УДК 538.911, 539.32

МЕТОД КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ В СТАТИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ ПРИ ДИСКРЕТНО-АТОМИСТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

© 2014 И.Ю. Зубко, К.В. Остапович

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Поступила в редакцию 15.12.2014

Предложен метод контроля температуры при оценке упругих свойств монокристаллов в статическом подходе, основанный на вычислительно-статистической имитации теплового движения атомов за счет генерации «замороженных» возмущенных конфигураций системы с заданной амплитудой случайных смещений атомов. Найдены зависимости упругих модулей идеальных монокристаллов с кубическими решетками от температурного параметра. Получены оценки значений температуры, при которых происходят полиморфные превращения и фазовые переходы.

Ключевые слова: метод, атомарная статика, температура, дискретно-атомистический подход, термоупругость, кристалл

Для оценки физико-механических свойств тел микро- и наноразмеров широко применяются методы дискретно-атомистического моделирования движения частиц, вызванного их взаимодействием и внешними силами. Для определения термомеханических свойств обычно используется метод молекулярной динамики (МД), основанный на численном интегрировании уравнений движения частиц (атомов) [1-3]. При оценке физико-механических свойств конденсированных сред методом МД для построения равновесных кривых к системе атомов механическая энергия подводится либо через задание перемещений части поверхности образца, либо через приложение сил. Подведенная механическая энергия перераспределяется по образцу и в энергию деформирования, и в энергию (колебательного) теплового движения атомов. Контролировать процесс перераспределения энергии невозможно и отделить чисто упругое поведение образца от термоупругого также не представляется возможным. Динамические методы позволяют производить расчеты на сравнительно малых временах (наносекунды). Внешние воздействия достигают конечных значений за еще меньшее время, что соответствует высокоскоростному нагружению. Определяемые при таких воздействиях упругие модули являются адиабатическими, существенно превышающими известные в справочной литературе изотермические

(статические) упругие модули. Использование статической постановки [4-5] позволяет получать изотермические упругие модули без расчетов переходных процессов к термодинамически равновесному состоянию. Главным недостатком статического подхода является невозможность задания температуры системы, связанной с кинетической энергией движения атомов. В работе применяется способ контроля температуры в статической постановке [3-4]. Рассматриваются идеальные монокристаллы с кубической симметрией, силы взаимодействия атомов - парные и центральные, задаваемые для примера потенциалом Леннард-Джонса [1-3] $\varphi(r^2) = \beta \left[(\alpha/r)^{12} - 2(\alpha/r)^6 \right]$, где r – расстояние между взаимодействующими атомами, а – равновесное расстояние изолированной пары атомов, β - «глубина» потенциальной ямы парного взаимодействия. Полная потенциальная энергия системы есть

$$\Phi = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \varphi \left(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right), \qquad (1)$$

где M – полное число атомов, $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, \mathbf{r}_i – радиус-векторы атомов.

Задание температуры в статическом подходе. Атомы в твердых телах участвуют в хаотическом тепловом движении, совершая колебания вблизи положений равновесия. Температура системы атомов согласно молекулярно-кинетической теории есть мера осредненной

Зубко Иван Юрьевич, кандидат физикоматематических наук, доцент. E-mail: zoubko@list.ru Остапович Кирилл Вадимович, магистрант

кинетической энергии их теплового движения. Пусть \mathbf{r}_i – радиус-векторы равновесных положений атомов, а \mathbf{h}_i – векторы отклонения от положения равновесия. Если θ – температура системы атомов, то

$$\theta \sim \langle m_i \dot{\mathbf{h}}_i \cdot \mathbf{h}_i / 2 \rangle_{\substack{i = \overline{1,M} \\ t \in [0,T]}}$$

где m_i — масса *i*-го атома системы. Осреднение $\langle \cdot \rangle$ ведется по всем атомам тела и по достаточно большому промежутку времени *T*, в течение которого температура не меняется. При m_i =*m*=const, получим $\theta \sim \langle \dot{\mathbf{h}}_i \cdot \mathbf{h}_i \rangle_{i=1,M}$. Для зада $t \in [0,T]$ ния температуры в статическом подходе принимается гипотеза:

H1. Тепловые колебания атомов кристалла являются дополнительной независимой степенью свободы и подчинены гармоническому закону с одинаковой для каждого атома амплитудой.

Эта гипотеза соответствует гармоническому приближению, справедливому для не слишком высоких температур. Пусть ω_i – частота колебаний *i*-го атома, A – амплитуда. Осредняя по интервалу времени *T*, получим $\langle \mathbf{\dot{h}}_i \cdot \mathbf{\dot{h}}_i \rangle_{t \in [0,T]} \sim A^2 \omega_i^2$ то есть $\theta \sim A^2 \omega_i^2$, где $\omega = \sqrt{\langle \omega_i^2 \rangle_{i=1,M}}$ - «эффективная» частота колебаний атомов, относительно которой делается предположение:

H2. Эффективная частота колебаний атомов кристаллической решетки не зависит от их амплитуды.

Температуру системы атомов в статическом подходе будем вводить с помощью амплитуды случайных смещений атомов:

$$\theta = \gamma A^2, \qquad (2)$$

где γ – параметр материала, подлежащий идентификации. Фактически каждому значению температуры соответствует семейство возмущенных состояний системы атомов, представленное совокупностью всевозможных конфигураций атомов, колеблющихся с заданной амплитудой, во всевозможные моменты времени. Зафиксированная в случайно выбранный момент времени $t \in [0,T]$ конфигурация $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{h}_i$ является элементом этой совокупности. Каждый такой элемент может быть реализован с некоторой вероятностью. Относительно \mathbf{h}_i делается предположение:

H3. Случайные смещения атомов \mathbf{h}_i независимы, их направления равновероятны, а модули подчинены закону распределения

$$F(h) = \begin{cases} 0, & h < -A; \\ \pi^{-1} \arcsin(h/A) + 1/2, & -A \le h < A; \\ 1, & h \ge A. \end{cases}$$
(3)

Функция F(h) описывает вероятность обнаружения гармонического осциллятора в некотором положении x > h в случайно фиксируемый момент времени $t \in [0,T]$ (в пределе при $T \to \infty$).

При увеличении амплитуды колебаний атомов кристалла растет его потенциальная энергия и происходит увеличение межатомных расстояний в состоянии термодинамического равновесия – решетка кристалла при нагревании расходует часть подводимой к ней тепловой энергии на совершение работы по расширению, переходя в энергетически более выгодное состояние. Устойчивое термодинамическое равновесие системы отвечает минимуму свободной энергии $F = U - \theta S$ Гельмгольца, что при условии постоянства температуры $\theta(A)$ и энтропии S(A) соответствует минимуму внутренней энергии $U=U_{kin}+U_{pot}$, где U_{kin} – кинетическая энергия тепловых колебаний, Upot – потенциальная энергия. Осредняя U по большому интервалу времени, получим $\langle U \rangle_{t \in [0,T]} = \langle U_{kin} \rangle_{t \in [0,T]} + \langle U_{pot} \rangle_{t \in [0,T]}$,

где
$$\langle U_{kin} \rangle_{t \in [0,T]} (\theta)$$
 есть функция температуры,
значение которой задано для рассматриваемого
состояния. Тогда термодинамическое равновесие
соответствует минимуму средней потенциаль-
ной энергии $\langle U_{pot} \rangle_{t \in [0,T]} [K(\cdot)]$, представляющей
собой функционал совокупности траекторий
атомов системы, то есть траектории $[K(\cdot)]$ кон-
фигурации при тепловом движении. Относи-
тельно траектории, минимизирующей энергию,

H4. В конфигурациях термодинамически равновесной траектории системы значения периода кристаллической решетки доставляют минимум текущим значениям потенциальной энергии системы.

делается предположение:

Для произвольной скалярнозначной функции *f*(*K*) конфигурации *K* ее осредненное по времени значение

$$\langle f \rangle_{t \in [1,T]} K(\cdot) = \frac{1}{T} \int_{0}^{T} f(K(t)) dt$$

совпадает с математическим ожиданием этой функции от траектории [$K(\cdot)$] выбранной конфигурации, фиксируемой в случайный момент $t \in [0,T]$, то есть случайной величины К: $\langle f \rangle_{t \in [0,T]} = \mathbb{E} [f(\mathsf{K})]$. Эмпирической состоятельной оценкой математического ожидания является выборочное среднее, следовательно,

 $\langle f \rangle_{t \in [0,T]} \xleftarrow{P}{m \to \infty} \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{m} f(K_k)$, где K_k – независимая повторная выборка реализаций случайной конфигурации К, m – объем выборки, Р – вероятностная мера. При оценке $\langle f \rangle_{t \in [0,T]}$ вместо $f(K_k)$ удобно использовать реализации случайной величины f_k с более простой зависимостью от К. Эта величина должна обладать одинаковым с f(K) математическим ожиданием, оценку которого далее будем обозначать просто как f, где

$$f = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^{m} f_k \; .$$

(

Пусть a – равновесный период решетки невозмущенной конфигурации (A=0), а к – отношение к нему равновесного периода в возмущенной (A>0), то есть коэффициент температурного расширения. В соответствии с гипотезой **H4**, параметр к в каждой реализуемой конфигурации равновесной траектории определяется из условия минимума энергии (1). Для потенциала Леннард-Джонса из определения (1) значение к равно

$$\kappa = \alpha \left(\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{r}_{ij} \right|^{-12} / \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{r}_{ij} \right|^{-6} \right)^{1/6}$$

Равновесный период *а* и полная потенциальная энергия Φ в невозмущенной конфигурации при $\rho_{ij} = \rho_i - \rho_j$, $\rho_i = \mathbf{R}_i / a$ выражаются как

$$a = \alpha \left(\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{\rho}_{ij} \right|^{-12} / \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{\rho}_{ij} \right|^{-6} \right)^{1/6},$$

$$\Phi = \beta \left(\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{\rho}_{ij} \right|^{-6} \right)^{2} / \left(\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left| \mathbf{\rho}_{ij} \right|^{-12} \right).$$

Изменение упругих модулей при нагреве образца. С помощью предложенного метода контроля температуры в статическом подходе исследуется изменение при нагреве упругих

свойств идеальных монокристаллов с гранецентрированной (ГЦК) и объемоцентрированной (ОЦК) кубическими решетками. Образцы в форме куба содержат n_e атомов на ребре. Для различных n_e вычисляются равновесный период решетки и удельная потенциальная энергия $\phi = \Phi/(n_e a)^3$. Зависимости $a(n_e)$ и $\phi(n_e)$ от числа атомов аппроксимируются методом наименьших функциями квадратов ИЗ семейства $f(n_e)=c_3(n_e+c_1)^{c_2}+c_4$. Их предельные значения при *n*_e→∞ являются оценками макроскопических параметров равновесного состояния (табл. 1). Получено, что размер представительного объема соответствует значению $n_e=30$. Дальнейшие расчеты проводятся только на таких образцах.

Таблица 1. Макроскопические значения равновесных параметров

Параметр	Тип решетки	
	ГЦК	ОЦК
$(\alpha/a)^6$	0,149	0,567
φ/β	-34,44	-16,473

Для оценки упругих модулей рассматривается чистое растяжение-сжатие и простой сдвиг. Используется несимметричная форма закона Гука, обладающая материальной индифферентностью при малых искажениях $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{C} : (\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#})$, где $\mathbf{w}_{\#}$ — кососимметричный тензор малого поворота кристаллической решетки. Мера деформаций $\mathbf{F} - \mathbf{I} - \mathbf{w}_{\#}$ соответствует мере, предложенной в [8] для больших деформаций. Тензор \mathbf{C} для материалов с кубической симметрией имеет 4 независимые ненулевые компоненты:

$$C_{1111}, C_{1122}, C_{1212}, C_{1221}.$$
 (4)

Компоненты (4) – это функции случайной фиксируемой конфигурации K и выражаются с помощью (1-2) в базисе кристаллографических осей $\{x;y;z\}$ как

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1111}(K) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[2\varphi(r_{ij}^{2}) + 4x_{ij}^{4}\varphi''(r_{ij}^{2}) \right] + 2\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} x_{ij}^{2}\varphi'(r_{ij}^{2}) ,$$

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1122}(K) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[\varphi(r_{ij}^{2}) + 4x_{ij}^{4}\varphi''(r_{ij}^{2}) \right] - 2\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} (x_{ij}^{2} + y_{ij}^{2}) \varphi'(r_{ij}^{2}) ,$$

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1221}(K) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[4x_{ij}^{2} y_{ij}^{2} \varphi''(r_{ij}^{2}) \right] ,$$

$$(n_e \kappa a)^3 C_{1212}(K) = (n_e \kappa a)^3 C_{1221}(K) + 2\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} x_{ij}^2 \varphi'(r_{ij}^2)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \{x_{ij}; y_{ij}; z_{ij}\}$. Упругие модули находятся как математические ожидания этих функций в равновесных конфигурациях, соответствующих минимуму полной потенциальной энергии (1), условие которого принимает вид

$$\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} x_{ij}^{2} \varphi'(r_{ij}^{2}) + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} y_{ij}^{2} \varphi'(r_{ij}^{2}) + \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} z_{ij}^{2} \varphi'(r_{ij}^{2}) = 0$$

Так как направления случайных смещений каждого атома равновероятны, а конфигурации их равновесных положений кубически симметричны, то все слагаемые этой суммы имеют один и тот же закон распределения и каждое из них должно иметь равное нулю математическое ожидание:

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1111 (k)} = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[2\varphi(r_{ij}^{2}) + 4x_{ij}^{4}\varphi''(r_{ij}^{2}) \right] ,$$

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1122 (k)} = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[\varphi(r_{ij}^{2}) + 4x_{ij}^{4}\varphi''(r_{ij}^{2}) \right] ,$$

$$(n_{e}\kappa a)^{3} C_{1221 (k)} = (n_{e}\kappa a)^{3} C_{1212 (k)} = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^{M} \left[4x_{ij}^{2} y_{ij}^{2}\varphi''(r_{ij}^{2}) \right] ,$$

$$(6)$$

следовательно, тензор С сохраняет симметрию при нагреве образца.



Рис. 1. Зависимость а) коэффициента температурного расширения к, б) удельной потенциальной энергии от амплитуды тепловых колебаний

Результаты и их обсуждение. Для вычисления введенных параметров генерировалась выборка из 1000 случайных конфигураций представительных образцов для каждого значения *A*. Зависимость коэффициента температурного расширения к от безразмерной амплитуды *A/a* колебаний атомов показывает монотонный рост (рис. 1, а).

Зависимости безразмерной удельной энергии ϕ/β для ГЦК- и ОЦК- монокристаллов имеют общую точку (рис. 16), позволяющую оценить температуру полиморфного превращения, как перехода в энергетически более выгодное состояние. Показано, что упругие модули при нагреве уменьшаются (рис. 2). Полученные кривые пресекаются в некоторой точке A_m , где упругие модули обращаются в ноль. Возможно, эта точка связана с температурой плавления материала. Зная ее значение θ_m из экспериментов для конкретного материала, можно оценить параметр γ из соотношения (2): $\gamma=\theta_m/A_m^2$.

Выводы: предложенный вычислительностатистический подход контроля температуры при исследовании кристаллических образцов конечных размеров с кубическими решетками в статическом подходе позволил найти изменения коэффициента температурного расширения, а также удельной потенциальной энергии и значения упругих модулей при нагреве тела. Упругие модули при нагреве уменьшаются, происходит вырождение анизотропии материала. Показано, что кривые, отражающие зависимости удельной потенциальной энергии образцов от температуры, построенные для ОЦК- и ГЦК- монокристаллов макроскопических размеров, имеют точку пересечения, соответствующую полиморфному превращению.



Рис. 2. Зависимость упругих модулей от амплитуды тепловых колебаний атомов: а) ГЦКрешетка, б) ОЦК-решетка

Работа выполнена в рамках задания № 2014/152 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки РФ (код проекта 1911).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. *Кривцов, А.М.* Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.: Физматлит, 2007. 304 с.
- Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. – М.: Наука, 1996. 334 с.
- 3. *Israilishvili, J.N.* Intermolecular and surface forces. Academic Press: Harcourt Brace and Company, 1998. 450 p.
- Зубко, И.Ю. Определение упругих постоянных ГЦК-монокристаллов с помощью потенциала межатомного взаимодействия / И.Ю. Зубко, П.В. Трусов / Вестник ПНИПУ. Механика. 2011. № 1. С. 147-169.
- Зубко, И.Ю. Вывод упругого закона монокристаллов металлов из потенциала межатомного взаимодействия / И.Ю. Зубко, О.В. Мелентьева, В.П. Морозова, В.И. Кочуров // «Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского». 2011. № 4. Ч.5. С. 2181-2183.
- Зубко, И.Ю. Атомистический подход к определению зависимости от температуры потенциальной энергии и равновесных межатомных расстояний для монокристаллических образцов с ГПУ-решеткой / И.Ю. Зубко, В.И. Кочуров, М.В. Симонов // Известия Самарского НЦ РАН. 2012. Т. 14, № 4(5). С. 1403-1409.
- Зубко, И.Ю. Определение точки фазового перехода в материалах с кубической решеткой с помощью атомистического подхода / И.Ю. Зубко, В.И. Кочуров / Вестник УГАТУ. Уфа: УГАТУ, 2013. Т. 17, № 5(58). С. 237-244.
- 8. *Pietraszkiewicz, W.* On natural strain measures of the nonlinear micropolar continuum / *W. Pietraszkiewicz, V.A. Eremeyev //* International Journal of Solids and Structures 46 (3-4). P. 774-787.

TEMPERATURE CONTROL METHOD FOR STUDYING ELASTIC MODULES OF CRYSTALS IN STATIC APPROACH OF DISCRETE-ATOMISTIC MODELING

© 2014 I.Yu. Zubko, K.V. Ostapovich

Perm National Research Polytechnic University

In this paper we offer a method for control the temperature of monocrystals in lattice statics approach. The method is based on the computational-statistical imitation of the sample atoms heat motion which is performed by generating "frozen" perturbated system configurations with given amplitude of random displacements of the atoms. Analysis of elastic moduli dependence on the specimen heating was fulfilled for FCC and BCC crystal lattices. Estimation of polymorphic transformations and phase transitions temperature was found.

Key words: cubic crystal lattice, discrete-atomistic approach, lattice statics method, temperature dependence of elastic modules

Ivan Zubko, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor. E-mail: zoubko@list.ru Kirill Ostapovich, Master