Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Н. И. Лиманова, Е. А. Мамзин, Е. А. Талалова, А. А. Викарчук, Моделирование формообразования полостей в пентагональных малых частицах электролитического происхождения, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2009, выпуск 2(), 209–216

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu716>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.224.60.19

26 апреля 2023 г., 18:08:50

УДК 517.958:539.4.011

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТЕЙ В ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Н. И. Лиманова, Е. А. Мамзин, Е. А. Талалова, А. А. Викарчук

Тольяттинский государственный университет,
445667, Тольятти, ул. Белорусская, 14.

E-mails: n.limanova@tltsu.ru, cheerka@yandex.ru, physics@tltsu.ru, fti@tltsu.ru

Выполнено моделирование роста полостей внутри пентагональных малых частиц на основе предположения о том, что развитие полости в частице обусловлено диффузионным дрейфом вакансий под действием поля упругих напряжений, которое создаётся дефектами дисклинационного типа. Отличием разработанной модели от известных является учёт неоднородности коэффициента диффузии по объёму частицы. Его неоднородность связана с наличием субзёрнистых границ в объёме частицы. Предложенный подход позволил уточнить компьютерную модель формообразования частиц и сократить время вычислений более чем в 4 раза.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, формообразование полостей, релаксация дефектов, клеточные автоматы.

Моделирование процессов формообразования в пентагональных малых частицах (ПМЧ), получаемых в процессе электрокристаллизации меди на индифферентных подложках при определенных режимах осаждения, представляет собой актуальную задачу. Модели формирования частиц позволяют оценить используемые потенциалы взаимодействия, а также провести анализ влияния внешних факторов на структуру и форму получаемых частиц. В данной работе рассматривается компьютерное моделирование формообразования ПМЧ, образующихся на начальных этапах процесса электрокристаллизации. В основу моделирования положены экспериментальные и теоретические разработки научной школы А. А. Викарчука, занимающейся изучением процессов зарождения и роста частиц меди более 10 лет. Основные результаты изложены в статьях и монографиях [1–5]. В этих работах ставится акцент на частицы, обладающие осями симметрии пятого порядка, свойства которых наиболее интересны и с теоретической, и с практической точек зрения. ПМЧ могут формироваться с одной или несколькими осями симметрии, при этом оси пятого порядка тесно связаны с дефектами дисклинационного типа. В работе [6] показано, что наличие дисклинаций в центре икосаэдрических малых медных частиц электролитического происхождения может приводить к образованию внутренних полостей в кристаллах. Увеличение таких полостей, наблюдающееся при росте микрокристаллов, может оказаться полезным при получении пористых материалов, катализаторов, адсорбентов и нежелательным при создании металлических покрытий и плёнок. Эксперименталь-

Наталья Игоревна Лиманова (д.т.н., проф.), профессор, каф. прикладной математики и информатики. *Евгений Анатольевич Мамзин*, аспирант, каф. прикладной математики и информатики. *Елена Алексеевна Талалова*, программист, каф. общей и теоретической физики. *Анатолий Алексеевич Викарчук* (д.ф.-м.н., профессор), директор, физико-технический институт.

ные исследования, позволяющие выявить структурные особенности частиц, связанные с дефектами дисклинационного типа, требуют больших временных затрат, поэтому весьма актуальным для изучения формообразования ПМЧ является развитие методов, позволяющих моделировать рассматриваемые процессы.

ПМЧ, образующиеся при электрокристаллизации, — неравновесные напряжённые структуры с избыточной концентрацией дефектов вакансионного типа. Такие структуры вследствие термодинамической неустойчивости состояния будут релаксировать в метастабильное состояние, соответствующее локальному минимуму термодинамического потенциала. Релаксация напряжений тесно связана с диффузионными процессами дефектов вакансионного типа. В настоящей работе выполнялось моделирование процесса релаксации дефектов вакансионного типа в ПМЧ. Рассмотрим неоднородное уравнение диффузии

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} (D(\vec{r}) \cdot \operatorname{grad} C(\vec{r}, t)) + q_e(\vec{r}, t),$$

где $C(\vec{r}, t)$ — концентрация вакансий в точке с радиусом-вектором $\vec{r}$ в момент времени t , $D(\vec{r})$ — коэффициент диффузии, $q_e(\vec{r}, t)$ — плотность источника-стока, являющаяся заданной функцией. Уравнение диффузии становится неоднородным, когда в объёме, где происходит чистая диффузия, имеются внешние источники-стоки диффундирующего компонента. Выбор граничных и начальных условий определялся физикой процесса и морфологией частиц.

Неоднородное уравнение диффузии моделировалось на основе использования теории клеточных автоматов и метода Монте—Карло. Метод Монте—Карло заключается в том, что рассматривается случайное блуждание атомов независимо друг от друга. В соответствии с [7] под клеточными автоматами понимаются сети элементов, изменяющих свое состояние в последовательные дискретные моменты времени по определенному закону в зависимости от того, каким было состояние самого элемента и его соседей в предыдущий дискретный момент времени. В данной работе используется модель детерминированного клеточного автомата [8], для которого определен закон перехода из предыдущего состояния в последующее.

Задача моделирования осложняется непостоянством и неоднородностью коэффициента диффузии по объёму и по поверхности частицы. Релаксационные процессы, связанные с диффузией вакансий, приводят к изменению начального распределения коэффициента диффузии, что и даёт непостоянство коэффициента диффузии без явной зависимости от времени. Тот факт, что зернограничная миграция вакансий имеет меньшие значения энергии активации, чем в объёме основной фазы, а поле упругих напряжений дисклинации является существенно неоднородным за счёт больших градиентов механических напряжений, приводит к зависимости коэффициента диффузии от координат. В существующих моделях, описывающих процесс диффузии, коэффициент диффузии вносится как некое число, на которое происходит умножение числа переносимых частиц, благодаря чему регулируется мощность тока частиц в областях с различными коэффициентами диффузии. В ряде случаев такой метод не только не описывает адекватно процесс диффузии, но и становится неэффективным с точки зрения использования вычислительных ресурсов.

Особенностью разработанной модели является учёт неоднородности коэффициента диффузии, что обеспечивается заданием начального распределения коэффициента диффузии в соответствии с характеристиками моделируемой области. В модели формообразования ПМЧ расположение межзёрренных границ задаётся в виде пяти лучей, сходящихся в центре частицы, с углом расхождения равным 72° . На границах зёрен значение коэффициента диффузии увеличено на 40% по сравнению с его значением в объёме частицы. Картина распределения значений коэффициента диффузии приведена на рис. 1.

При моделировании процесса диффузии в кристаллическом образовании, имеющем пентагональную симметрию, рассматривались следующие аспекты:

- диффузия вакансий в ПМЧ;
- условия образования полости в частице;
- поведение атомов в зависимости от текущего состояния моделируемой области.

Отличием разработанной модели от известных моделей диффузии является то, что коэффициент диффузии вводится в расчётную формулу не как коэффициент в уравнении, а как показатель, учитывающий изменение концентрации вакансий на каждом шаге. Из начальных условий задания коэффициента диффузии (см. рис. 1) следует, что на большей части моделируемой области процесс диффузии должен протекать значительно более медленно, чем на субзёрненных границах. То есть область, имеющая малый коэффициент диффузии, в текущий момент времени t будет изменяться только в том случае, если этот момент времени t будет кратен некоторому целочисленному коэффициенту K , где $t \in \mathbb{N}$ — переменная, определяющая момент времени, а $K_{i,j}^t = \frac{D_{\max}}{D_{i,j}^t}$ — коэффициент, являющийся отношением максимального коэффициента диффузии к аналогичному коэффициенту в текущей ячейке. Такой подход оказывает значительное влияние на увеличение скорости вычислений при моделировании процесса диффузии, когда дело касается задачи, подобной данной, за счёт того, что процессорное время не тратится на незначительные изменения моделируемых величин на каждом шаге. Применительно к данной задаче это означает, что вакансии на дислокационных границах диффундируют непрерывно, а вакансии вне этих границ диффундируют значительно медленнее, следовательно, изменение концентрации также замедляется.

В том случае, когда необходимое условие кратности момента времени коэффициенту K выполнено, значение концентрации вакансий на следующем по времени шаге находится по следующей формуле:

$$N_{i,j}^{t+1} = \frac{N_{i-1,j}^t + N_{i+1,j}^t + N_{i,j-1}^t + N_{i,j+1}^t + N_{i,j}^t}{5}.$$

Рис. 1. Картина распределения коэффициента диффузии

Результатом компьютерного моделирования явилась модель ПМЧ, приведённая на рис. 2, где показано сечение декаэдра плоскостью, перпендикулярной оси симметрии пятого порядка и проходящей через центр декаэдра.

Рис. 2. Модель ПМЧ без полостей

На втором этапе моделировался процесс формообразования полостей в ПМЧ. Для этого был организован сток вакансий на пересечении субъёренных границ и учтены условия образования полости в образце. Данные условия можно записать следующим образом:

$$N_{i,j}^{t+1} = \begin{cases} N_0, & \text{при } r_{i,j} < R_0, \\ N_{i,j}^t, & \text{при } r_{i,j} \geq R_0. \end{cases}$$

Здесь $N_{i,j}^t$ — концентрация вакансий в ячейке с координатами (i, j) в момент времени t ; $N_{i,j}^{t+1}$ — концентрация вакансий в ячейке с координатами (i, j) в момент времени $t + 1$; $r_{i,j} = \sqrt{\left(\frac{i_{\max}}{2} - i\right)^2 + \left(\frac{j_{\max}}{2} - j\right)^2}$ — расстояние от центра моделируемой области до текущей ячейки; R_0 — заданный радиус стока вакансий. Выполнение вышеприведенных условий обеспечивает перемещение вакансий к центру стока, и, соответственно, движение атомов в обратную сторону. На последнем этапе построения модели производился расчёт изменения концентрации атомов в зависимости от концентрации вакансий.

Эффективным способом продвижения в область исследования сложных физических моделей является применение параллельных методов программирования, которые позволяют разбить процесс вычисления на потоки, выполняющиеся одновременно на базе высокопроизводительных вычислительных комплексов. К неоспоримым достоинствам модели разработанного клеточного автомата можно отнести возможность распараллеливания процесса вычислений [9], что позволяет значительно увеличить скорость расчётов. Для данного случая оптимальным методом распараллеливания является метод декомпозиции данных. На рис. 3 представлена наглядная схема такой декомпозиции.

Рис. 3. Принцип декомпозиции данных

При таком способе распараллеливания весь массив, представляющий моделируемую область, разбивается на равные элементы, которые рассылаются с сервера на прочие компьютеры в сети для обработки. После получения результатов обработки компьютеры отправляют их обратно серверу, который, в свою очередь, соединяет элементы и отображает на экране полученную картину. Количество и размер элементов, на которые разбивается исход-

ный массив данных, зависит от размеров и масштаба моделируемой области. В процессе разработки программы учитывалось также, что пересылка данных занимает сравнительно длительное время.

На основе разработанной модели детерминированного шестигранного клеточного автомата и библиотеки MPI [10] была на языке C реализована программа, наглядно показывающая динамику формообразования полости в ПМЧ. Визуализация результатов вычислений производилась с помощью графической библиотеки OpenGL.

На рис. 4 приведён один из результатов работы программы, который представляет собой состояние моделируемой области в различные моменты времени $T = 0$, $100\tau_p$, $1000\tau_p$ и $10000\tau_p$, где τ_p — характерное время локальной релаксации.

Как видно из моделей, изображённых на рис. 4, у частиц, имеющих внутренние полости, могут появляться «канавки» на внешней поверхности вдоль рёбер. О подобных пентагональных частицах с изменённым габитусом известно довольно давно [11, 12]. Эксперименты последних лет по получению ПМЧ методом электроосаждения [13] также свидетельствуют о нередкой встречаемости объектов, подобных приведённым на рис. 5, а, б.

Наличие полостей в таких объектах подтверждают экспериментальные исследования [6], обнаружившие полости после термообработки внутри ико-

Рис. 4. Процесс диффузии вакансий при формообразовании пентагонального кристалла с полостью в моменты времени $T = 0$ (а), $T = 100\tau_p$ (б), $T = 1000\tau_p$ (в) и $T = 10000\tau_p$ (г)

Рис. 5. Модификация габитуса ПМЧ: а — появление «канавок» вдоль рёбер; б — появление «канавок» параллельно оси симметрии пятого порядка; в — икосаэдрическая частица, разрезанная ионным пучком после отжига

саэдрических малых частиц металлов. На рис. 5, в приведена фотография икосаэдрической частицы, разрезанной ионным пучком после отжига. Внутри частицы видна хорошо различимая полость. Известны нитевидные кристаллы с пентагональной симметрией с полостями внутри и даже полые нитевидные кристаллы [14]. Образование полостей в них трактуется как одно из возможных направлений релаксации упругой энергии, связанной с дефектом дисклинационного типа. Механизм образования полостей в нитевидных кристаллах также описывается диффузионными процессами дефектов вакансионного типа.

Таким образом, в данной работе выполнено компьютерное моделирование процессов формообразования в ПМЧ. Отличием разработанной модели от известных [15] является учёт неоднородности коэффициента диффузии по объёму частицы. Его неоднородность связана с наличием субзёрённых границ в ПМЧ. Предложенный способ учёта коэффициента диффузии на каждом шаге вычислений позволил сократить время вычислений более чем в 4 раза. Дальнейшему ускорению работы программы способствовало использование распараллеливания программного кода и пошаговой смены конфигураций шаблонов, учитываемых в расчётах состояний соседних элементов, что, в конечном итоге, дало возможность наблюдать моделируемые процессы в динамике в реальном масштабе времени. Созданная модель позволяет наблюдать процесс образования пентагонального кристалла при электрокристаллизации, не проводя сложных и долгих экспериментов, изменяя лишь различные параметры внешних воздействий и режимы электроосаждения. В программе реализовано вращение моделируемой области, приближение и возможности установки паузы для детального рассмотрения участка сетки. Выполнено моделирование роста полостей внутри ПМЧ на основе предположения, что рост полости в частице обусловлен диффузионным дрейфом вакансий под действием поля упругих напряжений, которое создаётся дефектами дисклинационного типа. Показано, что результаты моделирования соответствуют экспериментальным данным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Викарчук А. А., Воленко А. П. и др. Кластерно-дисклинационный механизм образования пентагональных кристаллов, дендритов и сферолитов при электрокристаллизации

- меди на индифферентных подложках // *Вестн. Тамбов. ун-та*, 2003. — Т. 8, № 4. — С. 531–534.
2. Викарчук А. А., Воленко А. П. и др. Дисклинационная модель формирования кристаллов с пятерной симметрией при электроосаждении ГЦК-металлов // *Машиностроитель*, 2003. — № 7. — С. 30–34.
3. Викарчук А. А., Воленко А. П. и др. О дисклинационной природе пентагональных кристаллов, формирующихся при электрокристаллизации меди // *Электрохимия*, 2004. — Т. 40, № 2. — С. 207–214.
4. Викарчук А. А., Ясников И. С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. — Тольятти: ТГУ, 2006. — 206 с.
5. Викарчук А. А., Ясников И. С., Счастливец В. М. и др. Перспективные материалы: Структура и методы исследования: Учебн. пособие / ред. Д. Л. Мерсон. — М.: МИСиС, 2006. — 324 с.
6. Ясников И. С., Викарчук А. А. К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // *Письма в ЖЭТФ*, 2006. — Т. 83, № 1. — С. 46–49.
7. Тоффолли Т., Марголюс Н. Машины клеточных автоматов. — М.: Мир, 1991. — 280 с.
8. Лиманова Н. И., Мамзин Е. А. Дискретное моделирование волновых процессов шестигранным клеточным автоматом / В сб.: *Синергетика в естественных науках*: Тр. Междунар. междисциплинар. научной конф. (Четвёртые Курдюмовские юбилейные чтения). — Тверь: ТГУ, 2008. — С. 94–96.
9. Лиманова Н. И. Распределенные параллельные вычисления в задачах математического моделирования / В сб.: *Космос, астрономия и программирование*: Тр. Междунар. научной конф. (Лавровские чтения). — СПб.: СПбГУ, 2008. — С. 211–215.
10. Богачев К. Ю. Основы параллельного программирования. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 342 с.
11. Akira Nohara, Toru Imura Fivefold Twinned Small Copper Crystals Grown by Reduction of CuI // *Journal of Physical Society of Japan*, 1969. — Vol. 27, No. 3. — P. 793.
12. Hofmeister H. Habit and internal structure of multiply twinned gold particles on silver bromide films // *Thin Solid Films*, 1984. — Vol. 116, No. 1–3. — P. 151–162.
13. Ясников И. С., Викарчук А. А., Денисова Д. А., Грызунова Н. Н., Цыбушкина И. И. Получение наноструктурных объектов с пентагональной симметрией методом электроосаждения // *ЖТФ*, 2007. — Т. 77, № 10. — С. 81–84.
14. Ясников И. С., Викарчук А. А. Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // *ФТТ*, 2006. — Т. 48, № 8. — С. 1352–1357.
15. Лиманова Н. И., Мамзин Е. А., Талалова Е. А., Викарчук А. А. Моделирование процессов формообразования полостей в пентагональных наночастицах / В сб.: *Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях*: Тр. II Всерос. конф. (ММПСН-2009). — М.: МИФИ, 2009. — С. 243–245.

Поступила в редакцию 30/VI/2009;
в окончательном варианте — 09/IX/2009.

MSC: 74N25, 68Q80

MODELING OF CAVITIES FORMATION IN ELECTROLYTIC PARTICLES WITH PENTAGONAL SYMMETRY

N. I. Limanova, E. A. Mamzin, E. A. Talalova, A. A. Vikarchuk

Togliatti State University,
14, Belorusskaya str., Togliatti, 445667.

E-mails: n.limanova@tltsu.ru, cheerka@yandex.ru, physics@tltsu.ru, fti@tltsu.ru

Computer modelling of cavities formation in particles with pentagonal symmetry is implemented. The peculiarity of the model is the calculation of a non-homogeneous diffusion coefficient in the field examined. Comparison with analogs demonstrates the increase of accuracy and decrease of calculation time.

Key words: *computer modeling, cavities formation, defects relaxation, cell automatic machines.*

Original article submitted 30/VI/2009;
revision submitted 09/IX/2009.

Nataliya I. Limanova (Dr. Sci. (Techn.)), Professor, Dept. of Applied Mathematics & Computer Science. *Eugeny A. Mamzin*, Postgraduate Student, Dept. of Applied Mathematics & Computer Science. *Elena A. Talalova*, Programmer, Dept. of General & Theoretical Physics. *Anatoly A. Vikarchuk* (Dr. Sci. (Phys. & Math.)), Director, Physical-Technical Institute.