

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Ю.И. Тюрин, Н.В. Чистякова

Томский политехнический университет

E-mail: vezunchick@yandex.ru

На основе метода Монте-Карло и теории случайных блужданий разработан алгоритм для имитации диффузии частицы в кристаллической решетке. Предложены соотношения для связи параметров модели и коэффициентов в уравнении диффузии. Проведено моделирование для задачи диффузии с различными граничными условиями.

Ключевые слова:

Диффузия, метод Монте-Карло, кристаллическая решетка, имитационное моделирование, теория случайных блужданий.

В теории диффузии существуют два основных метода — атомистический, который в явном виде учитывает то, что диффундирующее вещество состоит из атомов, и континуальный, который пренебрегает атомной природой диффузионных процессов и рассматривает диффундирующее вещество как непрерывную среду. Более полная картина получается, если включить в рассмотрение движение атомов. При этом можно установить соотношения, связывающие макроскопические величины, например, коэффициент диффузии и атомные характеристики, например, частоту скачков атомов. Часто от одного и того же атомного параметра зависят несколько макроскопических характеристик. Таким образом, атомистический подход позволяет связать друг с другом различные макроскопические величины, что невозможно при чисто континуальном рассмотрении [1].

В большинстве работ для математического описания диффузии используют уравнения диффузии, составленные на основе континуальной теории, в которой не учитывается атомное строение вещества. В основе диффузии в кристаллах лежит атомный процесс, при котором каждый атом совершает более или менее случайные блуждания. Кроме того, в реальных системах часто наблюдаются явления, связанные с пространственной и энергетической неоднородностью, которые трудно учесть с помощью кинетических уравнений. Несмотря на обилие экспериментальных данных, теоретические методы, применяемые для описания такого рода неравновесных систем, в настоящее время разработаны недостаточно. В данной работе поставлена задача описать объемную диффузию внутри кристалла, с учетом атомной структуры. С помощью прямого моделирования методом Монте-Карло (МК) можно описать процесс диффузии на атомном уровне и включить в модель самые сложные стадии, которые невозможно описать с помощью дифференциальных уравнений. Существуют модели химических процессов, составленные на основе данного метода [2].

В данной работе разработан алгоритм блуждания по кристаллической решетке, найдены выражения для сопоставления параметров моделирования и коэффициентов, входящих в континуальные

соотношения. Для проверки корректности алгоритмов использовались решения соответствующих дифференциальных уравнений.

Основные особенности модели следующие:

1. Кристаллическая решетка моделируется трехмерным массивом. В ячейки массива можно записывать цифры, обозначающие структурные элементы решетки — атомы в узлах, вакансии и т. д.
2. В течение одного МК шага производится XYZ обращений к ячейкам массива, размеры которого X, Y, Z . Если ячейка заполнена частицей — диффузантом, то выбирается соседняя ячейка, в одном из шести направлений, случайным образом. Если соседняя ячейка пуста, то происходит акт диффузии с заданной вероятностью.
3. Вероятность перехода рассчитывается по формуле

$w = \frac{1}{a_0} \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right]$, где E_a — энергия активации; k — константа Больцмана; T — температура; a_0 — коэффициент, необходимый для того, чтобы величина w была в пределах $0 \dots 1$.

При континуальном рассмотрении, задача диффузии в кристалле, может быть описана уравнением диффузии

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2},$$

где $C(x,t)$ — функция концентрации, x — глубина, t — время, D — коэффициент диффузии. Аналитическое решение этого уравнения при заданных начальных и граничных условиях используется далее для проверки корректности работы алгоритма МК. Для первых экспериментов с алгоритмом мы использовали идеализированную кристаллическую решетку, каждый узел которой — вакансия.

Одномерная задача диффузии с нулевым граничным условием на концах

Согласно условиям этой задачи в начальный момент времени вещество равномерно распределено внутри образца. На торцах поддерживается нулевая концентрация. Начальное и граничные условия для этой задачи следующие:

$$C(x, t)|_{t=0} = C_0, \quad C(x, t)|_{x=0} = C(x, t)|_{x=l} = 0.$$

где l – длина образца.

Аналитическое решение:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2C_0}{\pi n} \exp\left(-\left(\frac{\pi n x}{l}\right)^2 t\right) \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right) (1 - \cos(\pi x)),$$

где $n=1 \dots \infty$.

В МК модели этой задачи использовалась идеализированная решетка, каждая ячейка которой сначала заполнялась диффузантом в соответствии с начальным условием, а верхняя и нижняя грани имеют пустые ячейки (нулевая концентрация на границах). Далее запускается процесс диффузии и каждая частица, попадающая на нижнюю или верхнюю грани, уничтожается.

Согласно теории случайных блужданий коэффициент диффузии $D=a^2 N_v w$ [3], где a – постоянная решетки, в данных расчетах $a=1 \text{ \AA}$; N_v – число вакансий, для данной задачи $N_v=2XY$; w – вероятность перехода атома в соседнюю вакансию, в данных расчетах $w=1$.

Результат моделирования и график аналитического решения представлены на рис. 1.

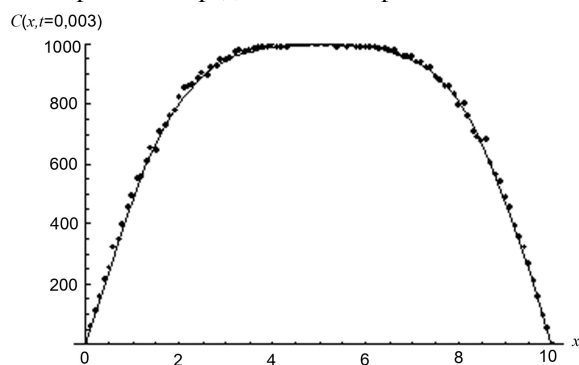


Рис. 1. Аналитическое решение уравнения диффузии для задачи с нулевыми граничными условиями на концах (линия) и МК модель (точки). Параметры расчета: $X=100$, $Y=10$, $t=0,003 \text{ с}$

Из рис. 1 видно, что точки, рассчитанные в МК модели, хорошо совпадают с аналитическим решением, и разработанный алгоритм адекватно описывает представленную задачу. Погрешность можно объяснить тем, что в МК имитации скорость диффузии, а соответственно и коэффициент диффузии зависят от числа вакансий, число которых меняется (для данной задачи возрастает) со временем. Для более корректного описания модели необходимо использовать решения задачи с переменным, зависящим от концентрации, коэффициентом диффузии.

Полубесконечная одномерная задача диффузии с потоком на верхней границе

Согласно условиям этой задачи в начальный момент времени вещество равномерно распределено внутри образца, а через верхнюю границу происходит выход вещества в окружающую среду.

Начальное и граничные условия для этой задачи следующие:

$$C(x, t)|_{t=0} = C_0, \quad -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=0} = -v C(x, t)|_{x=0}, \quad C(x, t)|_{x=\infty} = 0,$$

где v – скорость потока через поверхностный слой.

Аналитическое решение [4]:

$$C(x, t) = \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{v}{D}x + \frac{v^2}{D}t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{v}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right) \right].$$

В МК модели, в соответствии с начальным условием, массив заполняется диффузантом. Для модели необходимо задавать фиксированную длину образца, но при достаточно большой длине численное решение можно считать подходящим для полубесконечной задачи. Далее запускается процесс диффузии. Он возможен, только если имеется хотя бы одна вакансия. Скорость потока через поверхностный слой в программе рассчитывается как число переходов из объема в поверхностный слой в единицу времени. Эта величина тоже зависит от концентрации.

На рис. 2 представлен расчет по модели и график аналитического решения.

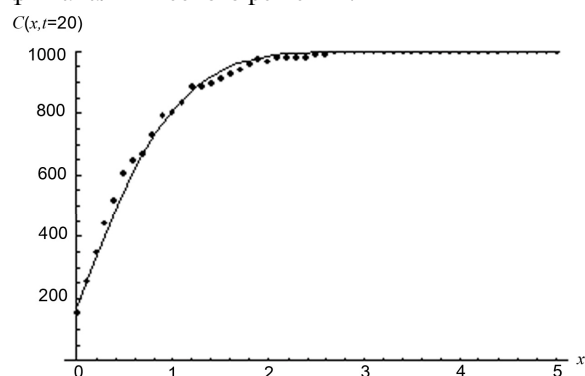


Рис. 2. Аналитическое решение полубесконечной задачи диффузии с потоком на верхней границе (линия) и МК модель (точки). Параметры расчета: $X=100$, $Y=10$, $t=20 \text{ с}$

Таким образом, из рисунка видно, что точки, рассчитанные в МК модели, хорошо совпадают с аналитическим решением и разработанный алгоритм адекватно описывает представленную задачу. Погрешность можно объяснить тем, что в МК имитации коэффициент диффузии зависит от концентрации диффузанта и, для более точного описания модели, необходимо использовать решения уравнения диффузии с переменным, зависящим от концентрации, коэффициентом диффузии.

Среди многих достоинств метода МК отметим: а) возможность независимого рассмотрения локального окружения каждого атома; б) достаточно простая алгоритмическая реализация практически

любых представлений о механизмах процессов; в) компьютерная визуализация атомной структуры кристаллической решетки и процессов в ней.

В данной работе рассмотрено применение метода для самых простых задач. В настоящий момент проводятся расчеты для более сложных задач, а также для описания реальных экспериментальных данных.

Выводы

1. На основе метода Монте-Карло и теории случайных блужданий разработан алгоритм для имитации диффузии частицы в кристаллической решетке. Проведено моделирование для

задачи диффузии с различными граничными условиями.

2. Предложены соотношения для связи параметров модели и коэффициентов в уравнении диффузии, что позволяет с достаточной степенью точности описать диффузию частицы в кристалле. Учет на атомно-молекулярном уровне возможных пространственно-временных изменений в системе позволяет детально понять механизмы процессов и существенно облегчить интерпретацию физико-химических экспериментов.
3. Показано, что имитационный метод является перспективным, мощным и, в тоже время, очень простым способом решения диффузионных задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маннинг Д. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. — М.: Мир, 1971. — 277 с.
2. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. — М.: Металлургия, 1966. — 196 с.
3. Елохин В.И., Мышляцев А.В., Латкин Е.И., Реснянский Е.Д., Шейнин Д.Э., Бальжинимов Б.С. Статистические решеточ-

ные модели физико-химических процессов в каталитических реакциях // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39. — № 2. — С. 264–287.

4. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функции комплексного переменного. — М.: Наука, 1987. — 688 с.

Поступила 10.12.2008 г.

УДК 535.34:535.37:535-3

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЛМАЗА И ЕГО ИМИТАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ K₂Cr₂O₇ ЭКСИЛАМПЫ

Е.И. Липатов, С.М. Авдеев, В.Ф. Тарасенко, Э.А. Соснин, Ю.Н. Новоселов*

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

E-mail: lipatov@loi.hcei.tsc.ru

*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

Измерены и исследованы спектры оптического пропускания и люминесценции образцов корунда и алмаза природного и искусственного происхождения, а также фианита. Возбуждение люминесценции и измерение оптического пропускания образцов в области 200...300 нм производилось с помощью K₂Cr₂O₇-эксилампы барьерного разряда со спектральным максимумом на 222 нм. Предложено использовать K₂Cr₂O₇-эксилампу для создания приборов неразрушающей идентификации алмаза и его имитаторов.

Ключевые слова:

Алмаз, корунд, фианит, идентификация, люминесценция, оптическое пропускание, эксилампа, ультрафиолет.

Введение

Алмазы известны человеку, по крайней мере, с третьего тысячелетия до н.э. И во все времена задача установления подлинности алмазов была актуальной. Особенно важны неразрушающие методы, которые и по сей день активно развиваются. На рынке постоянно появляются новые приборы экспресс-идентификации алмазов, так называемые алмаз-тестеры [1]. Принцип их работы основывается на определении теплопроводности, коэффициента преломления, оптического пропускания или электропроводности тестируемых образцов.

Бурное развитие материаловедения приводит к появлению новых имитаторов алмазов, которые

близко приближаются к тем или иным его свойствам, поэтому для экспресс-идентификации оказывается недостаточно прибора определяющего только один из указанных выше параметров. В то же время успешно развиваются технологии синтеза рукотворных алмазов больших размеров ювелирного качества. В этом случае задача экспресс-идентификации еще более усложняется. Для этих целей перспективным представляется создание приборов измеряющих оптическое пропускание и люминесценцию образцов. При наличии достаточной цифровой базы данных возможно определять не только класс материала, но и его принадлежность к тому или иному типу, а так же его происхождение.