

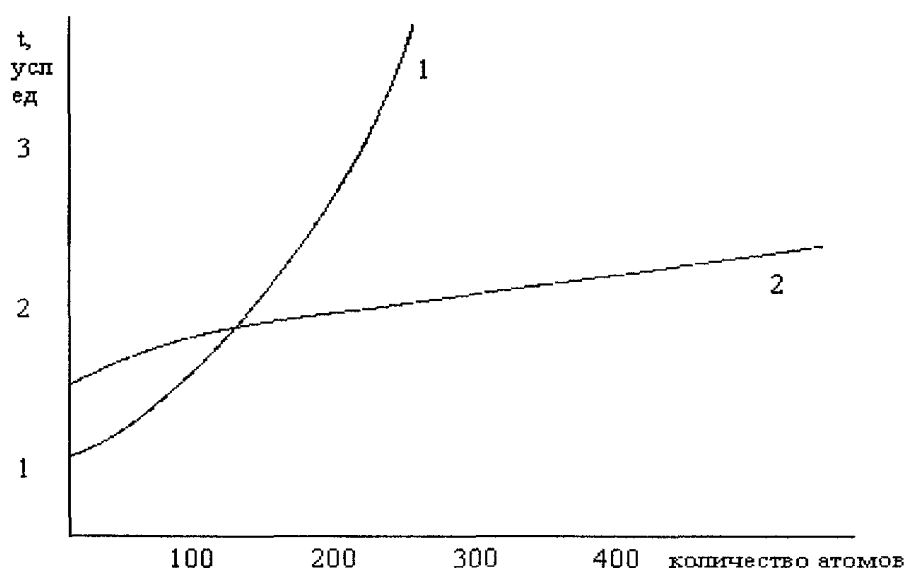
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО: ПРОБЛЕМЫ И ПОДХОДЫ К РЕШЕНИЮ

А.В. Гусев, Т.П. Привалова, А.Е. Чудаков

Предложена оптимизация метода погруженного атома, используемого в сочетании с методом Монте-Карло, позволяющая применять его для моделирования поверхностной сегрегации и десорбции.

После создания метода погруженного атома (МПА) [1] этот метод активно использовался в сочетании с методом Монте-Карло для моделирования равновесной сегрегации в разбавленных растворах [2]. Однако известно, что поверхностная сегрегация, особенно вблизи линии ликвидуса, сопровождается интенсивной десорбцией. При этом десорбируются, преимущественно, атомы элементов с высокой капиллярной активностью [3]. Поэтому проблема моделирования совместно протекающих процессов сегрегации и десорбции весьма актуальна. Естественно, что десорбция сопровождается уменьшением числа атомов. По этой причине усреднение по ансамблю вызывает проблему такого рода для наблюдения длительной по времени десорбции нужно очень большое число атомов, что при конечном времени вычислительного эксперимента означает малое число шагов на атом. Решение этой проблемы можно осуществить в двух направлениях. Во-первых, уменьшить время выполнения одного шага алгоритма Монте-Карло. Во-вторых, восполнение удаленных в ходе десорбции атомов новыми. Оба этих направления были реализованы при модификации существующего алгоритма, использовавшегося для моделирования традиционной для метода МПА равновесной сегрегации в системах Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–S [4].

Для увеличения скорости выполнения Монте-Карло алгоритма был использован тот факт, что применяемые в методе МПА значения электронной плотности сравнительно быстро убывают до нуля с ростом расстояния от атома, и перебор всех атомов ансамбля при вычислении общей его энергии сильно замедляет процесс моделирования, особенно на больших ансамблях. Это выражается в том, что вычислительные затраты оказываются пропорциональными квадрату числа атомов в ансамбле. В ходе совершенствования программных компонентов комплекса была поставлена задача добиться линейной зависимости роста затрат от увеличения общего числа атомов, что и было достигнуто (см. рисунок).



Рост затрат времени при увеличении числа атомов в ячейке:
алгоритм 1 – перебор всех атомов в ячейке; алгоритм 2 – перебор ближайших соседних атомов

Основной проблемой на данном этапе было выделение подмножества атомов, для которых следует производить вычисления энергии. Использование традиционного в таких случаях радиуса обрезания оказалось неэффективным. Это вызвано тем, что после малого смещения атома, для которого производится вычисление энергии, каждый раз в этот радиус попадает разное количество атомов, что делает энергии таких подмножеств трудносопоставимыми. Эта проблема была решена за счет того, что для сдвинутого атома бралось ближайшее атомное окружение еще не сдвинутого атома, естественно, несколько увеличенное окружение, чтобы перекрыть эффекты от сдвига. Это увеличение хотя и замедляет несколько вычисление энергии каждого атома, но обеспечивает линейность роста затрат времени, так как каждый раз вычисляются энергетические вклады от почти постоянного небольшого числа соседей. Предложенный алгоритм оказался более затратным по сравнению с исходным только на очень малых ансамблях (порядка 100 атомов). В то время как при дальнейшем росте количества моделируемых атомов, алгоритм оказывается очень эффективным, даже для трехкомпонентных систем.

Кроме того, хотя метод погруженного атома позволяет использовать данные по чистым элементам для моделирования их сплавов, определенная зависимость от числа компонентов в ансамбле все-таки имеется. Это связано с тем, что вычисляемая общая энергия E взаимодействия имеет слагаемое, описывающее взаимное отталкивание ядер атомов

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}),$$

где ρ_i – электронная плотность, создаваемая всеми атомами системы за исключением i -го атома, в точке, где он находится; $F_i(\rho_i)$ – энергия, необходимая для того, чтобы внедрить атом i в точку с электронной плотностью ρ_i ; $\phi_{ij}(R_{ij})$ – энергия парного отталкивательного взаимодействия атомов i и j , находящихся на расстоянии R_{ij} .

Это слагаемое, фактически, представляет собой сумму энергий парных взаимодействий, которые зависят не от суммарной электронной плотности, в которую погружен атом, а от типа соседних атомов и расстояний до них. Переход к моделированию трехкомпонентных систем потребовал внесения значительных изменений в программу моделирования именно в части описания энергии отталкивательного взаимодействия, что в результате сделало программу для моделирования значительно более универсальной, и практически не сказалось на скорости выполнения.

Примером результатов, полученных при помощи новой программы, являются вычисления поверхностных концентраций при моделировании системы Cu–Ag–Sn [5], хорошо согласующиеся с данными экспериментов, выполненными методом температурно-программируемой десорбции для этой же системы [6].

Другой проблемой при моделировании десорбции был выбор, откуда десорбция может быть осуществлена. Энергия теплового движения атомов при температуре 1000 К составляет примерно $kT \approx 0,1$ эВ. Энергия же связи поверхностного или приповерхностного атома составляет уже 1–3 эВ. С учетом нормального распределения можно осуществить в ходе вычислительного эксперимента изъятие атома хоть из первого, хоть из второго слоя с термодинамической вероятностью. Пробные компьютерные эксперименты по моделированию десорбции показали, что наиболее эффективным в смысле вычислительной устойчивости является моделирование десорбции только из верхнего атомного монослоя. Причиной этого является то, что в однопроцессорных вычислительных системах моделирование многоатомного ансамбля возможно лишь при последовательном переборе атомов, что не противоречит эргодической гипотезе. Однако, при удалении атомов из ячейки эргодичность нарушается, так как среднее вычисляется уже для нового ансамбля. Поэтому в реализованном алгоритме была выбрана такая схема: при сравнительно небольшой ячейке моделирования (порядка сотен атомов) после десорбции очередного слоя вводится новый слой снизу ячейки, что позволяет получать сопоставимые средние по ансамблю значения и приравнивать их к средним по времени. Если принять, что десорбция возможна и из второго атомного слоя, то, как показало пробное моделирование, при таком введении слоев образуются ажурные атомные структуры, очевидно, невозможные с точки зрения физики. А модель десорбции из первого слоя с одной стороны, позволяет легко этого избежать, а с другой стороны была принята ранее для оценки поверхностных концентраций по измеренным потокам десорбции [3].

Следующая проблема, возникающая, если принять вышеизложенный алгоритм десорбции, заключается в способе введения нового монослоя взамен десорбированного. В существующей на данный момент программе моделирования он вводится между двумя нижними слоями вычислительной ячейки. Все атомы выше самого нижнего монослоя поднимаются на одинаковую высоту, и образованное пространство заполняется в соответствии со значением объемной концентрации. Здесь параллельно приходится решать задачу по согласованию межатомных расстояний для нового слоя. Все моделирование сплавов на основе меди, которое производилось в последнее время, выполнялось для поверхности (111)Cu, если речь шла о кристаллическом состоянии, и даже поверхность жидкой меди, согласно предыдущим исследованиям, более всего походила на эту плотную упаковку с максимальным числом соседних атомов и минимальной поверхностной энергией. Для поверхности же (111)ГЦК в направлении [111] период составляет три монослоя, а в одном из перпендикулярных направлений – два монослоя. Произвольное размещение атомов нового монослоя без учета этих кристаллографических особенностей приводило сразу к скачку энергии и потому требовало длительной релаксации. Учет этих особенностей позволяет сильно ускорить алгоритм, реализующий десорбцию.

Учет всех вышеизложенных особенностей позволил создать достаточно эффективную программу для моделирования десорбции. Она показывает для поверхности (111) чистой меди неплохое совпадение с экспериментом, выполненным методом температурно-программируемой десорбции (ТПД), то есть экспоненциальный рост потока десорбции атомов меди с увеличением температуры. В настоящее время проводится работа по моделированию десорбции с поверхности двух- и трехкомпонентных сплавов.

Литература

1. 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. – №12. – P. 6443–6453.
2. Liu Y., Wynblatt P. Computer simulation of phase transitions associated with surface miscibility gaps // Surf. Sci. – 1990. – V.240. – P. 245–252.
3. Привалова Т.П. Поверхностная сегрегация и десорбция компонентов металлических сплавов при фазовых и структурных превращениях. – Дисс. докт. хим. наук. – Челябинск, ЧГТУ, 1995. – 325 с.
4. Чудаков А.Е. Статистические модели поверхностного слоя сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn. – Дисс. к.ф.-м.н.. – Челябинск, ЮУрГУ, 1998. – 102 с.
5. Гусев А.В., Морозов С.И., Привалова Т.П., Чудаков А.Е. Особенности поверхностной сегрегации атомов Ag и Sn в поверхности (111) сплавов Cu–Ag–Sn // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2003. – № 2 (19).
6. Алексеева Т.О., Гусев А.В., Морозов С.И., Привалова Т.П. Поверхностные фазы в поликристаллическом и жидком состояниях сплавов Cu–Ag–Sn // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2003. – Вып. 4. – №8(24). – С.30–33.

Поступила в редакцию 27 апреля 2005 г.