13}$  К/с содержание элементарных ячеек 35÷60%, среди них доля фигур Франка-Каспера – 2÷63%. Ячейки ГЦК, ГПУ и Франка-Каспера беспорядочно разбросаны по объему и не образуют сопряженных упорядоченных структур.

Как известно, выбор потенциала взаимодействия атомов играет важнейшую роль при применении метода молекулярной динамики (межчастичные силы можно в принципе рассчитывать путем приближенного решения уравнения Шредингера на каждом временном шаге метода молекулярной динамики). Небольшие изменения потенциала влияют на результаты молекулярно-динамических расчетов. Если результаты при этом изменяются качественно, то рассматриваемую в режиме охлаждения совокупность атомов следует считать структурно неус-

тойчивой (негрубой) системой (по Андронову и Понтрягину). Априори ясно, что структурную неустойчивость заведомо следует ожидать в окрестности критической скорости охлаждения.

Рассмотрим точную постановку задачи о структурной устойчивости. В соответствии с известной процедурой исследования устойчивости каскадов добавим к  $\mathbf{f}(\mathbf{R})$  малое возмущение  $\varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{R})$  и рассмотрим возмущенный каскад:

$$\mathbf{Y}_{n+1} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}_n) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{Y}_n). \quad (5)$$

В реальной физической системе возникновение таких возмущений представляется вполне естественным. Говорят, что каскад (4) структурно устойчив, если существует  $\varepsilon > 0$ , такое, что каскады (4) и (5) топологически эквивалентны, т.е. существует непрерывная функция, отображающая траектории одного каскада в другой (гомеоморфизм). Поэтому необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\mathbf{Y}_n = \mathbf{H}(\mathbf{R}_n) \quad (6)$$

для всех  $n$ . Непрерывную функцию  $\mathbf{H}$  естественно искать в виде

$$\mathbf{H}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R}). \quad (7)$$

На основании приведенных выше соотношений (5)–(7) определяется следующая цепочка равенств:

$$\begin{aligned} \mathbf{Y}_{n+1} &= \mathbf{H}(\mathbf{R}_{n+1}) = \\ &= \mathbf{H}(\mathbf{f}(\mathbf{R}_n)) = \mathbf{f}(\mathbf{H}(\mathbf{R}_n)) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{H}(\mathbf{R}_n)). \end{aligned} \quad (8)$$

Из формулы (8) вытекает соотношение

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\mathbf{R}) + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R}) &= \\ &= \mathbf{f}(\mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R})) + \varepsilon\mathbf{g}(\mathbf{R} + \varepsilon\mathbf{h}(\mathbf{R})). \end{aligned} \quad (9)$$

Так как  $\varepsilon$  мало, то, разлагая в (9)  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  в ряд в точке  $\mathbf{R}$ , находим гомологическое уравнение

$$\mathbf{h}(\mathbf{f}(\mathbf{R})) - (D\mathbf{f}(\mathbf{R}))\mathbf{h}(\mathbf{R}) = \mathbf{g}(\mathbf{R}). \quad (10)$$

Здесь  $D\mathbf{f}(\mathbf{R})$  – матрица Якоби функции  $\mathbf{f}(\mathbf{R})$ .

Если это уравнение разрешимо для любой дифференцируемой функции  $\mathbf{g}(\mathbf{R})$ , то рассматриваемая динамическая система структурно устойчива. В противном случае она является структурно неустойчивой. Система функциональных уравнений (10) представляется исключительно сложной. Поэтому сегодня можно рассчитывать лишь на анализ структурной устойчивости «на физическом уровне строгости», например, вариацией эмпирических постоянных и использованием других возможных выражений для потенциала  $U$ . При таком подходе была обнаружена структурная неустойчивость при скоростях охлаждения, близких к критическим.

На основании проведенного анализа и численных расчетов приходим к выводу, что конкретная атомная структура аморфных металлов принципиально непредсказуема и невоспроизводима как на уровне модели, так и в реальном эксперименте. Однако при достаточно больших скоростях охлаждения атомная структура аморфных металлов в значительной степени стабилизируется и, несмотря на наличие топологического хаоса, следует ожидать стабилизации и макроскопических параметров как в данной модели, так и в реальном эксперименте.

*Авторы благодарят академика РАН В.Е. Захарова за полезные обсуждения.*

## Библиографический список

1. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Исследование структуры аморфного никеля // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2006. – №4.
2. Валуев А.А., Норман Г.Э., Подлипчук В.Ю. Метод молекулярной динамики: теория и приложения // *Математическое моделирование: Физико-химические свойства вещества*. – М., 1989.
3. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической ленард-джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // *ЖЭТФ*. – 2001. – Т. 119.
4. Полетаев Г.М., Сагалаков А.М., Стенченко П.С. Особенности компьютерного моделирования аморфных металлов методом молекулярной динамики с позиции теории динамических систем // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2010. – Т. 7, №4.