

## О механизме диффузии атомов в конденсированных средах

© В.В. Алексеенко

Иркутский государственный технический университет,  
664074 Иркутск, Россия

E-mail: ron@irlan.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2007 г.)

С помощью метода молекулярной динамики проанализирован механизм элементарного акта диффузии в конденсированных средах на примере трехмерной решетки с потенциалом межатомного взаимодействия Леннарда–Джонса. Обнаружен температурный интервал, в котором происходит смена механизма передвижения атомов: от одиночных перескоков к кооперативному перемещению многих атомов (string-like diffusion). Показано, что коллективное перемещение атомов связано с нелинейностью межатомного потенциала и проявляется при определенных соотношениях между потенциальными барьерами и температурой. Аналогичные явления должны проявляться в любой конденсированной системе.

PACS: 64.70.Dv, 66.30.-h, 66.30.Lw

Известно, что механизм перемещения (диффузии атомов) в конденсированной среде представляет собой сложный процесс. Даже перемещение одного атома требует, как минимум, смещения его ближайших соседей на расстояние, сравнимое с межатомным. В эпоху становления теории диффузии атомов в конденсированных средах предлагались различные механизмы передвижения атомов [1]. Наиболее простые механизмы — вакансионный, междоузельный — давно нашли теоретическое и экспериментальное подтверждение в физике твердого тела. В последние годы появились работы, где с помощью метода молекулярной динамики (МД) были подтверждены более „экзотические“ передвижения атомов: сильно коррелированные (string-like) перемещения одновременно многих атомов в жидком и аморфном состояниях [2–10]. То, что такие передвижения зафиксированы в разных системах, наводит на мысль об универсальности этого механизма. Но отсутствие даже приблизительного аналитического описания не позволяет сделать последний шаг: указать область фазовых состояний и атомных систем, в которых коллективная диффузия может существенно влиять на свойства конденсированного состояния. Отметим, что до настоящего времени большая часть численных экспериментов была посвящена исследованию коллективной диффузии в области метастабильных состояний.

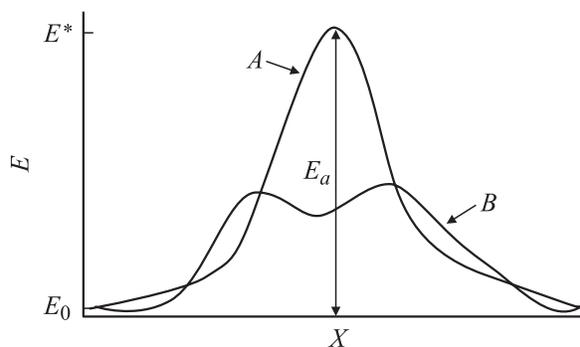
При всей сложности кооперативного механизма диффузии существует по крайней мере один параметр, который должен его характеризовать — это энергия, требуемая для перемещения атомов. К настоящему времени нет доказательств наличия каких-либо интегралов движения в изученных методом МД системах. Следовательно, единственным интегралом движения является энергия, и вероятность  $P$  нахождения в различных точках фазовой диаграммы описывается распределением Гиббса

$$P = A \exp(-E/T).$$

Как показано в теории переходного состояния [11], разность энергий между начальным состоянием атома  $E_0$  и энергией в точке перевала  $E^*$  есть энергия активации процесса перемещения атомов  $E_a = E^* - E_0$

(см. рисунок). Основным состоянием будем считать положение атомов, которое они занимают при нулевой температуре; например, для кристалла это узлы кристаллической решетки. Изучив потенциальный рельеф, получающийся при различных передвижениях атомов, можно сделать качественные заключения о вероятности тех или иных механизмов перемещения атомов под действием температурных флуктуаций. Исследование потенциального рельефа при движении вакансии или междоузлия при знании межатомного потенциала — достаточно простая задача, которая решается с помощью квазистатического метода МД [12,13] (при нулевой температуре): один атом медленно перемещается, а остальные имеют возможность подстраиваться под это движение. Величина  $E_a$  будет равна разности между максимальной и минимальной потенциальной энергией всей системы на траектории, которая получается в результате перемещения атома из одного междоузлия в другое.

Ранее мы обратили внимание на работу [14], в которой рассматривалась возможность концентрации энергии при нелинейном потенциале межатомного взаимодействия. Появилась гипотеза о том, что за универсальность



Зависимость энергии системы  $E$  от смещения атома  $X$  при перемещении атома из одного потенциального минимума в другой.  $A$  — одиночный перескок, характерный для твердого состояния,  $B$  — гипотетическая кривая для коллективной диффузии, которая подтвердилась в наших расчетах.

механизма коллективной диффузии отвечает подобный физический эффект: при флуктуации энергии на одном атоме и его значительном смещении соседние атомы начинают смещаться вслед за этим атомом благодаря „размягчению“ связей в области, в которой начинает образовываться новая вакансия. Это явление аналогично тому, при котором в случае последовательного соединения двух пружинок и нагружения такой системы большая часть энергии накапливается в менее жесткой пружине.

Если приведенное выше предположение справедливо, то исследовать потенциальный рельеф при коллективной диффузии можно следующим образом: при конечной (не нулевой!) температуре по определенному алгоритму передвигаем один атом, а остальные атомы (передвигаясь согласно ньютоновским уравнениям движения) будут подстраиваться под движение выделенного атома. Таким образом, нет необходимости пытаться моделировать траектории всех атомов (количество кооперативно передвигающихся атомов в одном акте может достигать нескольких десятков), принимающих участие в кооперативном перемещении. Система сама находит оптимальные (энергетически выгодные) траектории. Назовем этот метод квазистатическим методом МД при ненулевой температуре. Для определения  $E_a$  необходимо вычислить работу внешних сил при движении выделенного атома по заданной траектории.

Таким образом, при моделировании диффузии атомов в произвольном кристалле мы ожидаем получить следующую картину: при низких температурах передвижение одного атома приводит к обычному вакансионному механизму; при высоких (вероятно, каким-либо образом связанных с температурой плавления) должна появиться коллективная диффузия (string-like diffusion), а изменение энергии системы при передвижении атома качественно должно иметь вид, показанный на рисунке. Если наши предположения неправильны и в основе коллективной диффузии лежит иной механизм, во всем диапазоне температур будем наблюдать одиночное перемещение, с меняющейся энергией активации.

Для исследований была выбрана хорошо изученная модель [15] с потенциалом межатомного взаимодействия Леннарда-Джонса:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_0 [(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ;  $\epsilon_0$  — параметр, имеющий размерность энергии и характеризующий глубину потенциального минимума;  $\sigma$  — параметр, имеющий размерность длины и характеризующий расстояние, на котором потенциал имеет минимум. Граничные атомы жестко закреплялись, а общее количество атомов для трехмерной модели составляло 4631. Механизм перемещения изучался при различных температурах и параметрах решетки, но при постоянном давлении, которое вычислялось по формуле

$$P = \left\langle nkT + \frac{1}{3} \sum_{i>j} r_{ij} dU(r_{ij})/dr_{ij} \right\rangle / V, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — средняя кинетическая энергия (температура),  $U(r_{ij})$  — потенциал

межатомного взаимодействия, определенный в (1),  $n$  — количество подвижных атомов,  $V$  — объем кристалла. Далее все энергетические характеристики приводятся в единицах  $\epsilon_0$ , расстояния — в единицах  $\sigma$ , время в единицах  $\tau = (m\sigma^2/\epsilon_0)^{0.5}$  ( $m$  — масса атома), скорость — в единицах  $\sigma/\tau$ .

Общая постановка компьютерных экспериментов была следующей: кристалл нагревался до заданной температуры путем масштабирования скоростей, потом происходила термализация энергии, далее образовывали вакансию (в случае излучения движения по вакансионному механизму) и после релаксации начинали перемещать один из ближайших атомов в направлении вакансии. При движении выделенного атома вычислялась сила взаимодействия этого атома со всеми остальными; и отсюда находилась работа внешних сил (энергия активации процесса) на преодоление потенциального барьера.

Вначале для отработки алгоритма передвижения выделенного атома и возникающих при этом эффектов мы исследовали двумерную систему с потенциалом межатомного взаимодействия Леннарда-Джонса в диапазоне параметров решетки  $d = 1.125-1.175$  и температур  $T = 0.2-0.46$ . Было вычислено, что оптимальная скорость перемещения выделенного атома лежит в интервале  $0.15-0.30$ , что соответствует времени перемещения из одного узла кристаллической решетки в другой примерно  $(2-5)\omega_d^{-1}$  ( $\omega_d$  — максимальная частота колебаний атомов в конденсированной фазе).

Результаты вычислений показали, что при нулевой температуре энергия активации монотонно падает при увеличении параметра решетки и все атомы, кроме перемещаемого, остаются в своих узлах. В случае проведения эксперимента при постоянном давлении при достижении температуры  $T = 0.45$  и соответственно  $d = 1.165$  (и более высоких температурах) перемещение выделенного атома вызывает одновременное перемещение одного-двух ближайших соседей. Отметим важный факт: при переходе от вакансионного механизма к коллективному (даже при наличии всего двух-трех атомов) энергия активации  $E_a$  уменьшается незначительно, на 20–30%, но качественная картина энергетического рельефа меняется, как показано на рисунке. Мы исследовали два алгоритма перемещения: движение с постоянной скоростью и движение под действием переменной, но имеющей неизменное направление силы. Величина силы автоматически подбиралась такой, чтобы за указанное выше время атом перемещался в вакансию. Было обнаружено, что качественная картина не зависит от алгоритма.

При расчете трехмерной модели атомы располагались в узлах ГЦК-решетки; граничные атомы жестко закреплялись, но им придавалось случайное отклонение с амплитудой 0.03. Исследования проводились в диапазоне межатомных расстояний  $d = 1.06-1.12$  (параметр элементарной ячейки  $A$  равен  $\sqrt{2}d$ ) и температур  $T = 0-2.5$ . Первоначально был исследован механизм диффузии вакансии при нулевой температуре во всем

**Таблица 1.** Энергия перемещения  $E_a$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) по вакансионному механизму в зависимости от параметра решетки (в единицах  $\sigma$ ) при нулевой температуре (для сравнения для каждого параметра решетки приведена безразмерная плотность  $\rho^* = \rho\sigma^3$ )

$d$	$\rho^*$	$E_a$
1.06	1.19	9.76
1.07	1.15	8.32
1.08	1.12	7.36
1.09	1.09	7.48
1.10	1.06	5.88
1.11	1.03	5.24
1.12	1.01	4.56

**Таблица 2.** Энергия перемещения  $E_a$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) по вакансионному механизму в зависимости от температуры  $T$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) при фиксированном параметре решетки  $d = 1.10$

$T$	$E_a$
0.007	5.88
0.03	5.88
0.1	5.84
0.27	6.12
0.49	6.76
0.56	5.24
0.95	5.56
1.27	6.16
1.6	4.52

диапазоне межатомных расстояний. Как и предполагалось, механизм передвижения вакансии представляет собой перемещение одного атома; остальные атомы после релаксации остаются вблизи первоначальных узлов (данные приведены в табл. 1).

На следующем этапе механизм перемещения вакансии изучался при постоянном давлении; следовательно, температура возрастала с увеличением параметра решетки. Перебираемые значения  $d$  и  $T$  были следующими:  $d = 1.06$ ,  $T = 0.07$ ;  $d = 1.07$ ,  $T = 0.58$ ;  $d = 1.08$ ,  $T = 1.10$ ;  $d = 1.09$ ,  $T = 1.55$ ;  $d = 1.10$ ,  $T = 2.0$ ;  $d = 1.11$ ,  $T = 2.3$ ;  $d = 1.12$ ,  $T = 2.5$ . При  $d = 1.10$  и  $T = 2.0$  передвижение выделенного атома вызывает коррелированное смещение за время, меньшее  $\omega_d^{-1}$  (на межатомное расстояние), еще нескольких атомов вслед за выделенным, подобно тому как это наблюдалось в работах по string-like diffusion [3–10]. При больших значениях  $d$  и  $T$  эффект коллективности только усиливается. Верхняя граница исследуемого диапазона определяется тем фактом, что при  $d = 1.12$  и  $T = 2.5$  подвижность вакансии становится такой, что невозможно использовать наш метод: за время релаксации вакансии непредсказуемо смещается.

Далее мы решили подтвердить предположение о том, что коллективная диффузия проявляется при определен-

ных соотношениях между энергетическими барьерами и температурой. Поэтому был исследован вакансионный механизм диффузии при  $d = 1.10$  и разных температурах (табл. 2).

При температуре  $T = 1.6$  происходит достаточно заметное уменьшение энергии активации и вакансионный механизм превращается в коррелированное передвижение атомов (string-like diffusion). Приведенные выше численные эксперименты указывают на то, что для каждой атомной конфигурации есть своя температура, при которой проявляется коллективная диффузия.

Одной из целей нашего исследования было выяснить наличие связи между коллективной диффузией и плавлением. Приведем температуру плавления  $T_m$  и температуру начала кристаллизации  $T_c$  для плотности, соответствующей параметру решетки  $d = 1.10$  по результатам работы [16]:  $T_m = 1.2$ ,  $T_c = 2$ . Обратим внимание на то, что в любых расчетах с кластерами, содержащими немикроскопическое количество атомов, будет наблюдаться достаточно широкий температурный интервал сосуществования фаз кристалл–жидкость. Далее мы осуществили следующую постановку численного эксперимента. В бездефектном кристалле переместили выделенный атом на четыре постоянные решетки в произвольном направлении. При этом успевают образовываться и аннигилировать различные дефекты, происходит перемещение нескольких атомов при сильном локальном искажении решетки. Этот процесс моделирует плавление кристалла и появляется возможность зафиксировать какие-либо качественные изменения в энергетических барьерах или в механизме перемещения атомов. Результаты этих расчетов представлены в табл. 3.

Обратим внимание на то, что в табл. 3 энергия  $E_a$  нормирована на единицу смещения выделенного атома. При низких температурах передвижение атома вызывает смещение восьми-девяти соседних, которые находятся на траектории его перемещения, но при  $d = 1.10$  и  $T = 2.0$  коллективность процесса резко возрастает (до 22) при незначительном снижении энергии  $E_a$ , т.е. при этой температуре начинаются коррелированные перемеще-

**Таблица 3.** Энергия перемещения  $E_a$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) атома в кристалле на четыре параметра решетки в зависимости от температуры  $T$  (в единицах  $\varepsilon_0$ )

$d$	$T$	$E_a$	$N_k$
1.06	0.08	50.4	8
1.07	0.58	33.4	6
1.08	1.14	35.4	9
1.09	1.57	32.4	9
1.10	2.0	26.0	22
1.11	2.32	24.8	28
1.12	2.57	8.8	< 500

Примечание. В соответствии с температурой изменялся параметр межатомного расстояния  $d$  (в единицах  $\sigma$ ), чтобы давление было постоянным.  $N_k$  — количество атомов, которые сместились из начальных положений на расстояние, большее  $0.8\sigma$ .

**Таблица 4.** Энергия перемещения  $E_a$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) атома в аморфном состоянии на два межатомных расстояния в зависимости от температуры  $T$  (в единицах  $\varepsilon_0$ ) при фиксированном параметре решетки  $d = 1.067$

$T$	$E_a$	$N_k$
0.42	28.6	27
0.46	16.8	11
0.87	18	30
0.96	24.4	36
1.1	22	34
1.33	27.2	47
1.8	19.6	52

Примечание.  $N_k$  — количество атомов, которые сместились из начальных положений на расстояние, большее  $0.8\sigma$ .

ния атомов. При дальнейшем повышении температуры до 2.5 и соответственно расширении решетки до  $d = 1.12$  происходят аномальное возрастание коллективности (свыше 500) и уменьшение  $E_a$  более чем в 2 раза. Таким образом, область начала проявлений коллективных перемещений примерно совпадает с диапазоном плавления микрокластеров.

В наших расчетах мы не можем зафиксировать резкого (на несколько порядков) увеличения коэффициента диффузии, как это происходит при плавлении. Все же уменьшение  $E_a$  на 20–30% и увеличение коллективности в 2–3 раза не дает такого возрастания скорости диффузии. Это обстоятельство связано с тем, что в нашей постановке численного эксперимента атомный порядок остается неизменным во всем температурном диапазоне. Для того чтобы смоделировать изменение механизма диффузии атомов при плавлении, мы осуществили следующую постановку эксперимента. В совершенном кристалле организуем примерно 10% вакансий (при этом параметр решетки выбираем таким, чтобы плотность равнялась плотности кристалла при  $d = 1.10$ ), нагреваем до температуры значительно выше температуры плавления и даем системе прийти к равновесному состоянию. Затем, масштабируя скорости, охлаждаем систему до необходимой температуры. И снова, как в случае бездефектного кристалла, начинаем смещать выделенный атом на несколько (в данном случае на два) параметра решетки. Результаты представлены в табл. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что  $E_a$  (нормирована на единицу смещения выделенного атома) ведет себя не монотонно, а ее величина может быть значительно меньшей, чем в кристалле, при этом коллективность остается значительной даже при температуре  $T = 0.42$ . Такие результаты означают, что энергия активации передвижения атома и степень коллективности в аморфном (жидком) состоянии сильно зависят от локальной атомной конфигурации. Большая коллективность в широком температурном интервале свидетельствует о том, что в неупорядоченной фазе проявляется универсальный механизм, который и был зарегистрирован в многочисленных работах [2–10].

Таким образом, наши расчеты подтвердили предположение о том, что в любой конденсированной системе с реалистичным потенциалом межатомного взаимодействия в определенном температурном интервале может происходить качественное изменение механизма диффузии атомов: от вакансионного и междоузельного к коррелированному передвижению нескольких атомов. Качественно этот эффект объясняется „размягчением“ связей в области, в которой происходит перемещение атомов. Для срабатывания механизма температура должна превышать некоторую критическую. В случае неупорядоченной конденсированной фазы кооперативное перемещение атомов (string-like diffusion) наблюдается при более низких температурах, чем в кристаллической фазе. Мы считаем, что этот факт связан с существованием избыточной потенциальной энергии в аморфной фазе, а коллективная диффузия является способом концентрации этой энергии.

Полученные значения температур, при которых происходит смена механизма диффузии, примерно совпадают с диапазоном фазовых превращений кристалл–жидкость в данной системе. Это позволяет предположить, что температура плавления для кинетических характеристик конденсированной фазы является особой точкой при смене механизма элементарного акта диффузии.

Автор благодарит А.С. Немудрого и Г.Н. Хан за поддержку.

## Список литературы

- [1] С.Р. Flynn. Point defects and diffusion. Oxford University Press, N. Y. (1972). 826 p.
- [2] В.В. Алексеевко, К.М. Салихов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук *1*, 3 (1989).
- [3] W. Kob, C. Donati, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **79**, 2887 (1997).
- [4] C. Donati, J. Douglas, W. Kob, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **80**, 2338 (1998).
- [5] C. Donati, S. Glotzer, P. Poole, W. Kob, S. Plimpton. Phys. Rev. B **60**, 3107 (1999).
- [6] В.Г. Чудинов. ЖТФ **70**, 133 (2000).
- [7] M. Vogel, S. Glotzer. Phys. Rev. Lett. **92**, 255 901 (2004).
- [8] K. Norlund, Y. Ashkenazy, R.S. Averbak, A.V. Granato. Europhys. Lett. **71**, 625 (2005).
- [9] C. Donati, J. Douglas, W. Kob, S. Plimpton, P. Poole, S. Glotzer. Cond-mat/9706277.
- [10] M. Vogel, B. Doliwa, A. Heuer, S. Glotzer. Cond-mat/0309153.
- [11] Е.Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. Химия, М. (1970). 456 с.
- [12] С.Р. Flynn, G. Jacucci. Phys. Rev. B **25**, 6225 (1982).
- [13] В.В. Алексеевко, Б.И. Якобсон. ФТТ **31**, 10, 274 (1989).
- [14] А.А. Кусов. ФТТ **21**, 3095 (1979).
- [15] Г.Н. Саркисов. УФН **172**, 647 (2002).
- [16] D. Gazzilo, R.G. Della Valle. J. Chem. Phys. **99**, 6915 (1993).