Інститут проблем матеріалознавства імені І.М.Францевича
Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Бистренко Олексій Васильович

УДК 538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
ФОРМУВАННЯ УПОРЯДКОВАНИХ СТРУКТУР В КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМАХ

01.04.07 – фізика твердого тіла
природничі науки (105 – прикладна фізика та наноматеріали)
Подається на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Бистренко О.В.

Науковий консультант Григорьєв Олег Миколайович, доктор фіз.-мат. наук, член-кореспондент НАН України

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Бистренко О.В. Формування упорядкованих структур в конденсованих системах.- Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «фізика твердого тіла» (природничі науки, 105 – прикладна фізика та наноматеріали). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

В роботі розглядаються явища структуроутворення у двох класах конденсованих систем, - багаточастинкових системах з домінуючою кулонівською взаємодією та евтектичних системах. Останні об'єднує їх здатність до формування упорядкованих структур з просторовими параметрами в області 0.1 — 100 мкм. Відомими прикладами систем з кулонівською взаємодією, здатними формувати упорядкований стан, є експериментальні системи електронів на поверхні рідкого гелію та іонні системи у пастках Пеннінга, заряджені колоїдні розчини, заряджені плазмово-пилові структури. Для випадку заряджених колоїдних та плазмово-пилових структур характерним є наявність колоїдної або пилової компоненти, тобто макрочастинок твердої фази розміром порядку 100 — 1000 нм, здатних накопичувати електричний заряд порядку 10^2-10^5 електронних зарядів. Завдяки значній кулонівській взаємодії, потенціальна енергія в цих системах може на порядки перевищувати кінетичну енергію, що призводить до формування впорядкованих масивів (граток) макрочастинок з просторовими параметрами у межах 0.1- 100 мкм, які часто також називають кулонівськими кристалами. Кулонівські кристали мають багато спільних рис зі звичайною кристалічною твердою фазою. Вони кристалізуються найчастіше у ОЦК та ГЦК структурах, мають відмінний від нуля модуль зсуву, та здатні розповсюджувати поперечні акустичні хвилі.

Евтектичні системи — це багатокомпонентні системи, які характеризуються незмішуваністю в твердій фазі. Як наслідок, при

кристалізаціїї таких систем відбувається сепарація фаз з утворенням зернистої евтектичної структури. Виразні явища чіткого просторового упорядкування спостерігаються при спрямованій кристалізації евтектичних розплавів, яка супроводжується утворенням волокнистих структур з характерними просторовими параметрами у межах 0.1-1 мкм. На відміну від кулонівських кристалів, в евтектичних системах явища просторового впорядкування реалізуються в процесі релаксації до стану з мінімальною вільною енергією, тобто в стані, далекому від термодинамічної рівноваги.

Вивчення процесів, пов’язаних з формуванням упорядкованих структур у вищезгаданих системах, є важливим з огляду на практичні застосування в нових технологіях з виготовлення та обробки матеріалів. Заряджені колоїдні кристали та упорядковані евтектичні структури привертають увагу дослідників останнім часом у зв’язку з їх використанням для виготовлення матеріалів для фотоніки та оптоелектроніки, - нових галузей, які мають значний потенціал у створенні нових методів обробки інформації та цифрових пристроїв. Інтерес до заряджених пилових структур у плазмі зумовлений появою та розвитком технологій плазмового щавлення мікросхем та плазмової обробки матеріалів. Присутність пилової компоненти може суттєво впливати на перебіг технологічних процесів, тому дослідження процесів зарядки та екранування макрочастинок є необхідною умовою вдосконалення цих технологій. Евтектичні системи можуть прямо використовуватись для отримання матеріалів зі спеціальною структурою та властивостями, як, наприклад, при спрямованій кристалізації волокнистих керамічних композитів. Окрім того, явище евтектичного плавлення саме по собі має важливі технологічні аспекти. Наприклад, додавання невеликої кількості присадки, що виявляє евтектичну взаємодію з основними компонентами, може цілком змінити кінетику структуроутворення і властивості отримуваних матеріалів при спіканні керамічних композитів.

Метою роботи було дослідження структури і пов'язаних з нею

властивостей та явищ, які є визначальними для процесів структуроутворення в розглядуваних системах, а саме: — просторові параметри та тип гратки, фазові діаграми та їх залежність від умов та параметрів розглядуваних систем; ефективні екрановані потенціали заряджених макрочастинок, їх залежність від нелінійних ефектів, ефектів дискретності та нерівноважності екрануючого середовища; характеристики процесів структуроутворення та контактних явищ в евтектичних системах, — просторові розподіли фаз і концентрації компонент, коефіцієнти дифузії у зоні інтерфейсу.

Основним методом дослідження є метод числових експериментів та комп'ютерних моделювань, що грунтуються на теорії броунівського руху та молекулярній динаміці; статистичній фізиці рівноважних систем; теорії Пуассона-Больцмана; кінетичному рівнянні Фоккера-Планка та теорії фазових полів. Для дослідження структури рівноважних систем використано також метод статистичних випробувань Монте Карло.

В рамках роботи було вивчено властивості сильнокорельованого конденсованого стану в багаточастинкових кулонівських системах. Розроблено алгоритми для обчислення кулонівської енергії в нескінченних квазідвовимірних структурах у вигляді швидкозбіжних сум Евальда в прямому тривимірному координатному і двовимірному оберненому просторах, необхідні для коректного формулювання періодичних граничних умов в комп'ютерних моделюваннях. На основі атомістичних моделювань дано теоретичний опис експериментів з сильнозв'язаними кулонівськими структурами в системі іонів в пастках Пеннінга. У числових експериментах методом Монте Карло пояснено серію структурних переходів між фазами з квадратною (об'ємоцентрованою кубічною) і гексагональною (гранецентрованою кубічною або гексагональною щільноупакованою) симетрією, що чергуються зі збільшенням ширини потенціальної ями та побудовано відповідну фазову діаграму, яка цілком узгоджується з експериментом.

Виконано дослідження нелінійного екранування, ефективної взаємодії і кристалізації заряджених колоїдних кристалів. Методом Монте Карло обгрунтовано застосовність нелінійної теорії Пуассона-Больцмана та досліджено вплив зарядової асиметрії та нелінійних ефектів в екрануванні макрозарядів на кристалізацію кулонівських структур у заряджених колоїдах. Показано, що врахування нелінійних ефектів в теорії Пуассона-Больцмана, так само як і атомістичні моделювання Монте Карло, призводять до якісних відмінностей від лінійної теорії Дебая-Хюккеля. При збільшенні константи зв'язку відбувається конденсація плазмових зарядів на поверхні макроіонів, в результаті чого, в границі малих розмірів макроіонів, відбувається повне екранування. Досліджено вплив нелінійних ефектів на фазову діаграму колоїдних систем на основі моделі з Юкавським потенціалом. Показано, що вплив нелінійних ефектів призводить до існування граничної мінімальної зарядової асиметрії Z=355, нижче якої кристалізація кулонівських структур у колоїдних системах неможлива.

На основі дифузійно-дрейфової моделі та методом броунівської динаміки показано, що процеси зарядки плазмовими струмами макрочастинки, зануреної у сильнозіткнювальне плазмове середовище, призводять до виразних якісних змін у асимптотичній поведінці екранованого поля в порівнянні з термодинамічно рівноважним випадком макрочастинки з фіксованим постійним зарядом. У випадку, коли джерела плазми розташовані на нескінченності, на великих відстанях спостерігається кулонівське поле з певним ефективним зарядом. Ефект екранування проявляється в зменшенні цього ефективного заряду в порівнянні з вихідним «чистим» зарядом макрочастинки. Чим менше відношення довжини Дебая до розміру макрочастинки, тим менший ефективний заряд. У тому випадку, коли джерела іонізації плазми розподілені рівномірно по об'єму, існує скінченна довжина екранування порядку 10-50 довжин Дебая. При цьому стаціонарний заряд макрочастинки, так само як і електричне поле всередині

приповерхневого шару (порядку ~ 10 радіусів Дебая) не залежить від розподілу джерел іонізації. В рамках моделювань методом броунівської динаміки показано, що величина відносної дисперсії заряду макрочастинки, що виникає внаслідок флуктуацій у сильнозіткнювальному плазмовому середовищі, залежить тільки від співвідношення коефіцієнтів дифузій позитивної і негативної компонент і не залежить від інших параметрів, а її величина має порядок одиниці.

У числових експериментах броунівською динамікою досліджено явища самоорганізаціїї вихорів у замагніченій електронно-дірковій плазмі у двовимірних напівпровідникових гетероструктурах. Показано, що нерівноважні процеси рекомбінації та генерації зарядів ініціюють у замагнічених планарних двокомпонентних кулонівських системах самоорганізацію впорядкованих дисипативних або когерентних дрейфових вихрових структур з чітким просторовим розділенням зарядів, які знаходяться в стані, далекому від теплової рівноваги.

В рамках теорії фазових полів досліджено структуроутворення та контактні явища у евтектичних системах, зокрема, кінетику структуроутворення при кристалізації борид-боридної евтектики LaB_6-ZrB_2. В моделюваннях відтворюються характерний вигляд фазової діаграми в області евтектичної точки, просторова сегрегація компонент, формування структури з переохолодженого розплаву і повний розпад системи при релаксації до термодинамічної рівноваги. Відтворюється процес формування волокнистих структур при спрямованій кристалізації і характер залежності просторового параметра структури, що утворюється, від швидкості. Продемонстровано, що впорядковані волокнисті структури утворюються лише в певному діапазоні швидкостей кристалізації. На основі теорії фазових полів в моделі з незмішуваністю компонент в твердому стані досліджена кінетика контактного плавлення і пов'язаних міжфазних явищ на прикладі бінарної евтектичної системи CuSi. Для аналізу кінетики в рамках

теорії фазових полів запропоновано метод прямого обрахунку функціоналу вільної енергії. Показано, що завдяки впливу міжфазної поверхневої енергії виникає можливість існування рівноважних трифазних (тверда речовина-рідина- тверда речовина) станів поблизу евтектичної точки, які описують повний розпад з рідким інтерфейсом.

У числових експериментах методом молекулярної динаміки досліджена кінетика контактних явищ в бінарній евтектиці AgCu. Показано, що контакт ідеальних кристалічних фаз є термодинамічно нестійким. Релаксація до рівноваги у твердій фазі супроводжується утворенням стаціонарної розупорядкованої зони на межі між кристалічними фазами. Її ширина збільшується з ростом температури і досягає декількох періодів гратки поблизу точки контактного плавлення. Температура, при якій спостерігається початок контактного плавлення, залежить від взаємної орієнтації граток. Продемонстровано, що зона інтерфейсу поблизу евтектичної температури характеризується зростанням амплітуди атомних коливань і збільшенням коефіцієнтів дифузії компонентів, аж до значень, характерних для рідкої фази. При підвищених температурах повномасштабний процес евтектичного плавлення ініціюється збільшенням товщини інтерфейсу і втратою порядку, зумовленого наявністю суміжних кристалічних структур. На підставі отриманих результатів дано пояснення експериментальним дослідженням контактних явищ в бінарній евтектиці AlSi, де методами рентгенографічного аналізу було показано істотне зростання амплітуди коливань атомів в зоні інтерфейсу (в порівнянні з чистими компонентами) при наближенні до евтектичної температури. Запропоновано інтерпретацію рівноважним трифазним станам повного розпаду в бінарній евтектиці з рідким інтерфейсом, які передбачаються теорією фазових полів в області евтектичної температури. Такі стани можна розглядати як прояв явища «контактного передплавлення», що локалізоване в деякому інтервалі температур поблизу евтектичної точки. При цьому розупорядкована зона

інтерфейсу з підвищеними коефіцієнтами дифузії описується в термінах фазової змінної як рідкий стан.

Для аналізу структурної кінетики кристалічних тіл в процесі структурних перетворень запропоновано підхід, заснований на дослідженні поведінки топології хімічних зв'язків і відповідних деформаційно-незалежних структурних функцій, які відіграють роль параметрів порядку. На основі моделювання методом молекулярної динаміки виконано теоретичне дослідження кінетики зв'язків в процесі деформації та руйнування кристалічної структури на прикладі ікосаедричного карбіду бору при інтенсивних навантаженнях уздовж вуглецевих ланцюжків. Показано, що процес руйнування ініціюється переважно розривом внутрішньоікосаедричних зв'язків, а міжікосаедричні зв'язки руйнуються значно менше і з запізненням.

Ключові слова: кулонівські кристали, нелінійне екранування, атомістичне моделювання, фазова діаграма, рівняння Пуассона – Больцмана, вихрові структури, спрямована кристалізація, евтектична структура, контактне плавлення, міжфазний інтерфейс, теорія фазових полів.

ABSTRACT

Bystrenko O.V. Formation of ordered structures in condensed systems.- Qualification scientific work with the rights of a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences in the specialty 01.04.07 "solid state physics" (natural sciences, 105 - applied physics and nanomaterials). - Frantsevich Institute for materials science problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2021.

The work considers the phenomena of structure formations in two classes of condensed systems, - the many-particle systems with dominant Coulomb

interactions and eutectic systems. These latter are capable of forming ordered structures with spatial parameters in the range of 0.1 - 100 μm. Known examples of systems with Coulomb interaction are experimental systems of electrons on the surface of liquid helium and ionic systems in Penning traps, charged colloidal solutions, charged dusty plasma structures. The case of charged colloidal and plasma-dust structures is characterized by the presence of a colloidal or dust component, i.e. solid phase macroparticles with a size of the order of 100 - 1000 nm, capable of accumulating an electric charge of the order of 10^2-10^5 electron charges. Due to the significant Coulomb interaction, the potential energy in these systems can exceed the kinetic energy by orders, which results in the formation of ordered arrays (lattices) of macroparticles with spatial parameters in the range of 0.1-100 μm, often called Coulomb crystals. Coulomb crystals have many features in common with the ordinary crystalline solid phase. They crystallize most often in BCC or FCC structures, have a non-zero shear modulus, and are capable of propagating transverse acoustic waves.

Eutectic systems are the multicomponent systems characterized by immiscibility in the solid phase. As a result, during the crystallization of such systems there occurs a separation of phases with the formation of a grain eutectic structure. Distinct phenomena of clear spatial ordering are observed in the process of directional crystallization of eutectic melts, which is accompanied by the formation of fibrous structures with characteristic spatial parameters in the range of 0.1-1 μm. In contrast to Coulomb crystals, in eutectic systems the phenomena of spatial ordering are realized during the relaxation to the state with minimal free energy, i.e., far from thermodynamic equilibrium. The study of the processes associated with the formation of ordered structures in above mentioned systems is important in view of the practical applications in new technologies for the manufacture and processing of materials. Charged colloidal crystals and ordered eutectic structures attract the attention of researchers due to their use in the manufacture of materials for photonics and optoelectronics, new industries that

have significant potential in creating new methods of information processing and digital devices. Interest in charged dust structures in plasma is due to the emergence and development of technologies for plasma etching of chips and plasma processing of materials. The presence of a dust component can significantly affect the technological processes, so the study of the phenomena of charging and shielding of macroparticles is a necessary condition for improving these technologies. Eutectic systems can be used directly to obtain materials with a special structure and properties, such as the directionally crystallized fibrous ceramic composites. In addition, the phenomenon of eutectic melting by itself has important technological aspects. For example, the addition of a small amount of additive that exhibits eutectic interaction with the main components, can completely change the kinetics of structure formation and the properties of the resulting materials during sintering of ceramic composites.

The aim of this work was to study the structure and related properties and phenomena in the above systems, such as spatial parameters and lattice types, phase diagrams and their dependence on the conditions and parameters; effective shielded potentials of charged macroparticles and their dependence on nonlinear effects, effects of discreteness and non-equilibrium of the shielding medium; characteristics of structure formation processes and contact phenomena in eutectic systems like spatial phase and component concentration distributions, diffusion coefficients in the interface zone.

The main research method was the method of numerical experiments and computer simulations, which were based on the theory of Brownian motion and molecular dynamics; statistical physics of equilibrium systems; Poisson-Boltzmann theory; kinetic Fokker-Planck theory and phase field theory. The Monte Carlo statistical method was used to study the structure of equilibrium systems as well.

As a part of the work, the properties of a strongly correlated condensed state in Coulomb systems were studied. Algorithms were developed for calculating

Coulomb energy in infinite quasi-two-dimensional structures in the form of fast-converging Ewald sums in the direct three-dimensional coordinate and inverse two-dimensional spaces. These latter are necessary for the correct formulation of periodic boundary conditions in computer simulations. Based on atomistic simulations, a theoretical description of the experiments with strongly coupled Coulomb structures in ion systems in Penning traps is given. In numerical Monte Carlo experiments, an explanation for a series of structural transitions between the phases with alternating square (body-centered cubic) and hexagonal (face-centered cubic or hexagonal closely packed) symmetry observed in these experiments has been given. A corresponding phase diagram quite consistent with the experiment is constructed.

Nonlinear macroparticle shielding, effective interactions, and crystallization of charged colloidal crystals have been investigated. On the basis of the Monte Carlo simulations, the general applicability of the nonlinear Poisson-Boltzmann theory was substantiated and the effects of charge asymmetry and nonlinearity in macro-charge shielding on the crystallization of Coulomb structures in charged colloids were studied. It is shown that the allowance for the nonlinear effects in the Poisson-Boltzmann theory, as well as Monte Carlo atomistic simulations, result in qualitative differences from the linear Debye-Hückel theory. As the coupling constant increases, the plasma charges condense on the surface of macroions, giving rise to complete shielding in the limit of small macroions. The effect of nonlinear screening on the phase diagram of colloidal systems on the basis of the model with the shielded Yukawa potential is studied. It is shown that the influence of nonlinear effects leads to the existence of a threshold for the minimum charge asymmetry, $Z=355$, below which crystallization of Coulomb structures in colloidal systems is impossible.

Based on the diffusion-drift model and the Brownian dynamics method, it is shown that the processes of charging a macroparticle immersed in a strongly collisional plasma medium by plasma currents result in distinct qualitative

changes in the asymptotic behavior of the shielded field as compared to the thermodynamically equilibrium case of a macroparticle with a fixed constant charge. In the case that the plasma sources are located at infinity, a Coulomb field with a certain effective charge is observed at long distances. The shielding effect manifests itself in a decrease in this effective charge compared to the original "net" charge of the macroparticle. The smaller the ratio of the Debye length to the size of the macroparticle, the smaller the effective charge. In the case that the plasma ionization sources are distributed uniformly over the volume, there is a finite shielding length of the order of 10-50 Debye lengths. With this, the stationary charge of the macroparticle, as well as the electric field inside the near-surface layer (on the order of 10 Debye radii), does not depend on the type of boundary conditions. In the framework of Brownian dynamics simulations, it is shown that the value of the relative charge dispersion of a macroparticle that occurs due to fluctuations in a strongly collisional plasma background depends only on the ratio of the diffusion coefficients of the positive and negative components regardless of the other parameters, and its magniutude is on the order of one.

In numerical experiments with Brownian dynamics, the phenomena of self-organization of vortices in magnetized Coulomb systems are studied. It is shown that non-equilibrium processes of charge recombination and generation initiate self-organization of ordered dissipative or coherent drift vortex structures in magnetized planar two-component Coulomb systems with an expressed spatial separation of charges that are in a state far from thermal equilibrium.

Within the framework of the phase field theory, the formation of structure and contact phenomena in eutectic systems are studied. In particular, the kinetics of structure formation during the crystallization of the LaB_6-ZrB_2 boride-boride eutectic is examined. In simulations, the typical form of the phase diagram in the region of the eutectic point, spatial segregation of components, the formation of a structure from a supercooled melt, and the complete decomposition of the system

in the process of relaxation to the thermodynamic equilibrium are reproduced. The process of formation of fibrous structures during the directional crystallization and the behavior of the spatial parameter of the formed structure as dependent on the velocity are reproduced as well. It is demonstrated that ordered fibrous structures are formed only in a certain range of crystallization rates. Based on the phase field theory with immiscibility of components in the solid state, the kinetics of contact melting and the related inter-facial phenomena in the binary eutectic CuSi system are studied. To analyze the kinetics in the framework of the phase field theory, a method for the direct calculation of the free energy functional is proposed. It is shown that due to the effects of inter-facial surface energy the existence of equilibrium three - phase (solid – liquid - solid) states near the eutectic point is possible, which describe a complete decomposition with a liquid interface.

In numerical experiments, the kinetics of contact phenomena in the binary eutectic of AgCu was studied by the method of molecular dynamics. It is shown that the contact of ideal crystal phases is thermodynamically unstable. Relaxation to equilibrium in the solid phase is accompanied by the formation of a stationary disordered zone at the interface between the crystal phases. Its width increases with increasing the temperature and reaches several lattice periods near the point of contact melting. The temperature at which the beginning of contact melting is observed depends on the orientation of the lattices. It is shown that the interface zone near the eutectic temperature is characterized by an increase in the amplitude of atomic oscillations and an increase in the diffusion coefficients of components, up to the values typical for the liquid phase. At elevated temperatures, a full-scale eutectic melting process is initiated by an increase in the thickness of the interface and a loss of order associated with the presence of adjacent crystal structures. Based on the results obtained, an explanation is given for experimental studies of contact phenomena in binary eutectic AlSi, where X-ray analysis methods showed a significant increase in the amplitude of atomic oscillations in the interface zone (as compared to pure components) when approaching the eutectic temperature. An

interpretation for the equilibrium three-phase states with complete decomposition in binary eutectic with a liquid interface predicted by the phase field theory near the eutectic temperature is proposed. The latter can be considered as a manifestation of the phenomenon of contact "pre-melting", which is localized in a certain temperature interval near the eutectic point. In this case, the disordered interface zone with increased diffusion coefficients is described in terms of the phase variable as a liquid state.

To analyze the structural kinetics in crystals in the process of structural transformations, an approach based on the study of the behavior of the chemical bond topology and the associated strain-independent structural functions which play the role of order parameters is proposed. On the basis of molecular dynamics modeling, a theoretical study of bond kinetics in the process of deformation and destruction is performed at the example of icosahedral boron carbide under intensive loads applied along carbon chains. It is shown that the destruction process is initiated mainly by breaking intra-icosahedral bonds while the inter-icosahedral bonds are destroyed much less and with a delay.

Keywords: Coulomb crystals, nonlinear shielding, atomistic modeling, phase diagram, Poisson – Boltzmann equation, vortex structures, directional crystallization, eutectic structure, contact melting, inter-phase interface, phase field theory.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Critical effects in screening of high-Z impurities in plasmas”, *Physics Letters A*, vol. 255, pp. 325-330, 1999.
2. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Nonlinear screening of high-Z grains and formation of Coulomb lattices in colloidal plasmas”, *Physics Letters A,* vol. 262, pp. 72-75, 1999.
3. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Structure of strongly coupled colloidal plasmas: A Monte-Carlo study”, *Physics Letters A*, vol. 274, pp. 47-52, 2000.
4. O. Bystrenko, “Calculation of the Coulomb energy in quasi-two-dimensional systems”, *Physical Review E,* vol. 65, issue 3, pp. 037702 -1-4, 2002.
5. O. Bystrenko, “Structural Transitions in One-Dimensionally Confined One Component Plasmas”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 2, pp. 025401-1-4 (R), 2003.
6. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 6, pp. 066403-1 -5, 2003.
7. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Computer simulations of charge fluctuations in dusty plasmas”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 50, pp. 557-562, 2005.
8. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Self-organization of dissipative and coherent vortex structures in non-equilibrium magnetized two-dimensional plasmas”, *Physica Scripta*, vol. 82, pp. 035501-1-9, 2010.
9. O. Bystrenko, V. Kartuzov, “Contact melting and the structure of binary eutectic near the eutectic point”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 124-128, 2014.

10. V.V. Kartuzov, O.V. Bystrenko, “Simulating the Solidification of Boride–Boride Eutectics”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 56, pp. 355–361, 2017.

11. O. Bystrenko and V. Kartuzov, “Interface structure and contact melting in AgCu eutectic. A molecular dynamics study”, *Materials Research Express*, vol. 4, pp. 126503-1-8, 2017.

12. O. Bystrenko, J. Jiang, F. Dong, X. Li, J. Qiu, J. Liu, J. Zhang, “Kinetics of bonds at structural breakdown in boron carbide under intensive loads: a molecular dynamics study”, *Computational Materials Science*, vol. 180, pp. 109711-1-6, 2020.

13. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Nonlinear phenomena in screening of highly charged grains in plasmas”, *Condensed Matter Physics*, vol. 1, pp. 169-178, 1998.

14. A.G. Zagorodny, A.G. Sitenko, O.V. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, “Statistical theory of dusty plasmas: Microscopic description and numerical simulations”, *Physics of Plasmas*, vol. 8, pp. 1893-1902, 2001.

15. O. Bystrenko, “Crystal structure of strongly coupled one-component plasmas confined in quasi-two-dimensional geometry”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 48, pp. 1055-1061, 2003.

16. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of high-Z grains and related phenomena in colloidal plasmas”, *Condensed Matter Physics*, vol. 6, pp. 425-445, 2003.

17. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study”, *Physics Letters A*, vol. 329, pp. 83-87, 2004.

18. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Nonlinear screening of charged cylindrical macroparticles in plasmas”, *Physica Scripta* vol. 78, pp. 025502-1-4, 2008.

19. О.Н. Григорьев, В.Б. Винокуров, Б.А. Галанов, Л.М. Мелах, А.В.

Быстренко, “Спекание ультравысокотемпературной керамики: процессы на границах зерен и формирование свойств”, В кн.: *Наука про матеріали: досягнення та перспективи*, т.1, Київ: Академперіодика, с. 121-152, 2018.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

20. В.В. Картузов, О.В. Бистренко, І.П. Мотієнко, “Моделювання структуроутворення в процесі спрямованої кристалізації LaB_6—ZrB_2”, *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві, ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №16, с. 69-73, 2014.

21. Б.О. Галанов, В.В. Картузов, О.В. Бистренко, С.М. Іванов, “Модель формування евтектичних композитів методом спрямованої кристалізації”, *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві, ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №20, с. 57-63, 2018.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

22. O. Bystrenko, A. Zagorodny, K. Heinzinger, “Effective forces in dusty plasmas and colloidal suspensions”, *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 20C, pp. 1372-1375, 1996 .

23. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Critical effects in screening of finite-size charges in plasmas”, in: Proceedings of 1998 International Congress on Plasma Physics & 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics Praha, June 29 - July 3, 1998, *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 22C, pp. 2533-2536, 1998.

24. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Critical effects in screening of high-Z impurities and their implications in space ordering phenomena in colloidal plasmas”, in: *Book of Abstracts, XXth IUPAP International Conference on Statistical Physics*, Paris, July 20-24, 1998.

25. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Minimal charge asymmetry for Coulomb lattices in colloidal plasmas: Effects of nonlinear screening”, in: *Frontiers in Dusty Plasmas*, edited by Y. Nakamura, T. Yokota and P.K. Shukla, Elsevier Science, pp. 409-412, 1999.

26. A. Zagorodny, O. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, “Microscopic models in kinetic theory and numerical simulations of dusty plasmas”, in: *Proceedings of Second Capri workshop on dusty plasmas*, May 10-12, pp. 34-35, 2001.

27. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 27A, pp. P4.105-1-4, 2003.

28. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 27A, pp. P4.123-1-4, 2003.

29. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of International Conference "Physics of Low Temperature Plasma"*, Kyiv, 'Navchal'na Knyga', 2004.

30. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study”, in: *Dusty plasmas in applications, Proceedings of International Conference on Physics on Dusty and Combustion Plasmas*, Odessa, P.135, 2004.

31. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Grain interaction and ordering in a dusty plasma”, in: *Ionic Soft Matter: Modern trends in Theory and Applications*, edited by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, Springer, pp. 291-314, 2005.

32. O. Bystrenko, “Structure of Strongly Coupled Plasmas in Quasi-two-dimensional Confinement. A Monte Carlo Study”, in: *Proceedings of 13th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

33. T. Bystrenko, O. Bystrenko and A. Zagorodny, “Computer simulations of the Grain Charge Fluctuations in Dusty Plasmas”, in: *Proceedings of 13-th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

34. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Brownian dynamics study of grain charge fluctuations in dusty plasmas”, in: *Book of Abstracts, International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems*, Moscow, pp. 50-51, 2005.

35. A. Zagorodny, O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Filippov, A. Momot, A. Pal’, and A. Starostin, “Effective grain interaction in dusty plasmas: theoretical description and numerical simulation”, in: I*nternational Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Prague, Czech Republic, p. 26, 2007.

36. О. Бистренко, Т. Бистренко, “Самоорганізація дисипативних та когерентних дрейфових вихрових структур в замагніченій сильнозіткнювальній двовимірній плазмі. Комп’ютерні експерименти методом Ланжевенівської динаміки”, *БОГОЛЮБІВСЬКІ ЧИТАННЯ присвячені 45-річчю Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України*, 13-15 грудня, с.16, 2010.

37. V. Kartuzov, O. Bystrenko, “Phase-field simulations of eutectic melting”, in: *Book of Abstracts, International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday,* Kiev, October 8-12, 2012.

38. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Drift vortices in non-equilibrium magnetized plasmas. A Brownian dynamics study”, in: *Book of Abstracts, International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday,* Kiev, October 8-12, 2012.

39. T. Bystrenko, O. Bystrenko, S. Zubkova, "Nonlinear effects in screening of highly charged cylindrical macroparticles in plasmas", in: *Proceedings of the XXI International Conference "Electronics and Applied Physics"*, 19-22, October, Kiev, pp. 178-179, 2016.

40. O. Bystrenko, V. Kartuzov, "Computer simulations of the diffusion zone structure in binary eutectic", in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.

41. O. Bystrenko, V. Kartuzov, "Simulation of structure formation in the process of directional crystallization of LaB_6-ZrB_2", in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....24

ВСТУП……..……25

РОЗДІЛ 1. КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ. ОГЛЯД МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ…….…….45

1.1 Атомістичні моделювання методами молекулярної динаміки та Монте Карло. Ефективна взаємодія в багаточастинкових системах…….……..47

1.2 Структуроутворення в нерівноважних системах. Ймовірнісний опис кінетичних процесів в рамках рівняння Фоккера-Планка. Теорія фазових полів……..…….……..52

РОЗДІЛ 2. СИЛЬНОКОРЕЛЬОВАНИЙ КОНДЕНСОВАНИЙ СТАН В КУЛОНІВСЬКИХ СИСТЕМАХ. КУЛОНІВСЬКІ КРИСТАЛИ …….59

2.1 Обчислення сум Евальда для квазідвовимірних кулонівських систем.....61

2.2 Структурні фазові переходи в кулонівських кристалах в умовах квазідвовимірного конфайнменту. Моделювання методом Монте Карло……...……..……...70

2.3 Фазовий перехід кристалізації-плавлення в квазідвовимірних кулонівських системах……...…….……...85

2.4 Висновки…….……..94

РОЗДІЛ 3. НЕЛІНІЙНЕ ЕКРАНУВАННЯ, ЕФЕКТИВНА ВЗАЄМОДІЯ І КРИСТАЛІЗАЦІЯ ЗАРЯДЖЕНИХ КОЛОЇДНИХ КРИСТАЛІВ.....96

3.1 Нелінійні ефекти в екрануванні макрозарядів у плазмі ……..98

3.2 Структура і ефективна взаємодія в сильно асиметричних двокомпонентних кулонівських системах. Атомістичні моделювання

методом Монте Карло……..…….……..113

3.3 Вплив нелінійного екранування на кристалізацію колоїдних систем……..…….……..125

3.4 Висновки……..…….…….…133

РОЗДІЛ 4. ЕКРАНУВАННЯ ТА ФЛУКТУАЦІЇ МАКРОЗАРЯДІВ В НЕРІВНОВАЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....135

4.1 Ефективне екранування макрочастинок у нерівноважній пиловій плазмі. Розрахунок ефективного потенціалу на основі дифузійно-дрейфового наближення……..…….……..137

4.2 Ефекти дискретності плазмових струмів. Флуктуації заряду макрочастинок……...……..….148

4.3 Висновки……..…… ……..161

РОЗДІЛ 5. САМООРГАНІЗАЦІЯ ВИХРОВИХ СТРУКТУР І ЕФЕКТ РОЗШАРУВАННЯ ЗАРЯДІВ У НЕРІВНОВАЖНИХ ЗАМАГНІЧЕНИХ КУЛОНІВСЬКИХ СИСТЕМАХ……..…….163

5.1 Атомістичні моделювання самоорганізації вихорів у нерівноважній замагніченій плазмі у планарних структурах……...……165

5.2 Моделювання самоорганізації вихорів у замагніченій плазмі на основі рівняння Фоккера-Планка……..187

5.3 Висновки……...……...…..192

РОЗДІЛ 6. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА КОНТАКТНІ ЯВИЩА У ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ ……...…….194

6.1 Формування волокнистних структур при спрямованій кристалізації боридної кераміки $LaB_6 - ZrB_2$. Моделювання на основі теорії фазових полів.....196

6.2 Модель формування евтектичних композитів методом спрямованої кристалізації в рамках модифікованої задачі Стефана.....206

6.3 Дослідження структури дифузійної зони і контактного плавлення в евтектичних системах в рамках теорії фазових полів.....214

6.4 Висновки……...…….229

РОЗДІЛ 7. СТРУКТУРНА КІНЕТИКА ПРИ КОНТАКТНИХ ЯВИЩАХ ТА РУЙНУВАННІ КРИСТАЛІВ. МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЮ ДИНАМІКОЮ……...……230

7.1 Структура міжфазного інтерфейсу, явище передплавлення і контактного плавлення в бінарних евтектиках. Моделювання контактних явищ в системі AgCu методом молекулярної динаміки.232

7.2 Аналіз топології та функції реакції та розриву хімічних зв'язків для опису структурних перетворень кристалів…… ….245

7.3 Кінетика хімічних зв'язків при руйнуванні ікосаедричного карбіду бору під дією механічних навантажень……247

7.4 Висновки……..…….…….263

ВИСНОВКИ.....266

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....271

ДОДАТКИ.....296

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ОЦК; BCC – об’ємоцентрована кубічна (гратка);

ГЦК; FCC – гранецентрована кубічна (гратка);

ГЩУ; HCP – гексагональна щільно упакована (гратка);

NVT — ізохорично-ізотермічний (канонічний) ансамбль;

NPT — ізобарично-ізотермічний ансамбль;

EAM (embedded atom method) — метод зануреного атома ;

ReaxFF (reactive force-fields) — реагуючі силові поля (метод);

ДЛВО – Дерягін-Ландау-Вервей-Овербек (теорія);

$\langle ... \rangle$ - усереднення по ансамблю;

k_B - стала Больцмана;

e — абсолютне значення заряда електрона;

T – температура;

N – число частинок;

Z — зарядове число;

D — коефіцієнт дифузії;

r_D; r_{Deb} - радіус Дебая;

$\Gamma = q^2 / k_B T d$ - константа зв’язку кулонівської системи (d — середня відстань між частинками).

ВСТУП

В області 0.1-100 мкм і на часових інтервалах $10^{-6} - 10^{3}$ с спостерігається величезна кількість явищ, пов'язаних із формуванням структури матеріалів, які мають вирішальне значення для їх механічних, електромагнітних та інших важливих макрохарактеристик. Це такі процеси як формування мікрозерен, зростання дендритів, фазові переходи і утворення доменної структури в ферро - і сегнетоелектриках, тощо. Ці явища знаходять широке використання у технологічних процесах обробки та виготовлення матеріалів зі спеціальними та покращеними властивостями, наприклад, для отримання надтвердої жаростійкої кераміки для авіакосмічної техніки, матеріалів для електроніки та плазмоніки, у виробництві електронних вакуумних приладів великої потужності.

Обґрунтування вибору теми дослідження. В даній роботі розглядаються явища структуроутворення у двох класах конденсованих середовищ, - у багаточастинкових системах з кулонівською взаємодією та евтектичних системах. Останні об'єднує їх здатність до формування упорядкованих структур з просторовими параметрами в області 0.1 — 100 мкм. Гіпотеза про можливість існування упорядкованої кристалічної фази у кулонівських системах, утворюваних вільними електронами у твердому тілі, була висунута Вігнером у 1934 році, а підтвердження існування Вігнерівських кристалів було вперше отримано Граймсом і Адамсом у 1979 році в експериментах з електронами на поверхні рідкого гелію, де спостерігалась кристалізація двовимірної електронної гратки гексагональної симетрії. Іншими відомими прикладами систем з домінуючою кулонівською взаємодією, здатними формувати упорядкований стан, є експериментальні іонні системи у пастках Пеннінга, заряджені колоїдні розчини, заряджені плазмово-пилові структури.

На даний час властивості конденсованих кулонівських систем є

предметом інтенсивних досліджень. Властивості нескінченних, строго двовимірних та тривимірних систем з чисто кулонівською взаємодією теоретично вивчені досить детально шляхом комп'ютерних моделювань в рамках фундаментальної моделі однокомпонентної плазми. В той же час, детальна структура сильнозв'язаної однокомпонентної плазми в умовах геометричного конфайнменту, зокрема, в планарній геометрії скінченної товщини, залишалась до останнього часу менш вивченою. Згідно теоретичних оцінок в рамках теорії рідини з урахуванням локальних кореляцій густини, та експериментів з планарними іонними структурами в пастках Пеннінга, в таких системах повинні утворюватись кристалічні шаруваті структури, а при збільшенні ширини системи має відбуватись серія структурних фазових переходів між фазами зі змінною симетрією (квадратною та гексагональною, що чергуються). Однак, прямі комп'ютерні експерименти, які б підтверджували ці факти на основі атомістичних моделей, були до останнього часу відсутні. Тому одним із важливих питань є вирішення цієї проблеми шляхом прецезійних атомістичних комп'ютерних моделювань. Значення цих питань для теорії полягає у тому, що вони дають змогу перевірити як загальні принципи класичної статистичної механіки, так і конкретні теоретичні гіпотези та моделі.

Для випадку заряджених колоїдних та плазмово-пилових структур характерним є наявність колоїдної або пилової компоненти, тобто макрочастинок твердої фази розміром порядку 100 — 1000 нм, здатних накопичувати електричний заряд порядку 10^2-10^5 електронних зарядів. У класичних зарядово-стабілізованих колоїдних системах заряд виникає внаслідок фізико-хімічних процесів взаємодії з розчином електроліту на поверхні колоїдних частинок і є фіксованим, незалежним від часу, а система в цілому знаходиться у стані, близькому до термодинамічної рівноваги. У плазмово-пилових структурах заряд макрочастинок є результатом зарядки плазмовими струмами внаслідок різниці в рухливості іонів та електронів.

Заряд при цьому характеризується флуктуаціями, а система є нерівноважною. Завдяки значному заряду макрочастинок, потенціальна енергія в цих системах може на порядки перевищувати кінетичну енергію, що призводить до формування сильнокорельованого конденсованого стану у макрокомпоненті. Цей стан супроводжується утворенням впорядкованих масивів (граток) макрочастинок з просторовими параметрами у межах 0.1-100 мкм, які часто також називають кулонівськими кристалами.

Варто підкреслити, що назву “кристали” кулонівські структури отримали завдяки тому, що мають багато спільних рис зі звичайною кристалічною твердою фазою. Зокрема, вони кристалізуються найчастіше у ОЦК та ГЦК структурах, мають відмінний від нуля модуль зсуву, та здатні розповсюджувати поперечні акустичні хвилі.

Властивості кулонівських кристалів, такі як фазова діаграма, тип гратки, пружні константи, визначаються взаємодією між макрочастинками, яка в колоїдних та плазмово-пилових кристалах є екранованою кулонівською взаємодією. Для оцінки властивостей у таких випадках часто використовують взаємодію у вигляді потенціалу Юкави, що грунтується на лінійній теорії екранування. Зокрема, на даний час досить добре вивчена шляхом комп'ютерних моделювань фазова діаграма юкавської системи. Однак в реальних системах властивості екранування можуть сильно відрізнятись від передбачень лінійної теорії. У рівноважних заряджених колоїдних кристалах значний вплив мають нелінійні ефекти, а у випадку плазмово-пилових кристалів характер екранування визначається також нерівноважними процесами зарядки макрочастинок плазмовими струмами, коли застосування рівноважної статистичної теорії є цілком необгрунтованим. Теоретичне вивчення цих процесів шляхом комп'ютерних моделювань та числових експериментів є необхідним для розуміння процесів формування та коректного опису кулонівських кристалів.

Варто зазначити, що на даний час вивченню цих питань було присвячено

значне число досліджень і опубліковано велику кількість робіт. Зокрема, нелінійні ефекти вивчались у рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана. Результати досліджень свідчать, що врахування нелінійності призводить до підсилення ефекту екранування і зменшення ефективного заряду. Однак деякі важливі питання залишались до останнього часу недостатньо вивченими. Це стосується, зокрема, перевірки загальної застосовності нелінійної теорії Пуассона-Больцмана атомістичними методами та вивчення впливу нелінійних ефектів на структуру та фазову діаграму колоїдних кулонівських систем. Екранування макрозарядів у нерівноважному плазмовому середовищі з урахуванням плазмових струмів досить грунтовно вивчено у випадку беззіткнювальної плазми. У ряді робіт було показано, що екрановане поле у цьому випадку має асимптотичну поведінку обернено пропорційну квадрату відстані. В той же час випадок нерівноважного плазмового середовища із сильними зіткненнями, наприклад, слабкоіонізованого газу, залишається менш вивченим.

Дрейфові вихрові кристали, які спостерігаються в замагнічених електронних колонах, є прикладом структуроутворення у досить екзотичних не-нейтральних кулонівських системах, стабільність яких підтримується присутністю сильного магнітного поля. Успішне теоретичне пояснення властивостей таких структур було досягнуто в рамках відносно простої дрейфово-пуассонівської моделі. Важливе питання, яке виникає у цьому контексті, - питання про можливість подібної дрейфової вихрової самоорганізації у більш звичайних класичних двокомпонентних плазмових системах, таких як замагнічена електронно-діркова плазма у напівпровідниках або у слабкоіонізованих газах. Дослідження таких явищ на основі атомістичних моделювань з врахуванням нерівноважних процесів іонізації та рекомбінації зарядів є важливим для розуміння фізичних механізмів самоорганізації у відкритих системах, особливо, на атомно-молекулярному рівні. З іншого боку, явища дрейфової вихрової

самоорганізації можуть бути основою для розробки нових технологій та електронних пристроїв на їх основі у майбутньому.

Евтектичні системи — це багатокомпонентні системи, які характеризуються незмішуваністю в твердій фазі. Як наслідок, при кристалізаціїї таких систем відбувається сепарація фаз з утворенням зернистої евтектичної структури. Виразні явища чіткого просторового упорядкування спостерігаються при спрямованій кристалізації евтектичних розплавів, яка супроводжується утворенням волокнистих структур з характерними просторовими параметрами у межах 0.1-10 мкм. На відміну від кулонівських кристалів, в евтектичних системах явища просторового впорядкування реалізуються в процесі релаксації до стану з мінімальною вільною енергією, тобто в стані, далекому від термодинамічної рівноваги. У цьому відношенні просторове впорядкування в евтектичних системах має багато спільного з явищами самоорганізації у відкритих системах. Характерним для евтектичних систем є явище контактного (евтектичного) плавлення, коли температура плавлення в зоні контакту компонент виявляється нижчою, ніж у кожної із компонент окремо. Суттєвий прогрес у розумінні і теоретичному описі явищ структуроутворення в евтектичних системах був досягнутий на основі теорії фазових полів, фундамент якої був закладений в роботах Кана і Хілларда у 1958 р. та Аллена і Кана у 1972 р. Фактично, нестаціонарні рівняння теорії фазових полів реалізують напівфеноменологічний опис кінетики системи, який грунтується на основних принципах термодинаміки. В рамках такого підходу на даний час пояснено і описано загальні процеси сепарації фаз з утворенням просторових структур, виконано досить багато робіт з моделювання процесів спрямованої кристалізації, вивчено теоретичні аспекти опису міжфазних інтерфейсів. Недостатньо вивченми залишаються кінетика процесів структуроутворення при спрямованій кристалізації; структурні та термодинамічні властивості міжфазного інтерфейса, особливо, поблизу

евтектичної точки. Досі залишаються маловивченими на атомному рівні структурні і транспортні властивості інтерфейсної зони і кінетика процесу контактного плавлення в евтектичних системах. Важливість теоретичного дослідження цих процесів, в тому числі атомістичними методами, полягає в тому, що властивості інтерфейсу є визначальними для процесів формування евтектичних структур.

Окрім фундаментального значення, теоретичне вивчення процесів, пов’язаних з формуванням упорядкованих структур у вищезгаданих конденсованих системах, є важливим і з огляду на практичні застосування в нових технологіях з виготовлення та обробки матеріалів. Заряджені колоїдні кристали привертають увагу дослідників останнім часом у зв’язку з їх використанням для виготовлення метаматеріалів з характерними розмірами структурних елементів порядку довжини електромагнітних хвиль оптичного та ультрафіолетового діапазону (близько 0.1-1.0 мкм). Такі матеріали можуть мати незвичайні електромагнітні характеристики, наприклад, від’ємні значення діелектричної і магнітної проникностей та від’ємну фазову швидкість світла, проявляти зонну енергетичну структуру для фотонів, тощо. Інтерес до таких систем пов'язаний з їх можливим застосуванням у фотоніці та оптоелектроніці, - нових галузях, які мають значний потенціал у створенні нових методів обробки інформації та цифрових пристроїв. Після кристалізації заряджених колоїдів, їх можна використовувати в якості матриці для витравлювання і створення впорядковано-пористих структур, або деформувати, щоб змінити структуру та тип гратки. Перевагою технологій з використанням колоїдних кристалів є можливість створення тривимірних структур, які важко отримати при штучному виготовленні метаматеріалів (наприклад, шляхом електронної або лазерної літографії). Підвищений інтерес до заряджених пилових структур у плазмі виник із появою та розвитком технологій плазмового щавлення мікросхем та плазмової обробки матеріалів. Реалізація цих технологій неминуче

призводить, внаслідок засміченння плазми пиловими частинками, до утворення нового фізичного об’єкту — пилової плазми, яка містить велику кількість заряджених плазмовими струмами пилових макрочастинок, і які суттєво впливають на перебіг технологічних процесів. Дослідження процесів зарядки та екранування макрочастинок є необхідною умовою вдосконалення цих технологій.

Властивості евтектичних систем також дуже широко використовуються у промислових технологіях, починаючи від виробництва антифризів і легкоплавких припоїв і закінчуючи виробництвом жаростійких композитних матеріалів. Евтектичні системи можуть прямо використовуватись для отримання матеріалів зі спеціальною структурою та властивостями, як, наприклад, при спрямованій кристалізації волокнистих керамічних композитів. Спрямовано-закристалізовані впорядковані евтектичні структури, як і колоїдні кристали, на даний час є предметом досліджень у контексті безпосереднього застосування в плазмоніці та оптоелектроніці. Окрім того, явище евтектичного плавлення саме по собі має важливі технологічні аспекти. Наприклад, додавання невеликої кількості присадки, що виявляє евтектичну взаємодію з основними компонентами, може знизити температуру плавлення і цілком змінити кінетику структуроутворення і властивості отримуваних матеріалів при спіканні керамічних композитів. Теоретичий аналіз контактних явищ на основі числових комп'ютерних методів має забезпечити адекватний опис структурних характеристик керамічних матеріалів та виробити рекомендації щодо поліпшення технології їх спікання.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертаційна робота була виконана у відділі “Теорії і моделювання плазмових процесів” Інституту теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України та у відділі “Прикладної математики та обчислювального експерименту в матеріалознавстві” Інституту проблем

матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України у рамках таких науково-дослідних проектів та міжнародних грантів:

1) **“**Флуктуації та розсіяння хвиль в турбулентній і запорошеній плазмі” (номер держреєстрації 0197U004784, 1997–2001);
2) “Physics and applications of colloidal and dusty plasmas” (Проект INTAS-Ukraine-96-0617, 1999-2000);
3) “Статистична теорія та числове моделювання турбулентної плазми та сильнозв'язаних Кулонових систем” (номер держреєстрації 0101U006424, 2002–2004);
4) Projet "Turbulence et phénomènes cinétiques dans les plasmas magnétisés" à l'Université Henri Poincaré-Nancy I, (Laboratoire de Physique des Milieux Ionises et Applications, 2002); (Проект "Турбулентність і кінетичні явища в замагніченій плазмі", університет Анрі Пуанкаре-Нансі I, лабораторія фізики іонізованих середовищ і застосувань);
5) “Кінетична теорія та комп'ютерне моделювання запорошеної плазми” (номер держреєстрації 0103U000536, 2001–2006), по проекту ДФФД № 2.7/00049;
6) "Lyotropic chromonic liquid crystals: a new material for advanced biosensing and optical applications", (Проект CRDF № UKP1-2617-KV-04, 2004-2006)
7) “Комп'ютерне моделювання Кулонових кристалів у квазідвовимірних системах” (номер держєестрації 0103U007294, 2001-2006), по проекту ДФФД № 2.7/00134;
8) “Фундаментальні властивості фізичних систем в екстремальних умовах” (номер держреєстрації 0107U000396, 2007–2011);
9) “Теорія нелінійних процесів в макромолекулярних структурах, наносистемах і плазмі” (номер держреєстрації 0107U007871, 2008–2012 рр.);

10) Project EOARD 118003 “Computer modeling of ceramic boride composites” (Проект УНТЦ Р-510, 2010-2013);

11) “Моделювання та обчислювальний експеримент з вивчення фізико-механічних властивостей інтерфейсних властивостей і структуроутворення в гетерофазних композитах, включаючи евтектичні” (номер держреєстрації 0115U002253, 2015-2017);

12) 项目 2016YFB-0700300, 中国国家重点研究发展计划, (Проект в рамках національної ключової програми досліджень і розробок Китаю, 2016-2019).

Мета і завдання дослідження. Основною **метою** роботи є теоретичний аналіз явищ утворення впорядкованих структур та споріднених процесів у багаточастинкових системах з домінуючою кулонівською взаємодією та евтектичних системах на просторових масштабах ~ 0.1 — 100 мкм на основі комп'ютерного моделювання атомістичними методами Монте Карло, молекулярної та броунівської динаміки, та в рамках континуальних кінетичних підходів на основі рівняння Фоккера-Планка та теорії фазових полів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання**:

1) сформулювати теоретичні моделі та розробити і відлагодити алгоритми для дослідження властивостей двовимірних і тривимірних кулонівських систем методами молекулярної та броунівської динаміки, методом Монте Карло та на основі теорій Пуассона-Больцмана та Фоккера-Планка;

2) сформулювати теоретичні моделі та розробити і відлагодити алгоритми для моделювання процесів формування структури, що відбуваються при кристалізації у евтектичних композитах на основі теорії фазових полів; розробити теоретичні моделі та відлагодити алгоритми для

аналізу та моделювання кінетичних процесів структуроутворення, що відбуваються на міжфазних границях у евтектичних системах атомістичними методами молекулярної динаміки;

3) виконати числові комп'ютерні експерименти з кулонівськими системами, спрямованими на вивчення впливу дискретності екрануючого середовища та нелінійних ефектів на екранування сильнозаряджених макрочастинок; перевірити узгодженість результатів, отриманих в рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана та методом Монте Карло;

4) виконати числові комп'ютерні експерименти з вивчення ефектів зарядки плазмовими струмами в екрануванні макрозарядів в різних умовах, дослідити поведінку ефективного екранованого потенціалу та визначити його асимптотику;

5) виконати на основі сформульованих моделей числові комп'ютерні експерименти по вивченню структури однокомпонентних та асиметричних двокомпонентних кулонівських систем; вивчити вплив геометричного конфайнменту та нелінійного екранування на фазову діаграму кулонівських систем і визначити умови, за яких можлива кристалізація;

6) виконати числові експерименти по дослідженню впливу зовнішніх магнітних полів на кінетичні процеси та структуроутворення в нерівноважних двокомпонентних кулонівських системах;

7) виконати на основі теорії фазових полів числове моделювання з вивчення формування структури в евтектичних системах в різних умовах, включаючи спрямовану кристалізацію;

8) дослідити в комп’ютерних моделюваннях на основі теорії фазових полів кінетику контактних явищ, властивості та структуру дифузійної зони в евтектичних системах; дослідити вплив міжфазного інтерфейсу на фазову діаграму поблизу евтектичної точки;

9) вивчити в числових комп’ютерних експериментах методом

молекулярної динаміки кінетичні процеси по формуванню структури міжфазного інтерфейсу в евтектичних системах; дослідити транспортні характеристики в області інтерфейсу поблизу евтектичної точки;

10) виконати аналіз отриманих результатів та сформулювати теоретичні висновки щодо структурних та термодинамічних властивостей згаданих систем.

Об'єкт дослідження. Основним об'єктом дослідження є багаточастинкові системи з домінуючою кулонівською взаємодією та евтектичні системи, здатні формувати просторово упорядковані структури у конденсованому стані.

Предмет дослідження. Предметом дослідження в даній роботі є структура і пов'язані з нею властивості та явища в розглядуваних системах, а саме: характеристики структури — просторові параметри та тип гратки, фазові діаграми та їх залежність від умов та параметрів розглядуваних систем; ефективні екрановані потенціали заряджених макрочастинок та їх залежність від нелінійних явищ, ефектів дискретності та нерівноважності екрануючого середовища; характеристики процесів структуроутворення та контактних явищ в евтектичних системах, — просторові розподіли фаз і концентрацій компонент, коефіцієнти дифузії у зоні інтерфейсу.

Методи дослідження. Основним методом дослідження в дисертаційній роботі є метод числових експериментів і комп'ютерних моделювань. При формулюванні моделей та розробці числових алгоритмів були використані методи статистичної фізики. Моделювання грунтувалися на теорії броунівського руху та молекулярній динаміці; статистичній фізиці рівноважних систем; кінетичному рівнянні Фоккера-Планка; теорії Пуассона-Больцмана; теорії фазових полів. Для розв'язання крайових задач в рамках теорії Пуассона-Больцмана використовувався метод стрільби спільно з методом Рунге-Кутта 2-го порядку; нестаціонарні крайові задачі в рамках

рівняння Фоккера-Планка (в дифузійно-дрейфовому наближенні) розв’язувалися методом прямих та методом Гіра; для розв’язання динамічних рівнянь руху (в тому числі стохастичних рівнянь броунівської динаміки) системи багатьох частинок було використано схеми Рунге-Кутта 2-го порядку; кінетичні рівняння теорії фазових полів розв'язувалися із застосуванням методу скінченних елементів. Для дослідження структури рівноважних систем було використано також метод статистичних випробувань Монте Карло. При розробці алгоритмів для обчислення кулонівської енергії у квазідвовимірних системах використано техніку перетворень Фур’є та метод функцій Гріна.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1) на основі атомістичних моделювань методом Монте Карло дано кількісний теоретичний опис експериментів з кулонівськими структурами в іонних системах в пастках Пеннінга в умовах планарного геометричного конфайнменту. Пояснено серію структурних переходів між фазами з квадратною (об'ємоцентрованою кубічною) і гексагональною (гранецентрованою кубічною або гексагональною щільноупакованою) симетрією, що чергуються зі збільшенням ширини потенціальної ями. Побудовано відповідну фазову діаграму, яка цілком узгоджується з експериментом;

2) атомістичним методом Монте Карло обгрунтовано застосовність нелінійної теорії Пуассона-Больцмана та досліджено вплив зарядової асиметрії та нелінійних ефектів в екрануванні макрозарядів на кристалізацію кулонівських структур у заряджених колоїдах. Показано, що врахування нелінійних ефектів в теорії Пуассона-Больцмана, як і атомістичні моделювання Монте Карло, призводять до якісних відмінностей від лінійної теорії Дебая-Хюккеля. Зі збільшенням константи зв'язку відбувається конденсація плазмових зарядів на поверхні макроіонів, в результаті чого при гранично малих розмірах макроіонів відбувається повне екранування.

Досліджено вплив нелінійності екранування на фазову діаграму колоїдних систем на основі моделі з потенціалом Юкави та показано, що існує гранична мінімальна зарядова асиметрія Z=355, нижче якої кристалізація кулонівських структур у колоїдних системах неможлива;

3) в рамках дифузійно-дрейфової моделі та методом броунівської динаміки показано, що процеси зарядки плазмовими струмами макрочастинки, зануреної у плазмове середовище зі зіткненнями, призводять до якісних змін у асимптотичній поведінці екранованого поля в порівнянні з термодинамічно рівноважним випадком макрочастинки з фіксованим постійним зарядом. Показано, що у випадку, коли джерела плазми розташовані на нескінченності, то на великих відстанях екрановане поле має кулонівську асимптотику, яка відповідає певному ефективному заряду, а ефект екранування проявляється в зменшенні цього ефективного заряду в порівнянні з початковим «власним» зарядом макрочастинки. Продемонстровано, що коли джерела іонізації плазми розподілені рівномірно по об’єму, існує скінченна довжина екранування порядку 10-50 радіусів Дебая. При цьому стаціонарний заряд макрочастинки, як і електричне поле всередині приповерхневого шару (близько 10 радіусів Дебая) не залежать від розподілу джерел іонізації. В рамках методу броунівської динаміки показано, що величина відносної дисперсії заряду макрочастинки, що виникає внаслідок флуктуацій у сильнозіткнювальному плазмовому середовищі, залежить тільки від співвідношення коефіцієнтів дифузій позитивної і негативної компонент, а її величина має порядок одиниці;

4) у числових експериментах броунівською динамікою показано, що нерівноважні процеси рекомбінації та генерації зарядів ініціюють у замагнічених планарних двокомпонентних кулонівських системах самоорганізацію впорядкованих дисипативних або когерентних дрейфових вихрових структур з чітким просторовим розділенням зарядів, які перебувають у стані, далекому від термодинамічної рівноваги;

5) в рамках теорії фазових полів досліджено кінетику структуроутворення при кристалізації борид-боридної евтектики LaB_6-ZrB_2. В моделюваннях відтворюються характерний вигляд фазової діаграми в області евтектичної точки, просторова сегрегація компонент, формування структури з переохолодженого розплаву і повний розпад системи при релаксації до термодинамічної рівноваги. Відтворюється процес формування упорядкованих волокнистих структур при спрямованій кристалізації і характер залежності просторового параметра структури, що утворюється, від швидкості. Продемонстровано, що волокнисті структури утворюються лише в певному діапазоні швидкостей кристалізації;

6) для аналізу кінетики структуроутворення в рамках теорії фазових полів запропоновано метод прямого обрахунку функціоналу вільної енергії. На основі теорії фазових полів досліджена кінетика контактного плавлення і пов'язаних з ним контактних явищ у бінарній евтектичній системі CuSi. Показано, що завдяки впливу міжфазної поверхневої енергії стає можливим існування рівноважних трифазних (тверда речовина- рідина- тверда речовина) станів поблизу евтектичної точки, які описують повний розпад з рідким інтерфейсом;

7) у числових експериментах методом молекулярної динаміки досліджена кінетика контактних явищ в бінарній евтектиці AgCu. Показано, що контакт ідеальних кристалічних фаз є термодинамічно нестійким, а релаксація до рівноваги у твердій фазі супроводжується утворенням стаціонарної розупорядкованої зони на межі між кристалічними фазами. Її ширина збільшується з ростом температури і досягає кількох періодів гратки поблизу точки контактного плавлення. Продемонстровано залежність температури контактного плавлення від взаємної орієнтації кристалічних граток. Показано, що зона інтерфейсу поблизу евтектичної температури характеризується зростанням амплітуди атомних коливань і збільшенням коефіцієнтів дифузії компонентів до значень, характерних для рідкої фази;

8) на підставі отриманих в рамках методу молекулярної динаміки результатів дано пояснення експериментальним дослідженням контактних явищ у бінарній евтектиці AlSi, де методами рентгенографічного аналізу показане істотне зростання амплітуди коливань атомів у зоні інтерфейсу (в порівнянні з чистими компонентами) при наближенні до евтектичної температури. Запропоновано інтерпретацію рівноважним трифазним станам повного розпаду в бінарній евтектиці, які передбачаються теорією фазових полів. Останні можна розглядати як прояв явища контактного «передплавлення», яке локалізоване в деякому інтервалі поблизу евтектичної температури. При цьому розупорядкована зона інтерфейсу з підвищеними коефіцієнтами дифузії описується в термінах фазової змінної як рідкий стан;

9) для аналізу структурної кінетики кристалічних тіл в процесі структурних перетворень запропоновано підхід, що грунтується на дослідженні поведінки топології мережі хімічних зв'язків і застосуванні відповідних деформаційно-незалежних структурних функцій, які відіграють роль параметрів порядку. На основі моделювань молекулярною динамікою виконано теоретичне дослідження кінетики зв'язків в процесі деформації та руйнування кристалу на прикладі ікосаедричного карбіду бору B_4C при інтенсивних навантаженнях уздовж вуглецевих ланцюжків. Показано, що процес руйнування ініціюється переважно розривом внутрішньоікосаедричних зв'язків, а міжікосаедричні зв'язки руйнуються значно менше і з запізненням.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані в дисертаційній роботі теоретичні результати можуть бути використані в дослідженнях явищ структуроутворення у конденсованих системах, зокрема, методами числових комп’ютерних експериментів та моделювань; при розробці і вдосконаленні технологічних процесів отримання жаростійких керамічних композитів та структурованих матеріалів для оптоелектроніки; для покращення плазмових технологій щавлення та обробки матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Усі наукові результати, положення і висновки, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, здобувач брав участь у постановці задачі та формулюванні моделей, йому належить проведення основної частини досліджень, аналіз, інтерпретація і оформлення результатів, написання наукових статей. Теоретичні розрахунки, розробка та відлагодження комп'ютерних алгоритмів, переважна більшість числових комп’ютерних моделювань виконані автором особисто. Основна частина результатів представлена автором особисто на вітчизняних і міжнародних конференціях та наукових семінарах.

Публікації [4, 5, 15] є одноосібними роботами здобувача. Особистий внесок у роботах, опублікованих у співавторстві, є наступним:

у роботах [1-3, 11, 13] - участь у постановці задач та формулюванні моделей, обговоренні результатів та формулюванні висновків; розробка та відлагодження комп'ютерних алгоритмів та виконання числових експериментів, написання статті;

у роботах [6, 9] — постановка задачі та формулювання моделі, розробка та відлагодження комп'ютерних алгоритмів та виконання числових моделювань, участь у обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні висновків, написання статті;

у роботах [7, 17] — участь у постановці задачі та формулюванні моделі; розробка комп'ютерних алгоритмів, участь у обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні частини висновків, що стосуються властивостей відносної дисперсії заряду та гіпотези Онзагера, написання статті. Формулювання решти висновків та числові моделювання були виконані іншим співавтором.

у роботі [8] — постановка задачі та формулювання моделі; участь у виконанні числових експериментів, обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні висновків, написання статті;

у роботах [10, 20] - участь у формулюванні моделі; розробка та відлагодження комп'ютерних алгоритмів; виконання числових моделювань; участь у обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні висновків, написання статті;

у роботі [12] — розробка теоретичного методу аналізу структури; розробка та відлагодження комп'ютерних алгоритмів; виконання числових моделювань; участь у обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні висновків;

у роботі [18] — участь у постановці задачі, обговоренні, інтерпретації і оформленні результатів, написання статті. Числові моделювання та формулювання висновків були виконані іншим співавтором;

у роботі [21] - участь у формулюванні моделі; виконання числових розрахунків; участь у обговоренні та інтерпретації результатів та формулюванні висновків, написання статті;

Роботи [14, 16, 19] є оглядовими, здобувачем були підготовані відповідні частини оглядів.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися на наукових сесіях Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України та бюро відділення фізики і астрономії НАН України, на наукових семінарах Інституту теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України, університету Анрі Пуанкаре (Нансі, Франція), Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України та Шанхайського Інституту кераміки Китайської академії наук та були представлені на наступних конференціях:

• 23rd European Physical Society Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, Ukraine, 1996;

• International Congress of Plasma Physics & 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, Prague, 1998;

• XXth IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris, 1998;

• Workshop on Condensed Matter Physics, Lviv, Institute for Condensed Matter Physics, 1998;

• International Conference on Physic of Nonideal Plasmas PNP-10 Workshop, Greifswald, Germany, 4-9 Sept., 2000;

• Second Capri Workshop on Dusty Plasmas, 2001;

• International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems", Kyiv, 2002;

• International Conference "Modern Problems of Theoretical Physics", Kiev, 2002;

• International Conference on Physics of Low Temperature Plasma 03, May 11-15, Kiev, Ukraine, 2003;

• 30th EPS Conference on Contr. Fusion and Plasma Phys., St. Petersburg, Russia, 7-11 July, 2003;

• International Conference "Dusty Plasmas In Applications", Odessa, Ukraine, 25.-28. August, 2004;

• International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Moscow, 2005;

• 13th International Congress on Plasma Physics, May 22-26, Kiev, 2006;

• 28th International Conference on Physics of Ionized Gases (ICPIG), Prague, Czech Republic, July 15-20, 2007;

• International Conference "Problems of theoretical physics", Kiev, Oct. 8-11, 2012;

• International Conference EMRS 2013 Fall Meeting Symposium E, Warsaw, September 16-20, 2013 ;

• Bogolyubov Conference "Modern problems of theoretical physics", Kiev, May 24-26, 2016;

• 7th International Conference “Physics Of Liquid Matter: Modern Problems”, Kiev Ukraine, May 27-30, 2016;

• 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics, Warsaw, Poland, April 3 – 7, 2016;

• XXI International Conference “Electronics and Applied Physics”, Kiev, Ukraine, October, 19-22, 2016.

Публікації. За результатами дослідження опубліковано 41 наукову працю. В тому числі:

• 12 праць у фахових журналах, які відносяться до першого та другого квартилів Q1-Q2, згідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank [1-6, 8, 9, 11-12, 14, 17];

• 6 праць у фахових журналах, які відносяться до третього та четвертого квартилів Q3-Q4, згідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank [7, 10, 13, 15, 16, 18];

• 1 розділ у монографії [19];

• 2 праці у збірнику;

• 10 праць у матеріалах конференцій та 10 тез доповідей наукових конференцій [22-41].

Із опублікованих робіт 18 – в фахових журналах, що входять до наукометричної бази Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із анотацій українською та англійською мовами, переліку праць здобувача, вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації складає 301 сторінку, включаючи 117 рисунків та 5 таблиць. Список використаних джерел містить 247 найменувань.

Автор висловлює щиру подяку своїм співавторам, - академіку НАН України, професору Загородньому А.Г, кандидату фіз.-мат. наук Бистренко Т.О., кандидату фіз.-мат. наук Картузову В.В., доктору фіз.-мат. наук Галанову Б.О., та професору Чангу Дж. за плідну співпрацю.

Окрему подяку автор висловлює науковому консультанту, член-кореспонденту НАН України Григорьєву О.М. за цінні поради та всебічну підтримку під час написання роботи.

РОЗДІЛ 1

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СТРУКТУРИ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩ. ОГЛЯД МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даній дисертаційній роботі викладено результати теоретичного дослідження формування *впорядкованих* мікроструктур та пов'язаних явищ у конденсованих середовищах на основі комп'ютерних моделювань та числових експериментів. Головну увагу було приділено структуроутворенню в кулонівських системах та явищам просторового впорядковування в евтектичних системах. Ці системи привертають увагу останнім часом у контексті розробки структурованих на масштабах 0.1 -100 мкм матеріалів зі спеціальними властивостями для промислових застосувань, особливо, у фотоніці та оптоелектроніці [42-46], і розуміння процесів упорядковування при цьому є важливим для вдосконалення відповідних технологій. Фізичні механізми, що лежать в основі цих процесів та споріднених явищ можуть бути досить складними і різноманітними. Так, формування кристалів у заряджених колоїдних суспензіях відповідає рівноважному стану системи з мінімальною вільною енергією, і теоретичний опис таких явищ має грунтуватись на принципах рівноважної статистичної фізики. В той же час структуроутворення у евтектичних системах спостерігається в процесі релаксації до рівноваги, і повинно розглядатись в рамках кінетичних підходів. Тому теоретичні підходи які лежать в основі відповідних комп'ютерних моделювань можуть охоплювати широке коло моделей.

Теоретичне вивчення явищ формування мікроструктури конденсованих систем на основі аналітичних моделей є дуже спрощеним з огляду на велику кількість внутрішніх ступенів вільності та складність взаємопов'язаних процесів (транспорт заряду, мас, тепла, фазові перетворення, розподіл механічних напруг, тощо), які обумовлюють

структуроутворення. З появою та розвитком комп'ютерних технологій з'явилась можливість адекватного моделювання таких явищ в рамках цілком реалістичних (а часом і першопринципних) моделей, які враховують усі найбільш суттєві фактори розглядуваних процесів. По-суті, на даний час виник новий напрям теоретичного дослідження складних систем – комп'ютерна фізика, в основі якої лежить проведення комп'ютерних експериментів як альтернатива більш витратним реальним фізичним експериментам.

Найбільш поширені підходи для моделювання мікроструктури конденсованих систем можна розділити на два класи – атомістичні методи та континуальні моделі. Атомістичні методи, такі як молекулярна динаміка та метод Монте Карло, враховують атомну (або, в більш загальному випадку, дискретну) природу розглядуваних систем, і в числових експериментах моделюється динамічна або статистична поведінка системи з великим числом ступенів вільності. В той же час, дослідження мікроструктури і пов'язаних властивостей матеріалів виявляється досить складним завданням для атомістичних методів. Легко оцінити, що число частинок в комірці розміром 1 мкм буде складати в конденсованому стані величину порядку 10^{10}. Проводити обчислення з такою кількістю частинок під силу лише дуже обмеженому числу процесорів (суперкомп'ютери в США, Китаї, Росії). Крім того, характерний часовий масштаб для таких моделювань обмежений $10^{-12}-10^{-9}$ сек. Тому альтернативою атомістичним методам залишаються континуальні моделі, в яких опис властивостей середовища реалізується в термінах неперервних змінних. Звичайно відповідні кінетичні рівняння для континуальних моделей можна отримати шляхом статистичного усереднення рівнянь динаміки, як наприклад, рівняння Фоккера-Планка та Смолуховського, або використовуючи фундаментальні принципи термодинаміки, як це має місце у випадку формалізму Гінзбурга-Ландау та теорії фазових полів. В даному розділі подано короткий огляд методів

комп'ютерного моделювання, які були використані в даній дисертаційній роботі.

1.1 Атомістичні моделювання методами молекулярної динаміки та Монте Карло. Ефективна взаємодія в багаточастинкових системах

Ідея методу молекулярної динаміки [47, 48] полягає в обчисленні траєкторії багаточастинкової системи у фазовому просторі, виходячи з заданої потенціальної енергії як функції координат та рівнянь динаміки. Для класичної системи N частинок зі швидкостями та координатами $\{\boldsymbol{v}_i, \boldsymbol{r}_i\} = (\boldsymbol{v}_1, ...\boldsymbol{v}_N; \boldsymbol{r}_1, ...\boldsymbol{r}_N)$ відповідна система рівнянь Ньютона матиме вигляд

$$m_i \frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} = -\nabla_i U(\boldsymbol{r}_1, ...\boldsymbol{r}_N) \tag{1.1}$$

$$\frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \boldsymbol{v}_i \ , \tag{1.2}$$

де i=1,...N, а функція $U(\boldsymbol{r}_1, ...\boldsymbol{r}_N)$ представляє собою потенціальну енергію системи в конфігурації $\{\boldsymbol{r}_i\}$.

Отриманий розв'язок $\{\boldsymbol{v}_i, \boldsymbol{r}_i\} = \{\boldsymbol{v}_i(t), \boldsymbol{r}_i(t)\}$ можна далі використати для обчислення, шляхом усереднення по часу і по частинкам, всіх термодинамічних, механічних та структурних характеристик рівноважної системи, таких як середня енергія, теплоємність, тензор напруг, унарні, бінарні та орієнтаційні радіальні функції розподілу, тощо.

Аналітичний розв'язок рівнянь (1.1-1.2) можна отримати лише для випадку двох частинок, або для систем з чисто осциляторною взаємодією між частинками. У загальному випадку розв'язання системи (1.1-1.2) можливе лише числовими методами з використанням обчислювальної техніки.

Для опису динаміки багаточастинкових систем, занурених у в'язке середовище зі сталою температурою (термостат), вплив останнього має бути

врахований у рівняннях руху. Як було показано Ланжевеном у 1908 р. [49], у цьому випадку рівняння Ньютона (1.1), (1.2) мають включати додаткові сили і набувають наступного стохастичного вигляду (див. також роботи [50, 51])

$$m_i \frac{d\boldsymbol{v_i}}{dt} = -\gamma_i \boldsymbol{v_i} - \nabla_i U(\boldsymbol{r_1}, \ldots \boldsymbol{r_N}) + \boldsymbol{F_i}(t) \tag{1.3}$$

$$\frac{d\boldsymbol{r_i}}{dt} = \boldsymbol{v_i} \quad . \tag{1.4}$$

Вплив термостату на рух системи враховується тут присутністю у рівнянні (1.3) доданка $-\gamma_i \boldsymbol{v_i}$, відповідального за тертя, та стохастичної сили $\boldsymbol{F}_i\ (t)$, яка моделює дію випадкових сил Ланжевена. Останні, щоб відтворювати властивості ідеального термостату у стані рівноваги, мають бути згенеровані в процесі моделювання таким чином, щоб задовольняти флуктуаційно-дисипаційному співвідношенню

$$\left\langle F_{i,\alpha}(t) F_{j,\beta}(t') \right\rangle = 2\gamma_i k_B T \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad , \tag{1.5}$$

яке встановлює зв'язок між корелятором Ланжевенівських стохастичних сил та коефіцієнтом тертя γ . Тут кутові дужки означають усереднення по ансамблю, а індекси *i, j* та α, β нумерують частинки та декартові компоненти сил, відповідно.

У випадку, коли маси частинок малі, а сили тертя великі, тобто на великих часах спостереження, $\Delta t \gg m/\gamma$, інерційними ефектами можна знехтувати, і ланжевенівські рівняння набирають передемпфованого вигляду

$$\boldsymbol{v_i} = \frac{1}{\gamma_i}\left[-\nabla_i U(\boldsymbol{r_1}, \ldots \boldsymbol{r_N}) + \boldsymbol{F_i}(t)\right] \quad . \tag{1.6}$$

Цей випадок також часто називають броунівською динамікою.

На відміну від методів молекулярної динаміки, метод Монте Карло, або статистичних випробувань [52, 53], грунтується на основних принципах статистичної фізики. Ідея полягає у тому, щоб згенерувати скінченний, але досить великий набір конфігурацій системи $\{X_1, \ldots X_M\}$, які б моделювали той

чи інший статистичний розподіл системи. Наприклад, у випадку канонічного (NVT) ансамблю Гіббса статистичні властивості системи задаються розподілом ймовірності

$$w(\boldsymbol{r}_1,\ldots \boldsymbol{r}_N)=C\exp\left[-\frac{U(\boldsymbol{r}_1,\ldots \boldsymbol{r}_N)}{k_B T}\right] , \tag{1.7}$$

де C – константа нормування:

$$C=1/\int \exp\left[-\frac{U(\boldsymbol{r}_1,\ldots \boldsymbol{r}_N)}{k_B T}\right] d\boldsymbol{r}_1\ldots d\boldsymbol{r}_N \ . \tag{1.8}$$

Тоді середнє по ансамблю значення будь якої фізичної величини $A(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N)$ буде визначатися співвідношенням

$$\langle A\rangle=\int A(\boldsymbol{r}_1,\ldots \boldsymbol{r}_N)w(\boldsymbol{r}_1,\ldots \boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1\ldots d\boldsymbol{r}_N \quad . \tag{1.9}$$

Якщо набір конфігурацій $\{X_1,\ldots X_M\}$ відтворює розподіл (1.7), то середнє для величини A по ансамблю можна обчислити за допомогою прямого усереднення

$$\langle A\rangle_M=\frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M} A(X_k) \ , \tag{1.10}$$

причому при $M\to\infty$ має бути $\langle A\rangle_M\to\langle A\rangle$.

Для того, щоб згенерувати необхідний набір конфігурацій системи з заданими статистичними розподілами, розроблено відповідні алгоритми. Суть цих алгоритмів полягає у тому, щоб із серії випадково згенерованих конфігурацій відібрати і включити до статистичного ансамблю лише ті, які задовольняють певний стохастичний критерій. Зокрема, для канонічного NVT – ансамблю найчастіше використовується традиційний алгоритм Метрополіса [53].

В реальних комп'ютерних експериментах на основі атомістичних методів число частинок завжди є скінченним. Тому для дослідження властивостей нескінченних необмежених систем, як правило, застосовують періодичні

граничні умови. Суть їх полягає у тому, що конфігурацію основної (найчастіше кубічної) комірки моделювання з розміром L з заданим числом частинок періодично продовжують у просторі, і враховують взаємодію основної конфігурації частинок з частинками із періодичних образів комірок. При цьому в разі короткодіючих сил найчастіше використовується метод найближчого образу [52-53], коли для кожної частинки враховується лише взаємодія з іншими частинками, що знаходяться всередині куба з ребром L, в центрі якого знаходиться задана частинка. У разі далекодіючих сил, як у випадку кулонівської взаємодії, метод найближчого образу є, очевидно, незастосовним, і для обчислення кулонівської енергії в нескінченних системах застосовують методи підсумовування, розроблені П. Евальдом у 1921 р. [102]. Застосування періодичних граничних умов у моделюваннях дає змогу мінімізувати поверхневі ефекти, зумовлені скінченністю системи.

Питання про взаємодію в складних багаточастинкових системах є досить важливим, і його варто розглянути докладніше. У випадку систем з парною взаємодією, таких як кулонівські системи, або модельні системи з парними потенціалами Леннарда-Джонса [54, 55] або Морзе [56], принципових проблем не виникає, і рівняння (1.1-1.2) можуть бути розв'язані безпосередньо. На практиці значний інтерес представляють багатокомпонентні системи, для яких часто є справедливим адіабатичне наближення. Це означає, що можна виділити основну повільну підсистему, а по координатам решти частинок, що рухаються швидко – провести статистичне усереднення (виходячи із припущення, що рівновага в швидкій підсистемі встановлюється набагато швидше, ніж у повільній) і тим самим значно скоротити число частинок, які мають бути враховані у динаміці системи. В такому випадку виникає принципова можливість ввести поняття ефективної взаємодії, яка дорівнюватиме вільній енергії як функції координат повільної підсистеми. Зокрема, для канонічного ансамблю, ефективна взаємодія рівна вільній енергії Гельмгольца

$$U_{eff}(\boldsymbol{r}_1,\ldots\boldsymbol{r}_N) = F(\boldsymbol{r}_1,\ldots\boldsymbol{r}_N) =$$

$$= -k_B T \ln C \int \exp^{-\frac{U(\boldsymbol{r}_1,\ldots\boldsymbol{r}_N;\boldsymbol{x}_1,\ldots\boldsymbol{x}_M)}{k_B T}} d\boldsymbol{x}_1 \ldots d\boldsymbol{x}_M \qquad (1.11)$$

Тут ($\boldsymbol{x}_1$,...$\boldsymbol{x}_M$) – координати частинок підсистеми, що рухається швидко, і по яким проводиться усереднення; *C*- нормувальна константа, що має розмірність $1/V^{3M}$.

Отримана в той чи інший спосіб ефективна взаємодія може бути парною і центральною, як у випадку електростатичної частини потенціалу Дерягіна-Ландау-Вервея-Овербека для заряджених колоїдних суспензій [57, 58], але у загальному випадку вона є багаточастинковою та анізотропною. Така ситуація є типовою, наприклад, для багатоатомних (іонно-електронних) систем після усереднення по електронним ступеням вільності. Тому для останніх найчастіше використовують спрощені модельні ефективні потенціали, які враховують ті чи інші особливості хімічної взаємодії у сполуках (наприклад, потенціали Терсоффа [59], Стілінджера-Вебера [60], EAM-потенціали на основі методу зануреного атома [61], і.т.п.), і навіть хімічної кінетики (ефективна взаємодія в рамках методу реагуючих силових полів ReaxFF [62]).

Важливо підкреслити, що результати для середніх фізичних величин, отримані в рамках всіх вищевикладених атомістичних методів для однієї і тієї ж системи за однакових умов мають бути ідентичними, якщо система знаходиться у стані термодинамічної рівноваги. При цьому опис кінетичних процесів, наприклад, процесу релаксації до стану рівноваги, є різним. Зокрема, в статистичному методі Монте Карло процес релаксації системи до рівноважного стану з мінімальною вільною енергією є цілком фіктивним і не відповідає ніякій реальній кінетиці системи. В той же час, наприклад, броунівська динаміка, може дуже точно описувати кінетику багаточастинкової системи, зануреної у в'язке середовище.

Перші роботи з комп'ютерних моделювань атомістичними методами Монте Карло та молекулярної динаміки з’явились у 50-60-х рр. минулого століття і були присвячені вивченню найпростіших багаточастинкових систем з відносно невеликою кількістю частинок (N ≃ 100-1000) - системи твердих сфер та систем з потенціалом Леннарда-Джонса [63-66]. В цих роботах були розроблені та апробовані статистичні та числові алгоритми виконання комп'ютерних експериментів, перевірені загальні закономірності класичної статистичної фізики, і тим самим було покладено початок новому напрямку теоретичного вивчення багаточастинкових фізичних систем. На даний час розвиток комп'ютерних технологій із застосуванням паралельних процесорів та відповідних числових алгоритмів дозволяє без особливих проблем моделювати системи з числом частинок порядку 10^6 з використанням складних реалістичних ефективних потенціалів.

1.2 Структуроутворення в нерівноважних системах. Ймовірнісний опис кінетичних процесів в рамках рівняння Фоккера-Планка. Теорія фазових полів

Континуальним аналогом атомістичних методів опису кінетики багаточастинкових систем є ймовірнісний підхід, в якому рух системи описується за допомогою багаточастинкових функцій розподілу. У загальному випадку передемпфований рух системи із N частинок може бути описаний рівнянням Фоккера-Планка у координатному просторі [50, 51]

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\sum_{i}^{3N} \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_i W \right) + \sum_{i,j}^{3N} D_{ij} \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x_j}; \quad i, j = 1, \ldots 3N \quad . \qquad (1.12)$$

Тут функція розподілу $W(x_1, \ldots x_{3N}, t) \equiv W(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N, t)$ задає ймовірність системи знаходитись у точці $(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N)$ простору в момент часу t, D_{ij} – тензор коефіцієнтів дифузії; γ_i та K_i – компоненти коефіцієнтів тертя та сил, що

діють на частинки, відповідно.

Рівняння Фоккера-Планка може бути отримане шляхом усереднення із загального рівняння Ліувілля для руху системи N частинок у фазовому просторі, або безпосередньо із рівнянь передемпфованої броунівської динаміки (1.6) за умови, що виконується співвідношення (1.5) [50]. Так само як і рівняння броунівської динаміки, рівняння Фоккера-Планка у координатному просторі є справедливим на часових масштабах $\Delta t >> m/\gamma$, коли інерційними ефектами можна знехтувати.

Рівняння (1.12) може бути також записане у вигляді закона збереження числа частинок

$$\frac{\partial W}{\partial t}+\sum_{i}^{3N}\frac{\partial j_i}{\partial x_i}=0 \quad , \tag{1.13}$$

де величина j_i

$$j_i=\frac{1}{\gamma_i}K_i W-\sum_{j}^{3N}D_{ij}\frac{\partial W}{\partial x_j};\quad i,j=1,\ldots 3N \tag{1.14}$$

визначає густину струму ймовірності. У випадку, коли в системі присутні джерела або стоки частинок, відповідні доданки мають бути враховані у правій частині рівняння (1.13). Зауважимо, що перший доданок у правій частині співвідношень (1.12) та (1.14) описує дрейф у системі під дією регулярних сил K_i , а другий - дифузію внаслідок дії стохастичних сил Ланжевена.

Для систем з великою кількістю частинок числове розв'язання диференціального рівняння (1.12) у $3N$ – вимірному просторі є надзвичайно складною задачею навіть для сучасних комп'ютерів. Але у випадках, коли міжчастинковими кореляціями можна знехтувати і справедливе припущення самоузгодженого ефективного поля, функція розподілу $W(\boldsymbol{r}_1, \ldots \boldsymbol{r}_N, t)$ факторизується, а рівняння (1.12) розпадається на систему рівнянь у тривимірному просторі для одночастинкових функцій розподілу для

частинок різних сортів, що складають систему. В цьому випадку сила, що діє на будь-яку частинку певного сорту α, буде дорівнювати

$$\boldsymbol{K}^{\alpha} = -\nabla U^{\alpha}_{eff}(\boldsymbol{r}) \ , \tag{1.15}$$

а рівняння (1.12) зводиться до системи *m* рівнянь для розподілу густин частинок різних сортів:

$$\frac{\partial n^{\alpha}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \frac{1}{\gamma^{\alpha}} \operatorname{div}\left[n^{\alpha}(\boldsymbol{r},t)\nabla U^{\alpha}_{eff}(\boldsymbol{r})\right] + D^{\alpha}\Delta n^{\alpha}(\boldsymbol{r},t); \ \ \alpha = 1,\ldots m \ , \tag{1.16}$$

де *m* – число сортів частинок у системі, а $U^{\alpha}_{eff}(\boldsymbol{r})$ – самоузгоджене ефективне поле для частинок сорту α.

Для випадку двокомпонентних (α = 2) кулонівських систем (що складаються із позитивної та негативної компонент) таке наближення широко використовується під назвою дифузійно-дрейфового наближення для опису кінетичних процесів у плазмі, зокрема, у електронно-дірковій плазмі у напівпровідниках [67 - 69]. При цьому ефективне середнє поле знаходиться із відповідного рівняння Пуассона. Цей підхід буде використаний нижче, в Розділі 4, для опису процесів зарядки та флуктуацій заряду макрочастинок у плазмовому середовищі.

Насправді процеси просторового упорядковування та самоорганізації спостерігаються, як правило, в конденсованих системах з сильними кореляціями. Для їх ефективного урахування в описі кінетичних явищ, останнім часом широке застосування отримали напівфеноменологічні континуальні підходи, що грунтуються на формалізмі Гінзбурга-Ландау (див., наприклад, роботу Г. Хакена [50], стор. 186-189 та 233-236). В контексті дослідження мікроструктури матеріалів цей підхід отримав назву теорії фазових полів [70-73]. Щоб отримати основні рівняння теорії фазових полів, використовують фундаментальні принципи термодинаміки – максимальність ентропії або мінімальність вільної енергії системи у стані

рівноваги. Фактично, теорія фазових полів є одним з підходів для опису кінетики системи, однак, на відміну від ймовірнісних підходів, таких як рівняння Фоккера-Планка або Смолуховського, де стан системи визначається розподілом ймовірностей в конфігураційному просторі, в теорії фазових полів стан конденсованого середовища описується за допомогою відносно невеликої кількості полів фазових змінних, які, по суті, є параметрами порядку. Значення фазових змінних при цьому визначають як фазовий стан (рідина, кристал), так і будь-які інші властивості, наприклад, сорт компоненти в сплавах, орієнтацію і тип кристалічної гратки, і. т. п. Для опису процесів формування структури (зростання мікрозерен, дендритів, і. т. п.) при цьому використовуються рівняння в частинних похідних для параметрів порядку, пов'язані з рівняннями теплопровідності, конвекції, і. т. п.

Перевагою теорії фазових полів, у порівнянні з класичним формулюванням подібних задач з рухомими границями (задач Стефана [74]), є можливість апроксимувати межі між фазами перехідним шаром і природним чином описувати кінетику складних процесів, пов'язаних зі зміною топології структури середовища (наприклад, злиття та плавлення зерен). На даний час, теорія фазових полів досить активно використовується для вивчення структури багатокомпонентних систем. Зокрема, досліджено процеси спінодального розпаду, росту дендритів, вивчено коміркову нестійкість інтерфейсу при спрямованій кристалізації, активно вивчаються процеси формування структури в евтектичних системах [75-79].

Рівняння теорії фазових полів для найпростішого випадку ізотермічної двокомпонентої системи можуть бути отримані з функціоналу вільної енергії [70]

$$F = \int [f(\varphi, c, T) + \frac{\varepsilon_C^2}{2} (\nabla c)^2 + \frac{\varepsilon_\Phi^2}{2} (\nabla \varphi)^2] \, dV \ , \qquad (1.17)$$

де $f(\varphi, c, T)$ - густина вільної енергії; *T, c,* і φ позначають, відповідно, температуру, концентрацію, і фазову змінну. Фазова змінна задає стан

системи, $\varphi=0$ для твердої, і $\varphi=1$ для рідкої фази. Застосовуючи фундаментальний принцип термодинаміки про мінімальність вільної енергії системи в стані рівноваги, можна отримати нестаціонарні рівняння теорії фазових полів у вигляді

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t}=-M_{\Phi}\left[\frac{\partial f}{\partial \varphi}-\varepsilon_{\Phi}^{2}\nabla^{2}\varphi\right] \tag{1.18}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\nabla\cdot\left[M_{C}c(1-c)\nabla\left(\frac{\partial f}{\partial c}-\varepsilon_{C}^{2}\nabla^{2}c\right)\right] . \tag{1.19}$$

Тут величини M_{Φ} і M_{C} - це кінетичні коефіцієнти, що визначають швидкість релаксації системи до рівноваги; ε_{Φ} и ε_{C} - параметри, що визначають поверхневі енергії інтерфейсів тверде тіло – рідина і тверде тіло – тверде тіло. Відмінність у вигляді рівнянь (1.18) та (1.19) зумовлена тим, що (середня) концентрація *c* є величиною, що зберігається, і при отриманні рівняння (1.19) додатково накладається умова

$$\int_{V} c\,dV=\text{const} . \tag{1.20}$$

Функціонал (1.17) часто називають в загальному випадку функціоналом Гінзбурга-Ландау, а рівняння вигляду (1.18) – нестаціонарними рівняннями Гінзбурга-Ландау, оскільки вперше аналогічний формалізм було запропоновано Гінзбургом і Ландау для опису фазових переходів 2-го роду у надпровідниках у 1950-х роках [80]. У контексті структуроутворення у матеріалах рівняння (1.18), (1.19) були застосовані для опису сепарації та перетворення фаз Каном і Хіллардом у 1958 р. [81] та Алленом і Каном у 1972 р. [82], і їх прийнято називати рівняннями Алена-Кана та Кана-Хілларда. Властивості конкретної системи визначаються конкрентним виглядом густини вільної енергії $f(\varphi,c,T)$. Остання може в більш загальних випадках мати складний вигляд і бути функцією від різних

параметрів порядку (таких як намагніченість, орієнтація і тип гратки, і.т.п.), та включати енергію механічних деформацій, взаємодію з зовнішніми полями, тощо.

Наведемо тут загальний вираз для густини вільної енергії неідеальної бінарної системи [70]

$$f(\varphi,c,T)=(1-c)f_A(\varphi,T)+\mathrm{cf}_B(\varphi,T)+\frac{\mathrm{RT}}{v_m}[c\ln c+(1-c)\ln(1-c)] \\ +c(1-c)\left[\Omega_S[1-p(\varphi)]+\Omega_L p(\varphi)\right], \tag{1.21}$$

де R - газова стала, v_m - молярний об'єм, Ω_S і Ω_L - енергії змішування компонент для твердого і рідкого стану, відповідно. Вільні енергії для компонент A і B можуть бути записані у вигляді

$$f_{A,B}(\varphi,T)=W_{A,B}g(\varphi)+L_{A,B}\frac{T_M^{A,B}-T}{T_M^{A,B}}p(\varphi) \tag{1.22}$$

Тут $T_M^{A,B}$ - температури плавлення, $W_{A,B}$ - енергетичні бар'єри, пов'язані з поверхневою енергією інтерфейсів рідина-тверде тіло; $L_{A,B}$ - приховані теплоти плавлення для компонент A і B ; функції

$$g(\varphi)=\varphi^2(1-\varphi)^2 \tag{1.23}$$

$$p(\varphi)=\varphi^3(10-15\varphi+6\varphi^2) \tag{1.24}$$

являють собою допоміжні бар'єрну і інтерполяційну функції, спеціально задані таким чином, щоб описати інтерфейс рідина – тверде тіло скінченної товщини. Кінетичні коефіцієнти M_Φ і M_C можуть бути визначеними як

$$M_\Phi=(1-c)M_A+\mathrm{cM}_B \tag{1.25}$$

$$M_C=\frac{D_S+p(\varphi)(D_L-D_S)}{\mathrm{RT}/v_m}, \tag{1.26}$$

де D_S і D_L - коефіцієнти дифузії для твердої і рідкої фаз, відповідно.

Відзначимо, що сформульована модель (1.18-1.26), не дивлячись на відносну простоту, може описувати велику кількість різноманітних процесів структуроутворення та фазових перетворень. В залежності від вибору параметрів моделі та початкових та граничних умов, рівняння (1.18) - (1.19) можуть описувати кінетику плавлення та кристалізації, спінодальний розпад у бінарних системах, укрупнення зерен та утворення впорядкованих волокнистих структур при спрямованій кристалізації евтектичних систем, коміркову нестійкість при спрямованій кристалізації розплавів, тощо (див., наприклад, огляди [70-73]). Нижче, у Розділі 6, цю модель теорії фазових полів буде використано для дослідження властивостей бінарних евтектичних систем.

РОЗДІЛ 2

СИЛЬНОКОРЕЛЬОВАНИЙ КОНДЕНСОВАНИЙ СТАН В КУЛОНІВСЬКИХ СИСТЕМАХ. КУЛОНІВСЬКІ КРИСТАЛИ

Цікавим об'єктом для дослідження структурних та термодинамічних властивостей з фундаментальної точки зору є конденсована кулонівська речовина, тобто система частинок з домінуючою парною кулонівською взаємодією

$$V(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)=\frac{Q_iQ_j}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|} \quad . \tag{2.1}$$

Точне знання взаємодії (2.1) (для систем, де інші компоненти взаємодії відсутні) дає змогу, з одного боку, адекватно описати в числових експериментах властивості реальних кулонівських систем, а з іншого боку, - перевірити як загальні принципи класичної статистичної механіки, так і конкретні теоретичні гіпотези та моделі .

Важливою властивістю цих систем є їх здатність утворювати сильнокорельований конденсований стан при достатньо сильному зв’язку (тобто, при умові, коли потенціальна енергія системи набагато перевищує кінетичну), зокрема, утворювати різноманітні кристалічні структури. Вперше гіпотеза про можливість існування кристалічної фази у кулонівській системі, утвореній вільними електронами у твердому тілі, була висунута Вігнером у 1934 році [83], а експериментальне підтвердження існування Вігнерівських кристалів було отримано Граймсом і Адамсом у 1979 році для двовимірного випадку в експериментах з електронами на поверхні рідкого гелію, де спостерігалась кристалізація гратки гексагональної симетрії [84].

На даний час класичні сильнозв’язані кулонівські системи є об’єктом інтенсивних досліджень. Загальновідомими прикладами таких систем є заряджені колоїди, запорошена плазма, що утримується зовнішнім потенціалом, електронна плазма в інверсійних шарах та квантових точках у

напівпровідниках, тощо [85 - 91].

Найпростішою теоретичною моделлю для сильнозв’язаних кулонівських систем є модель однокомпонентної плазми. Ця модель є адекватною у випадках, коли властивості системи визначаються головним чином підсистемою зарядів одного сорту, а ефектами, що викликані присутністю інших компонент, можна знехтувати. Іншими словами, в моделі однокомпонентної плазми враховується (статистично або динамічно) лише один сорт зарядів, в той час як всі інші заряди розглядаються лише як нерухомий однорідний нейтралізуючий фон. Стан сильнозв’язаної кулонівської системи можна охарактеризувати однією константою зв'язку

$$\Gamma = \frac{Q^2}{k_B T d} \quad , \tag{2.2}$$

яка визначається відношенням середньої потенціальної до середньої кінетичної енергії системи. Тут d - середня відстань між частинками. У тривимірному випадку $d = (4\pi n/3)^{-1/3}$, а для двовимірних систем звичайно приймають $d = (\pi\ n)^{-1/2}$.

Властивості необмеженої тривимірної однокомпонентної плазми вивчені на даний час досить добре завдяки числовим комп’ютерним моделюванням [92 - 94]. Встановлено, що при сильному зв’язку, тобто, коли константа зв’язку перевищує точку плавлення $\Gamma_m \approx 178$, однокомпонентна плазма кристалізується в об’ємоцентрованій кубічній (ОЦК) гратці. Комп’ютерні моделювання для випадку строго двовимірної однокомпонентної плазми виявили гексагональний (трикутний) тип двовимірної гратки [95, 96] з точкою плавлення $\Gamma_m \approx 125$, що узгоджується з експериментами по плавленню двовимірної кулонівської гратки, утворюваної електронами на поверхні рідкого гелію [84]. В той же час, детальна структура сильнозв’язаної однокомпонентної плазми в умовах квазідвовимірного конфайнменту, тобто при відхиленні від строго

двовимірної геометрії, залишалась до останнього часу недосить вивченою. Теоретичні оцінки, отримані мінімізацією енергії (тобто для нульової температури), обчисленої в рамках теорії рідини з урахуванням локальних кореляцій густини, передбачають можливість структурних переходів при збільшенні ширини системи [97]. Подібні фазові переходи зі змінною симетрією (квадратною та гексагональною, що чергуються) спостерігаються в моделюваннях одновимірно-обмеженої системи твердих сфер [98] та в експериментах з тонкими плівками заряджених колоїдних суспензій [99], а також в експериментах з планарними іонними структурами в пастках Пеннінга [100]. Однак, прямі комп'ютерні експерименти, які б відтворювали ці факти для кулонівських систем на основі атомістичних моделей, були до останнього часу відсутні. Моделювання методом молекулярної динаміки для одновимірно-обмеженої однокомпонентної плазми виявили лише звичайний трикутний тип внутрішньої структури в багатошарових планарних кулонівських системах [101]. Тому однією з задач даної роботи було прояснення цих питань шляхом прецезійних комп'ютерних експериментів на основі атомістичних моделей. Іншим питанням, яке торкається квазідвовимірних Кулонових систем, є вивчення фазового переходу плавлення та побудова фазової діаграми і кривої плавлення сильнозв'язаної однокомпонентної плазми у планарній геометрії. Як зазначено вище, явище плавлення було досить докладно вивчене лише для випадку строго двовимірної однокомпонентної плазми.

Основні результати, викладені у даному розділі, опубліковані у роботах [4, 5, 15, 32].

2.1 Обчислення сум Евальда для квазідвовимірних кулонівських систем

Однією із складних проблем в комп'ютерних моделюваннях

сильнозв’язаних кулонівських систем є проблема точного врахування періодичних граничних умов у випадку далекодіючих сил між частинками. Принциповий підхід до розв’язання цієї задачі для випадку необмежених тривимірних систем був запропонований Евальдом в 1921 р. у роботі [102]. Ідея цієї роботи полягала у тому, щоб перетворити нескінченні, повільно збіжні ряди кулонівських сум по конфігураційним коміркам, що періодично повторюються у просторі, в суму двох нескінченних швидкозбіжних рядів у прямому (координатному) та оберненому просторах. При цьому взаємодія розбивається на дві частини, короткодіючу, яка обчислюється безпосередньо, та далекодіючу, яка обраховується за допомогою Фур’є-перетворення. З того часу, обчислення кулонівської енергії за допомогою сум Евальда стало невід’ємною частиною техніки комп’ютерних моделювань тривимірних систем методами молекулярної динаміки або Монте Карло (див, напр., [103]).

У даному розділі викладено результати досліджень властивостей квазідвовимірних сильнозв’язаних кулонівських систем, тобто систем, обмежених в одному, та нескінченних у двох інших напрямках. Прикладами таких систем є тонкі плівки заряджених колоїдних суспензій, геометрично обмежених двома пластинами, іонні кристалічні структури, що спостерігаються у планарних пастках Пеннінга, електронні двошарові структури, які утворюються у квантових ямах у напівпровідниках, тощо. Очевидно, що проблема точного обчислення кулонівської енергії у квазідвовимірних системах залишається. У цьому випадку періодичні граничні умови накладаються тільки у двох напрямках, що робить звичайні тривимірні суми Евальда непридатними. Однак, не дивлячись на великий інтерес та велику кількість публікацій з планарних кулонівських систем у світовій літературі, проблема обчислення кулонівської енергії з точним врахуванням періодичних граничних умов в таких системах залишалась не достатньо вивченою. Один із можливих підходів до вирішення цієї

проблеми, придатний для атомістичних моделювань, викладено в роботі [104]. Однак, для практичного застосування співвідношень, отриманих в цій роботі, необхідно розробити та відтестувати відповідні комп'ютерні алгоритми та оцінити їх ефективність і точність. Нижче необхідні співвідношення отримано альтернативним шляхом, із застосуванням техніки перетворення Фур'є та функцій Гріна, та наведено результати тестування та аналізу їх ефективності в контексті застосувань у атомістичних моделюваннях.

Розглянемо кулонівську систему, обмежену в одному напрямі (вздовж осі *Z*). Як звичайно прийнято в комп'ютерних моделюваннях багаточастинкових систем, ми будемо досліджувати прямокутну комірку скінченного розміру ($L_x = L_y = L$, $L_z = H$) з числом *N* частинок, таку, що в цілому є електронейтральною. У квазідвовимірному випадку припускається, що комірка періодично повторюється у напрямах *XY* до нескінченності. Задача полягає в тому, щоб обчислити кулонівську енергію для деякої фіксованої конфігурації $\{\mathbf{r}_i\}$ частинок

$$V_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} {\sum_{\boldsymbol{m}}}' \frac{Q_i Q_j}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j + L\boldsymbol{m}|} \quad , \tag{2.3}$$

що враховує взаємодію з нескінченним масивом комірок, які періодично повторюються у просторі. Тут двовимірний вектор **m** з цілочисельними проекціями $m_x = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$; $m_y = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ перенумеровує конфігураційні комірки в масиві; Q_i та $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ є заряд та радіус-вектор частинки; а штрих біля знаку суми означає, що доданок з індексами $i=j$ та $m_x = m_y = 0$ має бути відкинутий.

Як це прийнято при отриманні звичайних тривимірних сум Евальда, ми припускаємо, що кожна частинка оточена протилежно зарядженими хмарами з Гауссовим розподілом заряду так, щоб вони компенсували одна одну. Відповідно, густину заряду в основній комірці можна записати у

вигляді $\rho(\boldsymbol{r})=\rho_1(\boldsymbol{r})+\rho_2(\boldsymbol{r})$, де

$$\rho_1(\boldsymbol{r})=\sum_{i=1}^{N} Q_i\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i})-\frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}}\sum_{i=1}^{N} Q_i\exp[-\alpha^2(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i})^2] \ , \tag{2.4}$$

$$\rho_2(\boldsymbol{r})=\frac{\alpha^3}{\pi^{3/2}}\sum_{i=1}^{N} Q_i\exp[-\alpha^2(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i})^2] \ . \tag{2.5}$$

Тут α - так званий параметр розщеплення, який визначає відносні вклади в енергію в координатному і оберненому просторах. Розглянемо потенціал, створений заданою конфігурацією частинок. Внесок, що випливає з густини $\rho_1(\boldsymbol{r})$ в основній комірці залишається таким же, як і у тривимірному випадку

$$\phi_1(\boldsymbol{r})=\sum_{i}^{N}\frac{Q_i\,erfc(\alpha|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i}|)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_i}|} \tag{2.6}$$

Це дозволяє розбити потенціальну енергію системи на дві частини. Перша частина

$$V_{dir}=\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}{\sum_{|m_x|,|m_y|\le 1}}^{/}\frac{Q_iQ_j\,erfc(\alpha|\boldsymbol{r_i}-\boldsymbol{r_j}+L\boldsymbol{m}|)}{|\boldsymbol{r_i}-\boldsymbol{r_j}+L\boldsymbol{m}|} \tag{2.7}$$

є швидкозбіжною сумою у прямому просторі, що відповідає короткодіючій частині взаємодії між частинками. Завдяки відповідному вибору параметра розщеплення ($\alpha\ L\simeq 3-5$), тут можна обмежити підсумовування лише частинками в найближчих (сусідніх) комірках і лише тими, для яких відстань по будь-якій координаті не перевищує деяку максимальну відстань $L_{\max}$. Звичайно використовують так зване наближення найближчого образу з $L_{\max}=L/2$. Зауважимо, що вираз (2.7) не відрізняється від традиційної короткодіючої частини взаємодії Евальда у тривимірному прямому просторі.

Суттєва відмінність виникає для суми у оберненому просторі, що описує далекодіючу частину взаємодії. Щоб отримати відповідні вирази, необхідно розв’язати рівняння Пуассона для двовимірної (у напрямах *XY*)

Фур'є-трансформанти потенціалу. У квазідвовимірному випадку, щоб врахувати періодичність в напрямках *XY*, зручно використати двовимірне перетворення Фур'є

$$\rho_2(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{q}} \tilde{\rho}_2(\boldsymbol{q},z)e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}} \quad , \tag{2.8}$$

$$\phi_2(\boldsymbol{r})=\sum_{\boldsymbol{q}} \tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},z)e^{-i\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}} \quad , \tag{2.9}$$

де Фур'є-трансформанта $\tilde{\rho}_2(\boldsymbol{q},z)$ може бути обчислена безпосередньо

$$\tilde{\rho}_2(\boldsymbol{q},z)=\frac{1}{L^2}\int e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}\rho_2(\boldsymbol{r})d^2\boldsymbol{u}=\frac{\alpha}{\pi^{1/2}L^2}e^{-q^2/4\alpha^2}\sum_k \exp\left[-\alpha^2(z-z_k)^2\right]e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_k} \quad . \tag{2.10}$$

Тут введено двовимірний радіус-вектор $\boldsymbol{u}=(x,y)$. Інтегрування здійснюється по перерізу комірки в точці із заданою координатою z з урахуванням періодичного повторення густини заряду. Підсумовування в рівняннях (2.8), (2.9) виконується по дискретному набору двовимірних хвильових векторів $\boldsymbol{q}=2\pi\boldsymbol{n}/L$, де $\boldsymbol{n}$ є двовимірним цілочисельним хвильовим числом, що автоматично забезпечує умову періодичності. Невідомі амплітуди потенціалу $\tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},z)$ мають бути знайдені з рівняння

$$\frac{d^2\tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},z)}{dz^2}-\boldsymbol{q}^2\tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},z)=-4\pi\tilde{\rho}_2(\boldsymbol{q},z) \quad , \tag{2.11}$$

що є наслідком рівняння Пуассона для потенціалу $\rho_2(\boldsymbol{r})$ в координатному просторі. Далі необхідно розв'язати крайову задачу (2.11) з граничними умовами

$$\tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},+\infty)\le const\,;\ \ \tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},-\infty)\le const \quad . \tag{2.12}$$

Для цього доцільно використати техніку функцій Гріна. Відповідна функція Гріна для задачі (2.11) для випадку $\boldsymbol{q}\neq 0$ має вигляд (див., наприклад, [105])

$$G(z,z')=-e^{-q|z-z'|}/2q \quad , \tag{2.13}$$

і, отже, розв'язок може бути знайдено як

$$\tilde{\phi}_2(\boldsymbol{q},z)=-4\pi\int dz' G(z,z')\tilde{\rho}_2(\boldsymbol{q},z)$$
$$=\frac{\pi}{L^2}\sum_k \frac{Q_k}{q}\left[e^{q\Delta z_k}erfc\left(\frac{q}{2\alpha}+\alpha\Delta z_k\right)+e^{-q\Delta z_k}erfc\left(\frac{q}{2\alpha}-\alpha\Delta z_k\right)\right]e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_k}\ , \tag{2.14}$$

де $\Delta z_k=z-z_k$. Відповідний внесок до потенціалу $\phi_2(\boldsymbol{r})$ визначається рівнянням (2.9), що приводить до наступного виразу для внеску до конфігураційної енергії в оберненому просторі:

$$V_{inv}=\frac{\pi}{L^2}\sum_i^N\sum_j^N\sum_{|\boldsymbol{q}|>0}\frac{Q_iQ_j}{|q|}e^{qz_{ij}}erfc\left(\frac{q}{2\alpha}+\alpha z_{ij}\right)\cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_{ij})\ . \tag{2.15}$$

Тут введено позначення $z_{ij}=z_i-z_j$ та $\boldsymbol{u}_{ij}=\boldsymbol{u}_i-\boldsymbol{u}_j$ та взято до уваги інваріантність повної суми відносно транспозицій $z_{ij}\rightarrow -z_{ij}$.

На відміну від тривимірного випадку, для квазідвовимірних систем необхідно враховувати хвильовий вектор q=0. Це пов'язано з тим, що повний заряд перерізу комірки при заданій координаті z в загальному випадку не дорівнює нулю. Це означає, що повинні бути взяті до уваги внески нульової Фур'є-компоненти. Цей конкретний випадок слід розглядати окремо, бо функція Гріна для задачі (2.11) для q=0 суттєво відрізняється:

$$G(z,z')=-|z-z'|/2\ . \tag{2.16}$$

Зауважимо, що ця функція Гріна є просто розв'язком рівняння Пуассона для зарядженої площини, розміщеної при $z=z'$. Розрахунки, цілком аналогічні тим, що проводилися вище, приводять до наступного виразу

$$V_{0,inv}=-\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha L^2}\sum_i^N\sum_j^N Q_iQ_j\left[e^{-\alpha^2 z_{ij}^2}+\alpha z_{ij}\sqrt{\pi}\,erf(\alpha z_{ij})\right]\ . \tag{2.17}$$

Таким чином, повна кулонівська енергія квазідвовимірної системи

може бути записана у вигляді

$$V_{Coul} = V_{dir} + V_{inv} + V_{0,inv} - V_{self} \ , \tag{2.18}$$

де V_{dir} є сума (2.7) у прямому просторі, а доданки V_{inv} (2.15) та $V_{0,inv}$ (2.17) описують далекодіючу частину взаємодії у оберненому просторі. Доданок $V_{self} = \alpha \sum_i Q_i^2 / \pi$ враховує фіктивну взаємодію, що виникає між частинкою та зарядженою Гауссовою хмарою, яка її оточує. Зазначимо, що отримані співвідношення еквівалентні тим, що наведені у роботі [104]. У строго двовимірному випадку вищенаведені вирази значно спрощуються

$$V_{inv} = \frac{\pi}{L^2} \sum_i^N \sum_j^N \sum_{|\boldsymbol{q}|>0} \frac{Q_i Q_j}{|q|} erfc\left(\frac{q}{2\alpha}\right) \cos\left(\boldsymbol{q}\boldsymbol{u}_{\boldsymbol{ij}}\right) \tag{2.19}$$

$$V_{0,inv} = 0 \ , \tag{2.20}$$

і не перевищують у складності звичайні тривимірні суми Евальда.

Для практичних застосувань вищенаведених виразів є дуже важливим розуміти, наскільки швидко збігаються ряди та яка точність може бути отримана у межах реальних комп'ютерних моделювань. Тому, щоб відповісти на ці запитання, були розроблені ефективні комп'ютерні алгоритми та налагоджено комплекс програм для тестування формул (2.7)-(2.18).

Числові тести були виконані для великої кількості ($\simeq 100$) конфігурацій, згенерованих випадковим чином для різної кількості частинок, зарядової асиметрії, константи зв'язку плазми, тощо.

Результати тестів для однієї заданої (згенерованої випадковим чином) конфігурації наведено в Табл. 2.1 та 2.2. Параметри конфігурації: *H=L=1*, числа та заряди частинок $N_{[1]}=10$, $Q_{[1]}=+5$, та $N_{[2]}=50$, $Q_{[2]}=-1$ (індекси у квадратних дужках означають різні типи частинок; *H* — висота комірки у

напрямі *OZ*). В Табл. 2.1 наведено результати прямих обчислень кулонівської енергії для даної конфігурації за формулою (2.3) з послідовним збільшенням розміру масива періодичних комірок до 1000. Ці обчислення вимагають великого обсягу комп'ютерних розрахунків (для заданої конфігурації типовий час обчислення енергії на комп'ютері потужністю $\simeq 500$ Мфлопс складає години).

Таблиця 2.1 Результати прямих обчислень кулонівської енергії для заданої конфігурації частинок за формулою (2.3) з послідовним збільшенням числа періодичних комірок. Величина N_{cell} визначає число членів у сумі (2.3), $-N_{cell} \le m_\sigma \le N_{cell}$, де $\sigma = x, y$.

N_{cell}	1	10	50	100	500	1000
V_{tot}	274.706930	268.600542	268.516330	268.508098	268.501015	268.500050

В Табл. 2.2 наведено результати обчислення тієї ж енергії за формулами (2.7) - (2.17) для параметра розщеплення у межах $\alpha \simeq 3-6$. Як свідчать результати тестів, суми в оберненому просторі збігаються досить швидко завдяки множникам erfc$(q/2\alpha)$ і розрахунки енергії за тих самих умов є швидшими на багато порядків (у розглядуваному випадку типовий час складає долі секунди).

При цьому кількість хвильових векторів, необхідних для забезпечення досить високої точності, є відносно невеликою. Так, наприклад, точність обчислення енергії 10^{-7} досягається (для даної конфігурації) вже при параметрах $n_{\max} = 4,\ \alpha = 4$ та $L_{\max} = L$.

Висока ефективність розроблених комп'ютерних алгоритмів обчислення конфігураційної енергії сильнозв'язаних кулонівських систем у квазідвовимірній геометрії дає змогу використовувати їх для дослідження

широкого класу задач.

Таблиця 2.2 Внески V_{dir}, $V_{invtot}=V_{inv}+V_{0,inv}$, та кулонівська енергія, обчислені для даної конфігурації за формулами (2.7) - (2.17) в залежності від параметра розщеплення α та максимального хвильового числа $n_{\max}$, що визначає кількість членів у сумі (2.15) згідно зі співвідношенням $-2\pi\ n_{max}/L \le q_\sigma \le 2\pi\ n_{max}/L$, де $\sigma = x, y$. Величини, позначені "NI" (nearest image), обчислені у наближенні найближчого образу в координатному просторі, а позначені *, розраховані з параметром $L_{\max}=L$ у рівнянні (2.7).

α	V_{dir}^{NI}	V_{dir}^{*}	n_{max}	V_{invtot}	V_{Coul}^{NI}	V_{Coul}^{*}
3.0	-31.1768146	-31.6876391	1	269.949426	-268.998013	-269.508838
			2	270.943437	-268.004002	-268.514826
			3	270.946481	-268.000958	-268.511782
			4	270.946482	-268.000957	-268.511781
			5	270.946482	-268.000957	-268.511781
4.0	5.64433550	5.56611942	1	389.904282	-281.478882	-281.557098
			2	402.521717	-268.861447	-268.939663
			3	402.958839	-268.424324	-268.502540
			4	402.962275	-268.420889	-268.499105
			5	402.962281	-268.420883	-268.499099
			6	402.962281	-268.420883	-268.499099
5.0	29.2064988	29.2005568	1	497.983188	-319.094688	-319.100630
			2	543.501801	-273.576074	-273.582016
			3	548.411359	-268.666517	-268.672459
			4	548.582217	-268.495658	-268.501600
			5	548.584705	-268.493171	-268.499113
			6	548.584728	-268.493148	-268.499090
			7	548.584728	-268.493148	-268.499090
6.0	41.9930802	41.9928351	1	587.314242	-386.233927	-386.234173
			2	683.892901	-289.655268	-289.655513
			3	703.395722	-270.152447	-270.152692
			4	704.975162	-268.573007	-268.573253
			5	705.046733	-268.501436	-268.501682
			6	705.049248	-268.498922	-268.499167
			7	705.049324	-268.498845	-268.499090
			8	705.049325	-268.498844	-268.499090

2.2 Структурні фазові переходи в кулонівських кристалах в умовах квазідвовимірного конфайнменту. Моделювання методом Монте Карло

Як було зазначено вище, до останнього часу у фізиці сильнозв'язаних кулонівських систем залишалась нерозв'язаною проблема пояснення з мікроскопічних позицій структурних фазових переходів у квазідвовимірних (планарних) системах. Згідно з експериментальними даними, такі системи утворюють в умовах геометричного конфайнменту шаруваті кристалічні структури, причому кількість шарів та тип кристаличної гратки залежить від характерних розмірів утримуючого поля (товщини системи). При збільшенні товщини, кількість шарів збільшується, а в кристалічній гратці спостерігаються структурні перетворення (які чергуються) зі змінним типом симетрії, гексагональним та квадратним. Подібні фазові переходи спостерігались, зокрема, в експериментах у дослідах з планарними іонними структурами у пастках Пеннінга [100]. Якісне теоретичне пояснення цих явищ базувалось на порівнянні (наближено обчислених) потенціальних енергій для різних типів граток [97]. Такий підхід є обгрунтований лише для нульової температури, і в принципі не дає змогу досліджувати температурні ефекти, зокрема, плавлення кристалічних структур. В той же час в числових комп'ютерних моделюваннях методом молекулярної динаміки [101] спостерігалася лише гексагональна внутрішньошарова кристалічна структура.

Тому одним із завдань було пояснення вищезгаданих явищ, виходячи з принципів класичної статистичної фізики. Кількісне пояснення структурних фазових переходів зі змінною симетрією у планарних іонних структурах в пастках Пеннінга було отримано в даній роботі на основі мікроскопічних комп'ютерних експериментів методом Монте Карло. Важливо відмітити, що розроблені методи та комп'ютерні програми дають можливість досліджувати термодинамічні та структурні властивості сильнозв'язаної кулонівської плазми у квазідвовимірній геометрії за будь-яких температур, в

тому числі в області плавлення, і побудувати відповідні фазові діаграми. Нижче подано виклад основних результатів з цих питань.

Зауважимо, що планарні іонні структури в пастках Пеннінга є дуже точною експериментальною реалізацією моделі однокомпонентної плазми в умовах осциляторного геометричного конфайнменту. Тому основним об'єктом числових комп'ютерних моделювань була саме така модель однокомпонентної плазми. Нагадаємо, що в цій моделі враховується динаміка або статистика лише одного сорту зарядів, в той час як загальний компенсуючий заряд протилежного знаку приписується нерухомому нейтралізуючому фону. Найпростіший випадок, що стосується квазідвовимірної геометрії є випадок однорідного фону, який займає область скінченного у напрямі Z розміру ($-H<Z<H$), та нескінченного у напрямах XY. Як це звичайно прийнято в комп'ютерних моделюваннях методом Монте Карло, ми розглядаємо основну прямокутну конфігураційну комірку ($0<X,Y<L$, $-H<Z<H$) зі скінченним числом N_p частинок, яка повторюється періодично у напрямах XY. Стан системи може бути однозначно заданий двома величинами, безрозмірною шириною $h=2H/d$, та константою зв'язку $\Gamma = e^2/k_B T d$. Величина $d = L/\sqrt{\pi\ N_p}$, яка має зміст середньої відстані між частинками, використовується нижче як одиниця довжини. Зауважимо, що у випадку одношарової структури, величини d і Γ співпадають з означеннями для строго двовимірних систем, тоді як у випадку K шарів вони відрізняються від відповідних внутрішньошарових параметрів на множник $\sqrt{K}$.

Обчислення конфігураційної кулонівської взаємодії між частинками проводилось за розробленим методом, викладеним вище, у параграфі 2.1. Врахування взаємодії частинок системи з нейтралізуючим фоном призводить лише до появи одного істотного доданка до кулонівської потенціальної енергії

$$\frac{U}{k_B T} = \frac{\Gamma}{h} \sum_{i=1}^{N_p} z_i^2 \,, \tag{2.21}$$

який може розглядатися як утримуюче осциляторне поле у напрямі *Z*. Тут $z_i = Z_i / d$ є безрозмірною *Z*-координатою *i*-ї частинки.

Моделювання були виконані для інтервалу параметрів $\Gamma = 300 - 1000$ та h =0.02-4.8, що відповідає кристалічним структурам з числом шарів K=1-3. Структурні властивості вивчались в термінах двовимірних внутрішньо- та міжшарових парних функцій розподілу *g(r)*, орієнтаційних функцій розподілу

$$g_m(r) = \frac{1}{g(r)} \sum_{l,k} \delta(r - r_l + r_k) \Psi_l^{(m)} \Psi_k^{(m)*} \,, \tag{2.22}$$

та двовимірних орієнтаційних параметрів порядку для *m*-кратної симетрії, які визначаються як [106]

$$O_m = \langle | \frac{1}{N_l} \sum_l \Psi_l^{(m)} | \rangle \,, \tag{2.23}$$

де

$$\Psi_l^{(m)} = \frac{1}{m} \sum_k \exp(im\theta_{lk}) \,. \tag{2.24}$$

Тут сума (2.24) береться по всім зв'язкам , що з'єднують *l*- ту частинку з найближчими сусідами (θ_{lk} - кут між таким зв'язком та деякою фіксованою віссю), тобто з частинками, які знаходяться на відстані меншій ніж перший мінімум $r_{\min}$ в радіальній внутрішньошаровій функції розподілу; дужки $\langle\rangle$ означають канонічне усереднення; N_l - число частинок у шарі. Тип двовимірної симетрії всередині шару може бути просто оцінений за середнім числом найближчих сусідів N_n , яке має бути близьким до 4 або 6 для квадратного або гексагонального типу симетрії, відповідно. Для ідеальної квадратної двовимірної гратки параметри порядку мають значення

$O_4=1$ та $O_6=0$, і навпаки, для ідеальної гексагональної гратки відповідні значення є $O_4=0$ та $O_6=1$; у випадку ж невпорядкованої системи обидва значення близькі до нуля. Це і служить основою для диференціації цих структур. Зауважимо, що теплові флуктуації (коливання) гратки призводять до деякого відхилення від цих значень.

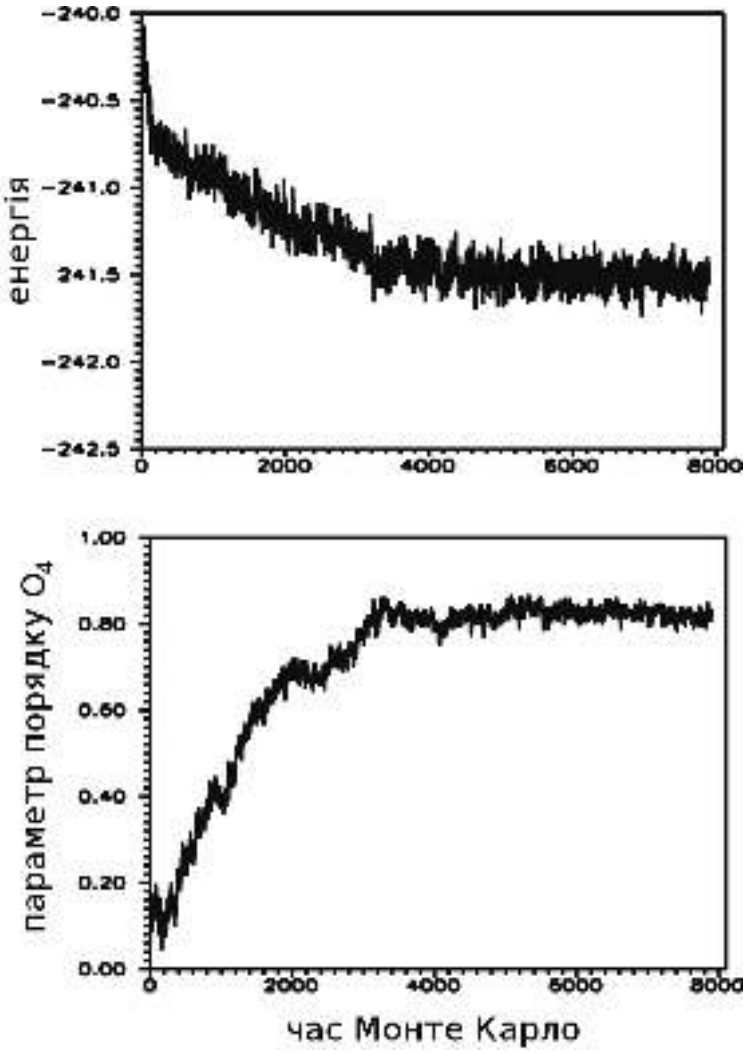


Рис. 2.1 Типова поведінка потенціальної енергії на одну частинку U/Nk_BT системи та орієнтаційного параметра порядку O_4, обчисленого за формулами (2.23) - (2.24), у процесі кристалізації одновимірно-обмеженої однокомпонентної плазми в двошарову кристалічну структуру з 4-кратною симетрією, отримана в моделюваннях методом Монте Карло при константі зв'язку $\Gamma=220$.

Для виконання моделювань методом Монте Карло було розроблено та відлагоджено комплекс комп'ютерних програм. Числові експерименти Монте Карло були виконані для канонічного NVT ансамбля, використовуючи традиційний алгоритм Метрополіса для числа частинок в межах N_p =112-390.

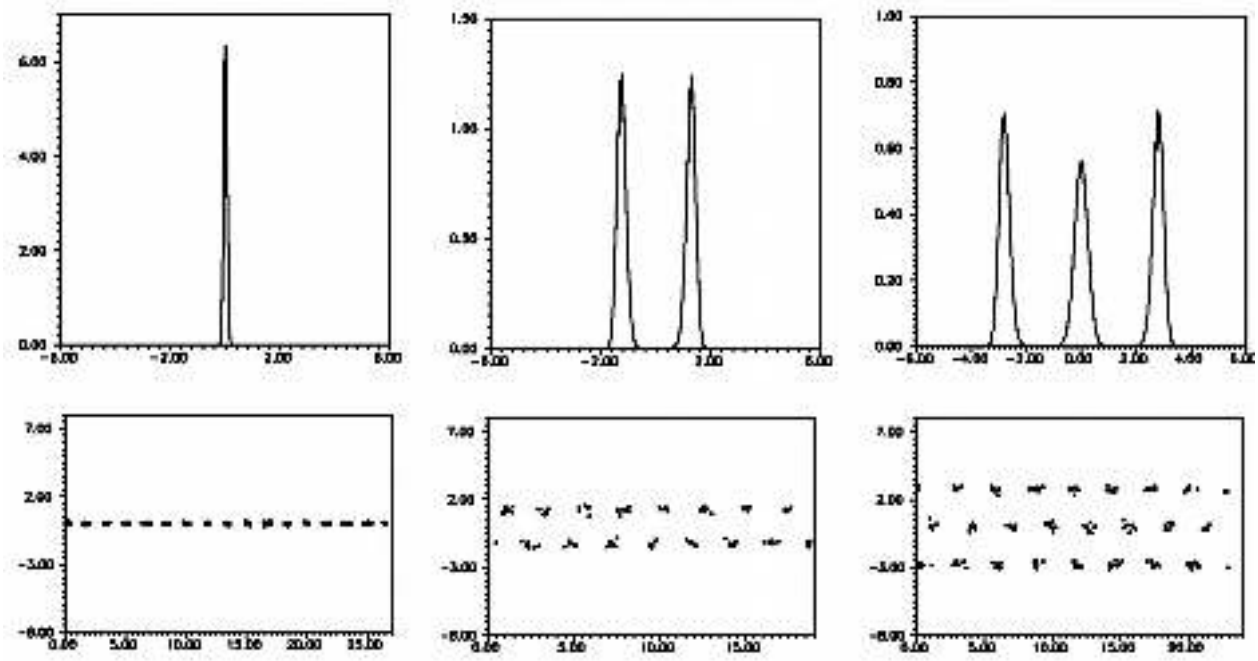


Рис. 2.2 Шаруваті структури, що утворюються в однокомпонентній плазмі, геометрично обмеженій в одному напрямі *Z*, при константі зв'язку $\Gamma = 300$. На верхньому малюнку показано рівноважні розподіли ймовірності (густини) уздовж осі *Z*, на нижньому, відповідно, типові рівноважні конфігурації, отримані у моделюваннях методом Монте Карло. Ширина системи збільшується зліва направо: *h*=0.78; 2.53; 4.21. При збільшенні ширини системи відбувається збільшення числа шарів, яке супроводжується змінами у внутрішній кристалічній структурі.

Комп'ютерні моделювання сильнозв'язаних кулонівських систем є складними у зв'язку з відомою проблемою ергодичності. Інакше кажучи, однокомпонента плазма має тенденцію застрявати у так званих "скляних"

метастабільних станах, що призводить до надзвичайно довгого часу релаксації системи до рівноважного стану. В даних моделюваннях, середній час релаксації складав $10^7 - 10^8$ пробних конфігурацій. Інша проблема полягає у тому, що різниця між впорядкованим кристалічним та невпорядкованим скляним станом (у діапазоні значень $\Gamma \simeq 300 - 1000$) є дуже малою і складає приблизно 10^{-4} . Це вимагає прецезійних обчислень конфігураційної енергії системи. У розглядуваному випадку, відносна похибка в обчисленні кулонівської енергії контролювалась в межах 10^{-6} завдяки адекватному вибору числа хвильових векторів в оберненому просторі та значення параметра розщеплення α при обчисленні двовимірних сум Евальда.

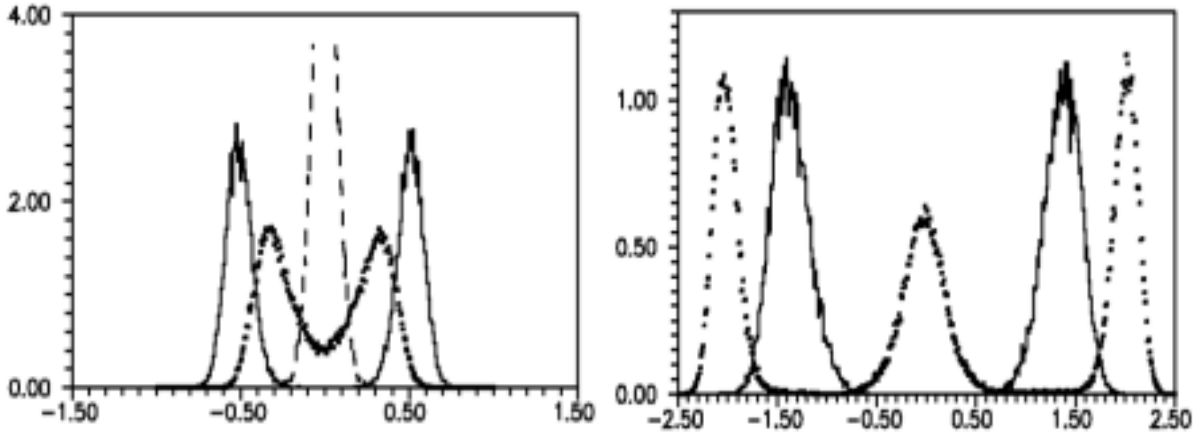


Рис. 2.3 Структурні переходи в однокомпонентній плазмі, геометрично обмеженій в одному напрямі *Z*, при константі зв'язку $\Gamma = 500$. Рівноважні розподіли ймовірності (густини) уздовж осі *Z* обчислені з рівноважних конфігурацій Монте Карло для параметра ширини *h*=0.92 (штрихована крива); *h*=1.11 (точки); h=1.28 (суцільна крива); (ліворуч), та *h*=2.72 (суцільна крива) *h*=3.13 (точки); (праворуч). Переходи зі зміною числа шарів (від одно- до двошарової та від дво- до тришарової структури) відбуваються при *h*=1.1 та *h*=2.9, відповідно. Число частинок у комірці Монте Карло складає від N_p =112 для одношарових до N_p =390 для тришарових структур.

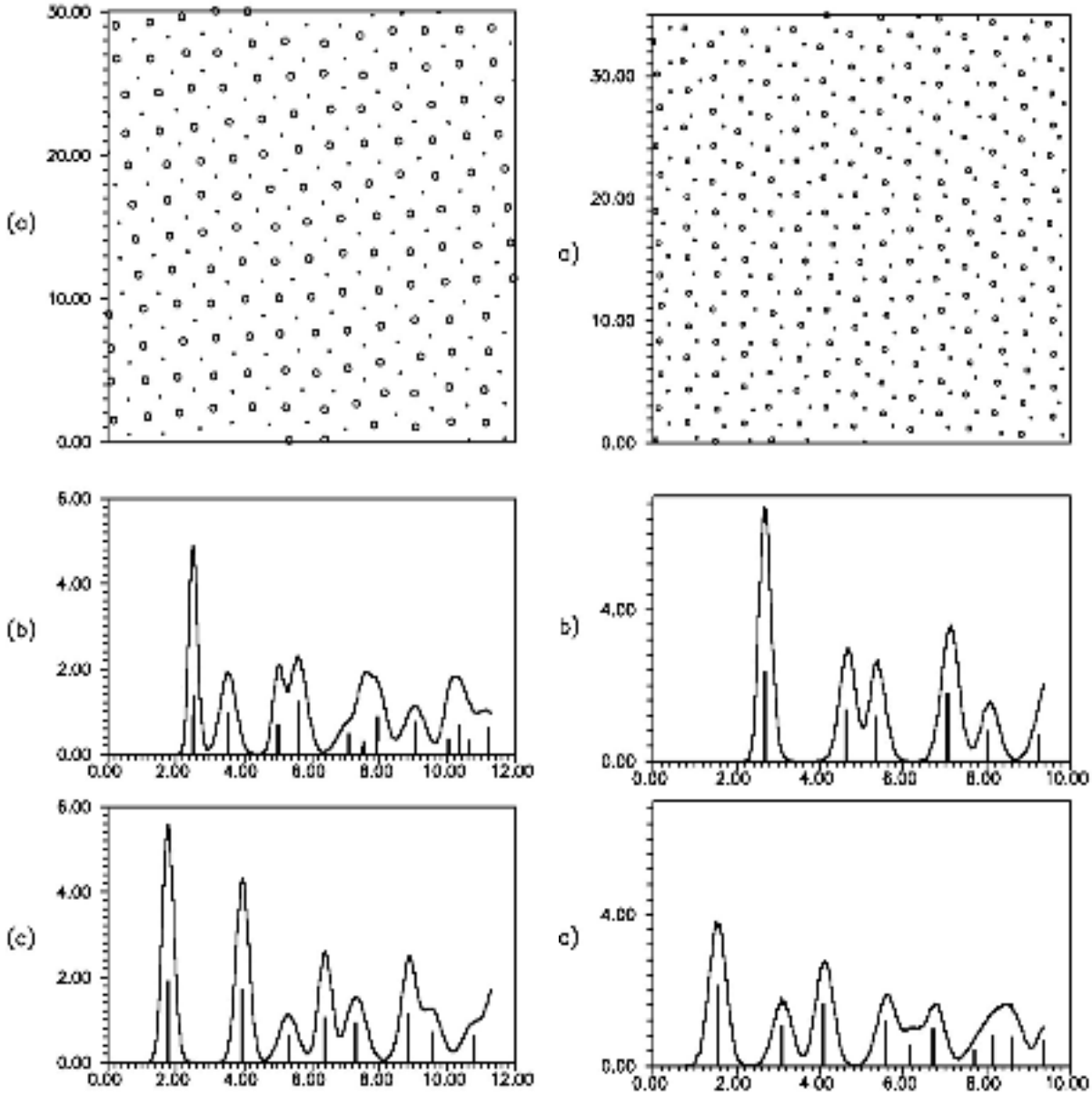


Рис. 2.4a Рівноважні конфігурації, отримані в моделюваннях методом Монте Карло, для двошарових структур для $\Gamma = 500$ (a) та відповідні двовимірні внутрішньошарові (b) та міжшарові (c) радіальні розподіли. Положення частинок в різних шарах позначено точками та більшими кружками. Ліворуч: h=1.28; N_p =288; вертикальні риски в (b) та (c) означають радіальні розподіли для ідеальної гратки ОЦК{100}. Праворуч: h=2.42; N_p =390; вертикальні риски в (b) та (c) означають радіальні розподіли для ідеальної гратки ГЦК{111}.

Кожен комп'ютерний експеримент починався з випадково згенерованої початкової конфігурації. Після досягнення системою термодинамічної рівноваги, кожна *N*-та конфігурація приймалась як статистично незалежна до канонічного ансамблю. В більшості випадків, канонічне усереднення проводилось по 2000-10000 статистично незалежних конфігураціях. Приклад типової поведінки системи під час релаксації (замерзання однокомпонентної плазми з утворенням кристалу) наведено на Рис. 2.1.

Термодинамічна рівновага в системі пов'язана зі стабільним значенням середньої енергії, а утворення впорядкованого стану може бути виявленим за досить високим значенням (близьким до одиниці) параметра порядку.

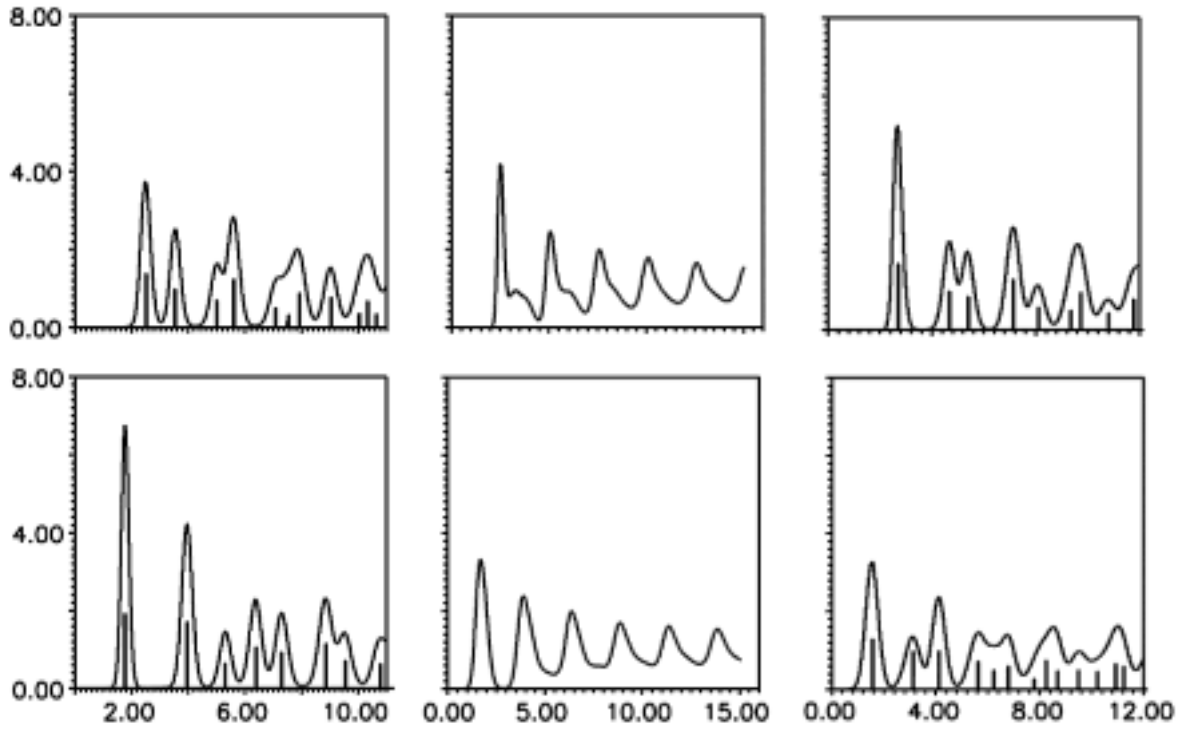


Рис. 2.4b Радіальні внутрішньошарові (вгорі) та міжшарові (знизу) функції розподілу для двошарових структур, отриманих в моделюваннях методом Монте Карло для константи зв'язку Г=400, в залежності від параметра ширини. Зліва направо: h=1.28, 1.72, 2.42. Вертикальні риски відносяться до ідеальних ОЦК {100} (ліворуч) та ГЦК {111} (праворуч) граток.

Результати числових моделювань подано на рисунках і в Таблиці 2.3.

Найбільш цікавим результатом є спостереження змін (фазових переходів) у внутрішній структурі шарів зі збільшенням ширини системи. На Рис. 2.2 та 2.3 подано поперечну густину однокомпонентної плазми в залежності від параметра ширини *h*.

Переходи від одношарової до двошарової та від двошарової до тришарової структури спостерігаються, відповідно, поблизу точок h=1.1 h=2.9. Структура, отримана для одношарових систем, добре відома, вона представляє собою просту гексагональну гратку, цілком схожу на кристалічну гратку в строго двовимірному випадку. Вище точки h=1.1 система кристалізується у вигляді двошарової системи з квадратною внутрішньою структурою. Для ідентифікації дво- та тришарових структур були побудовані радіальні двовимірні бінарні функції розподілу для ідеальних ОЦК, ГЦК і ГЩУ граток, та виконано порівняння.

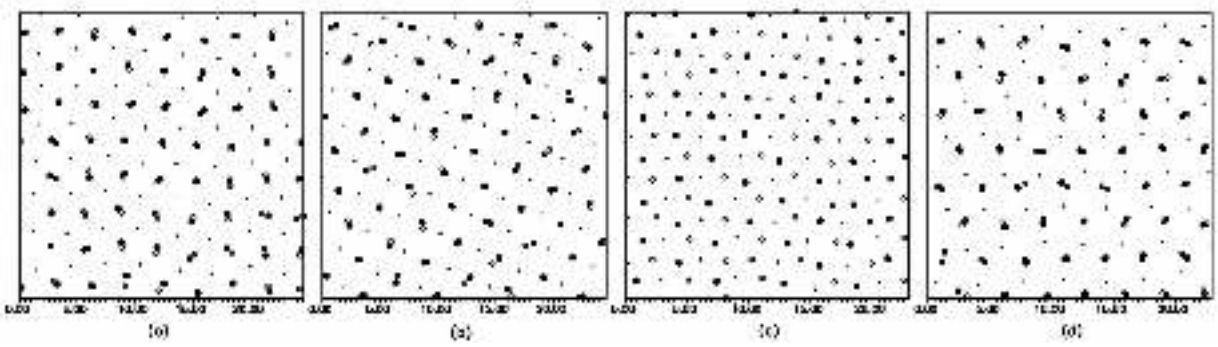


Рис. 2.5 Рівноважні конфігурації, отримані в моделюваннях Монте Карло одновимірно-обмеженої однокомпонентної плазми, для тришарових структур для константи зв'язку $\Gamma = 500$. Структурні переходи спостерігаються при збільшенні параметра ширини: (a) ОЦК{100}, h=3.13; (b) ОЦК{110} (або ромбічна), h=3.38. На малюнках (c) та (d) зображено конкуруючі гексагональні структури ГЦК{111} та ГЩУ, які утворюються за тієї ж самої ширини h=4.26. Положення частинок позначено точками (внутрішній шар) та більшими кружками (зовнішні шари).

Таблиця 2.3 Структурні властивості дво та тришарових структур, отримані в моделюваннях. Позначення: *K*- число шарів; *S* – структура; N_c - координаційне число; N_n - середнє число найближчих сусідів; O_4/O_6 - орієнтаційні параметри порядку для 4/6- кратної двовимірної симетрії; *N* – число частинок в комірці Монте Карло; *D* – відношення відстані між шарами до параметра гратки (який визначається за положенням першого максимуму в радіальних функціях розподілу). Позначення структури: triangles (трикутники) – гексагональна; BCC (body centered cubic) = ОЦК; FCC (face centered cubic) = ГЦК; HCP (hexagonal closely packed) = ГЩУ.

h	T	K	S	N_c	N_n	O_4	O_6	D	N
		1	triangles	6			1.00*		
0.02	300				6.00		0.88		224
0.5	300				6.00		0.88		224
	500				6.00		0.93		224
		2	BCC{100}	4		1.00*		0.50*	
1.28	300				3.96	0.90		0.41	288
	500				3.98	0.94		0.41	288
1.45	300				4.06	0.84		0.52	288
1.62	300				4.16	0.80		0.62	288
	500				4.00	0.90		0.61	288
		2	FCC{111}	6			1.00*	0.82*	
2.42	300				6.00		0.82	0.90	390
	500				6.00		0.90	0.90	390
2.74	300				6.00		0.80	1.04	112
	500				6.00		0.90	1.05	112
		3	BCC{100}	4		1.00*		0.50*	
3.13	500				4.18	0.82		0.67	192
		3	BCC{110} (rhombic)	4		0.78*		0.82*	
3.65	500				4.41	0.65		0.77	192
		3	FCC{111}	6			1.00*	0.82*	
4.26	500				6.00		0.88	0.87	168
		3	HCP	6			1.00*	0.82*	
4.26	500				6.00		0.87	0.87	168

Порівняння отриманих у моделюванні Монте Карло радіальних парних функцій розподілу з радіальними розподілами для ідеальної об'ємоцентрованої кубічної (ОЦК) гратки свідчить, що отримана двошарова структура є частиною ОЦК гратки в площині {100} (Рис. 2.4a, 2.4b). Середнє число найближчих сусідів отримане для моделювань в цьому інтервалі ширин, є близьким до 4, що підтверджує квадратний тип двовимірної симетрії. Зауважимо, що при подальшому збільшенні параметра h , тобто при збільшенні відстані між шарами, спостерігається деяке відхилення від строго квадратної геометрії (крупномасштабні деформації), що відбивається на поведінці функцій розподілу та призводить до деякого зменшення орієнтаційного параметра порядку O_4 (див. Таблицю 2.3).

Вище точки h=1.8 в системі відбувається перехід до гексагональної структури з тим самим числом шарів K=2, що можна спостерігати візуально (Рис. 2.3, праворуч), та підтверджується поведінкою функцій розподілу. Перший мінімум у внутрішньошарових радіальних розподілах зміщується від 3.0 до 3.6. Відповідно, число двовимірних найближчих сусідів зростає при цьому до 6.

На відміну від квадратної гратки з домінуючими міжшаровими кореляціями, у випадку двошарових гексагональних структур більш вираженими є внутрішньошарові кореляції. Поведінка двовимірних розподілів свідчить, що ці гексагональні структури є частиною гранецентрованої (ГЦК) гратки в площині {111}.

Схожі структурні перетворення від квадратного до гексагонального типу симетрії спостерігаються і у випадку тришарових структур, при подальшому збільшенні ширини системи в інтервалі h=2.9-4.8 (Рис. 2.5). Відмітимо, що при більших відстанях між шарами спостерігаються дві конкуруючі структури, ГЦК{111} та гексагональна щільноупакована (ГЩУ), в залежності від початково обраної випадкової конфігурації. Середні енергії, отримані в моделюваннях для цих структур, співпадають (в межах точності

моделювань Монте Карло). Оскільки гратки ГЩУ та ГЦК{111} відрізняються лише відносним положенням третього шару (перша має порядок чергування шарів ABABAB... а друга – ABCABCABC...), це означає, що тип структури визначається лише взаємодією між найближчими шарами (тобто, взаємодією між зовнішніми шарами можна знехтувати). Проміжна "деформована" структура з квадратним типом симетрії в області h=3.4-3.7, яка утворена видовженими шестикутниками (або видовженими квадратами), чіткіше виражена у цьому випадку і може бути ідентифікована як ромбічна гратка (або як та сама гратка ОЦК в площині {110}).

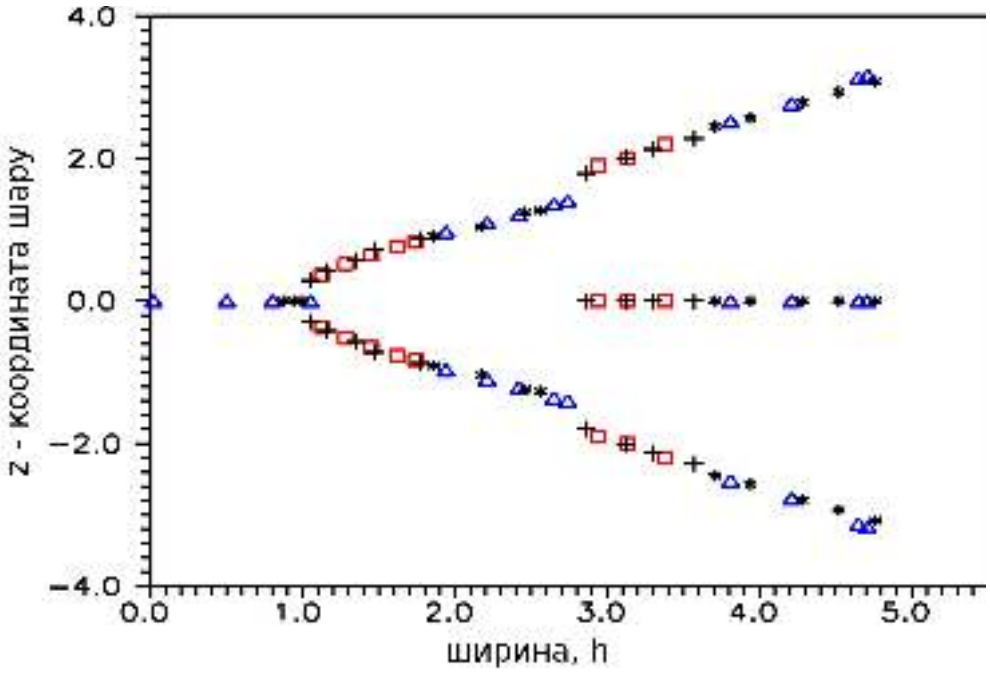


Рис. 2.6 Порівняння дво- та тришарових планарних структур утворюваних іонами $^{9}Be^{+}$ в пастках Пеннінга (експериментальні результати роботи Т. Мітчелл та ін., [100]) з результатами комп'ютерних моделювань методом Монте Карло однокомпонентної плазми, обмеженої в одному вимірі осциляторним потенціалом. На рисунку показано положення шарів у структурі в залежності від параметра ширини h. Позначення: Монте Карло: □□□ ОЦК, ромбічна; △△△ ГЦК, ГЩУ; Експеримент: +++ ОЦК, ромбічна; *** ГЦК, ГЩУ.

Інформація по результатам відібраних комп'ютерних експериментів по структурі квазідвовимірної сильнозв'язаної однокомпонентої плазми наведена в таблиці 2.3.

Як видно з таблиці, відстань між шарами може істотно відхилятись від відповідних "ідеальних" значень, відмічених зірочкою (*), так що терміни "ОЦК" або "ГЦК" гратки, які використовуються тут, відносяться більше до внутрішньошарових та міжшарових двовимірних функцій розподілу, ніж до тривимірної структури в цілому.

Моделювання методом Монте Карло, виконані для інтервалу $\Gamma = 300 - 1000$, дають схожі структурні властивості дво- та тришарових структур в квазідвовимірній однокомпонентній плазмі, лише з тією відмінністю, що функції розподілу для вищих температур є більш згладженими завдяки тепловим флуктуаціям.

Підкреслимо, що тільки у 5-10% випадків моделювання Монте Карло, які стартують з випадково згенерованих конфігурацій, дають ідеальні гратки наведені на малюнках. В решті випадків система "застряє" в станах з нижчою симетрією (напр., може утворитися скло), або утворюються гратки з дефектами. Це пов'язано з вищезгаданою ергодичною проблемою в моделюваннях Монте Карло. Все ж, структури, наведені вище, приймаються як кінцеві рівноважні стани з наступних причин. По-перше, ці структури утворюються спонтанно, як результат релаксації системи до стану термодинамічної рівноваги; по-друге, вони мають найнижчу енергію; по-третє, обернена спонтанна релаксація до метастабільних станів з нижчою симетрією ніколи не спостерігалась в числових експериментах.

Отримані результати було порівняно з експериментами з планарними структурами, утворюваними іонами $^{9}Be^{+}$ в пастках Пеннінга [100], які є досить точною експериментальною реалізацією моделі однокомпонентної плазми в осциляторному конфайнменті (див. Рис. 2.6 та 2.7).

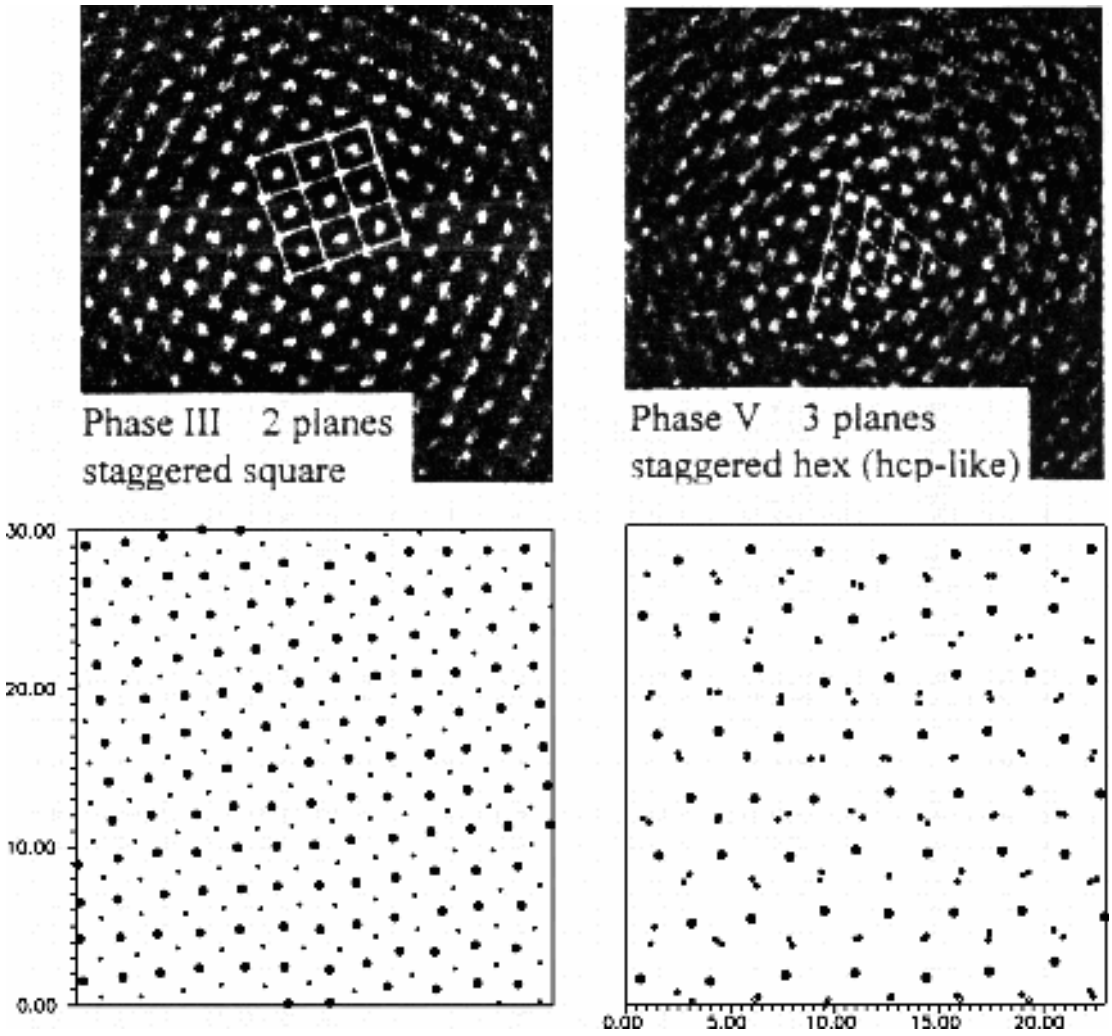


Рис. 2.7 Порівняння дво- та тришарових планарних структур утворюваних іонами $^{9}Be^{+}$ в пастках Пеннінга (згори, експериментальні результати роботи Т. Мітчелл та ін, [100]) з результатами комп'ютерних моделювань методом Монте Карло однокомпонентної плазми, обмеженої в одному вимірі осциляторним потенціалом (внизу). Положення частинок в різних шарах позначено точками та більшими кружками. Для тришарової структури більші кружки відносяться до зовнішіх шарів.

Як видно з рисунків, виконані в рамках даного дослідження прецезійні числові експерименти дали змогу описати структурні переходи зі змінною симетрією у квазідвовимірних кулонівських системах, і узгодження з експериментом є дуже добрим. Тим самим показано, що вищезгадані явища

зумовлені геометричним конфайнментом та парною кулонівською відштовхувальною взаємодією між частинками системи.

Результати числових експериментів по структурі квазідвовимірних кулонівських кристалів (в області $\Gamma = 300 - 800$) підсумовано на фазовій діаграмі, Рис. 2.8. Зауважимо існування перехідних областей з деформованою квадратною (ромбічною) структурою, що цілком узгоджується з експериментом [100]. Відмітимо також, що структурні переходи відбуваються при сталих значеннях параметра товщини (h≈ 1.1; 1.8; 2.9; 3.8) в широкому діапазоні значень параметра Г.

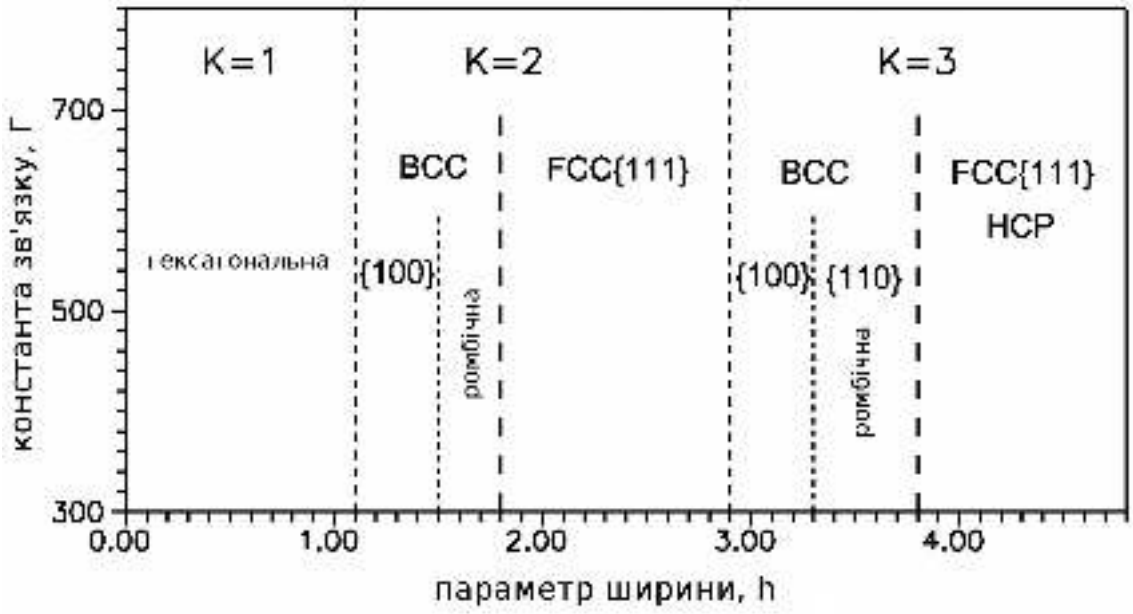


Рис. 2.8 Фазова діаграма для кристалічної структури сильнозв’язаної однокомпонентної плазми в одновимірному осциляторному конфайнменті (для діапазону значень константи зв’язку $\Gamma = 300 - 800$). Результати числових експериментів методом Монте Карло. Позначення структури: BCC (body centered cubic) = об’ємоцентрована кубічна (ОЦК); FCC (face centered cubic) = гранецентрована кубічна (ГЦК); HCP (hexagonal closely packed) = гексагональна щільно упакована (ГЩУ); *K* позначає число шарів в структурі.

2.3 Фазовий перехід кристалізації-плавлення в квазідвовимірних кулонівських системах

Для ілюстрації варто навести результати дослідження структури сильнозв'язаної однокомпонентної плазми в умовах квазідвовимірного геометричного конфайнменту в області фазового переходу плавлення. У моделюваннях було використано алгоритми, які було розроблено і викладено в попередніх параграфах даної роботи. На основі цих підходів було проведено атомістичні комп'ютерні моделювання такої системи методом Монте Карло в області параметрів, де відбувається фазовий перехід плавлення. Для дослідження структури було використано такі параметри порядку, як звичайні двовимірні внутрішньо- та міжшарові радіальні функції розподілу, орієнтаційні функції розподілу та глобальний орієнтаційний параметр порядку для двовимірної m-кратної симетрії (означення див. співвідношення (2.22)-(2.24)).

Комп'ютерні моделювання проводились методом Монте Карло на основі традиційного алгоритму Метрополіса для канонічного NVT ансамблю, тобто при фіксованій температурі, об'ємі, та кількості частинок. Число частинок в комірці Монте Карло було в межах N=112 – 488. Загальна схема числових експериментів була такою ж, як і при дослідженні структурних фазових переходів (див. параграф 2.2). Моделювання починалось з випадково згенерованої конфігурації частинок; далі за допомогою алгоритму Метрополіса генерувався ланцюжок конфігурацій, що реалізують розподіл Гіббса. Кожна наступна конфігурація в ланцюжку генерувалась за допомогою випадкових переміщень однієї з частинок по черзі. Амплітуда випадкового переміщення вибиралася таким чином, щоб забезпечити частку прийнятих конфігурацій в межах 0.3-0.7.

Початкова частина ланцюжка Монте Карло, яка відповідає процесу релаксації до термодинамічної рівноваги в системі, відкидалася. Для того,

щоб ідентифікувати процес релаксації, вивчалась поведінка енергії та параметру порядка в залежності від часу Монте Карло. Досягнення рівноваги характеризується стабілізацією середніх значень цих величин. В остаточний ансамбль Гіббса, за яким далі проводилося усереднення фізичних величин в числових експериментах, включалася лише кожна 2N-та згенерована конфігурація з ланцюжка Монте Карло, що забезпечило статистичну незалежність конфігурацій в ансамблі Гіббса. Загальне число статистично незалежних конфігурацій в ансамблі Гіббса використаних для усереднення, було в межах 2000-10000. Точність обчислення конфігураційної енергії підтримувалась не менше ніж 10^{-6} .

Для дослідження фазового переходу плавлення в одновимірно-обмеженій сильнозв'язаній однокомпонентній плазмі було запропоновано метод, що грунтується на вивченні поведінки орієнтаційного параметра поряду O_m . Ідея методу ґрунтується на різкому зменшенні параметра порядку в області переходу плавлення, що дозволяє локалізувати останній. Поряд з цим, була досліджена поведінка двовимірних радіальних функцій розподілу та поперечний (в напрямі *Z*) розподіл густини плазми.

Нагадаємо, що до останнього часу явище плавлення було достатньо вивченим, як з експериментальної, так і з теоретичної точки зору, лише для випадку нескінченної строго двовимірної (або тривимірної) однокомпонентної плазми. Експериментальною реалізацією двовимірної системи є Вігнеровські кристали, утворювані електронами на поверхні рідкого гелію. Відомо ряд експериментів по плавленню Вігнерівських кристалів в цій системі. Наведемо такі дані для точки плавлення (двовимірна однокомпонентна плазма, так само як і тривимірна, характеризується лише одним параметром – Г), отриманої в цих експериментах:

$$\Gamma_m = 137 \pm 15 \,, \qquad (2.25)$$

отримано зі спостережень зв'язаних мод електронної підсистеми та

капілярних хвиль, які можуть існувати, лише коли електрони знаходяться в кристалічному стані (С. Граймс та Г. Адамс, [84]), та

$$\Gamma_m = 124 \pm 4 \,, \tag{2.26}$$

визначено з вимірювань рухливості електронів (Р. Мехротра, Б. Генін, та А. Дам, [107]).

Розроблені в даній роботі алгоритми та комп'ютерні програми можуть бути застосовані і для дослідження строго двовимірних кулонівських систем. Для цього параметр товщини має бути вибраним досить малим, значно меншим середньої відстані між частинками (h<<1).

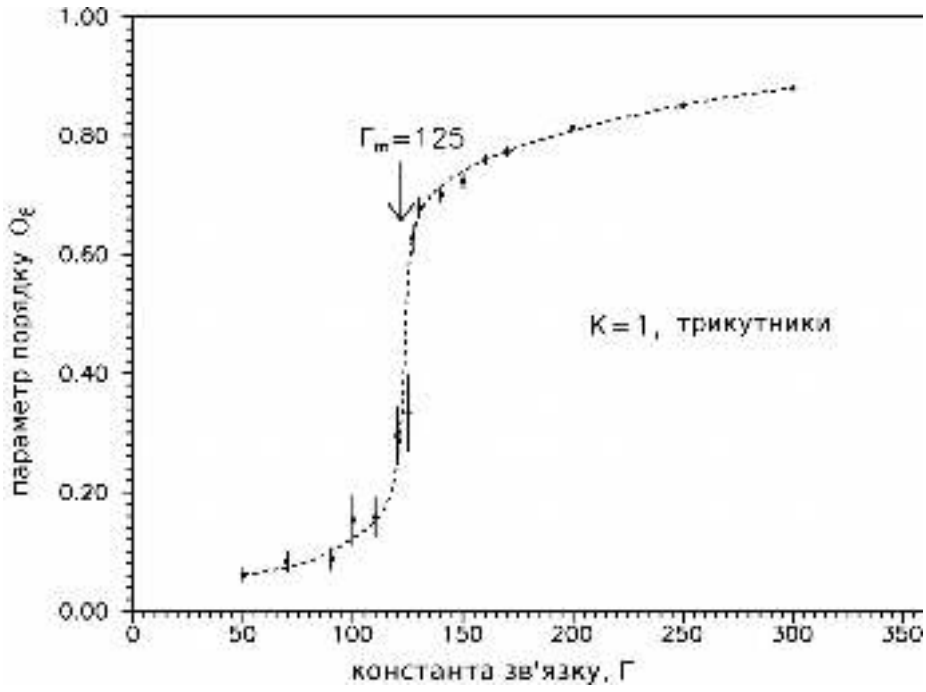


Рис. 2.9 Плавлення строго двовимірної сильнозв'язаної однокомпонентної плазми: залежність глобального орієнтаційного параметра порядку для гексагональної симетрії O_6 від константи зв'язку Г. Результати числових моделювань методом Монте Карло. Точка перегину побудованої залежності $O_6 = O_6(\Gamma)$ ($\Gamma_m = 125$), яка відповідає втраті орієнтаційного порядку у системі, ідентифікується як точка фазового переходу від кристалічної гексагональної до рідкої фази (позначено стрілкою).

Для визначення точки плавлення, необхідно побудувати залежність орієнтаційного параметра порядку для гексагональної симетрії O_6 від константи зв'язку Г. Моделювання виконувались наступним чином. Спочатку виконувались стандартні моделювання методом Монте Карло для фіксованих значень Г=300; h=0.02, які відповідають гексагональній кристалічній фазі з орієнтаційним параметром порядку O_6 =0.88, з метою отримати термодинамічно рівноважну конфігурацію частинок. Далі, ця конфігурація використовувалась як початкова для наступного значення Г, яке вибиралось меншим, тобто ближче до точки плавлення, і.т.д. Таким шляхом була побудована вся крива $O_6 = O_6(\Gamma)$ в діапазоні Г=50 - 300. Результати моделювань представлені на Рис. 2.9.

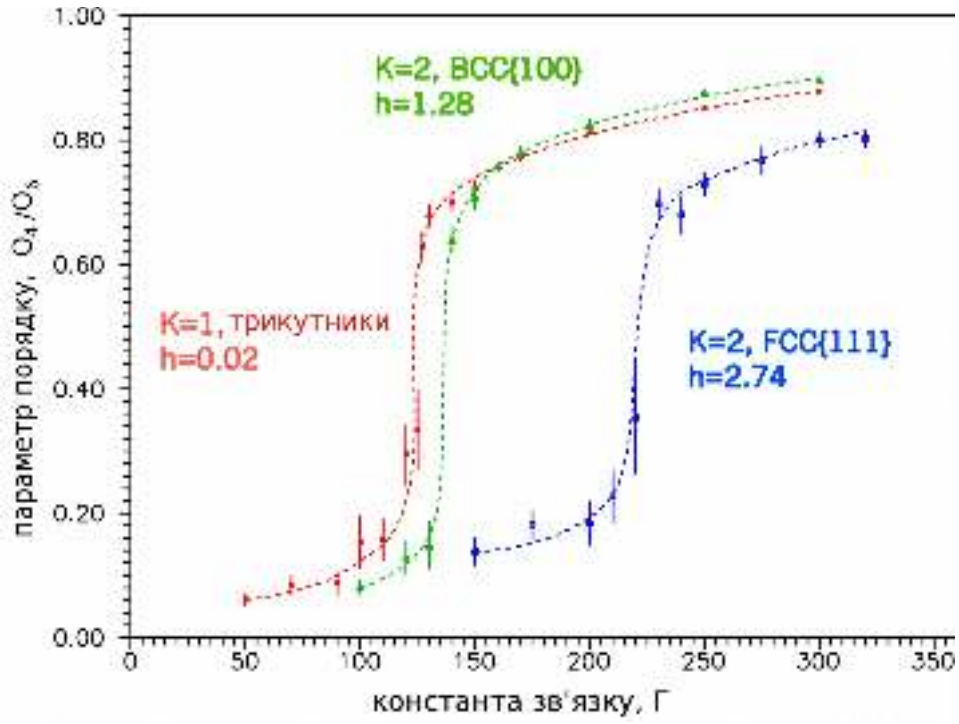


Рис. 2.10 Залежності глобального двовимірного орієнтаційного параметра порядку для квадратної (O_4) та гексагональної (O_6) типу симетрії від константи зв'язку, отримані в даних числових експериментах Монте Карло для структур в одновимірно обмеженій однокомпонентній плазмі з одним (К=1) та двома (К=2) шарами.

Зауважимо, що для того, щоб виключити явище гістерезису, цілком аналогічні моделювання були проведені в зворотньому напрямі, від рідкого до кристалічного стану. Дані числових моделювань свідчать, що явища гістерезису немає, якщо час Монте Карло релаксації взяти досить великим.

З Рис. 2.9 видно, що в області, де в експерименті спостерігається плавлення Вігнерівської гратки, відбувається різке зменшення орієнтаційної симетрії в системі. Локалізація точки плавлення проводилося за точкою перегину кривої $O_6 = O_6(\Gamma)$ і була визначена в даних числових моделюваннях як Г=125.

Отримані дані цілком узгоджуються з відомими експериментальними даними по плавленню двовимірних Вігнерівських граток, а також з результатами комп'ютерних моделювань строго двовимірної однокомпонентної плазми, виконаних іншими авторами ($120 < \Gamma_m < 130$; Р. Ганн, С. Чакравarті, та Ж. Честер, [94]).

На відміну від виконаних до цього часу робіт, методи, розроблені в даній роботі, дозволяють дослідити не тільки строго двовимірні, але й квазідвовимірні системи, тобто системи з $h \geq 1$. Результати таких числових моделювань по плавленню двошарових структур представлені на Рис. 2.10. Зазначимо, що при збільшенні параметра товщини системи точка плавлення зміщується в бік більших значень Г.

Вивчення процесу плавлення проводилося також за поведінкою двовимірних радіальних внутрішньо- та міжшарових парних функцій розподілу *g(r)* та орієнтаційних функцій розподілу $g_6(r)$ (означення див. вище). Типова поведінка цих функцій поблизу точки плавлення для двошарового ГЦК {111} кристалу подана на Рис. 2.11. На Рис. 2.12 зображено відповідні зовнішній вигляд (збоку) цієї системи та поперечний розподіл густини частинок в системі. Аналізуючи наведені результати, можна зробити ряд висновків щодо властивостей плавлення в цій системі.

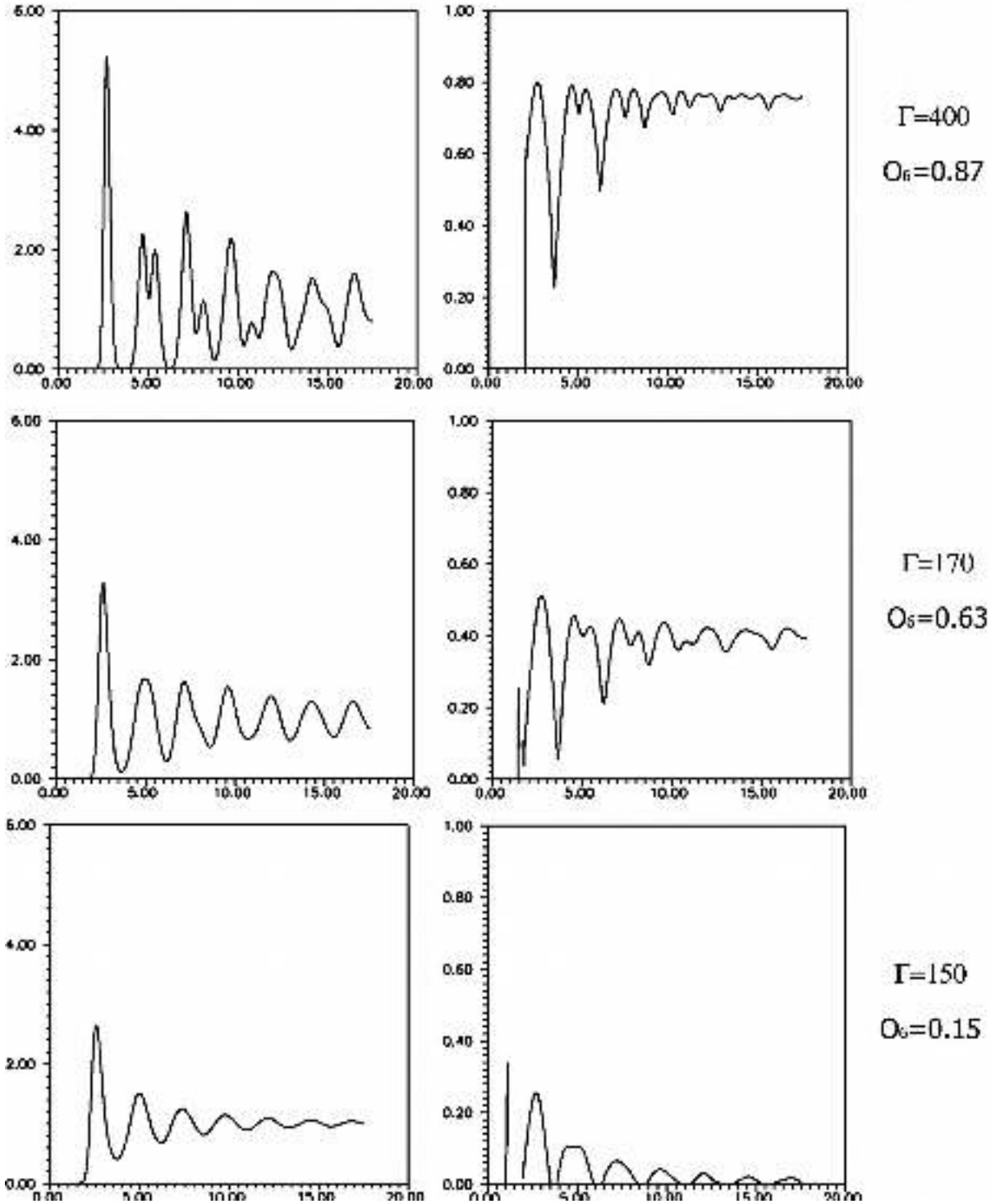


Рис. 2.11 Поведінка двовимірних внутрішньошарових радіальних парних функцій розподілу (ліворуч) та орієнтаційних функцій розподілу (праворуч) для двошарової ГЦК {111} структури. Поблизу точки плавлення Γ=170 відбувається втрата дальнього трансляційного ті орієнтаційного порядку у системі.

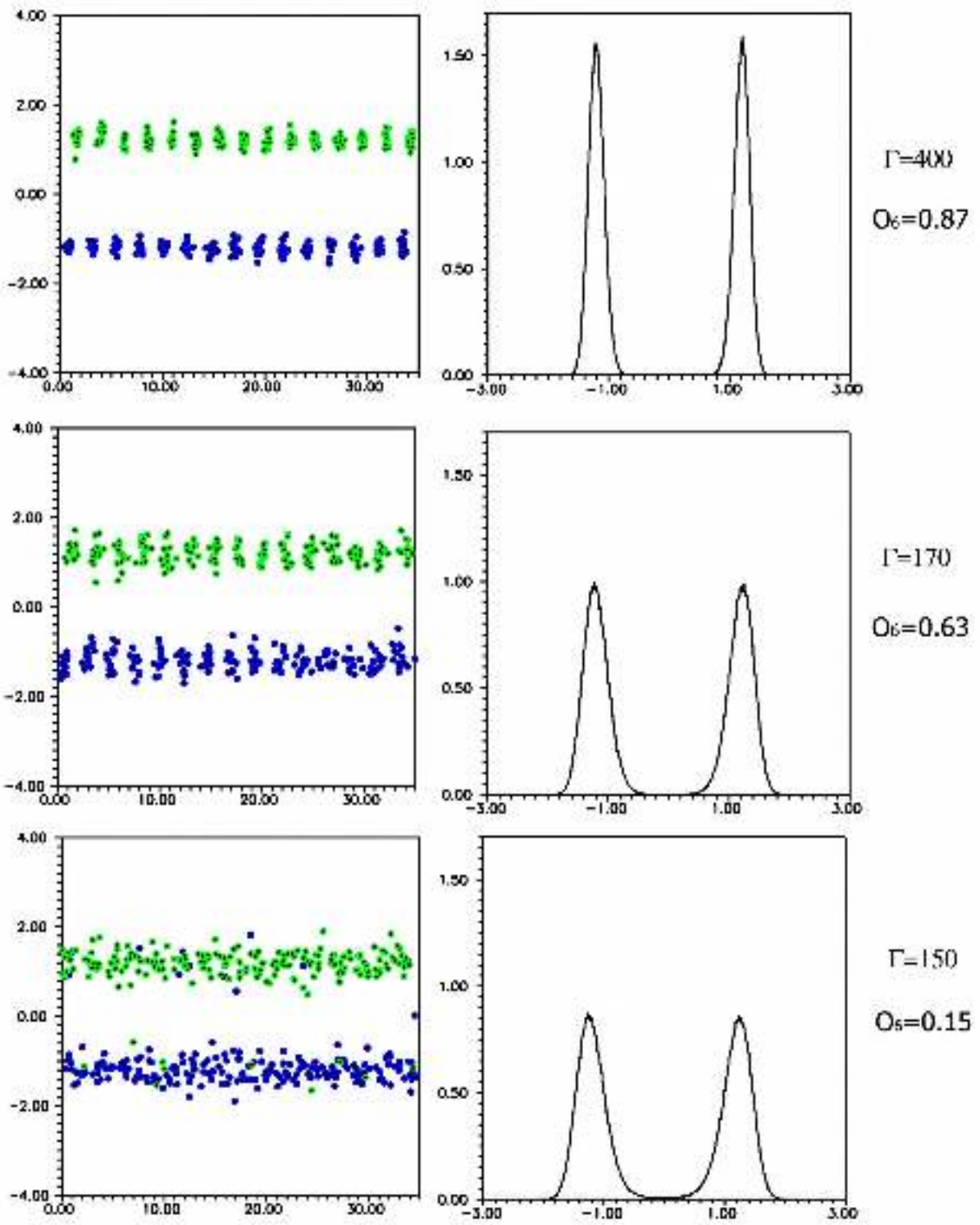


Рис. 2.12 Зовнішній вигляд рівноважних конфігурацій (збоку, ліворуч) та поперечний розподіл густини для двошарової ГЦК {111} структури поблизу точки плавлення Γ=170. Різними кольорами позначено частинки, що початково належали до різних шарів. Видно, що в рідкій фазі відбувається обмін частинками між шарами.

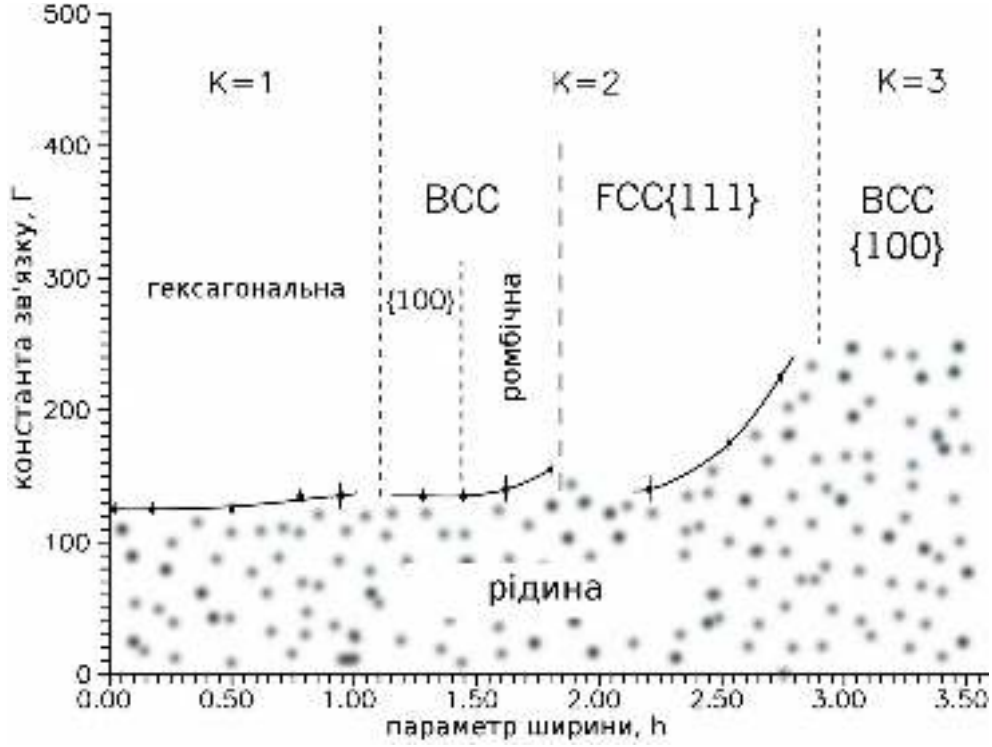


Рис. 2.13 Фазова діаграма для одновимірно-обмеженої однокомпонентної плазми поблизу фазового переходу кристал-рідина (Γ=100-300). Результати числових експериментів методом Монте Карло. Позначення структури: BCC (body centered cubic) = об’ємоцентрована кубічна (ОЦК); FCC (face centered cubic) = гранецентрована кубічна (ГЦК); HCP (hexagonal closely packed) = гексагональна щільно упакована (ГЩУ); *K* позначає число шарів в структурі.

При плавленні відбувається різке зменшення орієнтаційного параметра порядку та змінюється характер радіальних та орієнтаційних функцій розподілу: в рідкій фазі кореляції набувають типового експоненційно-спадаючого характеру зі скінченною довжиною кореляцій.

Зауважимо, що ці зміни в радіальних та орієнтаційних функціях розподілу відбуваються майже одночасно. Поряд з цим, відбуваються зміни в конфігураційній динаміці та в поперечному розподілі густини в системі: в

момент, коли радіальні функції розподілу набувають експоненційно-спадаючого характеру, відбувається перекриття густин сусідніх шарів частинок в системі та починається обмін частинками між шарами.

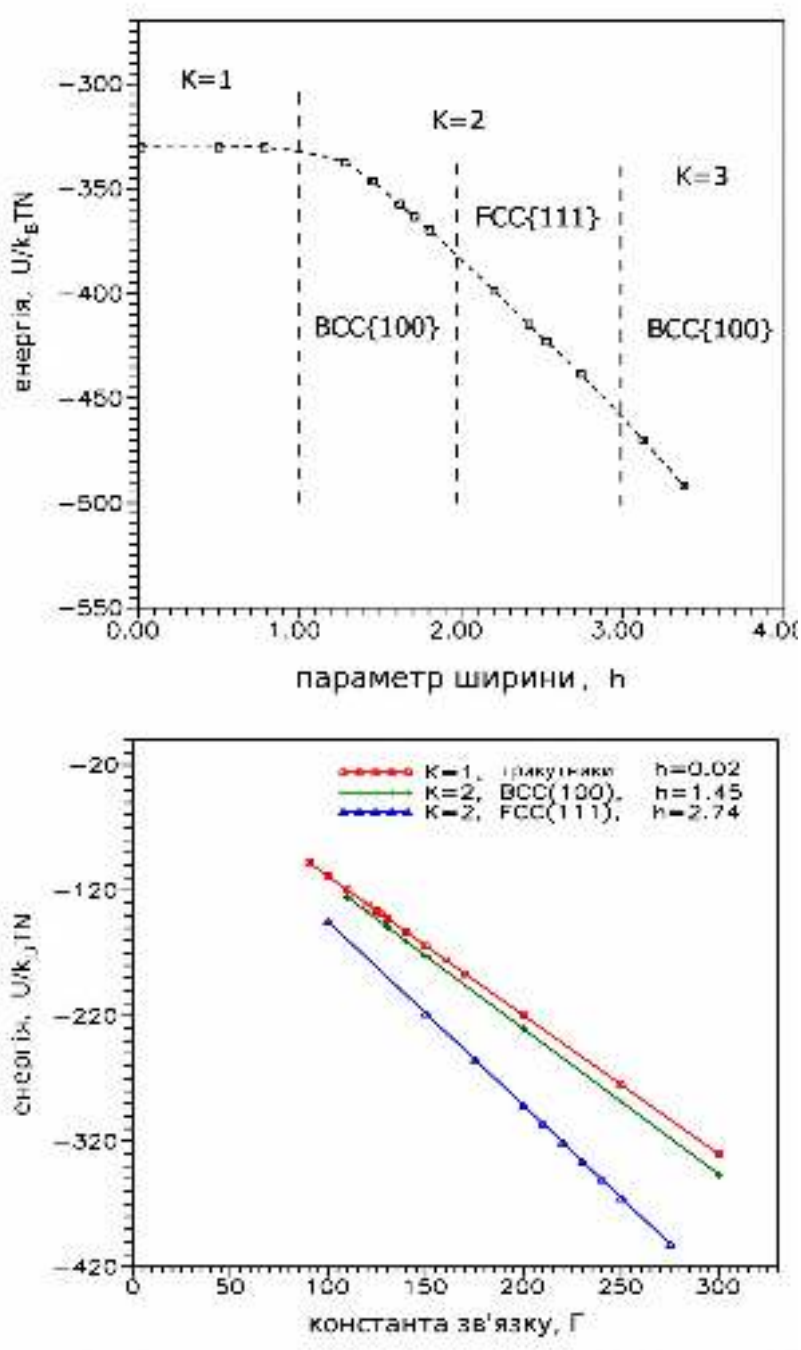


Рис. 2.14 Типова поведінка енергії на одну частинку квазідвовимірної однокомпонентної плазми (в осциляторному конфайнменті) в залежності від ширини системи (згори) та від константи зв’язку (внизу). *K* позначає число шарів у структурі.

Результати комп’ютерних моделювань по плавленню одновимірно-обмеженої однокомпонентної плазми підсумовано на фазовій діаграмі, Рис. 2.13. Відмітимо, що з діаграми випливає, що структурні властивості одношарової системи в інтервалі h=0 - 0.5 практично не відрізняються від властивостей строго двовимірної системи.

Було виконано також серію числових моделювань для дослідження поведінки енергії квазідвовимірної однокомпонентної плазми. Результати подано на Рис. 2.14. Зауважимо, що термодинамічні властивості одношарових систем в інтервалі h=0 - 0.5 не відрізняються від властивостей строго двовимірної системи, так само, як і структурні. Відмітимо також, що залежність енергії від константи зв’язку Г близька до лінійної, так само як у випадку двовимірної та тривимірної однокомпонентної плазми.

2.4 Висновки

1. Розроблено алгоритм для обчислення кулонівської енергії в нескінченних квазідвовимірних структурах у вигляді швидко збіжних сум Евальда у прямому 3D координатному та 2D оберненому просторах, що є необхідним для коректного формулювання періодичних граничних умов в комп'ютерних моделюваннях сильнозв'язаних кулонівських систем. Числові тести свідчать, що достатня точність досягається урахуванням невеликого числа доданків в зворотному просторі, які пов'язані з далекодіючою частиною потенціалу.

2. Дано теоретичний опис експериментів з кулонівськими структурами в системі іонів берилію в пастках Пеннінга. Методом Монте Карло досліджено структуру і фазові переходи в кулонівських кристалах в умовах квазідвовимірного конфайнменту. Показано, що зі збільшенням ширини утримуючої потенціальної ями в системі відбувається серія структурних

переходів між фазами зі змінною квадратною (об'ємоцентрованою кубічною) та гексагональною (гранецентрованою кубічною або гексагональною щільноупакованою) симетрією, що чергуються. Побудовано відповідну фазову діаграму в області значень константи зв'язку $\Gamma = 100 - 1000$, які відповідають рідкому та кристалічному стану. Результати моделювань повністю узгоджуються з відомими експериментами.

РОЗДІЛ 3

НЕЛІНІЙНЕ ЕКРАНУВАННЯ, ЕФЕКТИВНА ВЗАЄМОДІЯ І КРИСТАЛІЗАЦІЯ ЗАРЯДЖЕНИХ КОЛОЇДНИХ КРИСТАЛІВ

Модель сильнозв'язаної однокомпонентної плазми, яка була предметом розгляду у попередньому розділі, виходить з того, що нейтралізуюча компонента може розглядатись як однорідний нерухомий фон. В той же час, у реальних кулонівських системах нейтралізуюча компонента є дискретною (тобто такою, що складається з великої кількості частинок і має власні ступені вільності) і тому ефекти екранування можуть бути суттєвими і істотно впливати на взаємодію макрозарядів, як це має місце у запорошеній плазмі та заряджених колоїдних суспензіях [108 — 112]. Для останніх часто використовується узагальнений термін «колоїдна плазма» [113]. Колоїдна плазма складається з великої кількості сильно заряджених (до $Z \simeq 10^2 - 10^5$ електронних зарядів) колоїдних або пилових макрочастинок, занурених в плазмовий фон або у розчин електроліту. Постійний інтерес до цих систем пов'язаний, зокрема, і з технологічними аспектами. Так, останнім часом пропонується використання колоїдних кристалічних структур в якості матриці для виробництва структурованих матеріалів для оптоелектроніки [114- 115], а пилова плазма є фактором, що серйозно впливає на технологічні процеси плазмової обробки матеріалів [116- 117]. Для ілюстрації на Рис. 3.1 наведено типовий вигляд двовимірного колоїдного кристалу для оптичних застосувань; фотографія, отримана методом СЕМ (скануючою електронною мікроскопією) взята з роботи [118].

Фундаментальне значення явища екранування макрозарядів в колоїдній плазмі зумовлене його впливом на явища просторового впорядкування, таких як кристалізація колоїдної компоненти, вигляд фазової діаграми, тощо.

На даний час опубліковано велику кількість досліджень, що стосуються

вивчення екранування зарядів, занурених у рівноважний плазмовий фон. Простий і природний підхід до розв'язання цієї задачі, який грунтується на лінійній теорії екранування, був запропонований Дебаєм і Хюккелем у 1923 році для випадку розбавлених розчинів сильних електролітів [119]. Більш точний розв'язок, який враховує скінченний розмір зарядженої макрочастинки, був отриманий в рамках теорії ДЛВО Дерягіним і Ландау [57] в 1941 році та Вервеєм і Овербеком [58] в 1948 році.

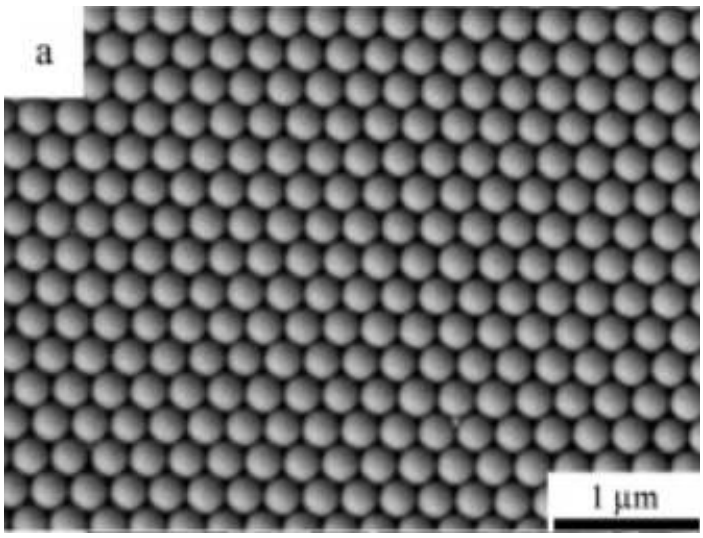


Рис. 3.1 Морфологія колоїдних кристалів для оптичних застосувань, виготовлених за допомогою двосубстратного вертикального осадження. Типова СЕМ фотографія, взята з роботи З. Сан, К. Чен, та ін. [118].

Лінійна теорія екранування Дебая-Хюккеля та заснована на ній ефективна взаємодія Юкави широко використовується для оцінки структурних властивостей кулонівських колоїдних систем. Зокрема, на даний час у атомістичних комп'ютерних моделюваннях детально вивчено фазову діаграму юкавської системи [120 - 125]. Однак, як показують оцінки, у разі сильнозаряджених макрочастинок, умова застосовності лінійного наближення ($e\varphi/k_BT \ll 1$) порушується поблизу поверхні макрочастинок, що робить необхідним застосування більш точних підходів, що враховують

нелінійні явища.

Нелінійні ефекти в екрануванні в рамках теорії Пуассона-Больцмана вивчалися в роботах Александера [126] та інших дослідників [127 — 131], в тому числі для макрочастинок циліндричної форми [132- 134]. Головний висновок цих робіт полягає в тому, що нелінійні ефекти призводять до підсилення ефекту екранування, який може бути врахований шляхом використання відповідного ефективного заряду. Все ж, до останнього часу нерозв'язаним залишалося важливе питання, - перевірка теорії Пуассона-Больцмана в області нелінійності атомістичними методами. Необхідність такої перевірки пов'язана з порушенням в цій області умови застосовності концепції середнього поля внаслідок різкого збільшення концентрації плазмових частинок і можливим впливом кореляцій у плазмовому фоні. Нижче подано результати порівняльних досліджень екранування макрозарядів як на основі нелінійної теорії Пуассона-Больцмана, так і атомістичним методом Монте Карло. Викладені в цьому розділі результати опубліковано у роботах [1-3, 13, 18].

3.1 Нелінійні ефекти в екрануванні макрозарядів у плазмі

Як було зазначено вище, фундаментальне питання, що стосується колоїдної плазми, є питання щодо ефективного екранованого поля навколо одиничної сильнозарядженої макрочастинки та ефективної взаємодії між макрочастинками [135- 136]. Для оцінки фізичних властивостей колоїдної плазми, і навіть для виконання комп'ютерних моделювань методом Монте-Карло або молекулярною динамікою, ефективна взаємодія часто припускається у вигляді потенціалу Юкави, який виникає в результаті лінійного наближення. Однак справедливість такого наближення у випадку сильнозарядженої макрочастинки у плазмовому середовищі є *a priori* не досить обгрунтованою з причин, зазначених нижче.

Теорія екранування Дебая-Хюккеля може бути отримана у вигляді лінійного наближення в рамках теорії Пуассона-Больцмана, що описує плазму як класичний рівноважний двокомпонентний газ з розподілом Больцмана. Відповідне рівняння для самоузгодженого ефективного потенціалу $\varphi(r)$ для випадку одиничної сферичної сильнозарядженої макрочастинки радіуса *a* в плазмовому середовищі має вигляд

$$\Delta\varphi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)=-4\pi n e\left[\exp\left(-\frac{e\varphi}{k_B T}\right)-\exp\left(\frac{e\varphi}{k_B T}\right)\right] , \qquad (3.1)$$

з граничними умовами для потенціалу

$$\varphi'(a)=-Ze/a^2 ;$$
$$\varphi(\infty)=0 , \qquad (3.2)$$

які визначають електричне поле на поверхні макрочастинки і потенціал на нескінченності. Тут *e* - це заряд позитивно зарядженої частинки плазми, рівний по абсолютній величині заряду електрона; *n* - концентрація плазми на нескінченності; k_B - постійна Больцмана; *T* - температура. Припущення

$$\frac{e\varphi}{k_B T}\ll 1 \qquad (3.3)$$

приводить, після лінеаризації по відношенню до потенціалу $\varphi(r)$, до розв'язку у формі потенціалу Юкави

$$\varphi(r)=\frac{Z^* e}{r}\exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \qquad (3.4)$$

з ефективним зарядом

$$Z^*=Z\frac{\exp\left(\frac{a}{r_D}\right)}{1+\frac{a}{r_D}} , \qquad (3.5)$$

де r_D позначає довжину екранування Дебая. Співвідношення (3.4-3.5)

представляють собою добре відому електростатичну частину потенціалу Дерягіна-Ландау-Вервея-Овербека (ДЛВО) [57 - 58].

Однак, на коротких відстанях умова (3.3) безумовно порушується, отже, граничний перехід $a \to 0$ з граничним виглядом потенціалу у формі Дебая-Хюккеля

$$\varphi_D(r) = \frac{Ze}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_D}\right) \tag{3.6}$$

є невірним. Іншими словами, у випадку макрочастинки невеликого розміру нелінійні ефекти при екрануванні можуть мати важливе значення і пряме застосування рівнянь (3.4-3.5) є некоректним. В цьому випадку рівняння (3.4-3.5) так само описують асимптотичну поведінку ефективного потенціалу на великих відстанях (оскільки умова (3.3) задовольняється при $r \to \infty$), але значення ефективного заряду Z^* , а також поведінка потенціалу $\varphi(r)$ поблизу поверхні макрочастинки, повинна бути знайдена з точного числового розв'язку задачі (3.1-3.2). Для оцінки застосовності лінійного наближення, зручно ввести величину, яка має зміст константи зв'язку

$$\chi = \frac{Ze^2}{k_B T a} \tag{3.7}$$

і визначає відношення потенціальної енергії до кінетичної енергії плазмової частинки на поверхні зарядженої макрочастинки. Пилова плазма з великим зарядом макрочастинок і заряджені колоїдні суспензії дають приклади фізичних систем зі значенням χ порядку 1-10, що ставить під сумнів справедливість лінійної теорії Дебая-Хюккеля для опису екранування у цьому випадку.

Нижче наведено результати розгляду проблеми екранування заряду Z скінченного розміру a в плазмовому середовищі для випадку $\chi \simeq 1-50$ двома способами. Перший - це точне врахування нелінійних ефектів в

рамках підходу Пуассона-Больцмана за допомогою числового розв'язку задачі. Інший - це метод моделювань методом Монте Карло, що забезпечує мікроскопічний опис екранування.

Як випливає з наведених нижче обчислень, обидва підходи вказують при великих значеннях χ ($\chi \geq 5$), в явному протиріччі з лінійною теорією Дебая-Хюккеля, на існування цікавого ефекту пов'язаного з накопиченням плазмового заряду (частинок) на поверхні макрочастинки, що різко впливає на характеристики екранування. Таким чином, мета даних моделювань полягає в тому, щоб показати це і порівняти результати, отримані в рамках обох підходів.

Як було заначено вище, нелінійні ефекти в екрануванні макрочастинок з великим зарядом в рамках теорії Пуассона-Больцмана були вивчені в роботах [126- 131], і результати цих робіт якісно узгоджуються з отриманими в даному дослідженні. Проте, детальні розрахунки в рамках нелінійного підходу Пуассона-Больцмана поряд з моделюванням Монте Карло були виконані в даній роботі з наступних причин:

- щоб отримати більш докладний опис розподілу заряду і показати його критичну поведінку поблизу поверхні зерна;

- визначити критичне значення параметра зв'язку χ, при якому з'являються різкі зміни в характеристиках екранування;

- провести порівняння з результатами атомістичних моделювань методом Монте Карло.

Перевірка результатів розв'язку нелінійної задачі Пуассона-Больцмана методом Монте Карло є важливою з наступних міркувань. Умовою застосовності розподілу Больцмана та концепції середнього поля (а отже і теорії Пуассона-Больцмана) є відсутність кореляцій у плазмовому фоні, що є справедливим за умови

$$\frac{e\varphi}{k_B T} \ll 1 \quad , \tag{3.8}$$

де φ - самоузгоджений ефективний потенціал. В той же час, ця умова не виконується поблизу поверхні макрозаряду, що ставить під сумнів застосовність нелінійної теорії Пуассона-Больцмана взагалі (оскільки нелінійні явища суттєві при $e\varphi/k_B T \geq 1$). Насправді, і це проілюстровано нижче наведеними результатами, відсутність кореляцій пов'язана лише з частиною ефективного потенціалу, що створюється лише плазмовим фоном, тобто умова (3.8) має виконуватись лише для цієї частини потенціалу. В той же час, потенціал, що входить в рівняння Пуассона-Больцмана, включає також кулонівський внесок від сильнозарядженої макрочастинки, і саме ця зовнішня частина потенціалу і призводить до великих значень параметра χ . Іншими словами, мікроскопічні моделювання методом Монте Карло необхідні, щоб перевірити відсутність цього внутрішнього протиріччя при застосуванні нелінійної теорії Пуассона-Больцмана.

Щоб врахувати нелінійні ефекти в рамках теорії Пуассона-Больцмана, необхідно розв'язати рівняння (3.1) числовим шляхом, уникаючи додаткових припущень типу (3.3). Задача може бути переформульована в безрозмірному вигляді з урахуванням сферичної симетрії наступним чином,

$$\frac{d^2 w}{dx^2} = -x\left[\exp\left(-\frac{\Gamma w}{x}\right) - \exp\left(\frac{\Gamma w}{x}\right)\right] \quad , \tag{3.9}$$

з граничними умовами

$$\begin{aligned} &w(x_1) - x_1 w'(x_1) = Z, \;\; x_1 = a/d; \\ &w(x_2) = 0, \;\; x_2 \to \infty; \end{aligned} \tag{3.10}$$

де $d = (4\pi n)^{-1/3}$ - середня відстань між частинками плазми, Γ - це звичайний параметр плазмового зв'язку

$$\Gamma = \frac{e^2}{k_B T d} \quad . \tag{3.11}$$

Функція *w(x)* і безрозмірна відстань *x,* які входять в рівняння (3.9), визначаються співвідношеннями $w = r\varphi / e$ та $x = r/d$.

Крайова задача (3.9-3.10) була розв'язана числовим методом, на основі метода стрільби та числового алгоритму Рунге-Кутта другого порядку [137]. У реальних розрахунках точка x_2, яка визначає праву граничну умову, повинна бути обрана на скінченній відстані (замість нескінченності), але досить далеко від точки x_1 (координати поверхні частинки), щоб усунути вплив правої границі на розв'язок біля поверхні. У даних розрахунках права границя обиралась у межах $x_2 = 3\text{-}15 r_D/d$; число точок, що розділяють область розв'язку ($x_1 \le x \le x_2$), задавалось послідовно рівним $N = 10^4$, 10^5, 10^6. Це забезпечило точність розрахунків 10^{-5} в області $x_1 \le x \le 2 r_D / d$, що було перевірено шляхом варіації параметрів x_2 та *N*. Крім того, комп'ютерний код був протестований для точного відтворення аналітичного розв'язку ДЛВО відповідної лінеаризованої задачі для тих самих граничних умов. В числових розрахунках було досліджено:

1) поведінку обчисленого в рамках нелінійної теорії ефективного (екранованого) потенціалу $\varphi(r)$ і співвідношення $\varphi(r)/\varphi_D(r)$, - для з'ясування впливу нелінійних ефектів і перевірки асимптотичної поведінки потенціалу $\varphi(r)$ та для визначення відносного ефективного заряду Z^* із співвідношення $Z^* = \varphi(r)/\varphi_D(r)$ при $r >> r_D$;

2) функцію розподілу заряду *Q(r)*, яка визначалась як загальний відносний вміст заряду в межах сфери радіуса *r*.

Наведемо кілька міркувань щодо вибору параметрів. Теорія Пуассона-Больцмана заснована на понятті середнього поля, яке втрачає свій сенс для сильнозв'язаної плазми (тобто при $\Gamma \ge 1$), коли плазмові кореляції стають суттєвими. Типовими значеннями заряду та константи зв'язку для

плазмового фону для колоїдної плазми є $Z \gg 1;\ \Gamma \ll 1$. Нижче ми наводимо результати для Z=25, $\Gamma = 0.1$. При цьому значення параметра зв'язку між макрочастинкою та плазмою задавались рівними $\chi = 2,\ 10,\ 20,\ 40$. Цей вибір був зроблений, зокрема, для порівняння з результатами моделювання Монте Карло, щоб зменшити кількість частинок у числових експериментах (дуже великі значення заряду Z і дуже малі значення Γ призводять до значного зростання кількості частинок).

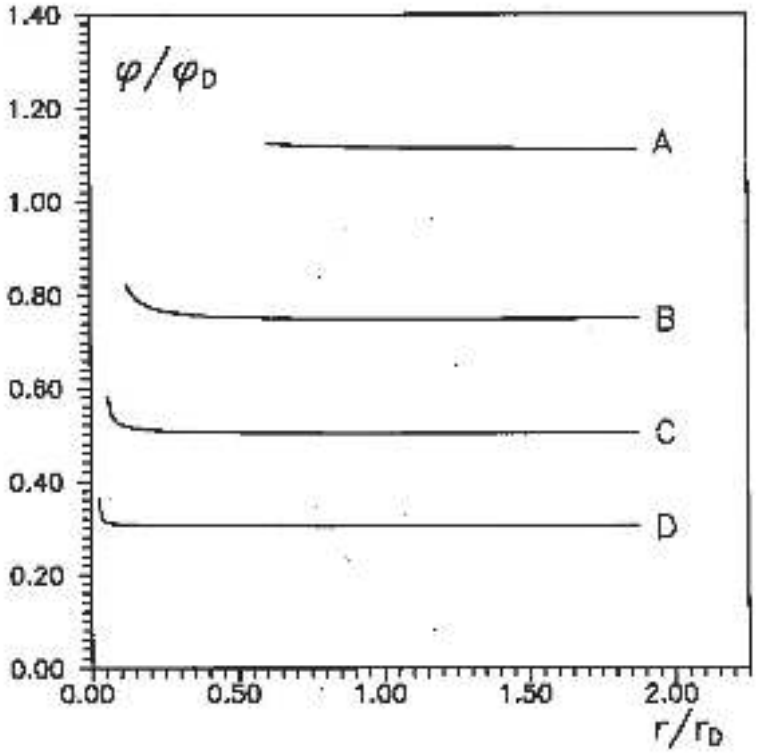


Рис. 3.2 Відношення φ/φ_D ефективних потенціалів (φ - числові розрахунки на основі нелінійної теорії Пуассона-Больцмана, φ_D - наближення Дебая-Хюккеля (3.6)), в залежності від відстані, розраховані для значень параметра зв'язку макрочастинка - плазма $\chi = 2(A),\ 10(B),\ 20(C),\ 40(D)$.

Моделювання екранування методом Монте Карло проводилося в скінченній моделі, в якій двокомпонентний плазмовий фон був представлений достатнім числом (N=375) заряджених твердих сфер,

обмежених у сферичному об'ємі з макрочастинкою із зарядом Z=25, розміщеною в центрі цього об'єму. Заряд плазмової частинки і температура плазми відповідали константі зв'язку $\Gamma = 0.1$ що забезпечувало довжину Дебая r_D = 0.28 від радіуса сферичного об'єму. Концентрація плазми на нескінченності (необхідна для визначення довжини Дебая) покладалась рівною середній плазмовій концентрації у заданому сферичному об'ємі.

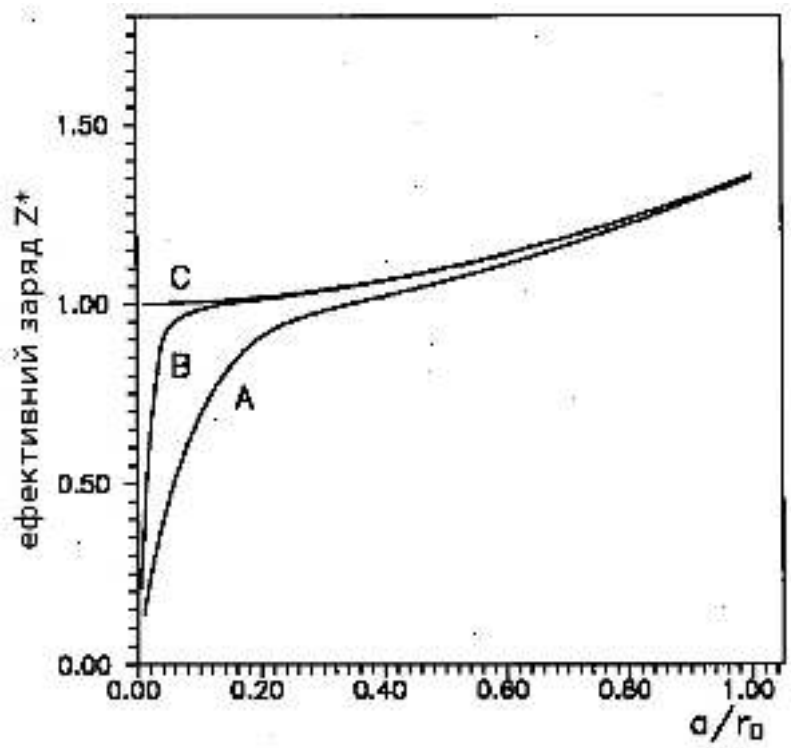


Рис. 3.3 Відносний ефективний заряд Z^* , визначений як $Z^* = \varphi/\varphi_D$ при $r >> a$, як функція радіуса макрочастинки. Результати отримані для наступних параметрів: заряд макрочастинки Z=25; константа зв'язку плазмового фону $\Gamma = 0.1(A);\ 0.05(B)$. Крива (С) відповідає лінійному наближенню ДЛВО (3.4-3.5).

Об'ємна частка плазмової компоненти була задана досить малою, $\nu_p = 5 \cdot 10^{-6}$, для того, щоб зменшити плазмові кореляції, зумовлені жорстким ядром плазмових частинок, але достатньо великою, щоб запобігти колапсу (злипанню) частинок, характерному для точкових кулонівських

систем. Радіус центральної макрочастинки задавався рівним $a/r_D = 0.61, 0.11, 0.047, 0.017$, що визначалося заданими значеннями $\chi = 2,\ 10,\ 20,\ 40$.

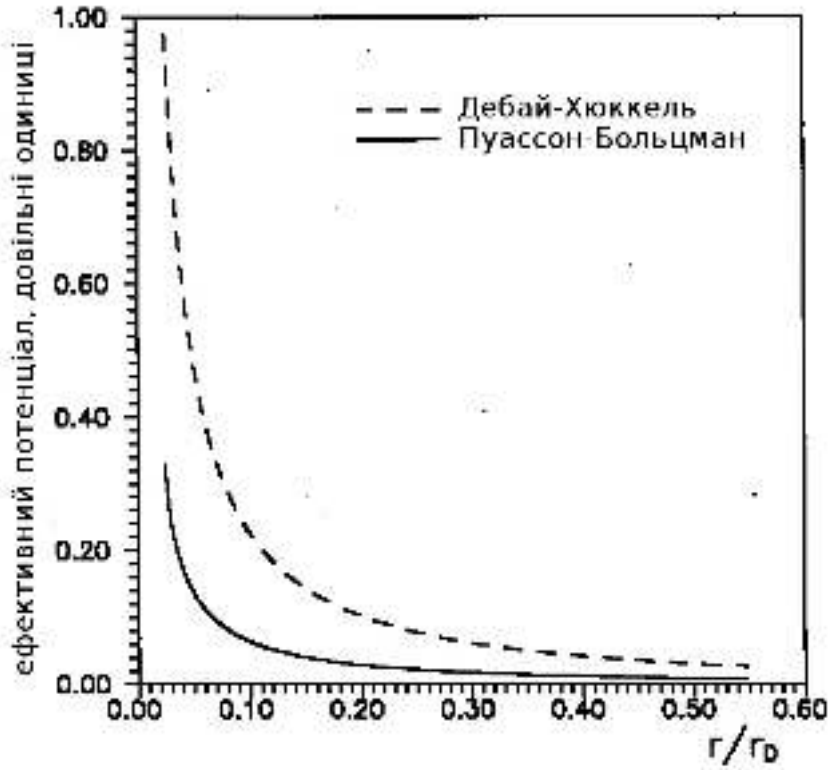


Рис. 3.4 Залежність ефективного потенціалу від відстані. Суцільна крива — результат обчислень в рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана; штрихована крива — лінійна теорія Дебая-Хюккеля (3.6). Параметри, використані в розрахунках: заряд макрочастинки Z=25; константа зв'язку плазмового фону Г=0.1; параметр зв'язку між макрочастинкою та плазмою χ = 45. Врахування нелінійності призводить до підсилення ефектів екранування.

Моделювання було проведено для NVT ансамблю з використанням стандартного алгоритму Метрополіса [53]. Релаксація в такій системі виявилася досить повільною, тому перші 3500000 конфігурацій в кожній серії комп'ютерних моделювань відкидались. Після досягнення рівноваги, в ансамбль Гіббса включалася лише кожна 375-та з наступних 3750000

конфігурацій (для уникнення статистичних кореляцій між конфігураціями), тобто загальне усереднення було виконано по 10000 статистично незалежним конфігураціям.

Метою моделювання Монте Карло було отримати функцію розподілу заряду Q (r), визначену вище; її стандартна похибка у всіх випадках не перевищувала 5%.

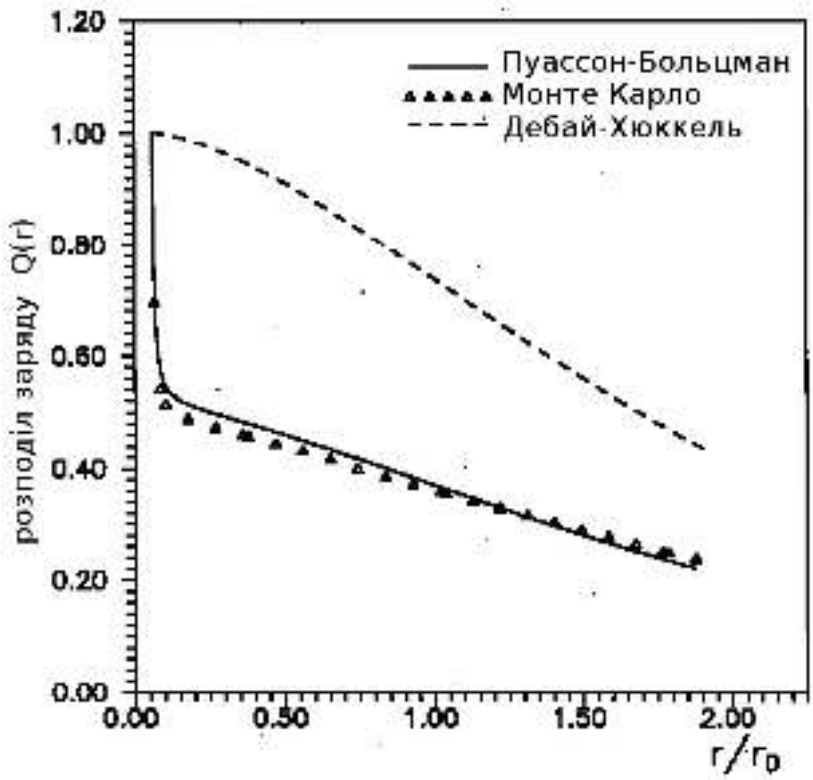


Рис. 3.5 Порівняння функцій розподілу заряду *Q(r)* поблизу зарядженої макрочастинки, розрахованих для параметрів: заряд макрочастинки *Z*=25; константа зв'язку плазмового фону Г= 0.1; параметр зв'язку між макрочастинкою і плазмою $\chi = 20$. Штрихована крива — лінійне наближення Дебая-Хюккеля; суцільна крива — нелінійна теорія Пуассона-Больцмана; символи (трикутники) — результати моделювань Монте Карло.

Результати обчислень представлені на Рис. 3.2- 3.6. Як випливає з розрахунків, що грунтуються на теорії Пуассона-Больцмана, у всіх випадках асимптотична поведінка екранованого потенціалу на великих відстанях має

Юкава-подібний характер, згідно з формулою (3.6), бо відношення φ/φ_D приймає постійне значення на великих відстанях *r* (Рис. 3.2). Однак значення цієї константи, що визначає ефективний заряд Z^* збігається зі значенням, заданим формулою (3.5) лише для малих значень константи зв'язку χ , або, відповідно, для великих радіусів макрочастинки *a.* (Рис. 3.2, 3.3). Тому застосовність лінеаризованої теорії Пуассона-Больцмана (3.4-3.5) обмежується умовою $\chi \leq 1$. Явний контраст з лінеаризованою теорією Пуассона-Больцмана виникає при великих χ , оскільки починають суттєво проявлятись нелінійні ефекти (Рис. 3.3- 3.5).

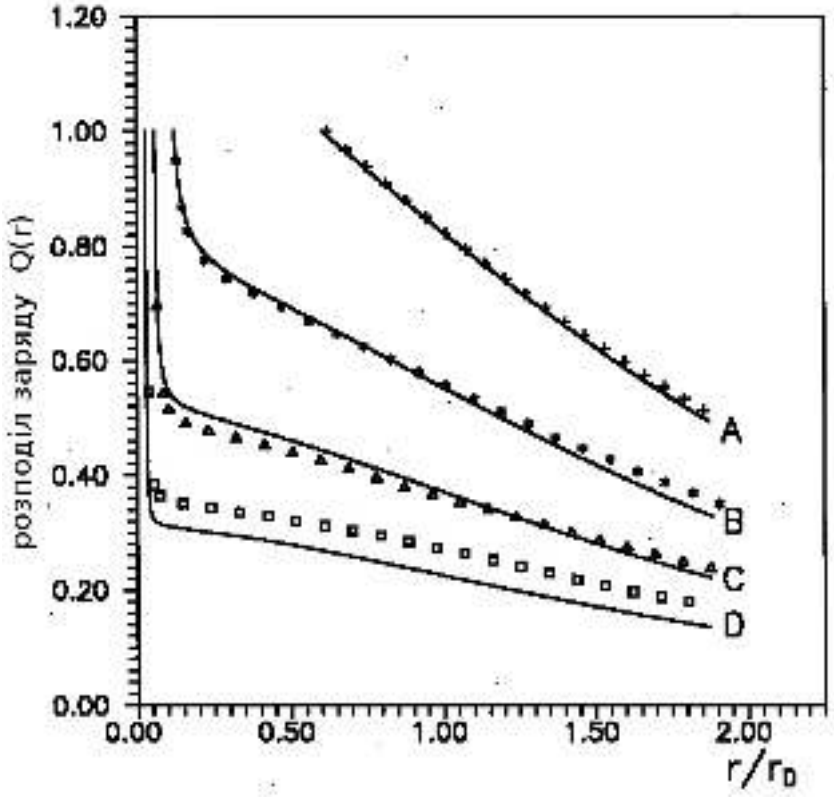


Рис. 3.6 Порівняння функцій розподілу заряду *Q(r)* поблизу зарядженої макрочастинки, розрахованих для параметрів: заряд макрочастинки *Z*=25; константа зв'язку плазмового фону Г= 0.1. Суцільні криві — нелінійна теорія Пуассона-Больцмана; символи - результати моделювань Монте Карло. Константа зв'язку між плазмою та макрочастинкою дорівнює $\chi = 2(A),\ 10(B),\ 20(C),\ 40(D)$.

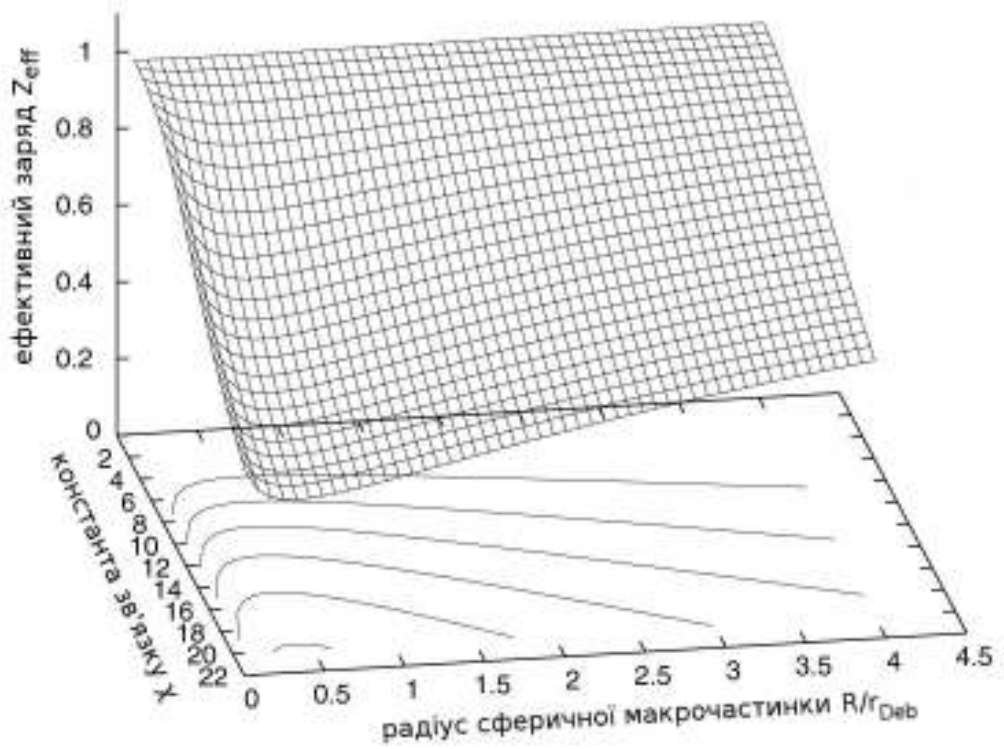


Рис. 3.7 Відносний ефективний заряд (визначений як $Z^{*}=\varphi/\varphi_{D};\ r\to\infty$) для сферичної макрочастинки в залежності від її радіуса та константи зв'язку між плазмою та макрочастинкою χ. Лінії в основі графіка відповідають постійним значенням ефективного заряду.

Зі зростанням χ ефективний заряд зменшується, так що $Z^{*}\to 0$ при $\chi\to\infty$, або, відповідно, при $a/r_{D}\to 0$. При цьому екранований потенціал поблизу поверхні макрочастинки втрачає свою Юкава-подібну форму, задану формулою (3.4). Характер розподілу зарядів (Рис. 3.6) вказує на те, що зменшення ефективного заряду для великих χ супроводжується накопиченням наведеного заряду на поверхні зарядженої сфери; інша частина заряду розподілена навколо макрочастинки і зумовлює звичайне Дебає-подібне екранування на відстанях. Концентрація негативної плазмової компоненти на поверхні може перевищувати своє значення на нескінченності на багато порядків. Точка початку цієї "конденсації" у всіх

випадках (тобто для всіх наборів параметрів Z і Γ і т. п. використаних в розрахунках) була визначена в межах $\chi = 4-6$.

Результати атомістичних моделювань методом Монте Карло розподілу зарядів в екрануванні добре корелюють з нелінійною теорією Пуассона-Больцмана (Рис. 3.6). Видимі розбіжності для $\chi = 2-20$ залишаються в межах діапазону статистичних похибок моделювання Монте Карло. Останні, незважаючи на дуже довгі ланцюжки згенерованих конфігурацій, виявилися досить значними. Причина цьому - довгоживучі великомасштабні коливання в даній системі. Відзначені розбіжності в результатах, отиманих методом Монте Карло і в рамках теорії Пуассона-Больцмана для великих констант зв'язку ($\chi = 40$) звичайно, перевищують статистичні помилки Монте Карло; вони, очевидно, є наслідком зростаючого ефекту короткодіючих плазмово-плазмових кореляцій в тонкому шарі поблизу поверхні макрочастинки. Добре узгодження результатів розрахунків методом Монте Карло щодо розподілу зарядів з результатами нелінійної теорії Пуассона-Больцмана підтверджує вище сформульовані висновки, зокрема ефект "конденсації плазми" на поверхні макрочастинки у випадку сильного зв'язку ($\chi \geq 5$). Загальна поведінка екранованого ефективного заряду в залежності від радіуса макрочастинки та константи зв'язку χ підсумована на Рис. 3.7.

Для порівняння наведемо результати аналогічних розрахунків нелінійних ефектів у екрануванні зарядженої циліндричної макрочастинки у рівноважному двокомпонентному плазмовому середовищі. Відповідне рівняння Пуассона-Больцмана, з урахуванням циліндричної геометрії, матиме вигляд

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \phi}{\partial r}\right) = -4\pi n e\left[\exp\left(-\frac{e\phi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\phi}{k_B T}\right)\right] \qquad (3.12)$$

з граничними умовами

$$\phi'(R) = -2\sigma/R \tag{3.13}$$

$$\phi(\infty) = 0 \ . \tag{3.14}$$

Тут R позначає радіус, а σ - лінійну густину заряду циліндричної макрочастинки. Лінеаризуючи праву частину рівняння (3.12) по величині $e\phi/k_B T$, можна знайти розв'язок у лінійному наближенні у вигляді

$$\phi_L(r) = -\frac{2\sigma r_{Deb} K_0(r/r_{Deb})}{R K_0'(R/r_{Deb})} \ , \tag{3.15}$$

де $r_{Deb} = (8\pi e^2 n/k_B T)^{1/2}$ — радіус Дебая; $K_0(x)$ — модифікована функція Бесселя. На великих відстанях від поверхні макрочастинки ($r >> R$) лінеаризований потенціал матиме асимптотику функцій Бесселя [138]

$$\phi(r) \simeq -\frac{1}{\sqrt{r}} e^{-\frac{r}{r_{Deb}}} \tag{3.16}$$

Для вивчення нелінійних ефектів задача Пуассона-Больцмана (3.12 -3.14) має бути розв'язана без додаткових наближень, числовими методами. Це може бути зроблено цілком аналогічно випадку сферичної макрочастинки, використовуючи метод стрільби та схему Рунге-Кутта для крайових задач.

Для аналізу результатів зручно визначити, за аналогією зі сферичною частинкою, параметр зв'язку між макрочастинкою та плазмою наступним чином

$$\xi = \frac{2\sigma e}{k_B T} \ , \tag{3.17}$$

який визначає відношення потенціальної енергії до кінетичної на поверхні макрочастинки. Тоді розв'язок задачі (3.12- 3.14) цілком визначатиметься двома параметрами: радіусом макрочастинки a, та безрозмірною константою зв'язку ξ.

Окрім того, враховуючи співвідношення (3.16) та за аналогією з

випадком сферичної симетрії, доцільно визначити безрозмірний відносний ефективний заряд як відношення точного розв'язку задачі Пуассона-Больцмана до лінеаризованого на великих відстанях

$$Z_{eff} = \frac{\phi(x)}{\phi_L(x)}; \qquad x \to \infty \quad . \tag{3.18}$$

Результати розрахунків для області параметрів a = 0.1–10 and ξ = 0.1–20 представлені на Рис. 3.8- 3.9. Загальна поведінка екранованого потенціалу є якісно схожою для випадків сферичної та циліндричної симетрії. Нелінійні ефекти проявляються поблизу поверхні, на віддалі порядку радіуса R. Ефекти екранування проявляються у зменшенні ефективного заряду та підсилюються зі збільшенням константи зв'язку ξ.

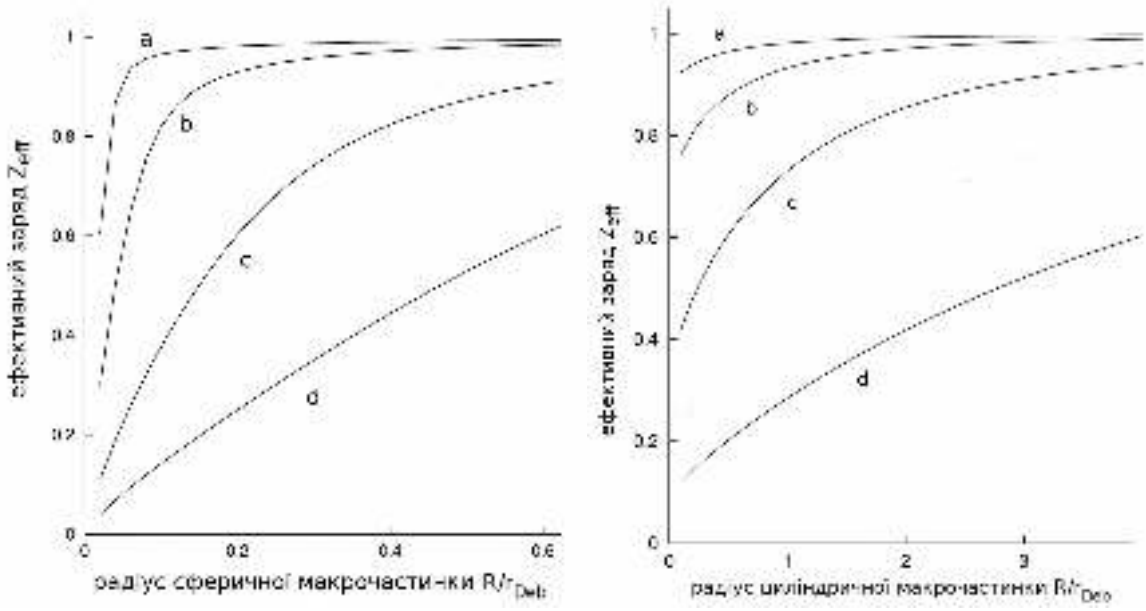


Рис. 3.8 Порівняння поведінки ефективного заряду Z_{eff} при екрануванні сферичної (ліворуч) і циліндричної (праворуч) макрочастинок при постійному значенні константи зв'язку для плазмового фону Γ =0.003 (a); 0.005 (b); 0.01 (c); 0.02 (d); зарядове число Z=100 (ліворуч), та Γ =0.01 (a); 0.02 (b); 0.04 (c); 0.09 (d) безрозмірний лінійний заряд $\sigma r_{Deb}/e$ =150 (праворуч).

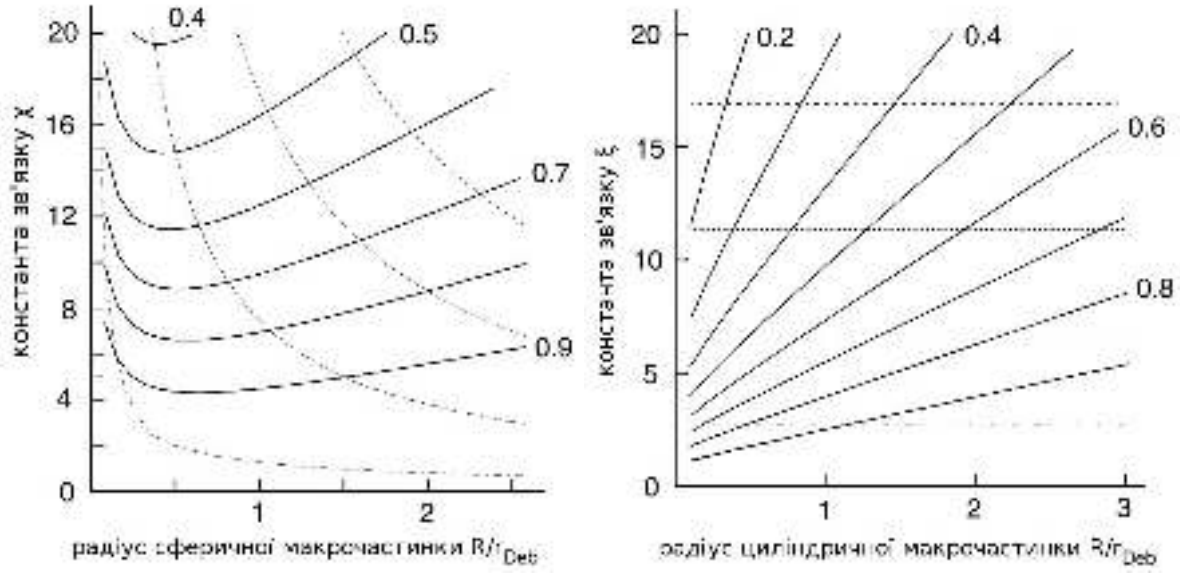


Рис. 3.9 Порівняння поведінки ефективного заряду Z_{eff} при екрануванні сферичної (ліворуч) і циліндричної (праворуч) макрочастинок. Контурні графіки для Z_{eff}. (суцільні криві) наведені в залежності від радіуса макрочастинки та констант зв'язку χ, ξ. Штриховані лінії відповідають постійним значенням константи зв'язку плазмового фону Г.

Суттєва якісна відмінність випадку циліндричної симетрії від сферичної полягає у тому, що для циліндричної макрочастинки у границі $a \to 0$ за умови постійної константи зв'язку для плазмового фону ефективний заряд залишається відмінним від нуля, тоді як у сферичному випадку за рахунок нелінійних ефектів відбувається повне екранування (Рис. 3.8).

3.2 Структура і ефективна взаємодія в сильно асиметричних двокомпонентних кулонівських системах. Атомістичні моделювання методом Монте Карло

Останні експериментальні спостереження пилових структур у запорошеній плазмі [86, 91, 111, 113] викликали поновлений інтерес до явищ просторового впорядкування (кристалізація, фазові переходи в

колоїдній компоненті, та ін.) в сильно зв'язаній плазмі. Згідно експериментів, кулонівські гратки можуть утворюватися в сильно зв'язаній асиметричній плазмі із зарядом колоїдної (макро) частинки порядку 10^3-10^5 заряду електрона. Завдяки сильному кулонівському відштовхуванню між макрочастинками, потенціальна енергія колоїдної компоненти може перевищувати її кінетичну енергію на порядки, що призводить до утворення конденсованого стану в колоїдній складовій. Як зазначалось у Розділі 2, найпростіша теоретична модель, що пояснює формування конденсованого стану в сильно зв'язаній колоїдній плазмі, є модель однокомпонентної плазми, у якій заряджені макрочастинки взаємодіють за законом Кулона, а компенсуючий плазмовий фон є однорідним і нерухомим. Більш адекватні моделі колоїдної плазми враховують ефекти екранування та використовують ефективні взаємодії між макрочастинками [112, 139, 140]. Зокрема, лінійне наближення в рамках теорії Пуассона-Больцмана призводить до ефективної взаємодії у формі Юкави (3.4), і на даний час ця модель залишається основою для оцінки структурних та термодинамічних властивостей колоїдної плазми.

Одним з недоліків моделей, заснованих на концепції ефективної взаємодії полягає в тому, що вони повністю нехтують мікроскопічною структурою плазмового фону, що може призвести до втрати важливої інформації. Більш точний опис колоїдної плазми дається в рамках так званої "примітивної" моделі асиметричної двокомпонентної плазми, в якій позитивна (колоїдна) і негативна (плазмова) компоненти представлені мікроскопічно, у вигляді твердих заряджених сфер [52, 53, 141]. На жаль, висока зарядова асиметрія призводить до необхідності враховувати величезну кількість частинок в комірці Монте Карло (або молекулярної динаміки), а сильний зв'язок вимагає обчислення сум Евальда. Ці обставини роблять комп'ютерні моделювання в рамках примітивної моделі дуже складними, а прямі порівняння з експериментами неможливими. Найвища

асиметрія заряду, для якої дослідження двокомпонентної плазми проводилися до останнього часу більш-менш детально на основі методу Монте Карло, становить Z=20-25 [142- 145].

У цьому параграфі представлено результати моделювання методом Монте Карло сильно зв'язаної двокомпонентної плазми на основі "примітивної" моделі з асиметрією заряду до Z=100. Зважаючи на таку суттєву асиметрію, моделювання були обмеженими до випадку відносно невеликого числа колоїдних частинок в комірці Монте Карло. Однак, метою було отримати важливі якісні висновки, а не числові результати високої точності. Більш конкретно, мета роботи полягала в тому, щоб з'ясувати вплив нелінійного екранування сильнозаряджених макрочастинок у плазмі на структурні властивості двокомпонентної плазми. Обчислення, представлені в параграфі 3.1 цього розділу за допомогою моделювання Монте Карло і в рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана показали, що властивості екранування одиничної макрочастинки із зарядом Z в плазмі критично залежать від параметра зв'язку плазма-макрочастинка, який у випадку двокомпонентної плазми твердих заряджених сфер можна записати у вигляді:

$$\chi = \frac{2Ze^2}{k_B T(\sigma_c + \sigma_p)} \quad . \tag{3.19}$$

Тут σ_c; σ_p - діаметри колоїдної та плазмової частинки, відповідно. Як було продемонстровано у попередньому параграфі, якщо зв'язок плазма-макрочастинка є сильним ($\chi \geq 5$), екранування посилюється за рахунок ефекту "плазмової конденсації" поблизу поверхонь макрочастинок, яка призводить до помітного зменшення ефективної взаємодії між ними.

Зрозуміло, що це явище має впливати на структурні властивості колоїдної плазми. Вивчення цього питання було предметом дослідження методом моделювання Монте Карло. У "примітивній" моделі двокомпонентна плазма розглядається як в цілому нейтральна суміш

твердих заряджених сферичних частинок із фіксованими зарядами. У всіх представлених нижче моделюваннях припускається, що розмір плазмової частинки малий і ним можна знехтувати, тобто $\sigma_p = 0$, відповідно до фізичної ситуації в колоїдній плазмі. В цьому випадку стан двокомпонентної плазми визначається трьома безрозмірними параметрами: визначеною вище константою зв'язку χ , асиметрією заряду *Z,* і коефіцієнтом упаковки для колоїдної (макро) компоненти $v_c = n_c \pi \sigma_c^3 / 6$ (тут n_c — концентрація колоїдної компоненти).

Моделювання Монте Карло такої системи були виконані для канонічного NVT ансамблю з використанням стандартного алгоритма Метрополіса і періодичних граничних умов [53]. В рамках методу Монте Карло можливе визначення рівноважних властивостей системи, зокрема, оцінки радіальних парних функцій розподілу, середньої (по ансамблю) енергії, тощо. Точний розрахунок далекодіючих кулонівських сил був виконаний за допомогою процедури підсумовування Евальда. Загальна кількість конфігурацій, що генерувалися в кожній серії комп'ютерних експериментів після релаксації, була у межах 1000*M*-50000*M* (в залежності від бажаної точності результатів), де *M* - загальна кількість частинок у комірці Монте Карло. Кожна пробна конфігурація для генерації ланцюжка Монте Карло була отримана з попередньої шляхом випадкового переміщення однієї з частинок системи по черзі. Амплітуда випадкових переміщень була підібрана так, щоб утримувати частку конфігурацій, прийнятих алгоритмом Метрополіса, в діапазоні 0.4-0.6. Кожна *M*-та прийнята конфігурація вважалася статистично незалежною і була включена до ансамблю, по якому і було виконано усереднення. Радіальні парні функції розподілу обчислювалися шляхом усереднення по всіх частинках в комірці Монте Карло з урахуванням періодично повторюваних зображень. Стандартне відхилення для них оцінювалося в окремих серіях моделювань і в окремих вибраних точках; у всіх випадках статистичні помилки

утримувались в межах 10%. Кількість колоїдних макрочастинок у комірці Монте Карло була відносно невеликою, N_c = 16 та 32. Причини такого вибору зумовлені наступними обставинами. Висока асиметрія заряду призводить до значної загальної кількості частинок (порядку 10^3) у комірці Монте Карло. Окрім добре відомих ускладнень, пов'язаних з обчисленням сум Евальда, ще одна проблема виникає у випадку сильного зв'язку між плазмою та макрочастинкою (нагадаємо, що тут розглядається випадок $\chi \simeq 1-50$). Як показано нижче, в цьому випадку система є вкрай неоднорідною завдяки вищезгаданому ефекту «плазмової конденсації» біля поверхні макрочастинок. Як наслідок, довжина ланцюжків Монте Карло, необхідна для отримання прийнятної точності радіальних розподілів макрочастинка-макрочастинка виявляється на порядки більшою, ніж для випадку слабкого зв'язку ($\chi \leq 1$), що призводить до дуже значного збільшення часу обчислень. У той же час, вже число колоїдних частинок N_c=16 є достатнім для спостереження конденсованого (рідкого) стану в колоїдній компоненті та для отримання загальних якісних висновків щодо розподілів у колоїдній компоненті.

Отже, були розглянуті системи з асиметрією заряду Z = 10 -100, при цьому об'ємна частка колоїдної компоненти знаходилася в межах діапазону v_c = 0.001 — 0.1, а параметр зв'язку $\chi \simeq 1-50$. Ідея моделювань полягала у порівнянні радіальних функцій розподілу макрочастинка-макрочастинка та плазма-плазма для різних значень зв'язку між плазмою та макрочастинкою χ , але для фіксованого значення константи зв'язку у колоїдній компоненті., визначеної як

$$\Gamma_c = \frac{Z^2 e^2}{k_B T d_c} \quad . \tag{3.20}$$

Тут $d_c = (4\pi n/3)^{-1/3}$ - середнє значення відстані між колоїдними частинками. Параметри χ , Z, і v_c пов'язані з константою зв'язку

колоїдної компоненти Γ_c співвідношенням

$$\Gamma_c = Z\chi v_c^{1/3} \quad . \tag{3.21}$$

Отже, змінюючи зарядову асиметрію Z двокомпонентної плазми, можна, шляхом відповідної зміни χ , утримувати константу Γ_c сталою.

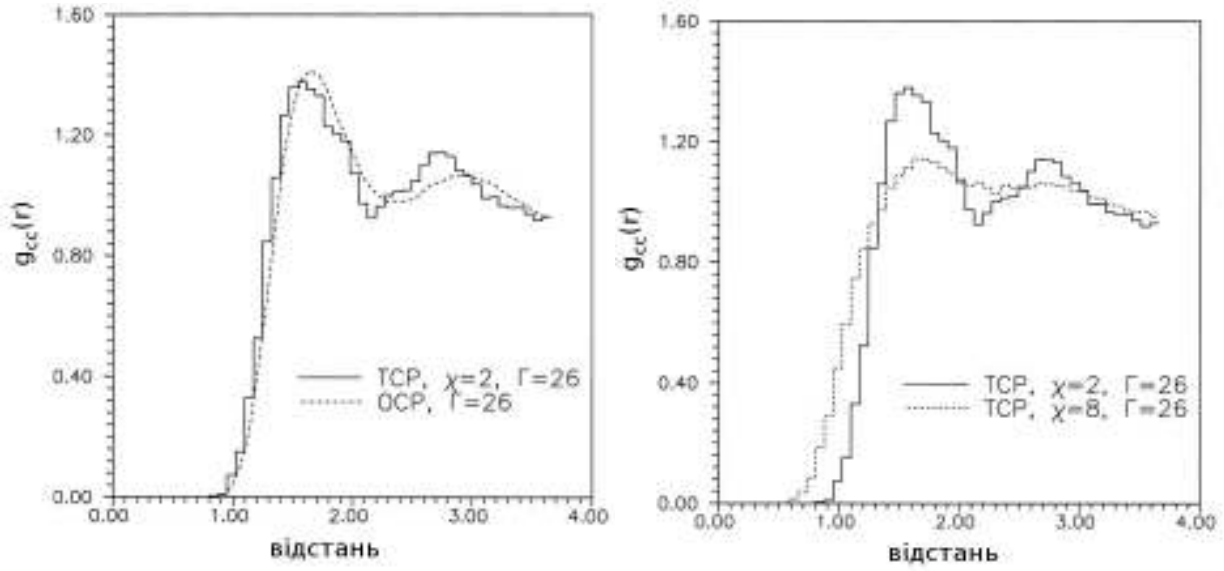


Рис. 3.10 (ліворуч) Порівняння радіальних функцій розподілу макрочастинка-макрочастинка для нескінченної дво- та однокомпонентної плазми для однієї і тієї ж константи зв'язку $\Gamma_c = \Gamma_{OCP} = 26$ і коефіцієнта упаковки v_c = 0.01, що відповідає рідкому стану. Параметр зв'язку плазма-макрочастинка $\chi = 2$; зарядова асиметрія Z = 60. Одиницею виміру відстані є d_c. Позначення: TCP — двокомпонентна плазма; OCP — однокомпонентна плазма.

Рис. 3.11 (праворуч) Порівняння радіальних функцій розподілу макрочастинка-макрочастинка для нескінченної двокомпонентної плазми для однієї і тієї ж константи зв'язку $\Gamma_c = 26$ і коефіцієнта упаковки v_c = 0.01. Параметр зв'язку плазма-макрочастинка $\chi = 2$ та $\chi = 8$; зарядова асиметрія Z = 60 та 15. Зменшення кореляцій для $\chi = 8$ є результатом посилення екранування.

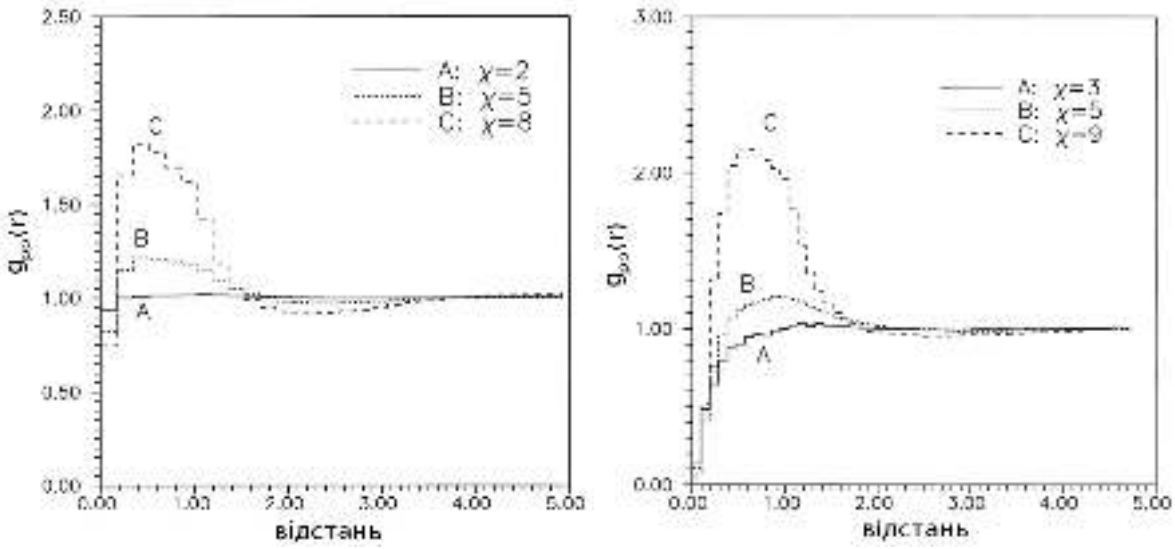


Рис. 3.12 (ліворуч) Радіальні плазмові функції розподілу для нескінченної двокомпонентної плазми для тієї ж самої константи зв'язку колоїдної компоненти $\Gamma_c = 26$ і коефіцієнта упаковки ν_c = 0.01. Параметр зв'язку плазма-макрочастинка дорівнює $\chi = 2(A);\ 5(B);\ 8(C)$; асиметрія заряду Z = 60; 24 і 15. Одиниця виміру відстані — σ_c . Поява кореляцій при $\chi > 4$ вказують на накопичення плазмових частинок поблизу поверхні макрочастинок.

Рис. 3.13 (праворуч) Радіальні плазмові функції розподілу для нескінченної двокомпонентної плазми для фіксованої асиметрії заряду Z=10. Одиниця виміру відстані дорівнює σ_c . Параметр зв'язку плазма-макрочастинка дорівнює $\chi = 3(A);\ 5(B);\ 9(C)$; константа зв'язку для колоїдної компоненти, дорівнює, відповідно, $\Gamma_c = 6.5;\ 10.8;\ 19.3$. Коефіцієнт упаковки ν_c = 0.01.

Випадок нескінченної зарядової асиметрії ($Z = \infty;\ \chi = 0$) відповідає відсутності екранування, тобто випадку однокомпонентної плазми. Щоб врахувати його, було виконано моделювання Монте Карло для

однокомпонентної плазми заряджених твердих сфер в однорідному компенсуючому фоні за тих самих умов.

Результати обчислень для параметрів Z=10; 15; 24; 60; v_c=0,01; $\chi = 2-40$ представлені на рисунках. На Рис. 3.10 та 3.11 наведено парні радіальні функції розподілу для колоїдної компоненти для двокомпонентної плазми різної зарядової асиметрії поряд з результатами, отриманими для однокомпонентної плазми для тих же значеннь колоїдної константи зв'язку $\Gamma_c = \Gamma_{OCP} = 26$ та коефіцієнта упаковки $v_c = 0.01$.

Найбільш суттєвий результат полягає в яскраво вираженій зміні поведінки системи поблизу точки $\chi \simeq 4$. Якщо зв'язок між компонентами χ менше 4, бінарні розподіли для одно- та двокомпонентної плазми для колоїдної компоненти демонструють цілком схожу осциляторну поведінку характерну для рідкої фази. Це означає, що ефекти екранування, зумовлені присутністю плазмового фону, не змінюють якісно структуру колоїдної компоненти, і остання поводиться як однокомпонентна плазма. У той же час з Рис. 3.12 видно, що для $\chi = 2$ плазмово-плазмові розподіли є характерними для газової фази. У разі сильного зв'язку між плазмою та макрочастинками $\chi > 4$ згадана вище "незалежність" колоїдної і плазмової компонент порушується. Про це свідчить зниження кореляцій макрочастинка-макрочастинка (рис.3.11) і поява кореляцій довжини $\simeq \sigma_c$ в плазмово-плазмових розподілах (рис.3.12). Останні вказують на те, що відбувається накопичення плазмових частинок поблизу поверхні макрочастинок. Важливо відмітити, що це явище спостерігалося у всіх розрахунках поблизу однієї і тієї ж точки $\chi = 4$ у широкому діапазоні інших параметрів двокомпонентної плазми незалежно від способу моделювання.

Зміни у поведінці розподілів плазма-плазма виглядають досить різкими, що дає можливість фіксувати точку $\chi = 4$ з надійною точністю. Для

ілюстрації на Рис. 3.13 наведено плазмово-плазмові радіальні розподіли для *фіксованої* зарядової асиметрії Z=10, але для різних значень $\chi=3;\ 5;\ 9$ (і, відповідно, для різних значень зв'язку Γ_c).

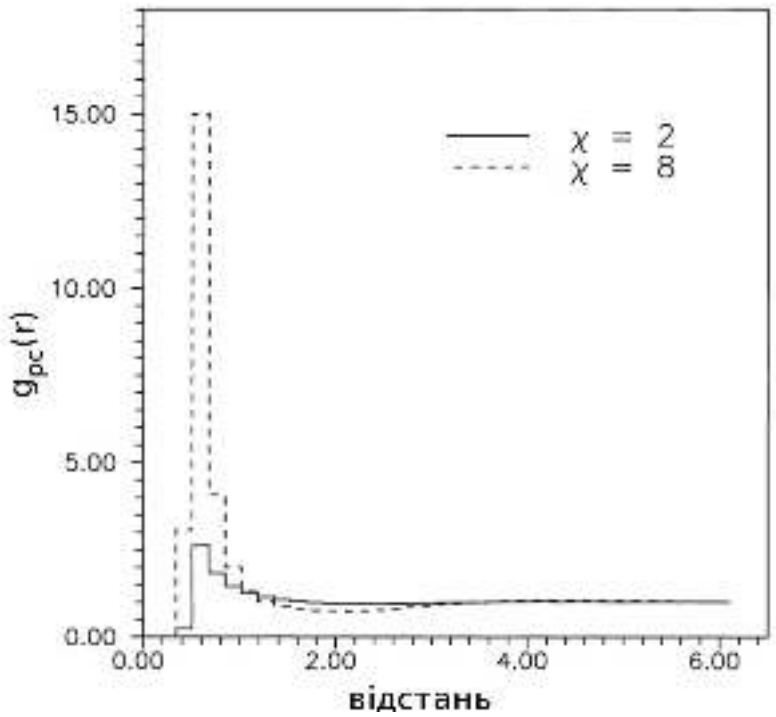


Рис. 3.14 Розраховані у моделюваннях методом Монте Карло радіальні бінарні функції розподілу плазма-макрочастинка для колоїдної плазми для значень параметра зв'язку плазма-макрочастинка χ = 2 (суцільна крива) та χ = 8 (штрихована крива) і зарядової асиметрії, відповідно, Z = 60 і 15. Константа зв'язку у колоїдній компоненті рівна $\Gamma_c=26$, коефіцієнт упаковки ν_c = 0.01. Одиницею виміру відстані є діаметр макрочастинки σ_c . Різке збільшення піку в розподілі на відстані радіуса макрочастинки при $\chi > 4$ свідчить про «конденсацію» плазмових частинок на її поверхні.

Поведінка функцій розподілу плазма-макрочастинка (Рис.3.14), а також прямі візуальні спостереження рівноважних конфігурацій при сильному зв'язку χ (рис 3.15) також свідчать про накопичення плазмових частинок поблизу макрочастинок. Процес "конденсації плазми" на колоїдних

частинках супроводжується інтенсивними флуктуаціями енергії системи, які призводять до збільшення теплоємності при посиленні зв'язку χ (Рис. 3.16).

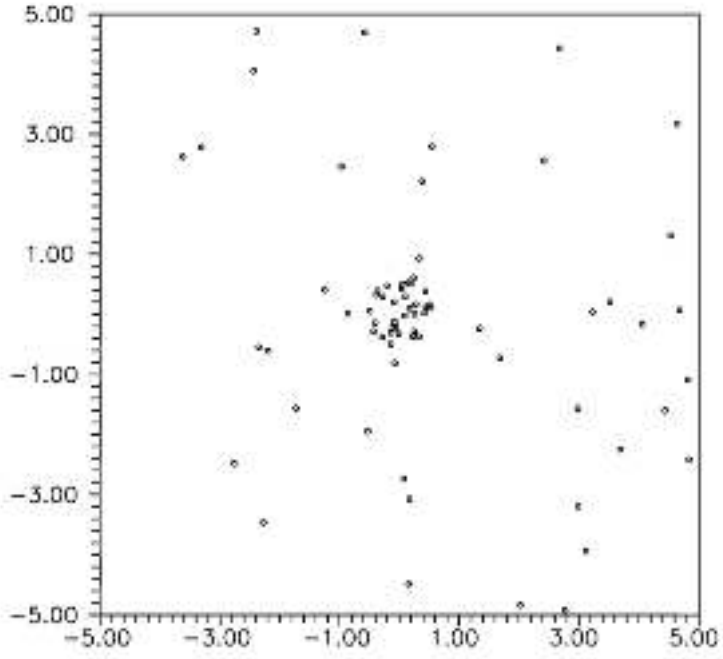


Рис. 3.15 Типова рівноважна конфігурація для плазмової компоненти поблизу одиничної макрочастинки із зарядом Z=100, отримана в моделюваннях методом Монте Карло, яка ілюструє “плазмову конденсацію” на поверхні макрочастинки. Константа зв'язку для плазмового фону і параметр зв'язку макрочастинка-плазма дорівнюють $\Gamma_p = 0.05;\ \chi = 20$, відповідно. Одиницею виміру відстані є σ_c.

Зменшення кореляцій макрочастинка-макрочастинка (рис.3.11) може розглядатися як результат посилення екранування. З цієї причини було цікаво вивчити ефективні сили взаємодіїї між макрочастинками в прямих розрахунках Монте Карло. Це було зроблено в скінченній моделі, представленій двома макрочастинками в однокомпонентному плазмовому фоні, які поміщені в одиничну кубічну комірку. Моделювання проводилося для параметрів $\nu_c = 0.001$; $\chi = 2 - 64$; Z=64; для числа частинок

плазми N_p =128 та для двох колоїдних частинок, зафіксованих поблизу центру комірки на відстані половини розміру комірки. Метою моделювання була ефективна екранована сила взаємодії між двома макрочастинками, яка визначалась як сума прямої кулонівської взаємодії між макрочастинками та кулонівської взаємодії з частинками плазмового фону, усереднена за всіма конфігураціями в ансамблі Монте Карло.

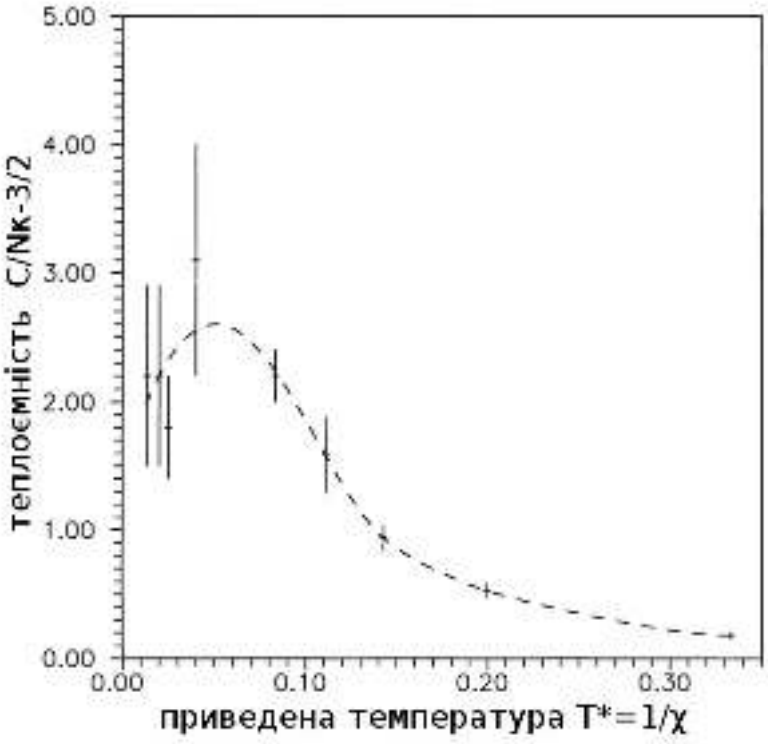


Рис. 3.16 Теплоємність нескінченної двокомпонентної асиметричної плазми в залежності від приведеної температури $T^* = 1/\chi$. Результати моделювання методом Монте Карло в рамках моделі твердих заряджених сфер; зарядова асиметрія Z=10. Зростання теплоємності при збільшенні χ свідчить про підсилення флуктуацій енергії.

Результати (рис 3.17) підтверджують вищевказаний ефект: є чітко виражене зменшення ефективної сили взаємодії порівняно з лінійною теорією Дебая - Хюккеля в області $\chi > 4$, яке супроводжується інтенсивними флуктуаціями.

Як випливає з наведених вище результатів, утворення конденсованого стану в колоїдній компоненті у випадку сильного зв'язку плазма-макрочастинка утруднюється через підвищення ефективності екранування макрочастинок і, відповідно, зниження ефективних сил між ними. І навпаки, вимога $\chi < 4$ може розглядатися як необхідна умова утворення конденсованого стану, поряд з добре відомою умовою сильного зв'язку $\Gamma_c \gg 1$. Як видно зі співвідношення (3.21), ці умови можуть задовольнятися одночасно тільки в тому випадку, якщо $Z \gg 1$

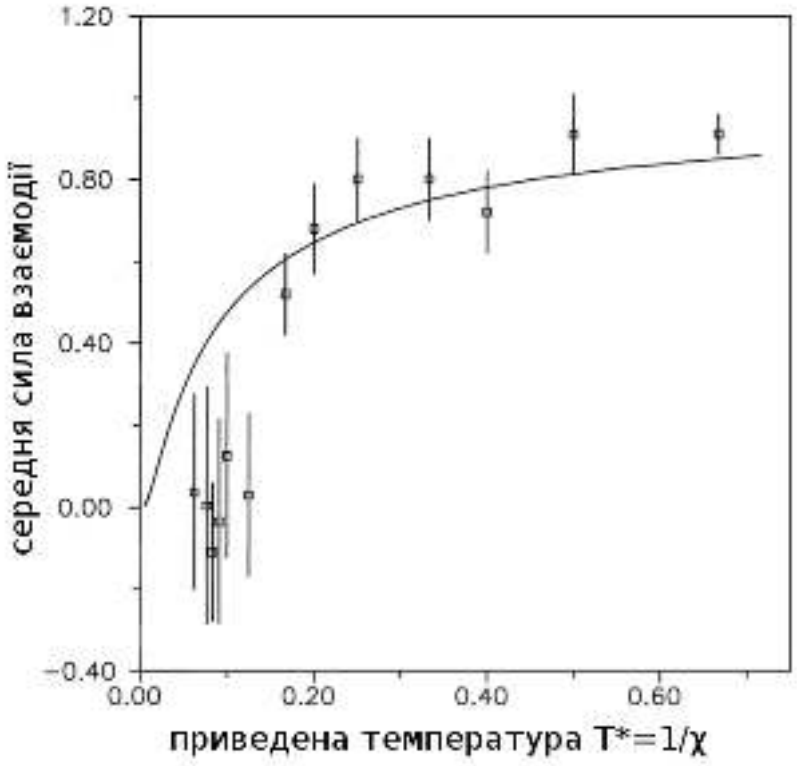


Рис. 3.17 Середня сила F взаємодії між двома нерухомими макрочастинками, отримана в моделюванні Монте Карло в залежності від приведеної температури $T^* = 1/\chi$. Одиниці виміру вибрані таким чином, щоб забезпечити $F = 1$ у відсутності екранування. Підсилення ефекту екранування при $\chi \geq 5$ виражається в помітному зменшенні ефективної сили. Суцільна крива відповідає лінійній теорії Дебая-Хюккеля.

Аналогічно, з виразу для зв'язку плазмового фону Γ_p

$$\Gamma_p = \frac{\Gamma_c}{Z^{5/2}} = Z^{-2/3} \chi \nu_c^{1/3} \tag{3.22}$$

можна отримати умову $\Gamma_p \ll 1$. Ці вимоги високої асиметрії заряду і слабкого зв'язку для плазмового фону, необхідні для утворення конденсованого стану в колоїдній компоненті, узгоджуються з експериментальними спостереженнями і теоретичними результатами робіт [112, 140]. Зокрема, згідно з цими роботами, кулонівська гратка в колоїдній плазмі може утворюватися тільки в тому випадку, якщо асиметрія заряду перевищує деяке порогове значення, яке було оцінене як Z_{min}~300.

Слід зазначити, що наведені вище висновки не відносяться до випадку щільних кулонівських систем, для коефіцієнтів упаковки $\nu_c \geq 0.2$. В цьому випадку поведінка системи є більш складною через кореляції, зумовлені жорстким ядром макрочастинок.

Таким чином, виконані моделювання Монте Карло двокомпонентної асиметричної плазми підтверджують ефект «плазмової конденсації» на поверхні колоїдних макрочастинок, який відповідає явищу нелінійного екранування в теорії Пуассона-Больцмана. Наслідком цього явища є обмеження на параметри колоїдної плазми (зарядова асиметрія, константа зв'язку для плазмового фону), за яких можливий сильнокорельований конденсований стан у макрокомпоненті.

3.3 Вплив нелінійного екранування на кристалізацію колоїдних систем

Ефекти нелінійного екранування макрочастинок, розглянуті у попередніх параграфах, впливають на взаємодію між макрочастинками у колоїдних системах, і, таким чином, мають впливати і на фазові переходи кристалізації- плавлення у колоїдній компоненті. У цьому параграфі

розглядається вплив нелінійного екранування на вигляд фазової діаграми заряджених колоїдних систем.

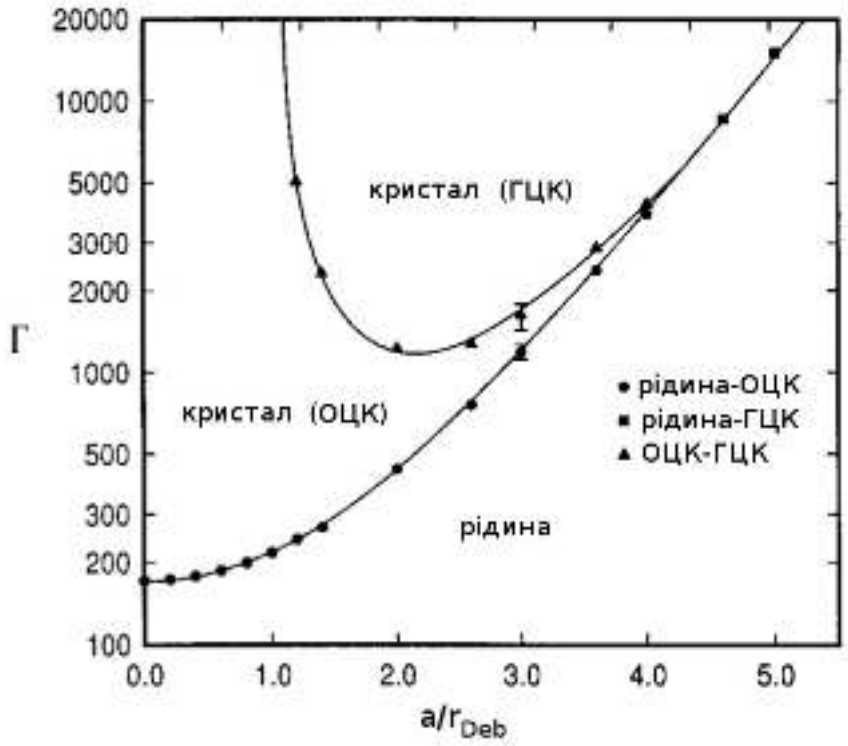


Рис. 3.18 Фазова діаграма юкавської системи, визначена з атомістичних моделювань молекулярною динамікою та методом Монте Карло. Наведені дані взято з роботи С. Хамагучі [122].

Одне з основних питань полягає в тому, щоб визначити фазовий стан (діаграму) як функцію параметрів колоїдної плазми. В принципі, це може бути зроблено за допомогою атомістичних комп'ютерних моделювань методом Монте Карло або молекулярної динаміки. На жаль, значна зарядова асиметрія (нагадаємо, що характерний заряд макрочастинки Z складає 10^2-10^4 заряду електрона) і великі значення константи зв'язку колоїдної компоненти роблять такі прямі моделювання вкрай складними. З цієї причини для дослідження таких систем найбільш часто використовуються підходи, що грунтуються на концепції ефективних сил взаємодії; при цьому по плазмових ступенях вільності виконується інтегрування (див. Розділ 1).

Найчастіше для оцінки властивостей, і, зокрема, фазового стану колоїдної плазми використовується ефективна взаємодія Юкави з міжчастинковим ефективним потенціалом, який можна записати у вигляді

$$V(x)=\frac{\Gamma}{x}\exp\left(-\frac{x}{\Delta}\right) \tag{3.23}$$

з двома безрозмірними параметрами: константа зв'язку Γ та довжина екранування Δ ; де x — безрозмірна відстань; потенціальна енергія вимірюється в одиницях k_BT. Як зазначалось вище, термодинамічні властивості моделі Юкави, зокрема фазові діаграми, досить добре досліджені у масштабних атомістичних комп'ютерних моделюваннях [123-125].

Зв'язок між безрозмірними параметрами Γ і Δ юкавської системи та мікроскопічними параметрами колоїдної плазми може бути встановлений наступним чином. Розглянемо двокомпонентну асиметричну сильно зв'язану плазму, яка є найпростішим прикладом колоїдної плазми. Адекватною мікроскопічною моделлю цієї системи є система заряджених твердих сфер, що взаємодіють між собою з кулонівськими силами. У випадку, коли розмірами плазмової частинки можна знехтувати (що відповідає фізичній ситуації), така система може бути описана за допомогою трьох безрозмірних параметрів:

1) коефіцієнт упаковки для колоїдної компоненти:

$$\nu=\frac{1}{6}n\pi\sigma^3 \ ; \tag{3.24}$$

2) зарядова асиметрія Z;

3) константа зв'язку між компонентами:

$$\chi=\frac{2Ze^2}{k_BT\sigma} \ . \tag{3.25}$$

Тут T - температура, n - концентрація колоїдної компоненти; σ - діаметр

макрочастинки, k_B - стала Больцмана, *e* - заряд плазмової частинки. Якщо припустити, що екранування макрочастинок відбувається лише завдяки плазмовому фону (цілком природний підхід у випадку, коли рух макрочастинок є адіабатичним), і що екранування може бути описане в термінах лінійної теорії Дебая-Хюккеля для точкових зарядів, можна легко отримати ефективну взаємодію у вигляді (3.23), з параметрами моделі Юкави, визначеними як

$$\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{k_B T d} \tag{3.26}$$

$$\Delta = r_D / d \ , \tag{3.27}$$

та $x = r/d$. Тут $d = (4\pi n)^{-1/3}$ - середня відстань між колоїдними частинками; $r_D = (4\pi n_{bg} e^2 / k_B T)$ - радіус екранування Дебая, де n_{bg} — концентрація плазмового фону. Більш точний підхід з урахуванням скінченного розміру колоїдних частинок призводить до вищезгаданої теорії ДЛВО [57, 58], в якій ефективна взаємодія має схожий вигляд, за винятком того, що заряд *Z* в рівнянні (3.23) повинен бути замінений ефективним зарядом *Z** (див. параграф 3.1, співвідношення (3.4)-(3.5)). Однак, обчислення в рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана, наведені у параграфі 3.1., показують, що ефекти нелінійного екранування істотно впливають на поведінку ефективного заряду *Z** при великій константі зв'язку між макрочастинкою і плазмою (для $\chi > 4$). В разі невеликих розмірів макрочастинки спостерігається різке зниження ефективного заряду в порівнянні з лінійною теорією ДЛВО. Фізична причина цього - ефект "плазмової конденсації" поблизу поверхні макрочастинок. За експериментальними оцінками параметрів колоїдної плазми ($v \simeq 10^{-3} - 10^{-6}$ і $\chi \simeq 1 - 10$), вищевказані нелінійні ефекти при екрануванні можуть істотно впливати на властивості колоїдної плазми. Зокрема, оскільки модель Юкави розглядається як базова модель для

колоїдної плазми, цей ефект повинен бути прийнятий до уваги. Нижче розглянуто вплив цих нелінійних ефектів на криві плавлення в моделі Юкави. Розгляд базується на результатах параграфів 3.1, 3.2 і на припущенні, що властивості колоїдної плазми можна описати ефективною парною взаємодією у вигляді (3.23- 3.27) навіть у тому випадку, коли нелінійне екранування є значним.

Як було показано в параграфі 3.1, ефективний екранований потенціал зберігає і в цьому випадку Юкава-подібну форму на великих відстанях. Однак, ефективний заряд повинен бути знайдений з точного розв'язку відповідного рівняння Пуассона-Больцмана. При цьому густина плазмового фону n_{bg}, що визначає довжину Дебая, приймається рівною середньому значенню концентрації плазми. В рамках такого підходу урахування нелінійних ефектів зводиться до скейлінгу (масштабування) добре відомої кривої плавлення для юкавської системи [122-123] (Рис. 3.18) з використанням відповідного ефективного заряду Z^* замість «чистого» заряду Z. Щоб знайти необхідні для цього залежності $Z^* = Z^*(\Gamma, Z)$, було проведено розрахунки на основі нелінійної теорії Пуассона-Больцмана. Ідею можна коротко викласти наступним чином.

Для того щоб визначити фазовий стан (рідкий або кристалічний), що відповідає заданій точці в площині (Γ, Δ) , нелінійні рівняння Пуассона-Больцмана спершу розв'язувалися числовим шляхом для однієї макрочастинки в однокомпонентному плазмовому фоні у *сферичній* комірці з відповідно заданими параметрами (обчислення були виконані шляхом, детально описаним в параграфі 3.1). Після цього ефективний заряд Z^* і ефективна константа зв'язку Γ^* визначалися з порівняння відомого лінійного розв'язку Дебая-Хюккеля і числового розв'язку, отриманого з нелінійної задачі Пуассона-Больцмана. І, насамкінець, точка (Γ^*, Δ) перевірялась на приналежність до області кристалічного або рідкого стану

на відомій фазовій діаграмі юкавської системи. Результати розрахунків представлені на Рис. 3.19.

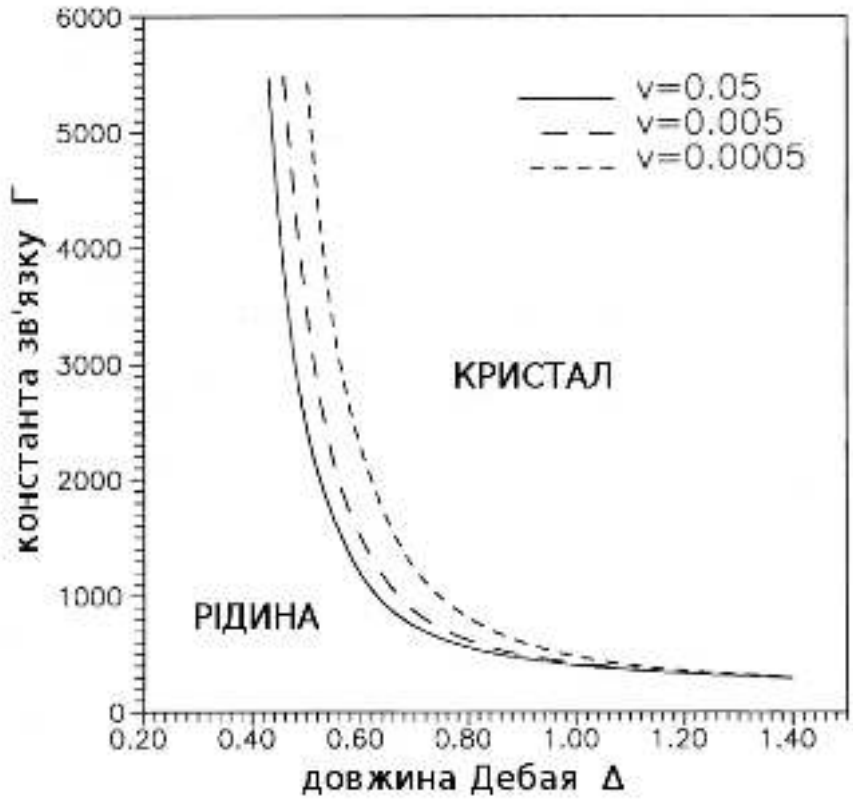


Рис. 3.19 Криві плавлення колоїдної плазми в площині (Γ, Δ), розраховані на основі юкавської моделі з ефективним урахуванням нелінійності в екрануванні макрочастинок. Нелінійні ефекти в екрануванні проявляються у зсуві кривих плавлення до більш високих значень Γ при зменшенні коефіцієнта упаковки. При цьому відбувається зменшення радіуса макрочастинок, яке супроводжується підсиленням нелінійних ефектів, зменшенням ефективного заряду, тобто підсиленням ефектів екранування.

Радіус макрочастинки є функцією коефіцієнта упаковки. Отже, можна отримати набір кривих плавлення для різних значень *v*. Як видно з рисунка, менші коефіцієнти упаковки відповідають більшим значенням константи зв'язку Γ. Нижня крива (*v*=0.05) фактично збігається з вихідною,

немасштабованою кривою плавлення для юкавської системи (оскільки великим значенням коефіцієнта упаковки відповідає ефективний заряд $Z^* \simeq Z$).

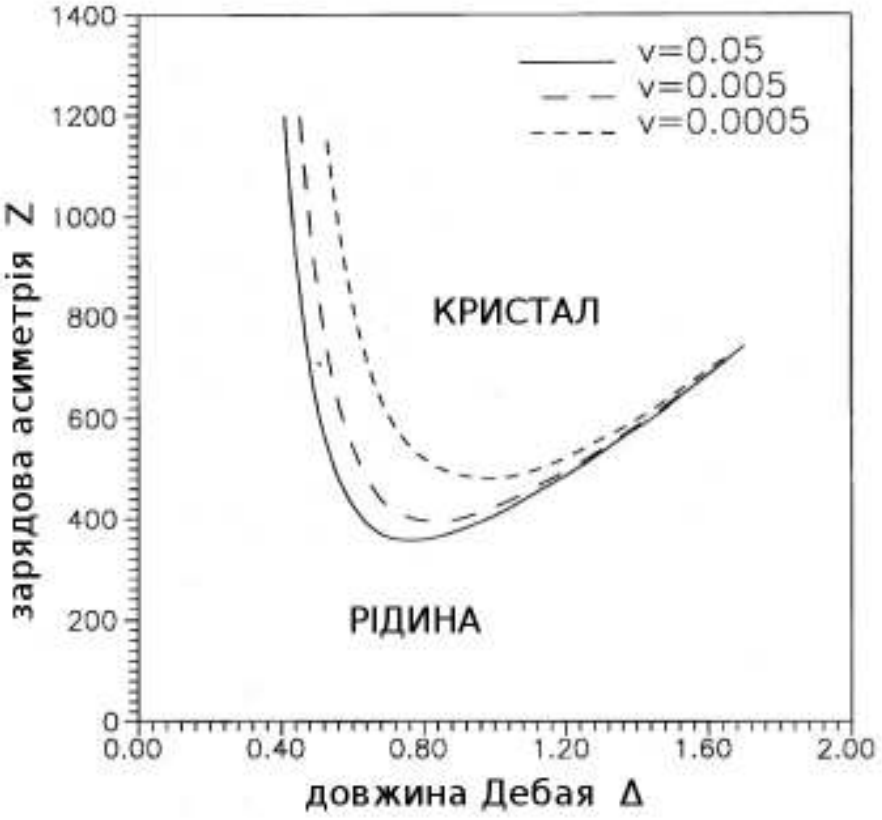


Рис. 3.20 Криві плавлення колоїдної плазми в площині (Z, Δ), розраховані на основі юкавської моделі з ефективним урахуванням нелінійності в екрануванні макрочастинок. Нелінійні ефекти екранування проявляються у зсуві кривих плавлення до більш високих значень асиметрії Z при малих коефіцієнтах упаковки.

Завдяки зв'язку між мікроскопічними параметрами двокомпонентної асиметричної плазми і параметрами моделі Юкави можна отримати важливі якісні висновки про мінімальну асиметрію заряду Z_{min}, необхідну для утворення кулонівської гратки в колоїдній плазмі. А саме, між параметрами Z, Γ і Δ існує залежність:

$$Z = \Gamma \Delta^2 \ , \qquad (3.28)$$

що є наслідком співвідношень (3.26) та (3.27) і умови глобальної нейтральності системи $Zn=n_{bg}$. Отож, параметр Z, заданий рівнянням (3.28), який має фізичне значення асиметрії заряду, може бути використаний для опису юкавської системи замість константи зв'язку Γ .

Співвідношення (3.28) дає можливість перенести криві плавлення на площину $Z-\Delta$. Результати представлені на Рис. 3.20. Як можна бачити, з нього випливає існування мінімальної асиметрії заряду Z_{min}= 355, необхідної, щоб можна було отримати кристалічний стан. У зв'язку з цим слід згадати роботи [112, 140], де аналогічний висновок і значення мінімальної асиметрії заряду Z_{min}~300 було отримано на основі критерія плавлення Ліндемана для випадку спеціальної ефективної взаємодії макрочастинка-макрочастинка. Однак, врахування впливу нелінійного екранування призводить до зміщення кривих плавлення до більш високих значень мінімальної асиметрії заряду Z_{min}, особливо, при малих коефіцієнтах упаковки колоїдної компоненти.

Слід зазначити, що наведений розгляд, в тому числі і отримання рівняння (3.28), грунтується на ефективній взаємодії у формі Юкави (3.23) яка є справедливою для випадку розріджених заряджених колоїдних суспензій з високою асиметрією заряду і слабким зв'язком плазмового фону [108, 112, 139] (останні дві умови виправдовують використання наближення середнього поля). Ефекти нелінійного екранування плазмовим середовищем зазвичай розглядаються як такі, що зумовлені багаточастинковими силами між колоїдними частинками і є суттєвими для помірних і значних коефіцієнтів упаковки. Наведений приклад показує, що нелінійне екранування може бути важливим також і у разі малих коефіцієнтів упаковки. У цьому випадку воно може бути враховане шляхом використання відповідного ефективного заряду, бо нелінійні ефекти істотні тільки в безпосередній близькості від зерен, на відстанях порядку діаметра макрочастинки (див. параграфи 3.1; 3.2).

3.4 Висновки

1. Методом Монте Карло та в рамках нелінійної теорії Пуассона-Больцмана досліджено вплив нелінійних ефектів на екранування макрозарядів у заряджених колоїдах. Показано, що урахування нелінійних ефектів, так само як і урахування атомістичної структури плазмового середовища в моделюваннях методом Монте Карло, призводять до якісних відмінностей від лінійних теорій Дебая-Хюккеля та Дерягіна-Ландау-Вервея-Овербека. При збільшенні константи зв'язку між плазмовим фоном та макрокочастинкою відбувається конденсація індукованих зарядів на поверхні макроіонів, в результаті чого в області малих розмірів макроіонів відбувається повне екранування.

2. Двокомпонентна плазма з високою асиметрією заряду (до Z=100) досліджена шляхом комп'ютерних моделювань методом Монте Карло. Вивчене явище "конденсації" плазмових частинок поблизу поверхні зерен при зростанні зв'язку між плазмовим фоном та макрокомпонентою. Початок цього явища спостерігається завжди поблизу точки $\chi > 4$, незалежно від інших параметрів двокомпонентної плазми. Як наслідок, відбувається виражене зниження ефективних сил взаємодії між макрочастинками, що призводить до зміни в структурних властивостях асиметричної двокомпонентної плазми поблизу зазначеної вище точки. А саме, відбувається помітне зменшення кореляцій в сильно зв'язаній колоїдній компоненті. Продемонстровано, що сильно корельована поведінка в колоїдній компоненті (як утворення рідкої або кристалічної фази) може спостерігатися тільки в разі слабкозв'язаного плазмового фону ($\Gamma_p \ll 1$) і високої зарядової асиметрії ($Z >> 1$).

3. Вплив нелінійного екранування макрочастинок на кристалізацію кулонівських структур у заряджених колоїдах вивчено на основі моделі Юкави. Показано, що існує мінімальна асиметрія заряду, необхідна для

кристалізації кулонівської гратки Z_{min}=355 і її значення залежить від коефіцієнта упаковки колоїдної компоненти. Чим менше коефіцієнт упаковки, тим більш висока асиметрія заряду і, відповідно, сильніший зв'язок у колоїдній компоненті необхідний, щоб досягти кристалізації.

РОЗДІЛ 4

ЕКРАНУВАННЯ ТА ФЛУКТУАЦІЇ МАКРОЗАРЯДІВ В НЕРІВНОВАЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В останні роки значно зріс інтерес до проблеми екранування макрозарядів у нерівноважному плазмовому середовищі, що пов'язано з розвитком плазмових технологій обробки матеріалів та щавлення мікросхем. На практиці реалізація цих технологій призводить, внаслідок засмічення плазми пиловими частинками, до утворення нового фізичного об'єкту — пилової плазми, тобто плазми, що містить велику кількість заряджених плазмовими струмами пилових макрочастинок, які суттєво впливають на перебіг технологічних процесів.

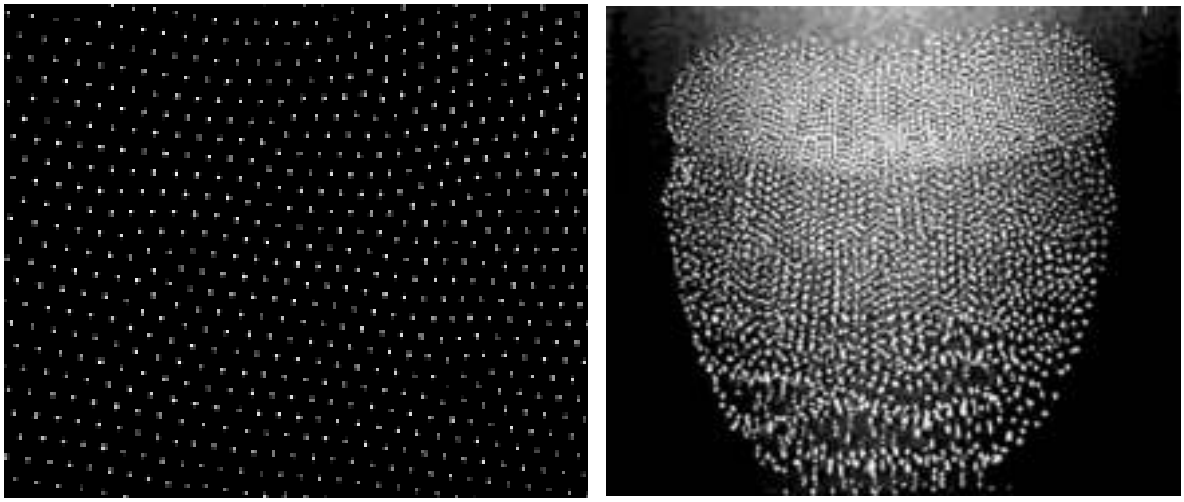


Рис. 4.1 Двовимірні на тривимірні кристалічні структури, утворені сильнозарядженими пиловими частинками в умовах лабораторних експериментів (Фото взято з роботи В. Є. Фортова та ін., [113]).

Завдяки сильній кулонівській взаємодії між однойменно зарядженими макрочастинками, пилова компонента здатна утворювати конденсований стан, зокрема формувати кулонівські рідини або кристали та проявляти інші колективні ефекти, характерні для твердого стану, такі, як розповсюдження

поперечних і повздовжніх пружних коливань. (Для ілюстрації див. Рис. 4.1; та роботи [86, 111,113]).

На відміну від кулонівських систем з фіксованим зарядом макрочастинок (як у випадку заряджених колоїдів), які були предметом розгляду у попередніх розділах, заряд пилової макрочастинки, зануреної у плазмовий фон, підтримується струмами іонів і електронів до поверхні макрочастинки. Це робить традиційні термодинамічно рівноважні підходи, такі, як теорія Пуассона-Больцмана або ДЛВО, принципово непридатними для аналізу. Крім того, внаслідок дискретної природи струмів, заряд макрочастинок флуктуює з часом. Як було показано в роботах [146- 150], флуктуації заряду також можуть радикально змінювати властивості пилової плазми.

У більшості опублікованих з цього питання робіт розглядається випадок плазмового середовища без зіткнень або зі слабкими зіткненнями [151- 156], що є типовим для лабораторних експериментів з пиловою плазмою та астрофізичних спостережень. Зокрема, в цих роботах було показано, що асимптотика екранованого потенціалу зарядженої макрочастинки, зануреної у беззіткнювальний плазмовий фон, внаслідок впливу плазмових струмів має асимптотику $\sim 1/r^2$, на відміну від експоненціальної асимптотики для випадку термодинамічної рівноваги. Протилежний випадок сильно колізійного фону (наприклад, слабкоіонізований газ високого тиску) менш вивчений [157- 159]. Крім свого фундаментального значення, цей випадок також має певні технологічні аспекти з огляду на можливі застосування у енергетиці [160].

У даному розділі викладено результати теоретичного вивчення процесів, пов'язаних з зарядкою макрочастинок струмами в слабкоіонізованому газі в рамках континуального дифузійно-дрейфового опису плазмового середовища та на основі атомістичних комп'ютерних моделювань броунівською динамікою. Основні результати цього розділу опубліковані у

роботах [6, 7, 17]

4.1 Ефективне екранування макрочастинок у нерівноважній пиловій плазмі. Розрахунок ефективного потенціалу на основі дифузійно-дрейфового наближення

Розглянемо одиничну сферичну макрочастинку радіуса a, занурену в слабкоіонізований газ високого тиску. В цьому випадку для опису кінетичних процесів у плазмі природньо використати дрейфово-дифузійний підхід (див. Розділ 1), оскільки зіткнення плазмових частинок з нейтральними частинками відіграють тут домінуючу роль. За припущення, що присутні лише два типи заряджених частинок плазми (іони і електрони, або протилежно заряджені іони двох типів), можна записати загальні залежні від часу кінетичні рівняння для невідомої іонної та електронної густини $n_{i,e}$ і самоузгодженого потенціалу φ у вигляді

$$\frac{\partial n_{i,e}}{\partial t} = -\operatorname{div} \boldsymbol{j}_{i,e} + I_0 - \alpha n_i n_e \tag{4.1}$$

$$\Delta \varphi = -4\pi e\left(n_i - n_e\right) \ . \tag{4.2}$$

Тут e - абсолютне значення заряду електрона, α - коефіцієнт іонно-електронної рекомбінації, I_0 - інтенсивність джерела іонізації плазми (розглядається випадок рівномірно розподіленої густини плазмових джерел). Вираз для густини струмів $\boldsymbol{j}_{i,e}$ має вигляд

$$\boldsymbol{j}_{i,e} = -\mu_{i,e} n_{n,e} \nabla \varphi - D_{i,e} \nabla n_{i,e} \ , \tag{4.3}$$

де $\mu_{i,e}$ та $D_{i,e}$ – коефіцієнти рухливості та дифузії для іонів і електронів, відповідно. Останні пов'язані між собою співвідношенням Ейнштейна

$$\mu_{i,e} = \frac{z_{i,e} e_{i,e} D_{i,e}}{k_B T} \ . \tag{4.4}$$

Тут $z_{i,e}= \pm 1$ - зарядове число для іонів/електронів. У слабкоіонізованому газі з домінуванням зіткнень плазми з нейтральними частинками природньо припустити, що температури іонів і електронів рівні між собою та дорівнюють температурі нейтрального газу, що відіграє роль термостату. Тому нижче розглядається лише ізотермічний випадок, коли $T_i=T_e=T$.

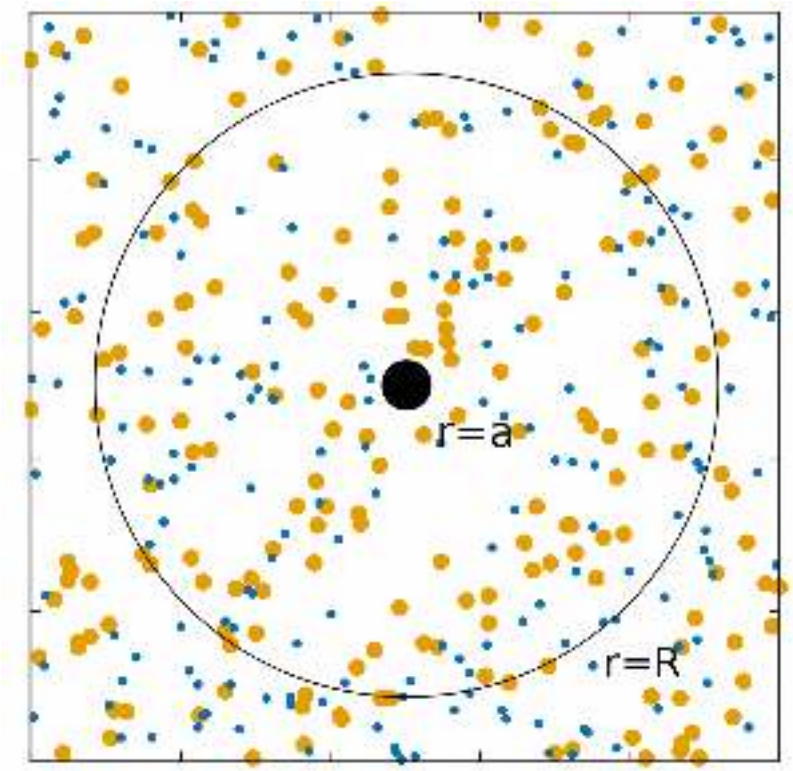


Рис. 4.2 Ілюстрація до постановки задачі про екранування макрочастинки у слабкоіонізованому газі. Великими світлими кружками позначено іони, маленькими темними – електрони. В центрі – макрочастинка радіуса a. Граничні умови задаються на поверхні макрочастинки та на сфері радіуса R.

Зауважимо, що дифузійно-дрейфове рівняння (4.1) можна отримати з рівняння Фоккера-Планка для одночастинкової функції розподілу у координатному просторі, записаному для випадку, коли кореляціями між плазмовими частинками можна знехтувати та з урахуванням джерел та стоків, а рівняння (4.2) – це звичайне рівняння Пуассона для

самоузгодженого ефективного потенціалу.

Негативний заряд макрочастинки виникає в результаті плазмових струмів, і зумовлений різницею в рухливості електронів і іонів. З врахуванням сферичної симетрії, відповідне рівняння для зарядового числа макрочастинки $Z = Q_{grain}/e$ матиме вигляд

$$\frac{dZ}{dt} = -4\pi a^2 \left(j_{i(r)} - j_{e(r)} \right) \ , \qquad (4.5)$$

де індекс (r) означає радіальну компоненту струму.

Для того, щоб сформулювати задачу з відповідними граничними умовами, розглянемо систему, представлену слабкоіонізованим газом у сферичному об'ємі V досить великого радіуса $R \simeq 50\text{-}500 r_D$ (де r_D - довжина екранування Дебая) з макрочастинкою, розміщеною в центрі. (Рис. 4.2). Граничні умови мають бути задані на поверхні цієї сфери і на поверхні макрочастинки.

Моделювання були проведені для двох основних випадків і двох типів граничних умов, відповідно. У першому випадку (який далі позначається як випадок (I)), припускається, що джерела іонізації плазми, які компенсують втрату частинок плазми через поглинання на поверхні макрочастинки, знаходяться далеко поза сферичним об'ємом. Дія цих джерел моделюється шляхом підтримки постійної густини електронів і іонів на поверхні сфери, $n_i = n_e = n_0$. Відповідно до цього, граничні умови для плазмової густини $n_{i,e}$ можна сформулювати у вигляді

$$n_{i,e} = n_0 \quad \text{при } r = R, \qquad (4.6)$$

а інтенсивності джерел іонізації I_0 і коефіцієнт рекомбінації α плазми у об'ємі V повинні бути покладені рівними нулю.

У другому випадку, (далі - випадок (II)), задача (4.1 - 4.2) розглядається для рівномірного розподілу густини джерел іонізації плазми ($I_0 \neq 0$) з урахуванням рекомбінації плазми у об'ємі ($\alpha \neq 0$). Фізична реалізація такої

ситуації, можлива, наприклад, коли атоми нейтрального газу іонізуються ультрафіолетовим випромінюванням. Зауважимо, що в цьому разі величини I_0 і α зв'язані з густиною незбуреної плазми n_0 співвдношенням $I_0 = \alpha n_0^2$, справедливим за відсутності макрочастинки. Тоді відповідні граничні умови на поверхні сферичного об'єму можна записати у вигляді

$$\frac{\partial n_e}{\partial r} = \frac{\partial n_i}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r=R. \tag{4.7}$$

Граничні умови для потенціалу на поверхні макрочастинки мають в обох випадках вигляд

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\frac{Z(t)e}{a^2} \quad \text{при } r=a. \tag{4.8}$$

Для густин $n_{i,e}$ на поверхні макрочастинки в розрахунках було використано граничні умови Діріхле

$$n_i = n_e = 0 \quad \text{при } r=a, \tag{4.9}$$

запропоновані в роботі [157] для випадку плазми з сильними зіткненнями. Фізичний зміст умов (4.9) полягає в тому, що вони описують повне поглинання плазмових частинок поверхнею макрочастинки.

Для розв'язку вищенаведеної системи параболічних рівнянь були використані метод ліній і метод Гіра [161, 162]. Числові алгоритми були протестовані щодо відтворення результатів нелінійної теорії Пуассона-Больцмана і лінійної теорії ДЛВО для термодинамічно рівноважного випадку макрочастинки з фіксованим зарядом та слабкого зв'язку між плазмою та макрочастинкою (див. Розділ 3 та роботи [57, 58]).

Рівняння (4.1 - 4.2) були розв'язані з урахуванням сферичної симетрії, для діапазону параметрів, характерних для експериментів з пиловою плазмою в слабкоіонізованих інертних газах таких як He або Ar за високих тисків. Типові значення параметрів були наступними:

константа зв'язку для плазмового фону $\Gamma \simeq 10^{-3}$;

густина плазми $n_0 \simeq 10^{10}\,см^{-3}$;

густина нейтральних частинок $N \simeq 10^{16} - 10^{18}\,см^{-3}$;

радіус макрочастинки $a \simeq 10^{-3}\,см$;

коефіцієнт електронно-іонної рекомбінації $\alpha \simeq 10^{-7}\,см^3/сек$;

відношення довжини Дебая до радіуса макрочастинки $r_D/a \simeq 0.1 - 50$.

Співвідношення коефіцієнтів дифузії іонів і електронів у всіх розрахунках було фіксованим, $A = D_e/D_i = 10^3$.

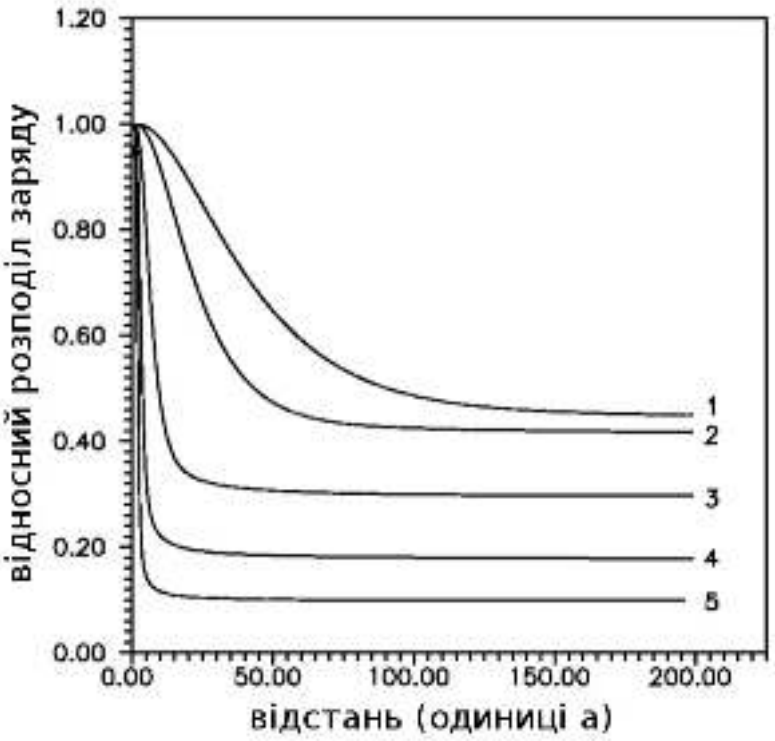


Рис. 4.3 Функція розподілу заряду *Q(r)* для граничних умов (I), коли плазмові джерела знаходяться на нескінченності. Результати числових розрахунків на основі дифузійно-дрейфової моделі (4.1)-(4.3). Довжина Дебая дорівнює r_D/a = 20 (1); 10(2); 2(3); 0.5(4); та 0.16(5). Стале значення функції *Q(r)* на великих відстанях означає, що ефективне поле має кулонівську асимптотику, а зменшення цього сталого значення порівняно з вихідним “чистим” зарядом свідчить про ефект екранування.

Метою моделювання були стаціонарні густини і розподіли зарядів, які встановлюються після досить тривалого перехідного періоду.

У задачах екранування макрочастинки в сферично-симетричному випадку, як завжди, зручно ввести функцію розподілу заряду *Q(r)* визначену як загальний заряд, що знаходиться всередині сфери радіуса *r*. Зауважимо, що у разі неекранованого кулонівського поля ця функція є постійною в області $r > a$ в силу теореми Остроградського-Гаусса і рівна повному заряду макрочастинки.

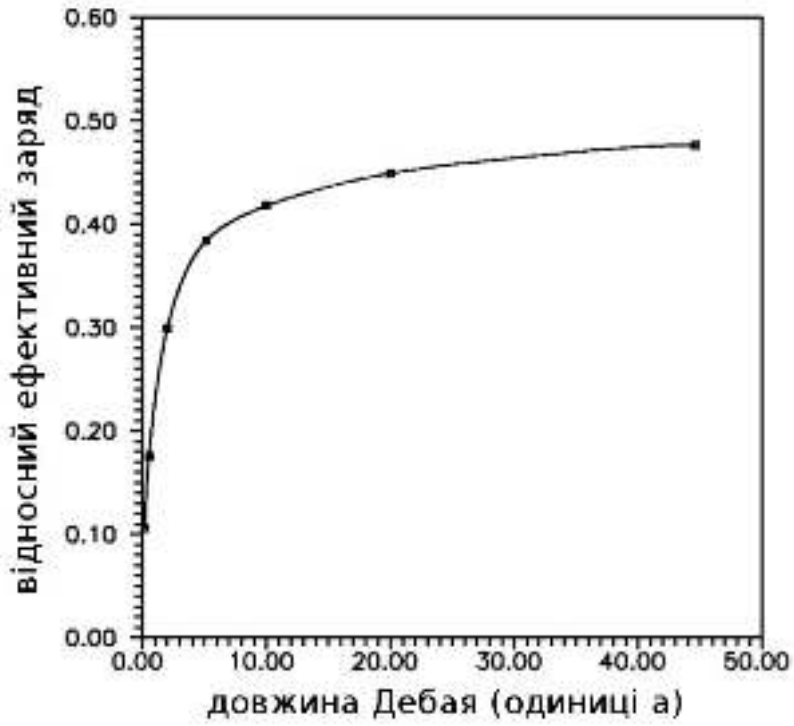


Рис. 4.4 Ефективний заряд макрочастинки (визначений за асимптотичним значенням відповідних функції розподілу заряду *Q(r)*) як функція довжини Дебая для граничних умов (I), коли плазмові джерела знаходяться на нескінченності. Результати числових розрахунків на основі дифузійно-дрейфової моделі (4.1)-(4.3).

Результати розрахунків представлені на рисунках. На Рис. 4.3 наведено відносні розподіли зарядів $Q(r)/Q_{grain}$ для випадку (I) (джерела плазми знаходяться далеко від макрочастинки, іонізація і рекомбінація в об'ємі

відсутні). Зауважимо, що асимптотична поведінка екранованого поля має кулонівський характер (оскільки функція *Q(r)* асимптотично наближається до константи), при цьому ефективний заряд визначається асимптотичним значенням зарядового розподілу.

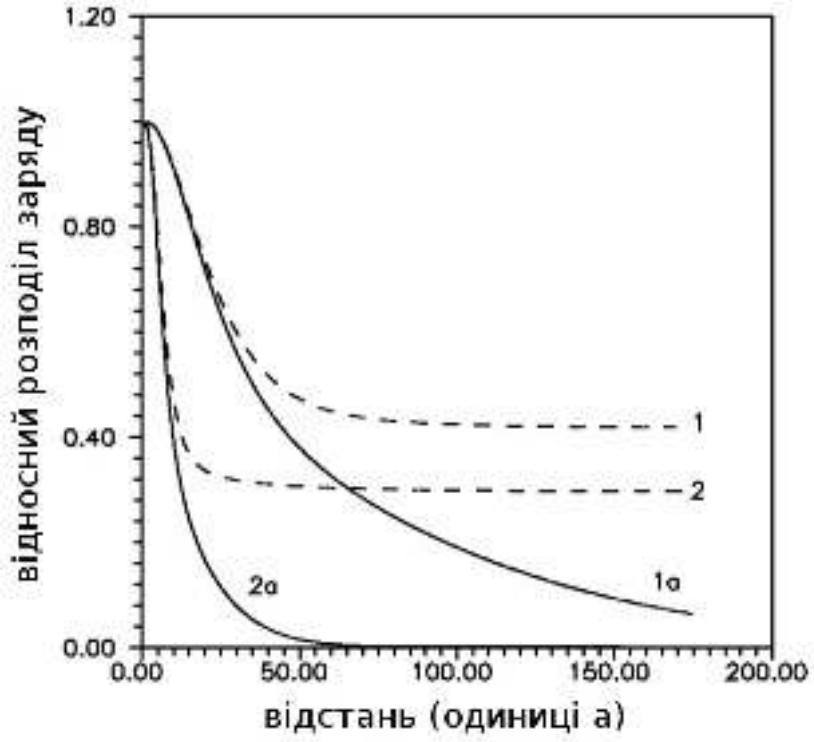


Рис. 4.5 Порівняння розподілів заряду для різних типів граничних умов для одних і тих самих плазмових параметрів. Довжина Дебая дорівнює r_D/a = 10 для кривих (1) та (1a), та r_D/a = 2 для кривих (2) та (2a). Штриховані та суцільні криві отримані для граничних умов (I) та (II), відповідно. Як видно з рисунка, у випадку (II), коли джерела іонізації розподілені у об'ємі, існує скінченна довжина екранування, однак, її значення значно перевищує радіус Дебая.

Слід зазначити, що для перевірки результатів було виконано ряд обчислень з поступовим збільшенням радіуса сферичного об'єму V, R=100r_D, 200r_D,... 500r_D. В результаті було продемонстровано, що отримані розподіли заряду і величини ефективного заряду поблизу макрочастинки не

залежать від положення правої межі в границі $R \to \infty$. Крім того, було виконано ряд тестових розрахунків для одних і тих же наборів параметрів плазми, починаючи з різних початкових розподілів. Як і слід було очікувати, кінцеві стаціонарні розв'язки виявилися незалежними від початкових розподілів. Зауважимо, що кулонівську асимптотичну поведінку екранованого поля можна розглядати як наслідок закону Ома для розглядуваної задачі.

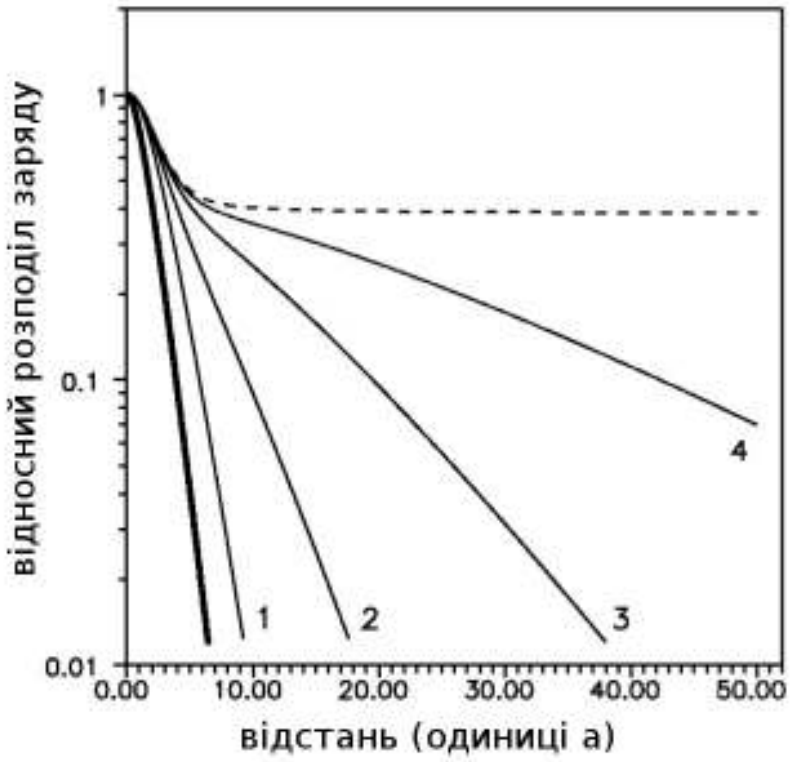


Рис. 4.6 Відносні розподіли заряду $Q(r)/Q_{grain}$ для граничних умов другого типу (II) в залежності від інтенсивності іонізації при фіксованій об'ємній густині плазми. Безрозмірна інтенсивність джерел плазми $i_0=I_0a^5/D_i$ у об'ємі V дорівнює: (1) $1.25\cdot10^{-2}$; (2) $2.5\cdot10^{-3}$; (3) $5\cdot10^{-4}$; (3) 10^{-4}. Жирна лінія відноситься до лінійної теорії Дебая-Хюккеля, а штрихована крива - до дифузійно-дрейфового наближення для граничних умов (I). Об'ємні параметри плазми у всіх випадках однакові; радіус макрочастинки a/r_D дорівнює 0.158.

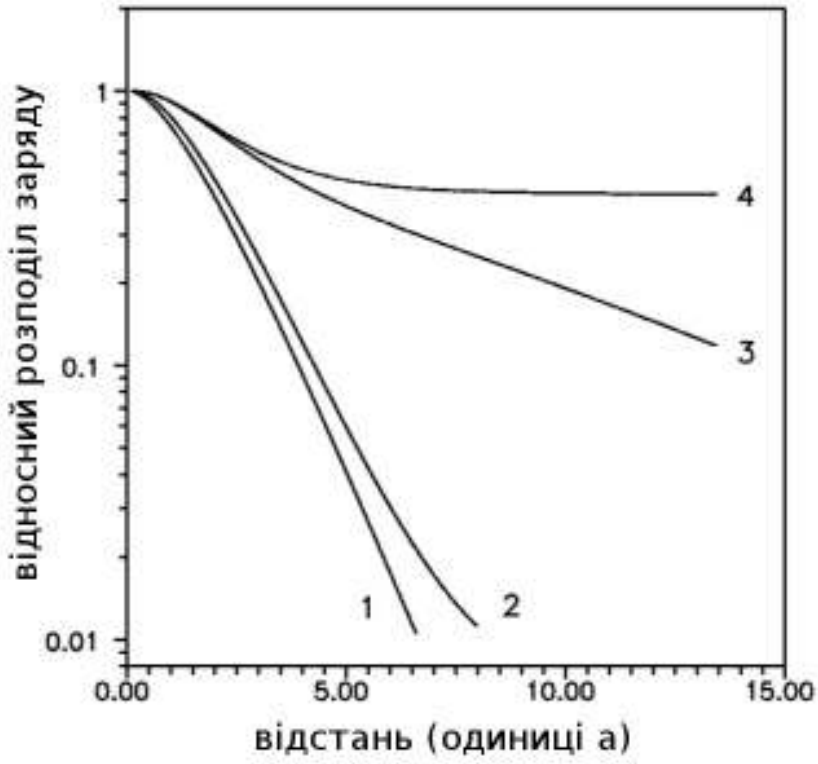


Рис. 4.7 Порівняння відносних розподілів заряду $Q(r)/Q_{grain}$ для одних і тих самих плазмових параметрів: (1) теорія Дебая-Хюккеля; (2) беззіткнювальна теорія обмеженого орбітального руху (orbital motion limited, OML), результати розрахунків, виконаних аналогічно роботі [153], але без врахування зв'язаних станів; (3) дифузійно-дрейфове наближення з граничними умовами (II); (4) дифузійно-дрейфове наближення з граничними умовами (I). Радіус макрочастинки дорівнює $a/r_D = 0.1$.

Розрахунки свідчать про те, що стаціонарний відносний розподіл заряду $Q(r)/Q_{\text{grain}}$ залежить від відношення r_D/a. Це пов'язано з тим, що стаціонарні розв'язки задачі допускають масштабуюче перетворення (scaling). Як можна бачити з рівнянь (4.1), (4.2) та (4.5), одночасні перетворення об'ємної плазмової густини n_0 і константи зв'язку плазмового фону Γ_{bg} , які не змінюють довжину Дебая, дають просто масштабований розв'язок задачі. Відповідну залежність для відносного ефективного заряду показано на Рис. 4.4. Цікаво відмітити, що ефективний заряд макрочастинки у границі малих

(порівняно з довжиною екранування Дебая) радіусів частинки, незалежно від інших параметрів плазми, прямує до $Z_{eff}=½$.

На відміну від випадку (I), в разі, коли іонізація відбувається в усьому об'ємі (випадок граничних умов (II)), існує скінченна довжина екранування порядку 10-50 радіусів Дебая (Рис. 4.5).

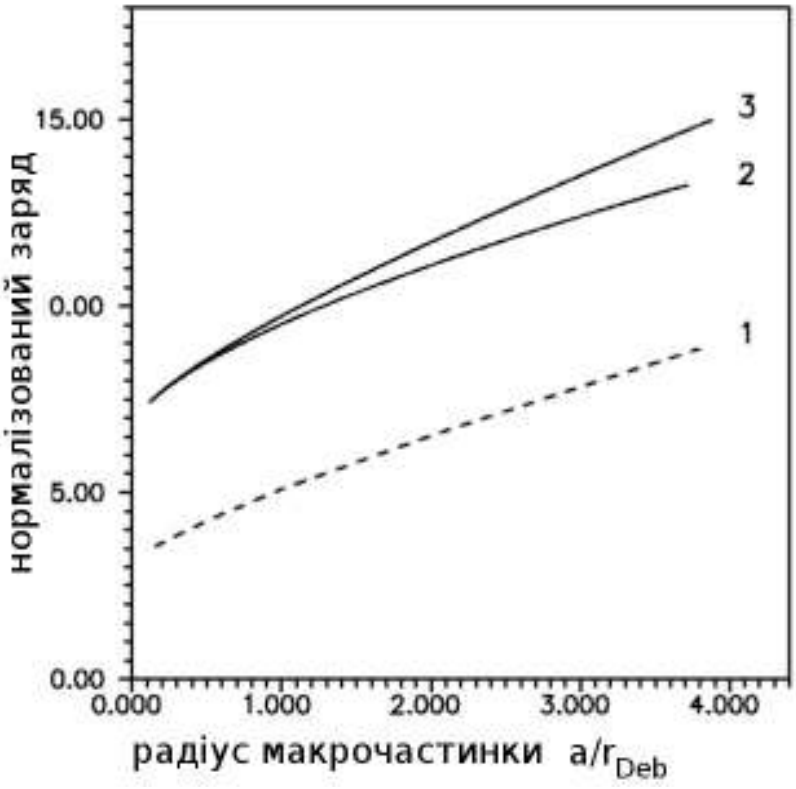


Рис. 4.8 Залежність нормалізованого заряду макрочастинки від радіуса a/r_D: (1) беззіткнювальна теорія OML (результати розрахунків, виконаних аналогічно роботі [153], без врахування зв'язаних станів); (2) дифузійно-дрейфове наближення з граничними умовами (I); (3) дифузійно-дрейфове наближення з граничними умовами (II) з інтенсивністю плазмових джерел $i_0=I_0a^5/D_i=10^{-3}$.

Розрахунки виконані для одних і тих же плазмових параметрів (зокрема, для однієї і тієї ж незбуреної густини n_0 на великих відстанях) для випадків (I) і (II), вказують на те, що поблизу поверхні макрочастинки існує шар

радіусом порядку 10 r_D, в якому екранований поле не залежить від типу граничних умов. На великих відстанях спостерігається виразна різниця в асимптотичній поведінці.

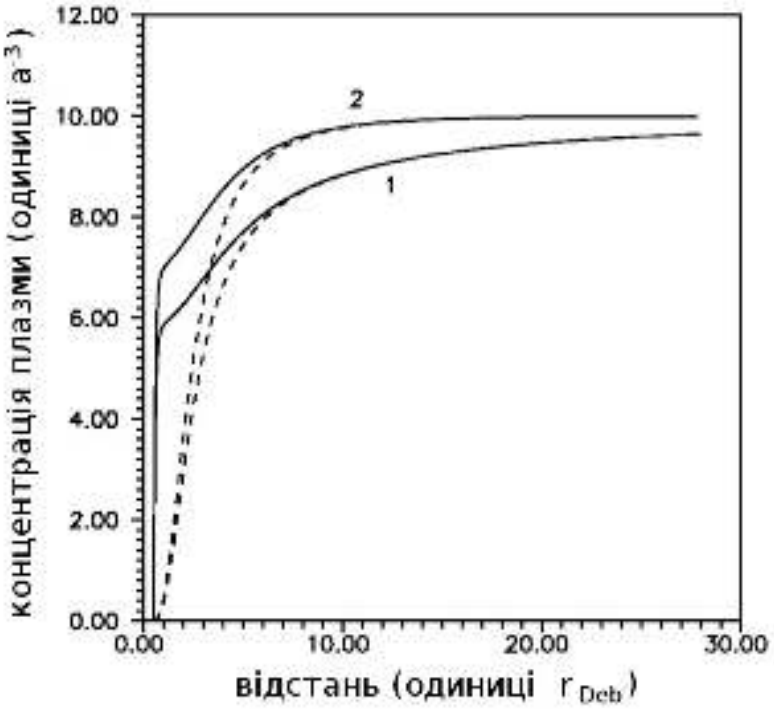


Рис. 4.9 Порівняння плазмових густин для різного типу граничних умов за тих самих значень об'ємних параметрів плазмового фону. Криві (1) та (2) відносяться до випадків (I) та (II), відповідно. Радіус макрочастинки дорівнює a/r_D=0.5. Штриховані та суцільні криві відповідають електронам та іонам, відповідно.

На Рис. 4.6 показано поведінку електричного поля в залежності від інтенсивності іонізації. Об'ємна густина плазми підтримується при цьому постійною за рахунок одночасної відповідної зміни коефіцієнтів рекомбінації. Наближена прямолінійність ліній за межами приповерхневого шару (в логарифмічній шкалі) свідчить про експоненціальний характер екранування на великих відстанях. Різні швидкості іонізації і рекомбінації відповідають різним нахилам і довжинам екранування, відповідно. Чим більшою є інтенсивність іонізації, тим коротшою є довжина екранування.

При більш високих інтенсивностях іонізації відносна стабільність приповерхневого шару порушується, і властивості екранування наближаються до передбачень теорії Дебая-Хюккеля (жирна лінія на рис. 4.6).

Порівняння дифузійно-дрейфового наближення з електростатичним підходом Дебая-Хюккеля і беззіткнювальною теорією обмеженого орбітального руху (OML) показує, що, як правило, зарядка плазмовими струмами при наявності зіткнень призводить до збільшення довжини екранування, (Рис. 4.7). Зауважимо, що наведені вище результати якісно корелюють з результатами роботи [158], де було розглянуто випадок неізотермічної азотної плазми.

Поведінка розрахованого в дифузійно-дрейфовому наближенні нормалізованого заряду макрочастинки Ze^2/k_BTa в залежності від радіуса a/r_D, поряд з порівнянням з теорією OML, представлена на Рис. 4.8. Як видно з рисунка, наявність зіткнень призводить до посилення процесів зарядки, і обидва типи граничних умов дають близькі значення стаціонарного заряду макрочастинки, особливо, для малих розмірів макрочастинок ($a << r_D$).

Типові розподіли плазмової густини навколо макрочастинки, отримані в розрахунках у дифузійно-дрейфовому наближенні, подані на Рис. 4.9. Цікаво відмітити, що, не дивлячись на те, що густини для граничних умов (I) та (II), чітко відрізняються між собою, електричне поле всередині приповерхневого шару радіусом порядку ~ 10 радіусів Дебая не залежить від типу граничних умов (див. Рис. 4.5).

4.2 Ефекти дискретності плазмових струмів. Флуктуації заряду макрочастинок

Застосований у попередньому параграфі для опису процесів зарядки макрочастинки плазмовими струмами дифузійно-дрейфовий підхід є

континуальним. Це означає, що плазмові струми при цьому вважаються неперервними, і усталений стаціонарний заряд макрочастинки в такому наближенні є постійним. Насправді плазмове середовище і струми мають дискретну (іонно-електронну) природу, яка проявляється, перед усім, в флуктуаціях макрозаряду. Властивості флуктуацій заряду у пиловій плазмі були предметом вивчення у великій кількості робіт, як в рамках числових моделювань, так і на основі аналітичних підходів. Так, в роботах [163- 172] було розглянуто різні аспекти властивостей та впливу флуктуацій на транспорт пилових частинок та їх рух. Одним із проявів флуктуацій заряду може бути ефект нагрівання пилової плазми, який спостерігається в експериментах з макрочастинками, поміщеними в слабкоіонізований нейтральний газ, такий як He або Ar [173, 174]. В цих експериментах було відмічено несподівано високу температуру (до 50 еВ) кінетичного руху макрочастинок. Одне з можливих пояснень цього явища було запропоновано в роботі [175], де нагрів макрочастинок був пов'язаний з впливом флуктуацій заряду.

Незважаючи на велику увагу дослідників до цих питань, властивості флуктуації заряду в пиловій плазмі все ще залишаються не досить вивченими. Зокрема, це стосується випадку сильнозіткнювального плазмового середовища, такого як слабкоіонізований газ високого тиску. Тому для дослідження ефектів, пов'язаних з дискретністю плазмового фону в процесах зарядки та екранування макрочастинок, в рамках даної роботи було виконано також моделювання на основі методу молекулярної броунівської динаміки. З одного боку, це дозволило виконати порівняння з результатами розрахунків, виконаних на основі дифузійно-дрейфового наближення, а з іншого – додатково отримати інформацію про статистичні властивості флуктуацій в рамках реалістичної атомістичної моделі.

Броунівська молекулярна динаміка руху системи частинок описується передемпфованими рівняннями Ланжевена, які можна записати у вигляді

$$\gamma \frac{d\boldsymbol{r_i}}{dt} = -\nabla_i U(\boldsymbol{r_1}, \ldots \boldsymbol{r_N}) + \boldsymbol{F_i}(t) \quad . \tag{4.10}$$

Тут $\boldsymbol{r_i}$ є радіус-вектор i-ї частинки, а $U(\boldsymbol{r_1},\ldots\boldsymbol{r_N})$ -потенціальна енергія конфігурації. Коефіцієнт тертя γ і випадкова сила $\boldsymbol{F}_i(t)$ визначаються властивостями термостату при температурі T (в даному випадку роль термостату відіграє нейтральний газ). Сила Ланжевена, що діє на i-ту частинку, має характеризуватися Гауссовим розподілом [51]

$$P(\boldsymbol{B_i}(\Delta t)) = \frac{1}{(4\pi\gamma k_B T \Delta t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\boldsymbol{B_i}(\Delta t)|^2}{4\gamma k_B T \Delta t} \right] , \tag{4.11}$$

який визначає ймовірність того, що за проміжок часу Δt до i-ї частинки стохастичною ланжевенівською силою $\boldsymbol{F}_i(t)$ буде переданий імпульс

$$\boldsymbol{B_i}(\Delta t) = \int_t^{t+\Delta t} F_i(\tau)\, d\tau \quad . \tag{4.12}$$

Зрозуміло, що коефіцієнти тертя γ, пов'язані з іонною та електронною компонентами, є різними; в виразах (4.11-4.12) відповідні індекси опущені задля спрощення. Випадкові сили, що діють на різні частинки, є некорельованими; для рівноважного термостату вони мають задовольняти флуктуаційно-дисипаційним співвідношенням (1.5).

На практиці моделювання проводились у дискретному представленні для часу. Це означає, що конфігурації системи визначались для моментів $t=t_0;\ t_1;\ \ldots\ t_M$. Щоб змоделювати дію випадкових сил, припускалося, що на проміжку часу $\Delta t_m = t_m - t_{m-1}$ на кожну i-ту частинку діє ланжевенівська сила, яка передає їй за цей час сумарний імпульс рівний за величиною

$$B_{i,\alpha}(\Delta t_m) = \int_{t_{m-1}}^{t_m} F_{i,\alpha}(\tau)\, d\tau = (2\gamma k_B T \Delta t_m)^{1/2} N_m \quad , \tag{4.13}$$

де N_m – послідовність випадкових чисел з гауссівським розподілом та одиничною дисперсією, а індекс α нумерує декартові координати імпульса та

сили, відповідно. Легко переконатись, що визначені таким чином випадкові сили задовольняють у дискретному часовому представленні співвідношенням (1.5) та (4.11).

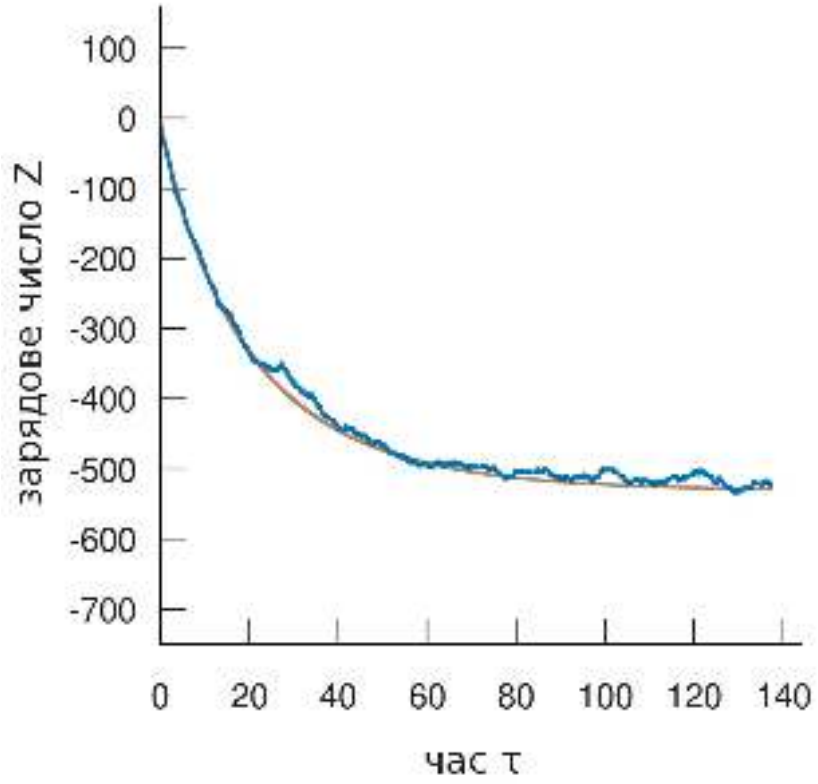


Рис. 4.10 Типовий процес зарядки початково нейтральної макрочастинки. Порівняння розрахунків у дифузійно-дрейфовому наближенні (суцільна регулярна жовта крива) та методом броунівської динаміки (стохастична синя крива) для одних і тих же значень параметрів. Одиниця вимірювання заряду – заряд електрона e; часу – a^2/D_i.

Важливо підкреслити, що коефіцієнти тертя та дифузії для руху системи в термостаті пов'язані співвідношенням Ейнштейна-Смолуховського,

$$\gamma D = k_B T \quad , \tag{4.14}$$

яке дає змогу встановити відповідність між атомістичним методом броунівської динаміки та дифузійно-дрейфовим підходом і тим самим зробити можливим пряме порівняння результатів моделювань. Детальний

виклад питань, що стосуються зв'язку між броунівською динамікою та континуальними ймовірнісними підходами, що грунтуються на рівняннях Фоккера-Планка та Смолуховського, можна знайти в роботах [50, 51].

В рамках броунівської динаміки було виконано ряд моделюваннь з постановкою задачі та граничними умовами, цілком аналогічними тим, які були використані в дифузійно-дрейфовому наближенні. Розглядувана система була представлена скінченним числом частинок двох видів (позитивно та негативно заряджених), які відповідають іонній та електронній складовим, розміщеними у сфері радіуса $r=R$, в центрі якої була зафіксована макрочастинка радіуса $r=a$ (див. Рис. 4.2). Крок по часу при цьому задавався досить малим, щоб середньоквадратичне переміщення частинок залишалось набагато менше радіуса центральної макрочастинки

$$\left\langle \Delta r^2 \right\rangle^{1/2} = \left(6 D \Delta t_m\right)^{1/2} \ll a \quad . \tag{4.15}$$

Сили, обумовлені кулонівською взаємодією між плазмовими частинками та центральною макрочастинкою, відповідальні за дрейфовий член у рівнянні (4.10), обчислювались у наближенні середнього поля та припущенні сферичної симетрії поля. Практично це означає, що сила з боку кулонівського поля, яка діє на плазмову частинку, припускалась залежною лише від відстані r від центра сфери, і обчислювалась за теоремою Гаусса-Остроградського як

$$F_{i,e(r)} = \frac{e z_{i,e} Q(r)}{r^2} \quad , \tag{4.16}$$

де $Q(r)$ – функція розподілу заряду, рівна повному заряду всередині сфери радіуса r; а $z_{i,e} = \pm 1$ -зарядове число іонів та електронів.

Плазмові частинки, які на певному кроці по часу в ході моделювань потрапляли всередину центральної макрочастинки, вважалися повністю поглиненими. Відповідно, число плазмових частинок у системі та заряд

макрочастинки на цьому кроці змінювалися. Втрата частинок внаслідок рекомбінації на поверхні макрочастинки компенсувалась граничними умовами на поверхні великої сфери радіуса *R*. А саме, на поверхні сферичного об'єму генерувались випадковим чином плазмові частинки, так щоб змоделювати постійну густину плазми за межами системи. Таким чином, моделювання броунівською динамікою відповідали граничним умовам (I) дифузійно-дрейфового наближення.

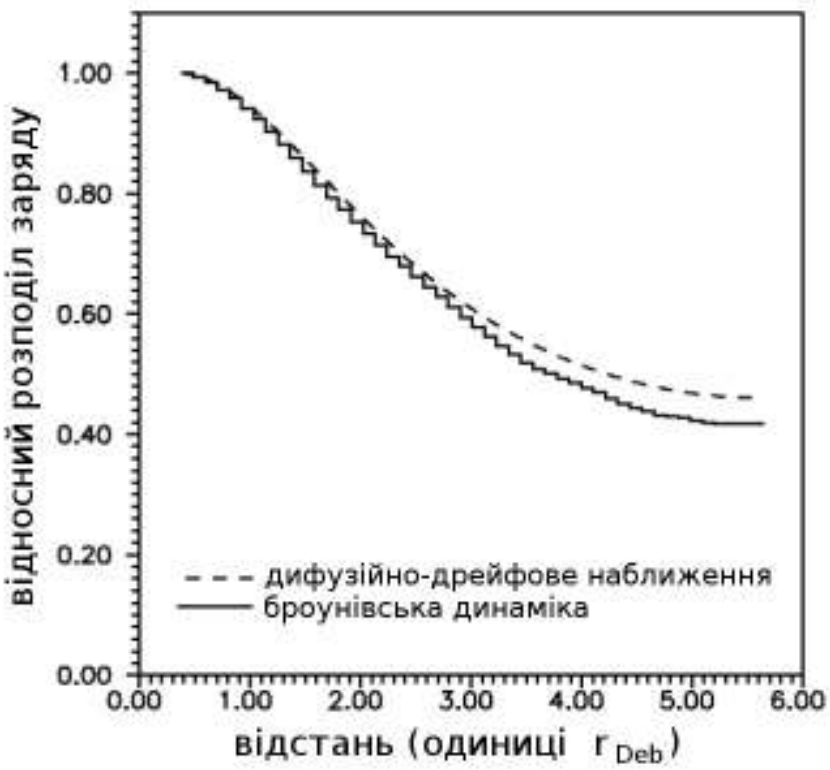


Рис. 4.11 Порівняння розподілів заряду, отриманих в дифузійно-дрейфовому наближенні та методом броунівської динаміки для тих самих параметрів, a/r_D = 0.373, A=10.0.

На Рис. 4.10 зображено типовий процес зарядки початково нейтральної макрочастинки, розрахований у дифузійно-дрейфовій моделі та методом броунівської динаміки. Порівняння результатів для стаціонарних розподілів були виконані для наступних параметрів: A=5, r_D/a =7.25, R/a=20. Число

плазмових частинок в системі було в межах 600-800; результати подано на Рис. 4.10-4.12.

Як видно з рисунків, результати моделювань для обох підходів, як для початкового нестаціонарного процесу зарядки макрочастинки, так і для стаціонарних розподілів заряду та плазмових густин, добре узгоджуються між собою. Деяка різниця в абсолютних значеннях стаціонарного заряду марочастинки є, ймовірно, проявом мікроскопічних ефектів в плазмовому фоні при моделюванні броунівською динамікою.

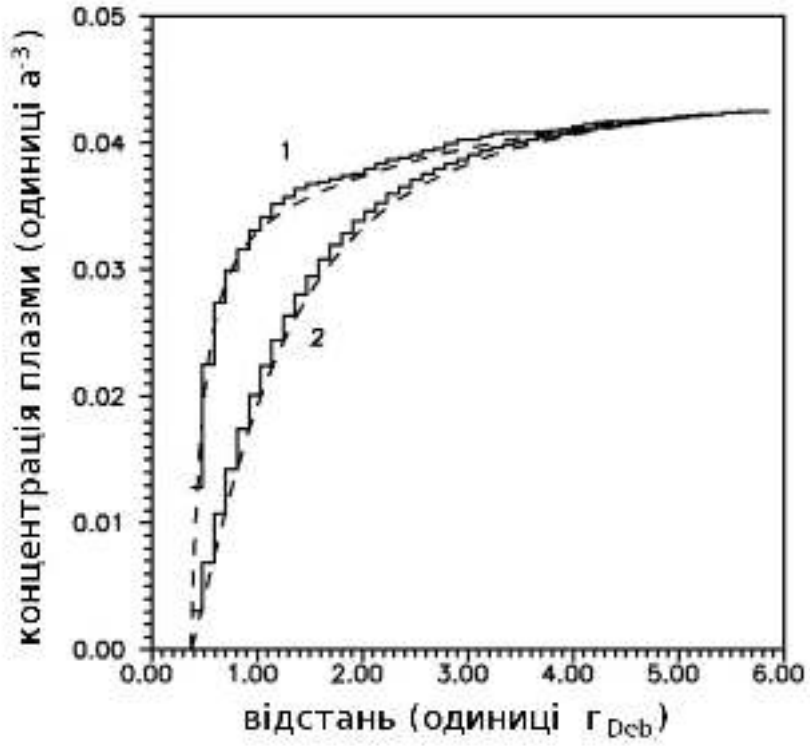


Рис. 4.12 Порівняння іонної (1) та електронної (2) густини, отриманої у дифузійно-дрейфовому наближенні (штриховані криві) та моделюваннях броунівською динамікою (суцільні криві) для тих самих параметрів, a/r_D = 0.373, A=10.0.

Статистичні властивості флуктуацій були досліджені у серії моделювань з наступними параметрами: відношення коефіцієнтів дифузії електронної та іонної компонент $A = D_e/D_i$ = 2;10; довжина екранування Дебая r_{Deb}/a=2-10.

При цьому параметр зв'язку між макрочастинкою та плазмою, визначений як

$$\eta = a\,k_B T / e^2 \qquad (4.17)$$

був у межах 10-100 (тут a – радіус макрочастинки). Малі значення A (A= 2; 10) характерні для випадку плазми, представленої лише іонами двох типів, – позитивними та негативними, за відсутності вільних електронів. Число плазмових частинок у системі підтримувалось в межах 600-3000. Щоб забезпечити відсутність впливу кореляцій у плазмовому фоні, у ході моделювань перевірялась умова ідеальності, а саме, число частинок у сфері Дебая підтримувалось на рівні не менше ніж 20.

Отримані в моделюваннях часові залежності заряду $Z(\tau)$ були використані для безпосереднього обчислення автокореляційної функції заряду та аналізу інших статистичних характеристик флуктуацій. Зауважимо, що в якості одиниць заряду і часу далі використовуються заряд електрона e та величина $t_0=a^2/D_i$, відповідно, результати подаються у безрозмірних змінних $Z=Q/e$ та $\tau=t/t_0$. Результати прямих обчислень автокорелятора $\langle \delta Z(0)\delta Z(\tau)\rangle$ шляхом усереднення по ансамблю, тобто по реалізаціям функцій $Z(\tau)$, отриманих в різних серіях моделювань, наведено на Рис. 4.13. Як видно з наведених даних, кореляції заряду зменшуються з часом експоненціально, що узгоджується з роботами інших авторів, в яких вивчалися властивості флуктуацій заряду порошинок у пиловій плазмі [175].

Зауважимо, що експоненціально-спадаюча з часом поведінка автокореляційної функції

$$K(\tau) = \langle \delta Z(0)\delta Z(\tau)\rangle = \langle \delta Z^2\rangle e^{-|\tau|/\tau_c} \qquad (4.18)$$

є також наслідком загальної теорії рівноважних флуктуацій [176], що свідчить про схожість властивостей розглядуваної нерівноважної стаціонарної системи до властивостей рівноважних систем.

Як видно із співвідношення (4.18), статистичні властивості флуктуацій

цілком визначені дисперсією заряду $\langle \delta Z^2 \rangle$ та характерним кореляційним часом τ_c. Тому метою числових моделювань було обчислення та дослідження поведінки цих величин. Результати подано на Рис. 4.14 та 4.15.

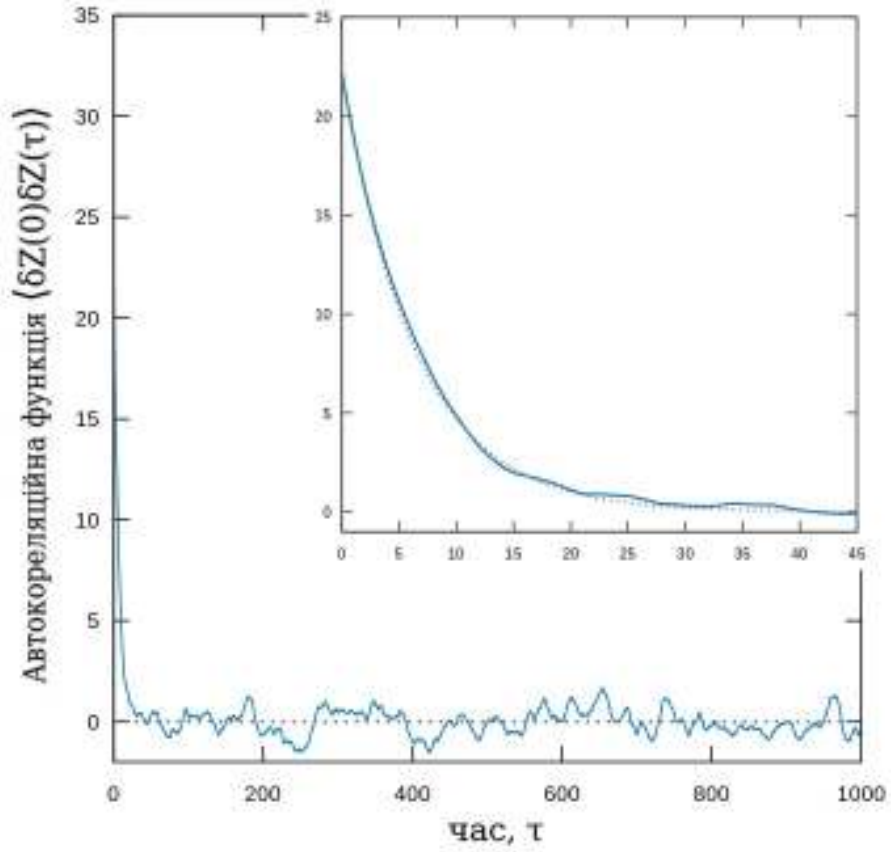


Рис. 4.13 Часова залежність автокорелятора заряду макрочастинки $\langle \delta Z(0) \delta Z(\tau) \rangle$, отримана в числових моделюваннях методом броунівської динаміки. Пунктирна крива на збільшеній вставці відображає експоненціальну апроксимацію.

Із Рис. 4.14 випливає, що існує загальна пропорційна залежність між дисперсією заряду та параметром зв'язку η

$$\langle \delta Z^2 \rangle = \eta \qquad (4.19)$$

Співвідношення (4.19), отримане для флуктуацій заряду макрочастинки у слабкоіонізованому газі, виконувалося в моделюваннях незалежно від інших параметрів задачі.

Цікаво зауважити, що це співвідношення можна розглядати як наслідок флуктуаційно-дисипаційної теореми, яка встановлює загальний зв'язок між кореляційними функціями флуктуацій та кінетичними коефіцієнтами [177].

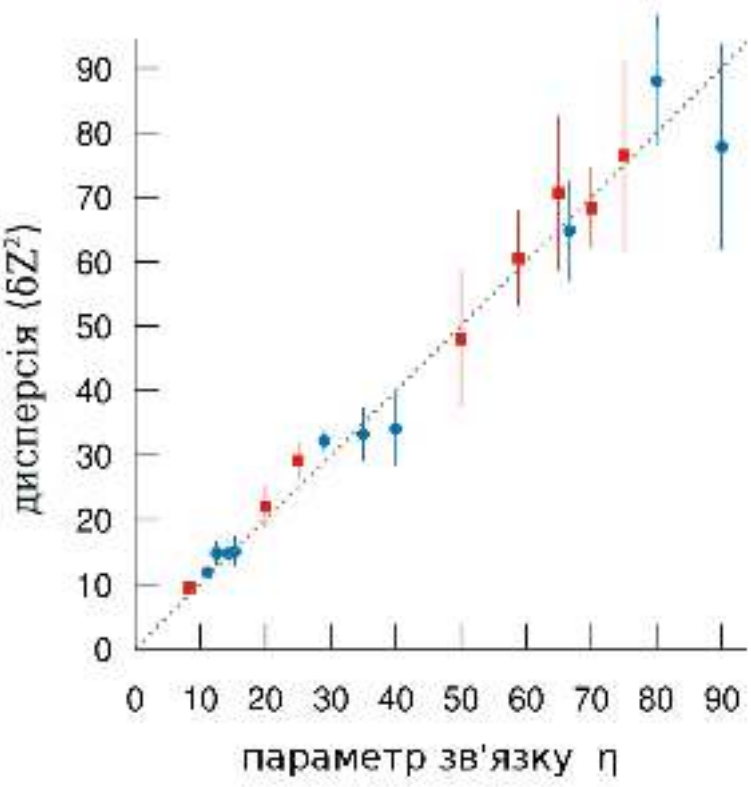


Рис. 4.14 Отримана в серії моделювань поведінка дисперсії заряду $\langle \delta Z^2 \rangle$ макрочастинки в залежності від параметра зв'язку η. Різні точки відповідають розрахункам броунівською динамікою для різних довільних значень відношення r_{Deb}/a в межах 2-10 для A=10 (сині кружки) та A=2 (червоні квадрати).

Дійсно, плазму в сферичному об'ємі V можна розглядати як електричний ланцюг, що тягнеться від поверхні макрочастинки $r=a$ до поверхні сфери, яка обмежує об'єм $r=R$. Тоді співвідношення (4.19) можна отримати з відомої формули Найквіста в припущенні, що статична ємність сферичної макрочастинки дорівнює її радіусу, $C(\omega=0)=a$. Це вказує на те, що, не дивлячись на те, що розглядувана система є нерівноважною, її статистичні властивості у стаціонарному стані близькі до рівноважних.

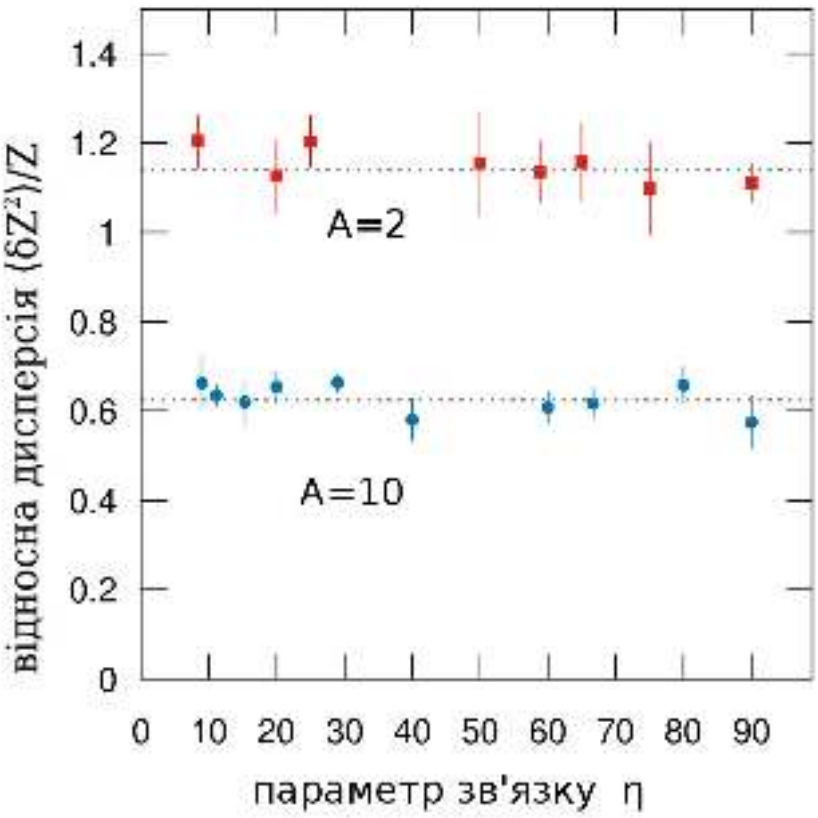


Рис. 4.15 Отримана в серії моделювань поведінка відносної дисперсії заряду $\langle \delta Z^2 \rangle / Z$ (праворуч) макрочастинки в залежності від параметра зв'язку η. Різні точки відповідають розрахункам броунівською динамікою для різних довільних значень відношення r_{Deb}/a в межах 2-10 для A=10 (сині кружки) та A=2 (червоні квадрати).

Слід зазначити, що результат (4.19) також корелює з результатами інших робіт [165, 178] (заснованих, зокрема, на теорії Фоккера-Планка), які також передбачають пропорційну залежність аналогічну (4.19), хоча і з коефіцієнтами, дещо відмінними від одиниці.

На Рис. 4.15 наведено відносну дисперсію заряду $\langle \delta Z^2 \rangle / Z$, отриману в розрахунках броунівською динамікою. Отримані результати показують, що ця величина залежить тільки від відношення коефіцієнтів дифузій A (і не залежить від інших параметрів), а її величина дорівнює $\sigma = \langle \delta Z^2 \rangle / Z = 0.6$ та 1.1 для A = 10 і 2, відповідно. Зазначимо, що в роботі [164] в реалістичних

комп'ютерних моделюваннях для широкого діапазону параметрів було одержано аналогічний результат, і для величини відносної дисперсії отримано значення σ~ 0.5 за умови, що Z>>1 та A>>1.

Щоб визначити час кореляцій для флуктуацій, можна скористатися обчисленими раніше автокореляційними функціями $K(\tau)$ для заряду (Рис. 4.13). За припущення, що ці функції при $\tau \to 0$ мають експоненціальний вигляд (4.18), та враховуючи співвідношення (4.19), можна отримати для кореляційного часу вираз

$$\tau_c = -\langle \delta Z^2 \rangle \left[\frac{\partial K(\tau)}{\partial \tau} \right]^{-1}_{\tau=+0} = -\eta \left[\frac{\partial K(\tau)}{\partial \tau} \right]^{-1}_{\tau=+0}, \qquad (4.20)$$

тобто визначати кореляційний час за нахилом кореляційної функції в точці τ=0.

Інша можливість полягає у використанні дифузійно-дрейфового наближення для вивчення процесу релаксації збуреної системи до стаціонарного стану [166]. Ідея грунтується на гіпотезі Онзагера [179, 180], згідно з якою релаксація флуктуацій в рівноважній системі ідентична релаксації малих збурень, і час релаксації збурень дорівнює кореляційному часу для флуктуацій. Припускаючи, що гіпотеза Онзагера є справедливою не тільки для рівноважних, але й для стаціонарних систем, можна використати її для оцінки часу кореляцій флуктуацій заряду макрочастинки із результатів моделювань на основі континуального дифузійно-дрейфового підходу.

Моделювання проводились у наступний спосіб. На першому етапі в рамках дифузійно-дрейфового наближення було отримано стаціонарний розв'язок задачі (4.1)-(4.3). Далі в систему вносилось мале збурення заряду Z макрочастинки (в межах $\langle \delta Z^2 \rangle / Z^2 \simeq 10^{-4}$), щоб змоделювати появу флуктуації. Після цього, цей збурений стан системи використовувався в якості початкових умов для задачі (4.1)-(4.3), і вивчалась кінетика збуреного заряду макрочастинки до вихідного стаціонарного значення.

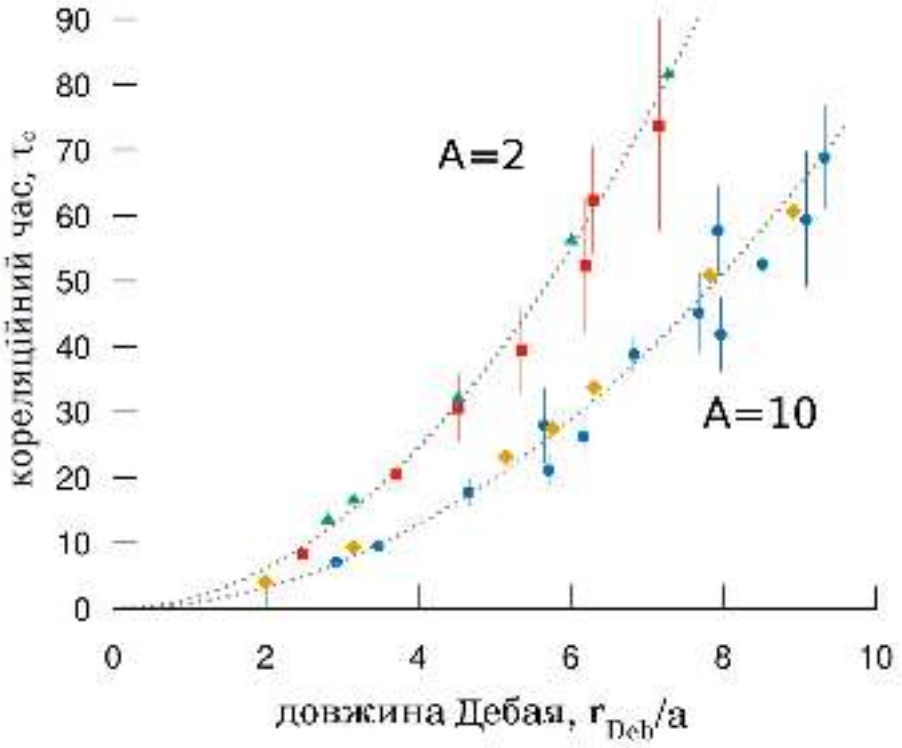


Рис. 4.16 Кореляційний час, отриманий в розрахунках, в залежності від довжини Дебая для *A*=2 (згори; червоні квадрати) та *A*=10 (знизу; сині кружки). Точки, для яких вказана стандартна похибка, отримані в розрахунках броунівською динамікою для різних довільних значень параметра зв'язку в межах η = 5 – 200. Пунктирні криві відображають залежність $\tau_c = c\left(r_{Deb}/a\right)^2$, де c=1.53 для A=2 та c= 0.8 для A=10. Результати, отримані в дифузійно-дрейфовому наближенні, зображені суцільно зафарбованими зеленими трикутниками (для A=2) та жовтими ромбами (для A=10).

Виконані моделювання продемонстрували цілковите узгодження результатів, отриманих атомістичним методом броунівської динаміки та на основі континуального дифузійно-дрейфового підходу і тим самим підтвердили справедливість гіпотези Онзагера, узагальненої на випадок розглядуваної нерівноважної стаціонарної системи. Результати моделювань представлено на Рис. 4.16.

З наведених результатів також випливає існування пропорційної залежності між часом кореляцій флуктуацій та квадратом довжини екранування Дебая в плазмовому середовищі, $\tau_c \sim (r_{Deb}/a)^2$, де коефіцієнт пропорційності має порядок одиниці і залежить лише від відношення коефіцієнтів дифузій компонент *A*.

Відмітимо, що аналогічна залежність була отримана також в роботі [165], де властивості флуктуацій вивчались на основі підходу Фоккера-Планка.

4.3 Висновки

1. Процеси зарядки і екранування макрочастинок, занурених у слабкоіонізовану плазму з сильними зіткненнями, було вивчено шляхом комп'ютерних моделювань в рамках дифузійно-дрейфової моделі та методом броунівської динаміки. Проведені розрахунки свідчать про те, що врахування процесів зарядки плазмовими струмами призводить до виразних якісних змін у асимптотичній поведінці екранованого поля в порівнянні з термодинамічно рівноважним випадком макрочастинки з фіксованим постійним зарядом. У випадку, коли джерела плазми розташовані на нескінченності, на великих відстанях спостерігається кулонівське поле з певним ефективним зарядом. Ефект екранування проявляється в зменшенні цього ефективного заряду в порівнянні з вихідним («чистим») зарядом макрочастинки. Чим менше відношення довжини Дебая до розміру макрочастинки, тим менший ефективний заряд. У тому випадку, коли джерела плазми розподілені рівномірно по об'єму, існує скінченна довжина екранування порядку 10-50r_D. Стаціонарний заряд макрочастинки, так само як і електричне поле всередині приповерхневого шару (~ 10r_D) не залежить від типу граничних умов.

2. В числових моделюваннях броунівською динамікою та у дифузійно-

дрейфовому наближенні досліджено властивості флуктуації заряду пилової макрочастинки у слабкоіонізованому ізотермічному газі. Отримані в рамках броунівської динаміки результати показують, що величина відносної дисперсії заряду залежить тільки від співвідношення дифузій позитивної і негативної компонент і не залежить від інших параметрів, а її величина має порядок одиниці. Виконані моделювання продемонстрували цілковите узгодження результатів, отриманих атомістичним методом броунівської динаміки та на основі континуального дифузійно-дрейфового підходу і таким чином підтвердили справедливість узагальнення гіпотези Онзагера на випадок нерівноважної стаціонарної системи. Тим самим показано, що статистичні властивості флуктуацій заряду макрочастинки в сильнозіткнювальному середовищі близькі до рівноважних.

РОЗДІЛ 5

САМООРГАНІЗАЦІЯ ВИХРОВИХ СТРУКТУР І ЕФЕКТ РОЗШАРУВАННЯ ЗАРЯДІВ У НЕРІВНОВАЖНИХ ЗАМАГНІЧЕНИХ КУЛОНІВСЬКИХ СИСТЕМАХ

Вихрові структури, що виникають в замагніченій плазмі, привертають значну увагу дослідників протягом останніх десятиліть. Зокрема, в останні роки велику кількість робіт було присвячено утворенню вихрових кристалів та інших експериментів із замагніченою електронною плазмою в електронних колонах [181- 183] .

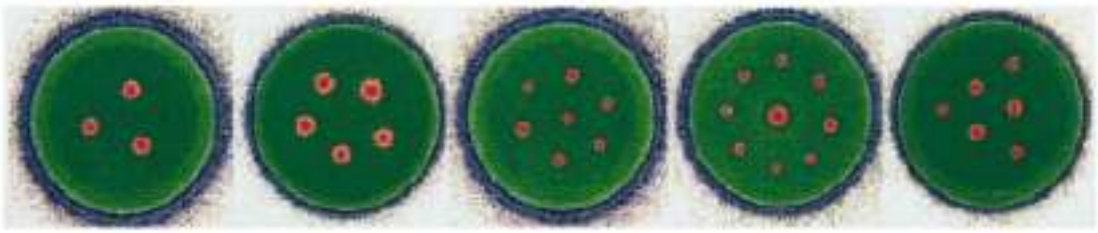


Рис. 5.1 Вихрові кристали, які спостерігаються в не-нейтральній замагніченій електронній плазмі в циліндричних електронних колонах. Фото взято з роботи Д. А. Шлехтер та ін. [182].

Дрейфові вихрові кристали в замагніченій електронній плазмі (Рис. 5.1) є прикладом досить екзотичної *не-нейтральної* однокомпонентної плазми, стабільність якої підтримується присутністю сильного магнітного поля (~ 1 Тл).

Метою роботи, представленою в даному розділі, було дослідити, шляхом реалістичних числових експериментів, можливість подібної дрейфової вихрової самоорганізації у більш звичайних класичних двокомпонентних плазмових системах, таких як електронно-діркова плазма у напівпровідниках або слабкоіонізований нейтральний газ.

Важливо підкреслити, що, оскільки зовнішнє магнітне поле не дає

внеску до розподілу Гіббса для системи точкових зарядів, то рівноважні властивості (статистичні середні) кулонівських систем не мають залежати від наявності поля, і присутність магнітного поля може проявлятися тільки в нерівноважних процесах. Тому утворення впорядкованих електронних вихрових структур, залежне від магнітного поля, є своєрідним проявом самоорганізації у нерівноважних системах. На відміну від не-нейтральної однокомпонентної електронної плазми, класична двокомпонентна плазма завжди характеризується природним джерелом нерівноважності, - рекомбінацією протилежних зарядів, і для підтримки стаціонарного стану необхідне зовнішнє джерело іонізації.

Переважна більшість теоретичних робіт з вивчення турбулентності та вихорів у плазмі базуються на таких континуальних моделях, як класична теорія Хасегава-Міма [184] або дрейфово-пуассонівська модель [185]. Зокрема, завдяки комп'ютерним моделюванням, виконаних в рамках дрейфово-пуассонівського підходу переважно для випадку циліндричної геометрії, значний прогрес був досягнутий і в поясненні еволюції вихрових структур в електронних колонах.

В рамках дрейфово-пуассонівської моделі опис динаміки системи є дуже спрощеним і зводиться до поперечного дрейфу компоненти одного сорту в магнітному полі. Для реалістичного опису динаміки двокомпонентної системи з врахуванням дисипативних процесів розсіяння плазмових частинок в даній роботі в числових моделюваннях було застосовано мікроскопічну броунівську динаміку та її ймовірнісний континуальний аналог, - рівняння Фоккера-Планка з урахуванням сил Лоренца. Зазначимо, що такий підхід є безпосереднім узагальненням теорії самоорганізації у відкритих системах (синергетики), запропонованої Хакеном у роботі [50], на системи з магнітним полем.

В якості відповідних фізичних систем в даному розділі розглядаються планарні гетероструктури у напівпровідниках, таких як квантові ями, де

електронно-діркова плазма обмежена плоскою двовимірною геометрією. Властивості подібних систем інтенсивно досліджувалися в останні роки як з експериментальної, так і з теоретичної точки зору [186, 187]. Кристалічна гратка, відповідальна за дисипацію, зумовлену розсіюванням носіїв заряду, являє собою у цьому випадку природний термостат, наявність якого враховується в рівняннях Ланжевена. Окрім того, нижче представлені, для порівняння, результати моделювань в циліндричній геометріїї на основі континуальних рівнянь Фоккера-Планка. Основні результати, представлені у даному розділі, опубліковані у роботі [8].

5.1 Атомістичні моделювання самоорганізації вихорів у нерівноважній замагніченій плазмі у планарних структурах

Отже, розглянемо двокомпонентну плазму, що складається з точкових зарядів, взаємодіючих завдяки кулонівським силам. Система обмежена двовимірною геометрією в площині XOY, і знаходиться у зовнішньому постійному магнітному полі, яке орієнтоване перпендикулярно площині, уздовж осі OZ. Рівняннями руху для частинок, які використовуються в моделюваннях, є рівняння ланжевенівської динаміки (Див. Розділ 1)

$$m_i \frac{d^2 \boldsymbol{r_i}}{dt^2} = -\gamma_i \frac{d\boldsymbol{r_i}}{dt} + \boldsymbol{K_i} + \boldsymbol{F_i}(t) \tag{5.1}$$

Тут γ_i — коефіцієнт тертя; $\boldsymbol{r_i}$ та m_i - радіус-вектор та маса i-ї частинки, відповідно, а

$$\boldsymbol{K_i} = -\nabla_i U_{Coul} + \boldsymbol{K_{i,ext}} \tag{5.2}$$

є регулярною силою, що діє на i-ту частинку. Величина

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{r_j}|} \tag{5.3}$$

представляє собою кулонівську енергію системи частинок (де e —

абсолютне значення заряду електрона; $z_i = \pm 1$ — зарядове число i-ї частинки), а $\boldsymbol{F}_i$ є стохастичною силою Ланжевена (що діє на i-ту частинку) завдяки присутності термостату. Нагадаємо, що для рівноважного термостату сили Ланжевена мають задовольняти флуктуаційно-дисипаційному співвідношенню (1.5)

$$\left\langle F_{i,\alpha}(t)\, F_{j,\beta}(t')\right\rangle = 2\gamma_i k_B T \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta}\delta(t-t') \quad . \tag{5.4}$$

. В даному випадку зовнішня сила $\boldsymbol{K}_{i,ext}$ включає, поряд з можливими зовнішніми потенціальними полями, силу Лоренца

$$\boldsymbol{K}_{i,L} = \frac{ez_i}{c}[\boldsymbol{v}_i \times \boldsymbol{B}] \quad , \tag{5.5}$$

де $\boldsymbol{B}$ — магнітна індукція, а c — швидкість світла.

Оскільки в даній роботі вивчається самоорганізація на тривалих проміжках часу, $t >> m/\gamma$, рівняння ланжевенівської динаміки можуть бути спрощені шляхом нехтування силами інерції. Після нескладних перетворень, рівняння (5.1) набуває передемпфованого вигляду

$$\boldsymbol{v}_i = \frac{1}{\gamma}[\boldsymbol{K}_i + \boldsymbol{F}_i(t)] \quad . \tag{5.6}$$

Як видно з рівняння (5.6), загальна швидкість розбивається природним чином на дві частини, дрейфову $\boldsymbol{v}_i = 1/\gamma\, \boldsymbol{K}_i$, зумовлену дією регулярних сил, та дифузійну, $\boldsymbol{v}_i = 1/\gamma\, \boldsymbol{F}_i(t)$, пов'язану з дією стохастичних сил. Рівняння руху (5.6), які також часто називають рівняннями броунівської динаміки, визначають рух частинок у дифузійно-дрейфовій границі.

Перепишемо рівняння (5.6) у вигляді, що явно враховує силу Лоренца,

$$\boldsymbol{v}_i = \frac{1}{\gamma_i}[\boldsymbol{K}_i + \boldsymbol{F}_i(t)] = \frac{1}{\gamma_i}\left[\boldsymbol{P}_i + \frac{ez_i}{c}[\boldsymbol{v}_i \times \boldsymbol{B}]\right] \quad , \tag{5.7}$$

де введено загальну силу, що діє на i-ту частинку,

$$\boldsymbol{P}_i = -\nabla_i U + \boldsymbol{F}_i(t) \quad . \tag{5.8}$$

Тут потенціальна енергія багаточастинкової системи $U = U_{Coul} + U_{ext}$ включає, поряд з кулонівською енергією, взаємодію з можливими зовнішніми полями. Враховуючи, що магнітне поле спрямоване вздовж осі *OZ*, можна, розв'язуючи рівняння (5.7) відносно швидкості $\boldsymbol{v}_i$, привести рівняння броунівської динаміки до вигляду

$$\boldsymbol{v_i} = \frac{1}{\gamma_i\left(1+\beta_i^2\right)}\left\{\boldsymbol{P_i} + \beta_i\left[\boldsymbol{P_i}\times\boldsymbol{e_z}\right]\right\} \quad , \tag{5.9}$$

де $\boldsymbol{e}_z$ – одиничний вектор, що визначає напрям осі *OZ*. Тут введено безрозмірний параметр замагніченості

$$\beta_i = \frac{e\, z_i}{c\,\gamma_i} B \quad , \tag{5.10}$$

що визначає силу магнітного поля по відношенню до тертя,

Рівняння руху (5.9) визначають передемпфовану молекулярну динаміку системи заряджених частинок в термостаті в пристутності зовнішнього магнітного поля. Саме ці рівняння (для випадку коли система обмежена двовимірною геометрією в площині *XOY*), були використані в комп'ютерних моделюваннях для дослідження поставленої задачі. Зауважимо, що рівняння (5.9) є цілком еквівалентними рівнянням, отриманим в роботі [188], де розглядаються тісно пов'язані проблеми.

Варто зазначити, що з рівняння (5.6) можна легко отримати вираз для середньоквадратичного переміщення одиничної зарядженої частинки, яка рухається у площині *XOY* в термостаті у присутності поперечного магнітного поля $\boldsymbol{B}\|OZ$. Справді, за умови $U=0$ пряме обчислення дає

$$\left\langle \Delta \boldsymbol{r}^2 \right\rangle = \frac{1}{\gamma^2\left(1+\beta^2\right)^2}\left[\left\langle \bar{\boldsymbol{F}}^2 \right\rangle + 2\beta\left\langle \bar{\boldsymbol{F}}\left[\bar{\boldsymbol{F}}\times\boldsymbol{e_z}\right]\right\rangle + \beta^2\left\langle \left[\bar{\boldsymbol{F}}\times\boldsymbol{e_z}\right]\left[\bar{\boldsymbol{F}}\times\boldsymbol{e_z}\right]\right\rangle\right]\Delta t^2 =$$
$$\frac{1}{\gamma^2\left(1+\beta^2\right)}\left\langle \bar{\boldsymbol{F}}^2 \right\rangle \Delta t^2 \;=\; \frac{4D\Delta t}{\left(1+\beta^2\right)} \tag{5.11}$$

Тут враховано, що геометрія руху є двовимірною, та що середньоквадратичне значення для (одновимірної) випадкової сили F, усередненої по проміжку часу Δt, дорівнює, згідно з (5.4),

$$\left\langle \bar{F}^2 \right\rangle = \frac{2\gamma k_B T}{\Delta t} \quad . \tag{5.12}$$

Підкреслимо, що співвідношення (5.11) відтворює відомий результат, що коефіцієнт дифузії зменшується у поперечному магнітному полі на множник $\left(1+\beta^2\right)$ [189]. Для встановлення відповідності між коефіцієнтом тертя та коефіцієнтом дифузії, як звичайно, використано співвідношення Ейнштейна, $\gamma D = k_B T$.

В реальних числових експериментах використовувалася безрозмірна форма рівнянь, отримана шляхом застосування фізичних одиниць адекватних задачі та безрозмірних параметрів. Нижче в якості одиниці довжини використано розмір L квадратної двовимірної комірки моделювання, а в якості одиниці часу - величину $t_0 = L^2/D_p$ (характерний час дифузії на відстані L). Відповідно до цього, безрозмірні довжина та час визначаються як $\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{r}/L$ та $\tau = t/t_0$. Окрім цього, в розрахунках було використано безрозмірні параметри замагніченості для позитивної і негативної компоненти

$$\beta_{p,n} = \frac{e z_{p,n}}{c \gamma_{p,n}} B \quad , \tag{5.13}$$

(тут $z_{p,n} = \pm 1$) та параметр зв'язку

$$\chi = \frac{e^2}{k_B T L} \quad , \tag{5.14}$$

який визначає співвідношення потенціальної та кінетичної енергії в системі. У двовимірному випадку останній пов'язаний з константою зв'язку Γ, звичайно вживаною у фізиці сильно зв'язаної плазми як

$$\Gamma \simeq \sqrt{2\pi N}\,\chi \quad , \tag{5.15}$$

де $N=N_p=N_n$ — число частинок в комірці моделювання для плазмових компонент. Також, для опису процесів рекомбінації було застосовано безрозмірний коефіцієнт рекомбінації $\sigma=c_r/D_p$ де c_r — двовимірний коефіцієнт рекомбінації (зазначимо, що у двовимірному випадку коефіцієнти рекомбінації і дифузії мають однакову розмірність) та відношення коефіцієнтів дифузії $\theta = D_n/D_p$.

Таким чином, в числових моделюваннях рівняння броунівської динаміки розв'язувалися для нейтральної в цілому системи, яка складалась із рівної кількості $N_p = N_n$ протилежно заряджених точкових зарядів, поміщених у одиничну квадратну комірку моделювання з періодичним продовженням конфігурацій у напрямах X та Y. Щоб задати періодичні граничні умови, застосовувалось наближення найближчого образу, що є стадартним для атомістичних моделювань молекулярною динамікою або Монте Карло [53, 103]. Парна кулонівська взаємодія між частинками була трохи модифікована на малих відстанях (для $\rho < \rho_c$),

$$\frac{V_{Coul}(\rho_{ik})}{k_B T} = \chi \frac{z_i z_k}{\rho_{ik}} \operatorname{erf}(\rho_{ik}/\rho_c) \quad , \tag{5.16}$$

щоб усунути сингулярність. Порогова відстань ρ_c задавалась в моделюваннях досить малою, щонайменше на порядок меншою характерного радіуса рекомбінації (див. нижче).

Що стосується опису рекомбінації, головним завданням було відтворити з гарною точністю загальний процес рекомбінації у відповідності з відомою залежністю

$$\frac{d N_{p,n}}{d \tau} = -\sigma N_p N_n \tag{5.17}$$

З цією метою було використано ймовірнісний підхід. Ймовірність того, що пара протилежно заряджених частинок, розташованих на відстані ρ, рекомбінує за проміжок часу $\Delta\tau$, задавалась у вигляді

$$W(\rho,\Delta\tau)\simeq\exp[-(\rho/\rho_0)^2] \quad . \tag{5.18}$$

Тут введено радіус рекомбінації $\rho_0=\sqrt{2\bar{D}\sigma\Delta\tau}$, де величина $\bar{D}=1/(1+\beta_p^2)+\theta/(1+\beta_n^2)$ має зміст модифікованого коефіцієнта дифузії. Співвідношення (5.18) для ймовірності можна отримати як наближений розв'язок відповідного рекомбінаційно-дифузійного рівняння для окремої пари частинок та для малих інтервалів часу *Δτ*. Загальна поведінка розподілу ймовірності (5.18) подана на Рис. 5.2. Як було перевірено в окремих тестах, такий підхід дозволяє описати процес рекомбінації, визначений співвідношенням (5.17), з доброю точністю.

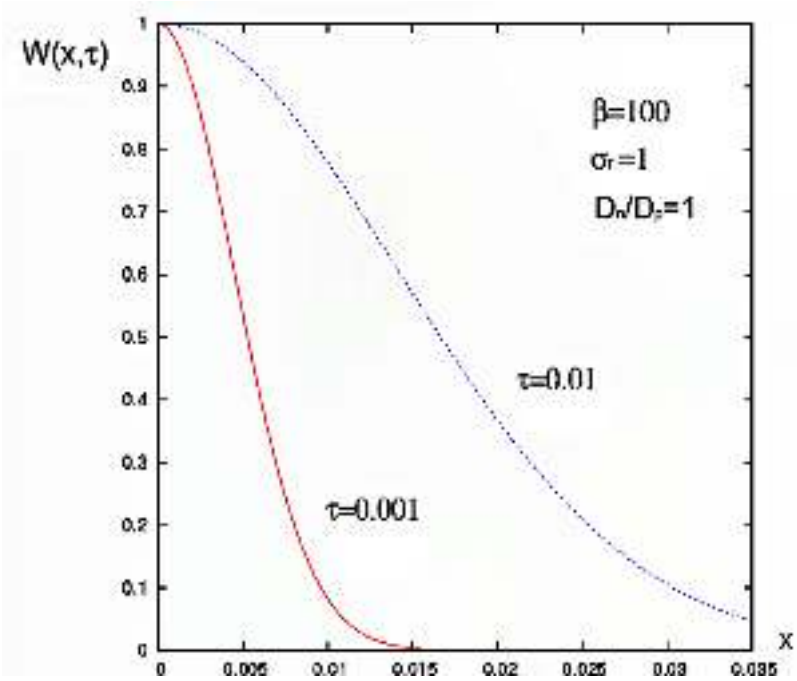


Рис. 5.2 Ймовірність рекомбінації пари протилежно заряджених частинок в залежності від відстані *x* та проміжка часу *τ,* використана в моделюваннях. Обчислено згідно зі співвідношенням (5.18) для параметра замагніченості $\beta_n = \beta_p = 100$. Відношення коефіцієнтів дифузії рівне $\theta = D_n/D_p=1$; коефіцієнт рекомбінації $\sigma =1$. Одиницею виміру відстані є розмір комірки моделювання.

Поряд з рекомбінацією, в моделюваннях враховувася і процес генерації

частинок. Фізичним механізмом створення нових зарядів може бути іонізація ультрафіолетовим випромінюванням або інжекція зарядів. У всіх моделюваннях припускалося, що відповідна інтенсивність джерела I є постійною в часі та рівномірно розподіленою по комірці моделювання, без просторових кореляцій. Передбачалося що частинки створюються випадковим чином в часі і просторі, парами, так що загальна зарядова нейтральність зберігається.

Випадкові сили Ланжевена генерувались у моделюваннях так, щоб задовольнити флуктуаційно-дисипаційні співвідношення (5.4), методом, цілком аналогічним викладеному в Розділі 4.

Загальна схема моделювань була наступною. Загальний часовий інтервал моделювання розбивався на досить короткі часові проміжки ($\Delta\tau = 10^{-1} - 10^{-4}$). Починаючи з початкової заданої конфігурації частинок і для заданого набору параметрів, рівняння (5.6) розв'язувалися на кожному часовому кроці для поточної кількості частинок і амплітуди випадкових сил Ланжевена (згенерованих для цього часового кроку). Наприкінці часового кроку виконувалась оцінка ймовірності рекомбінації для кожної пари частинок у конфігурації і ймовірності появи нових пар частинок. Після цього в конфігурацію вносилися відповідні зміни. Отже, загальне число частинок і, відповідно, число рівнянь руху (5.6) змінювалося з часом. Далі процедура повторювалася до тих пір, поки не була досягнута кінцева задана точка часу моделювань.

Зауважимо, що кооперативні явища, які є предметом вивчення в даних розрахунках, проявляють себе на досить тривалих проміжках часу, порядку $\tau \sim 10^2 - 10^3$. З цієї причини слід очікувати, що результати не повинні бути чутливими до вибору часового кроку, який є довільним параметром моделювання. Насправді величина часового кроку визначається вимогою, що зміщення кожної частинки повинно бути набагато менше характерної просторової неоднорідності силових полів. Відповідно до цього, більші

величини магнітного поля допускають більш тривалі часові кроки (як це випливає з рівняння (5.11)), тоді як сильний зв'язок вимагає більш коротких часових кроків. Конфігурації, отримані в наведений вище спосіб, послідовно записувалися у файли для подальшого використання та аналізу.

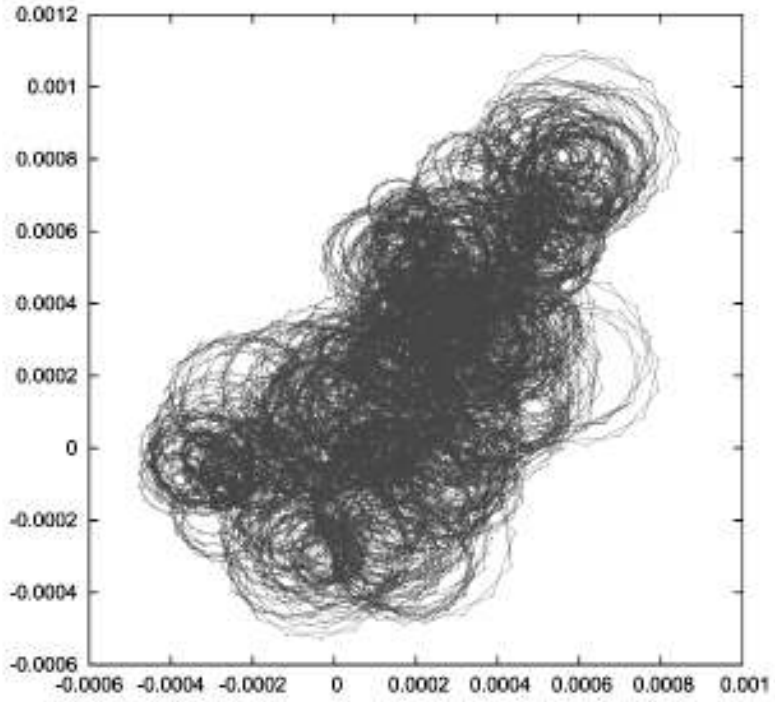


Рис. 5.3 Ілюстрація до дифузійного тесту двовимірною ланжевенівською динамікою (з урахуванням інерційних сил) для одиничної зарядженої частинки у поперечному магнітному полі. Траєкторія частинки за період τ=0...1. Розрахунки виконані для β=400; D =0.1.

В моделюваннях відстежувалась еволюція загальної кількості частинок, обчислювалась кулонівська енергія на частинку і бінарні функції розподілу. Крім того, виконувалась оцінка кінетичної енергії дрейфового руху (на частинку) для обох складових, яка визначалась як

$$E_{p,n}^{kin}(t)=\frac{1}{2}\langle \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{p,n}}^{\boldsymbol{2}}(t)\rangle \ , \qquad (5.19)$$

та спектрального розподілу дрейфового руху на певному заданому часовому

інтервалі, визначеному як

$$S_{p,n}(\omega)=A_{p,n}\langle \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{p,n}}^{\boldsymbol{2}}(\omega)\rangle \ , \qquad (5.20)$$

де $\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{p,n}}(\omega)$ є Фур'є амплітудами для швидкостей дрейфового руху на цьому часовому інтервалі, а $A_{p,n}=1/\sum_{\omega}\langle \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{p,n}}^{\boldsymbol{2}}(\omega)\rangle$ - відповідний нормувальний коефіцієнт. Кутові дужки означають усереднення по частинкам. Спектральна густина *S* дозволяє аналізувати ступінь когерентності обертального руху частинок.

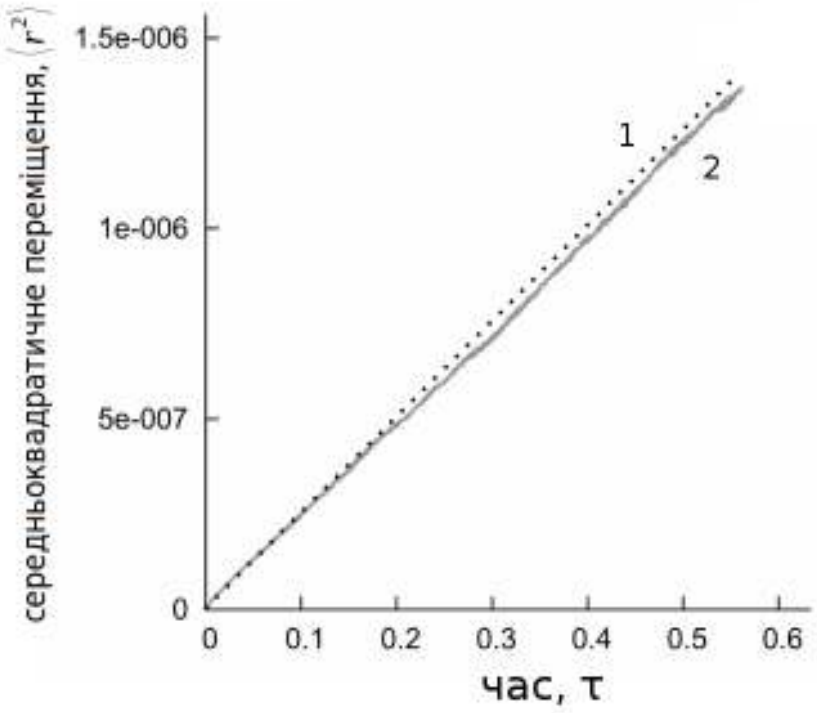


Рис. 5.4 Результати дифузійного тесту двовимірною ланжевенівською динамікою (з урахуванням інерційних сил) для одиничної зарядженої частинки у поперечному магнітному полі. Середньоквадратичне переміщення як функція часу: пунктирна лінія (1) обчислена згідно формули (5.11); суцільна крива (2) — результати числових експериментів. Розрахунки виконані для β=400; *D* =0.1.

Слід зазначити, що для того, щоб перевірити точність моделювання, було

виконано велику кількість тестів. Найбільш важливі з них, які мають фізичне значення, це дрейфові і дифузійні тести, рекомбінаційні тести, згадані вище, і порівняльні дослідження, виконані в рамках ланжевенівської (з урахуванням інерційних сил) та броунівської (передемпфованої) динаміки.

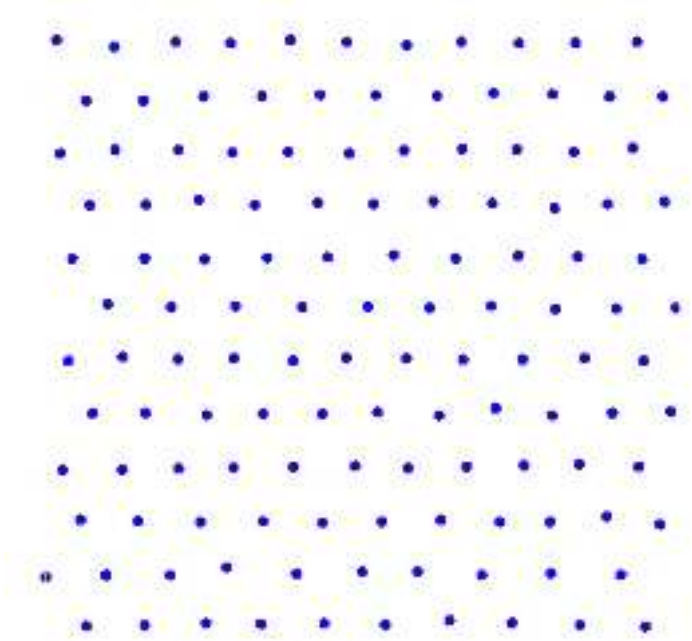


Рис. 5.5а Ілюстрація до тесту щодо формування гексагональної кристалічної структури в сильнозв’язаній (Γ=400) двовимірній однокомпонентній плазмі в поперечному магнітному полі (β=500). Рівноважна Вігнерівська гратка, що утворилась із початково хаотичної конфігурації, час релаксації τ=10. Результати моделювань передемпфованою броунівською динамікою згідно рівнянням (5.9).

У дрейфових і дифузійних тестах було перевірено узгодженість результатів для середнього дрейфового та середньоквадратичного переміщення однієї зарядженої частинки у магнітному полі, отриманому в рамках ланжевенівської та броунівської динаміки і справжньої мікроскопічної молекулярної динаміки, де присутність термостату було змодельовано випадковим розсіюванням частинок. Зокрема, було перевірено справедливість рівняння (5.11) в дифузійно-дрейфовій границі (Рис. 5.3, 5.4).

У порівняльних тестах ланжевенівською та броунівською динамікою було перевірено узгодженість результатів, отриманих в рамках цих підходів для багаточастинкової двокомпонентної плазми в магнітному полі.

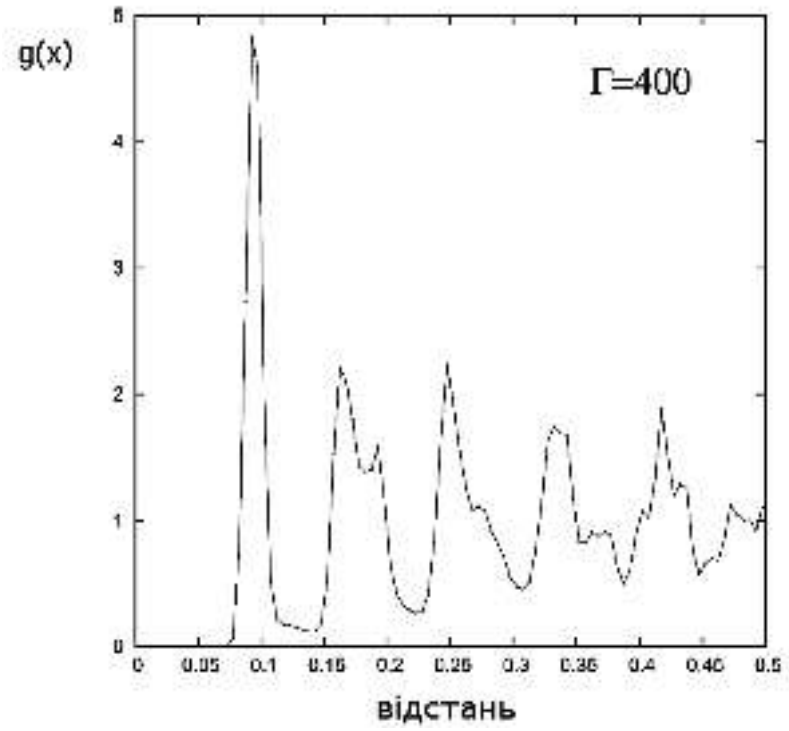


Рис. 5.5b Результати тесту щодо формування гексагональної кристалічної структури в сильнозв’язаній (Γ=400) двовимірній однокомпонентній плазмі в поперечному магнітному полі (β=500). Двовимірна бінарна функція розподілу для отриманої в результаті моделювань броунівською динамікою структури (гексагональної Вігнерівської гратки). Підкреслимо, що присутність магнітного поля не впливає на рівноважні характеристики системи.

Крім того, було виконано ряд тестів стосовно властивостей рівноважної двовимірної однокомпонентної плазми. Як відомо, однокомпонентна плазма здатна утворювати кулонівські кристалічні гратки або формувати рідкий стан при сильному зв’язку. Звичайно для атомістичних моделювань цих явищ застосовуються метод Монте Карло або молекулярна динаміка (див., наприклад, Розділ 2). Моделювання броунівською динамікою

продемонстрували цілковите відтворення цих властивостей (було перевірено формування двовимірної гексагональної гратки, бінарних функцій розподілу і т. п.; Рис. 5.5). Це означає, що в рамках застосованої броунівської динаміки сильні кореляції описуються адекватно.

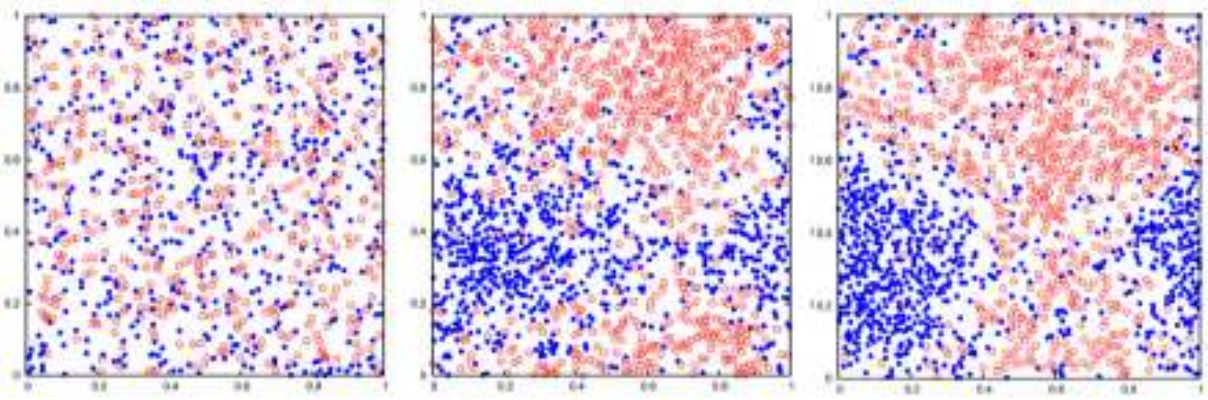


Рис. 5.6 Послідовні конфігурації нерівноважної замагніченої двокомпонентної плазми для моментів часу τ = 0, 100 і 200 (зліва направо). Світлі кружки позначають позитивну плазмову складову, а заповнені темні - негативну. Процес просторового розділення компонентів плазми супроводжується зростанням швидкості обертання плазмових кластерів.

Моделювання броунівською динамікою для вище сформульованої системи було виконано для загального числа частинок N_{tot} = 100 – 2000, для наступного діапазону параметрів: параметр замагніченості β = 10 - 500; відношення коефіцієнтів дифузії θ = 0, 1 і 10; параметр зв'язку χ = 0.01-20 (що приблизно відповідає діапазону для константи зв'язку плазми $\Gamma \simeq$ 0,1 - 500); коефіцієнт рекомбінації $\sigma \simeq 1\text{-}10^3$; інтенсивність джерел іонізації I = 0-1000.

Найбільш важливі теоретичні результати були отримані для досить екстремальних параметрів з точки зору їх релевантності до реальних фізичних напівпровідникових систем. Нижче це питання буде обговорене більш детально, але спочатку варто розглянути результати ряду розрахунків з найбільш значущими характерними особливостями.

Перша серія розрахунків була виконана для наступних параметрів: I = 200, σ = 200, β_p = 500, θ = 10 та $\chi = 2 \cdot 10^{-2}$. Моделювання стартували з початкової конфігурації частинок з $N_p = N_n = 510$ із випадковим рівномірним просторовим розподілом. Результати наведені на рисунках. На Рис. 5.6 і 5.7 показана серія послідовних конфігурацій плазми, які ілюструють утворення вихрової структури. Відповідна поведінка числа частинок і кулонівської енергії на частинку зображені на Рис. 5.8.

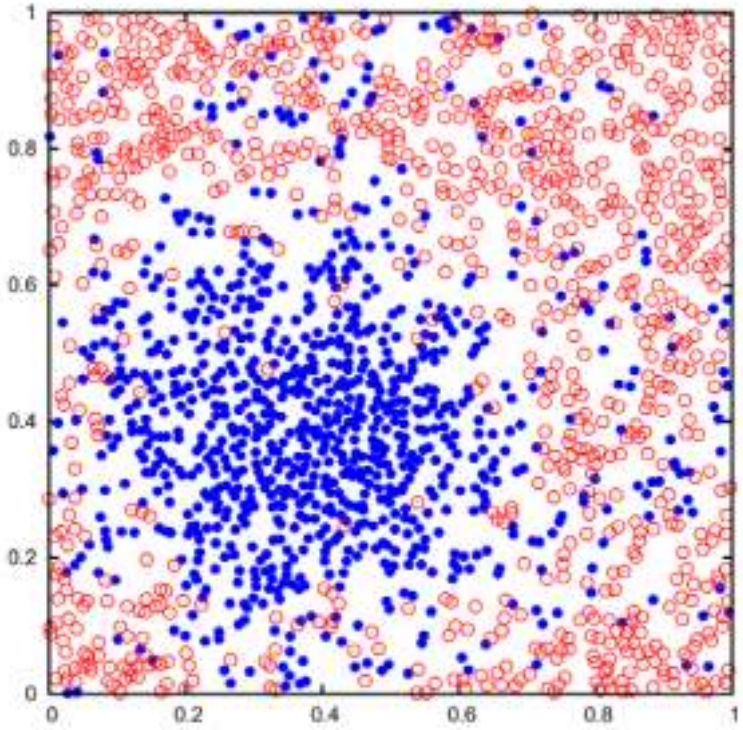


Рис. 5.7 Стаціонарна вихрова структура, що сформувалася на момент часу τ=300 в результаті еволюції вихрової структури, поданої на Рис. 5.6. Позитивна та негативна компоненти обертаються у протилежних напрямах; при цьому швидкість обертання компоненти з більшим параметром замагніченості (позначена синім кольором) є більшою.

Формування стаціонарного стану відбувається на протязі проміжка часу порядку $\tau \approx 100 - 500$ в результаті накопичення флуктуацій, які супроводжуються створенням малих вихорів, що потім об’єднуються. Аналіз

конфігурації на Рис. 5.7 показує, що протилежні плазмові компоненти в кінцевому стаціонарному стані знаходяться в значній мірі просторово розділеними. У поведінці спектральної густини для дрейфового руху проявляються піки, які відповідають частоті обертання більшої частини плазмових частинок (Рис 5.9).

Зауважимо, що більш рухлива негативна компонента (з більшим коефіцієнтом дифузії) обертається з більш високою швидкістю і утворює більш компактний і виражений вихор, ніж повільніша позитивна складова. Це також очевидно з поведінки кінетичної енергії дрейфового руху на Рис. 5.10, де спостерігається прискорення компонентів плазми в процесі самоорганізації.

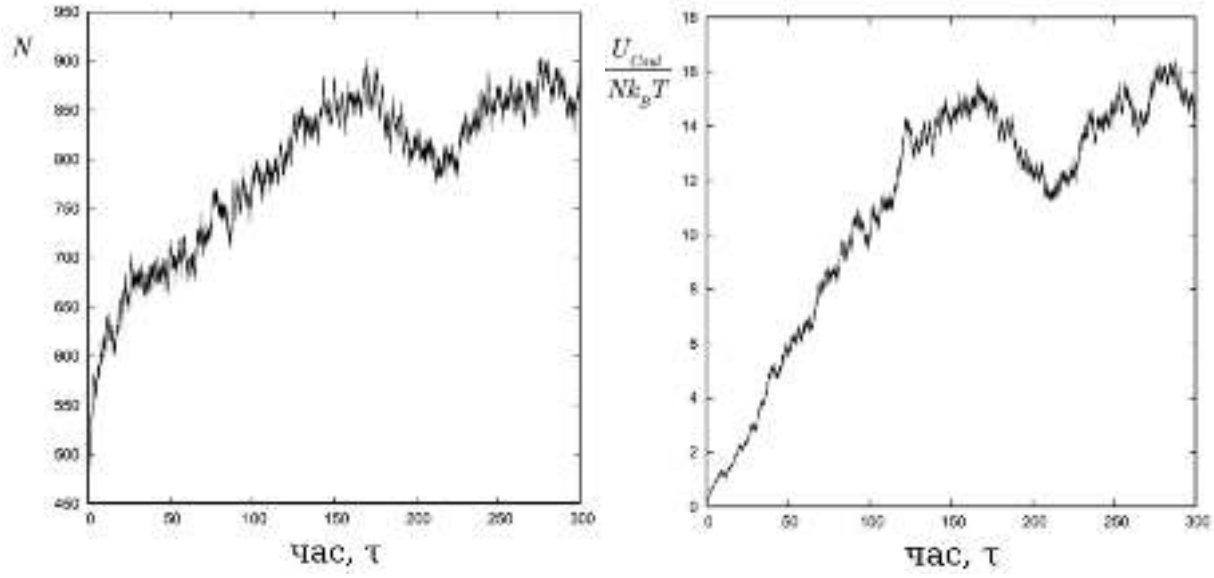


Рис. 5.8 Ліворуч: Число частинок в комірці моделювання в залежності від часу. Праворуч: Поведінка кулонівської енергії двовимірної плазмової системи в процесі формування вихора. Зростання кулонівської енергії та кількості частинок у комірці моделювання є результатом просторового розділення протилежних зарядів, яке призводить до зниження інтенсивності рекомбінації.

На Рис. 5.11 наведено поведінку бінарних функцій розподілу, які

показують тенденцію до утворення компактних кластерів для частинок з однаковим знаком заряду, у той час як протилежно заряджені частинки мають тенденцію бути просторово відокремленими. Примітно, що ці розподіли вказують на високий рівень імовірності утворення однойменно заряджених пар частинок на близьких відстанях, які насправді виявляються мікро-вихорами. Зауважимо, що така поведінка парних розподілів є абсолютно протилежною тій, яка є характерною для рівноважної двокомпонентної плазми.

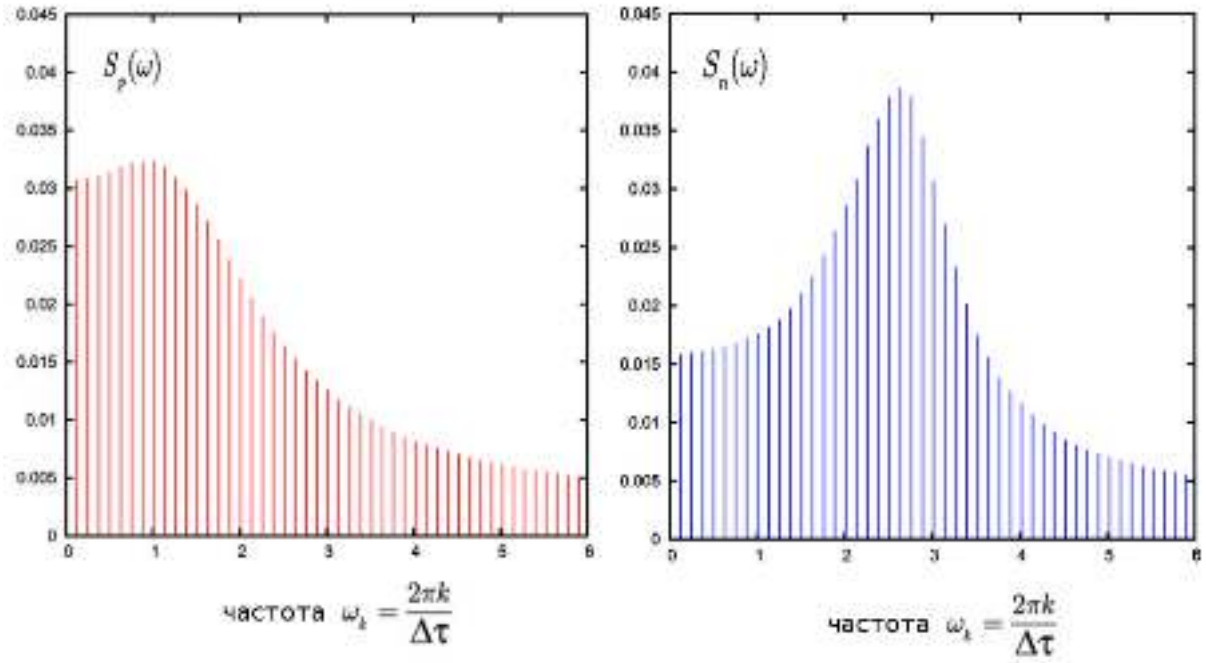


Рис. 5.9 Спектральна густина дрейфового руху для позитивної (ліворуч) та негативної (праворуч) плазмових компонент розрахована за (5.20) для стаціонарної вихрової структури, зображеної на Рис. 5.7, обчислена на проміжку часу $\Delta\tau$ =250...300.

Слід відзначити також і незвичайну поведінку кулонівської енергії. Як відомо, кулонівська енергія на частинку в двокомпонентній плазмі у стані, близькому до рівноваги, є негативною і має порядок константи зв'язку Г, в той час як для вихрових структур, що спостерігаються в даних моделюваннях, вона є позитивною і значно перевищує Г (для кінцевого

стаціонарного вихрового стану значення константи зв’язку було оцінено як Γ ≈ 1.5).

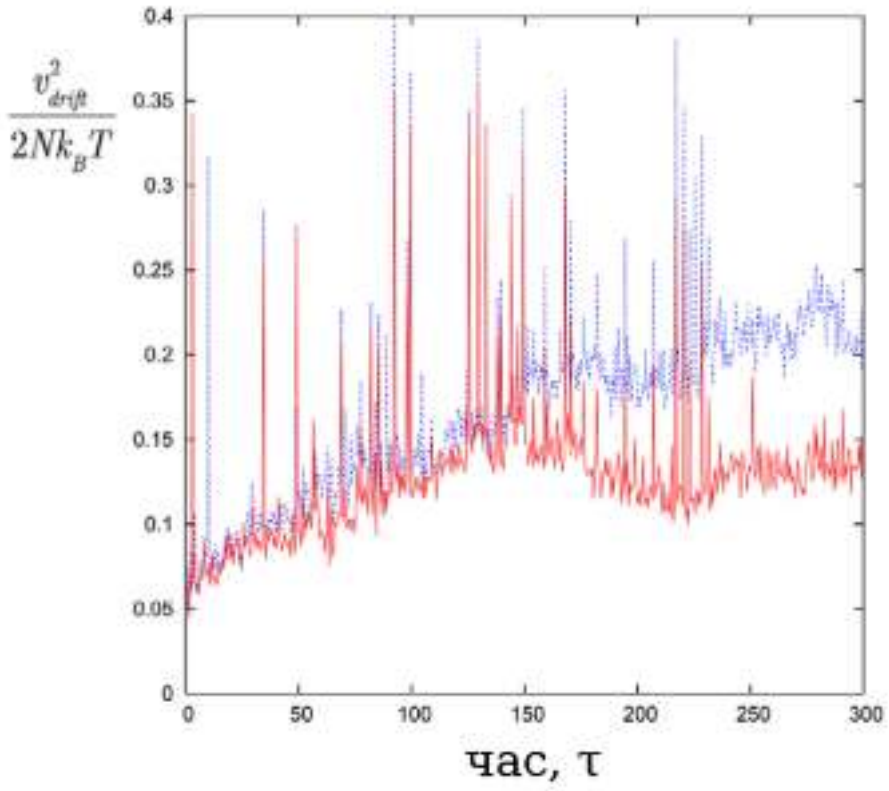


Рис.5.10 Кінетична енергія дрейфового руху на одну частинку для позитивної (суцільна червона крива) та негативної (штрихована синя крива) компонент в процесі самоорганізації вихрової структури. Гострі піки виникають внаслідок кулонівських зіткнень на малих відстанях між частинками. В момент часу τ=150 відбувається розділення компонент, і негативна компонента (з більшим параметром замагніченості) обертається з більшою швидкістю.

Очевидно, що все вищезгадане свідчить про те, що плазмова система знаходиться далеко від рівноваги, що в кінцевому рахунку пов'язане з просторовою самоорганізацією (просторовим розділенням компонент). Зауважимо, що стан плазми при цьому можна визначити як неідеальний, оскільки в ідеальній плазмі має бути Γ<< 1. Аналогічні структури спостерігалися в числових експериментах при різних параметрах плазми.

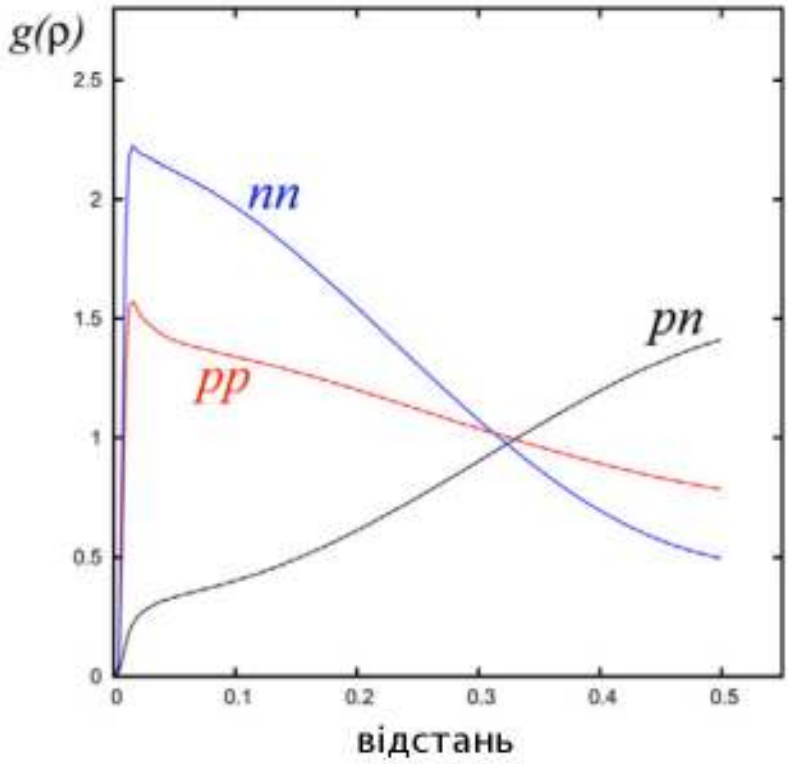


Рис. 5.11 Бінарні радіальні функції розподілу для позитивно-позитивної (pp), негативно-негативної (nn) та позитивно-негативної (pn) компонент, усереднені по проміжку часу τ = 250...300. Поведінка функцій розподілу відображає просторове розділення позитивної та негативної компонент та підвищену ймовірність утворення однойменно заряджених пар зарядів (мікровихорів).

Найбільш істотна вимога для виникнення вищевказаної вихрової самоорганізації полягає в тому, що рекомбінація повинна бути досить інтенсивною (σ >>1) і магнітне поле сильним (β >> 1). Вихрові структури, отримані в цих моделюваннях, можна розглядати як своєрідні дисипативні структури [190, 191], оскільки вони з'являються в результаті кооперативних процесів самоорганізації у відкритих багаточастинкових дисипативних системах, в яких нерівноважний стан підтримується за рахунок рекомбінації і генерації частинок, і проявляють зазначені ознаки впорядкованості. Зауважимо, що бінарні функції розподілу або спектральні густини швидкостей при цьому можна розглядати як параметри порядку. Найбільш

суттєві ознаки вихрової самоорганізації це згадана вище незвичайна поведінка кулонівскої енергії та просторове розділення зарядів протилежного знаку в системі.

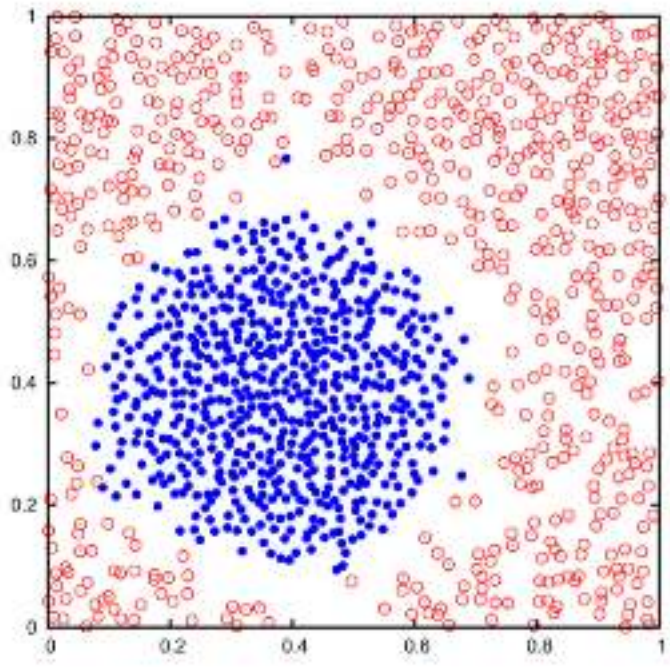
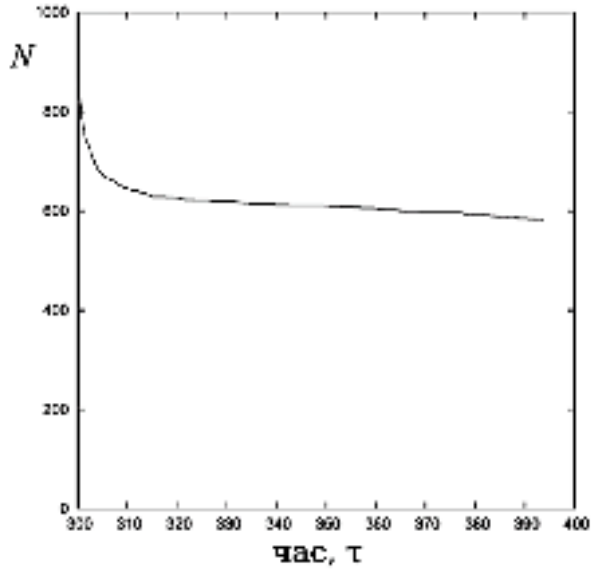


Рис. 5.12 Когерентний вихровий стан, що сформувався із стаціонарної вихрової структури, зображеної на Рис. 5.7 після деякого періоду релаксації (на момент часу τ=400). Накачка (джерело іонізації) була вимкнена в момент τ=300.

У наступній серії розрахунків було досліджено релаксацію стаціонарних дисипативних вихрових структур, отриманих в попередніх моделюваннях. Під релаксацією тут розуміється спонтанний розпад вихідного стану системи при відсутності джерел генерації частинок (тобто після вимкнення джерел накачки зарядів). Природно, що цей нерівноважний процес спричинений, в тому числі, рекомбінацією зарядів і дисипацією (розсіюванням зарядів) в системі.

Моделювання стартували з конфігурації стаціонарної вихрової структури, отриманої в спосіб, описаний вище, з тими ж параметрами, за винятком інтенсивності джерел зарядів, тобто при $I = 0$. Представлені на

рисунках 5.12- 5.17 результати показують, що в процесі релаксації замагнічена двокомпонентна плазма утворює майже стаціонарний колективний вихровий стан з дуже чітко просторово розділеними плазмовими компонентами. При цьому збурення, зумовлені інтенсивною генерацією і рекомбінацією зарядів, зникають і обертальний рух частинок характеризується досить високим ступенем когерентності.



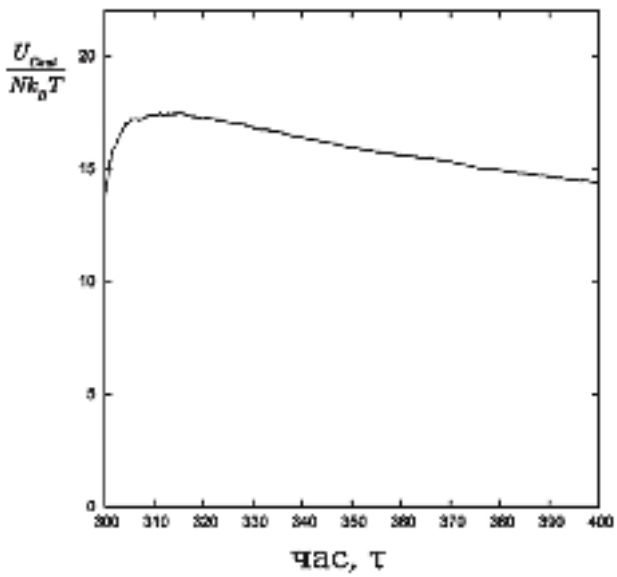


Рис. 5.13 (ліворуч) Число частинок в системі в залежності від часу в процесі релаксації вихрової структури, зображеної на Рис. 5.7. Накачка вимкнена в момент $\tau = 300$.

Рис. 5.14 (праворуч) Поведінка кулонівської енергії в залежності від часу для вихрової структури, зображеної на Рис. 5.7, в процесі релаксації. Накачка вимкнена в момент $\tau = 300$.

Типова конфігурація для такого стану наведена на Рис. 5.12. Як можна бачити з поведінки числа частинок і кулонівської енергії (Рис. 5.13 і 5.14), протягом короткого проміжку часу $\tau = 300...310$, переважають процеси інтенсивної рекомбінації, які супроводжуються збільшенням кулонівської енергії. Після цього, система набуває стану відносно високої когерентності, про що свідчать, зокрема, безпосередні візуальні спостереження

конфігурацій частинок. Потім система повільно втрачає кінетичну енергію за рахунок дисипації (Рис. 5.15). Зокрема, уповільнення проявляється в зниженні частоти обертання компонентів плазми (у порівнянні з наведеним вище випадком стаціонарної дисипативної вихрової структури). Однак, ступінь узгодженості при цьому зростає і кінетична енергія обертального руху концентрується у вузькій смузі частот спектрального діапазону (Рис. 5.16).

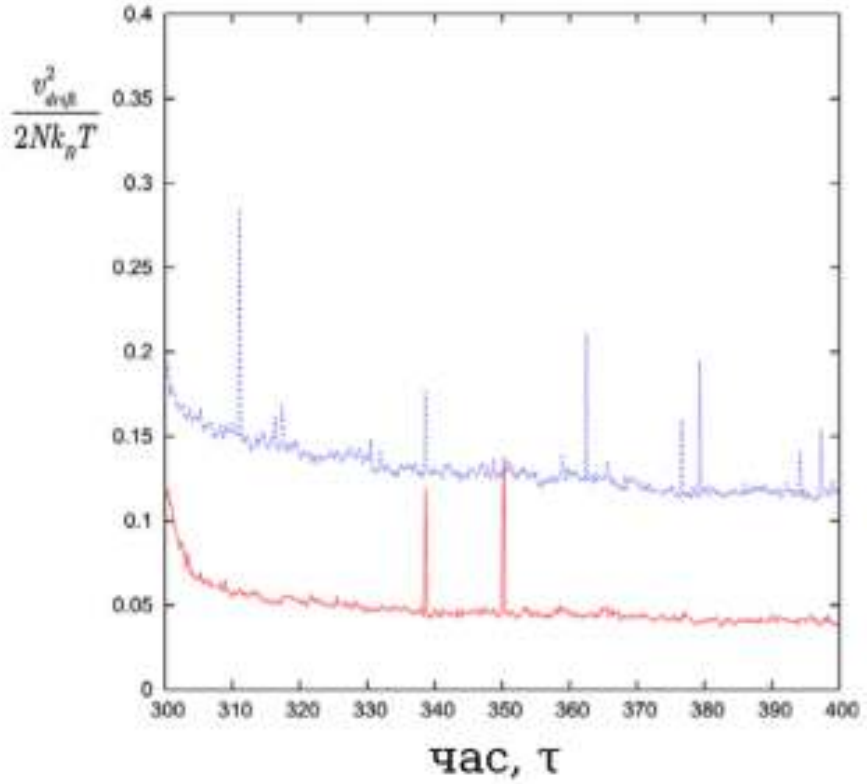


Рис. 5.15 Кінетична енергія дрейфового руху для позитивної (суцільна червона крива) та негативної (пунктирна синя крива) компонент в процесі релаксації вихору, зображеного на Рис. 5.7. Накачка вимкнена в момент $\tau = 300$. Спостерігається уповільнення обертального руху обох компонент у вихровій структурі.

На цій стадії рекомбінація стає досить незначною, очевидно, через просторове розділення компонентів плазми. Для перевірки цього припущення було проведено ряд розрахунків, починаючи з цього

когерентного вихрового стану, послідовно зменшуючи коефіцієнт рекомбінації ($\sigma \simeq 10^{-1}$, 10^{-3} і 10^{-5}). Ці розрахунки показали, що поведінка у когерентному вихровому режимі істотно не залежить від інтенсивності рекомбінації. Радіальні функції розподілу показують якісно такі ж характеристики, що і для дисипативних вихрових структур (рис. 5.17).

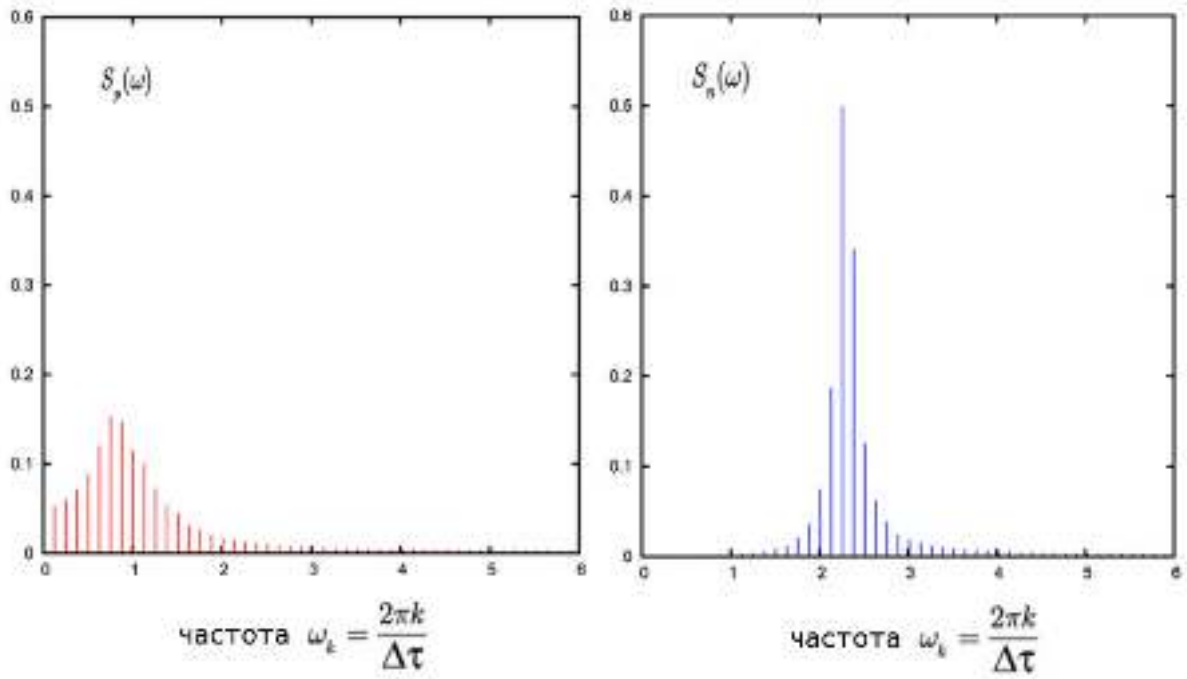


Рис. 5.16 Спектральні розподіли дрейфового руху для позитивної (ліворуч) та негативної (праворуч) компонент для вихрового стану, зображеного на Рис. 5.12, обчислені на часовому проміжку τ= 300...400. Накачка вимкнена в момент τ = 300. Зменшення ширини спектральних розподілів свідчить про зростання ступені когерентності обертального руху.

В цілому, загальні властивості дисипативних і когерентних вихорів в двовимірній замагніченій плазмі виявилися аналогічними. Основна відмінність полягає в тому, що обертання плазми в дисипативних вихорах є суттєво більш збуреним.

Таким чином, в виконаних атомістичних моделюваннях броунівською динамікою спостерігається утворення нерівноважних вихрових структур у замагніченій двокомпонентній плазмі з початково неупорядкованого стану.

Суть явища полягає в тому, що завдяки нерівноважним процесам рекомбінації та генерації, відбувається збудження переважно вихрової (обертальної) колективної моди, причому це супроводжується просторовим розділенням протилежних зарядів. Очевидно, що такий стаціонарний упорядкований вихровий стан може існувати до тих пір, поки накачка і рекомбінація присутні в системі. Однак, будучи збудженою, вищезгадана колективна мода може існувати досить довго сама по собі навіть в тому випадку, коли джерела нерівноважності (накачка і рекомбінація) відсутні. Час життя цього вільного режиму, очевидно, визначається присутністю дисипації та рекомбінації в системі.

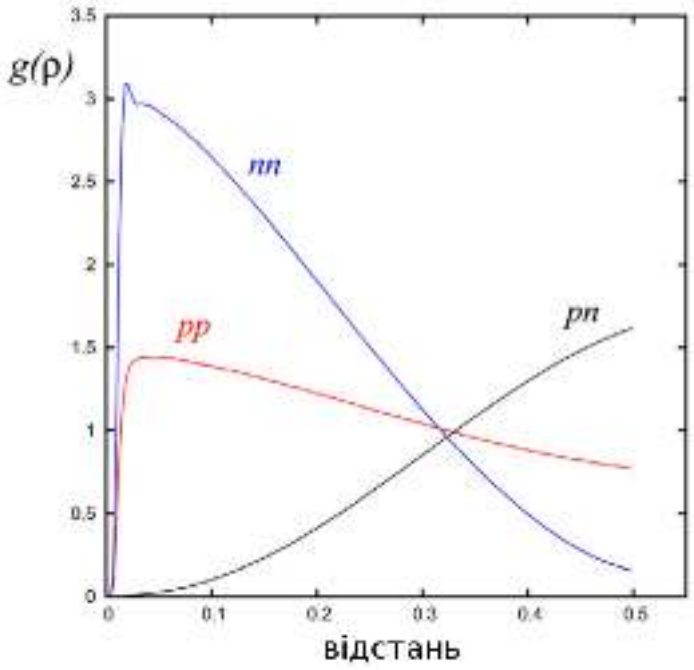


Рис. 5.17 Радіальні функції розподілу для когерентного вихрового стану, що сформувався після вимкнення накачки, усереднені на часовому проміжку τ= 300...400.

Для пояснення цього явища буде доречним провести аналогію з класичним відомим прикладом відкритої дисипативної системи з явищами самоорганізації, а саме, лазером. У лазері також існує колективна мода, представлена стоячою електромагнітною хвилею в дзеркальному резонаторі.

Будучи збудженою, ця мода розпадається через дисипацію, тоді як за відсутності дисипації і втрат (наприклад, через дзеркала), вона буде існувати нескінченно довгий час. Але для того, щоб зініціювати процес самоорганізації, необхідні накачка і дисипація в активному середовищі. У розглядуваному випадку, роль домінуючої колективної моди відіграє вихрова обертальна мода, а генерація (накачка) і рекомбінація зумовлюють її збудження.

Варто сказати кілька слів про можливість експериментального спостереження самоорганізації вихорів в планарних напівпровідникових структурах, передбачених в даних комп'ютерних експериментах. Було виконано прості оцінки за цілою низкою параметрів більш-менш характерних для напівпровідників і задачі в цілому, а саме: розмір системи - квадрат розміром L ≈ 1-3 мкм; поверхнева густина заряду n ≈ 10^{10} $см^{-2}$; коефіцієнт електронної/ діркової дифузії $D \sim 10^2$ -10^3 $см^2/с$; температура $kT_B \sim$ 0.001-0.05 еВ; магнітне поле $B \sim$ 10-20 Тл; інтенсивність джерела (накачування) $I \sim 10^{18}$ -10^{19} $см^{-2}с^{-1}$; типовий часовий інтервал $t \sim 10^{-9}$ -10^{-10} с. Ці оцінки показали, що деякі параметри є досить екстремальними, і на даний час забезпечити їх у експерименті важко. Зокрема, необхідні дуже високі значення індукції магнітного поля, напівпровідники з високою рухливістю зарядів та з великим значенням двовимірного коефіцієнта рекомбінації. Однак, можна очікувати, що розвиток технологій створення надсильних магнітних полів та нових напівпровідникових матеріалів зроблять можливим експериментальні спостереження передбачених явищ у планарних структурах.

5.2 Моделювання самоорганізації вихорів у замагніченій плазмі на основі рівняння Фоккера-Планка

Для ілюстрації варто розглянути задачу про самоорганізацію вихорів у

двокомпонентній замагніченій плазмі в рамках прямого континуального аналога броунівської динаміки, а саме, на основі рівнянь Фоккера-Планка. Щоб отримати відповідні дрейфово-дифузійні рівняння для позитивної і негативної плазмових густин n_p, n_n, можна скористатися методом, наведеним у роботі [51]. Явне врахування наявності магнітного поля приводить до наступного вигляду відповідних рівнянь

$$\frac{\partial n_{p,n}}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma_{p,n}\left(1+\beta_{p,n}^2\right)} \operatorname{div}\left\{n_{p,n}\left(\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{p,n}} + \beta_{p,n}\left[\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{p,n}} \times \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{z}}\right]\right)\right\} + \frac{D_{p,n}}{\left(1+\beta_{p,n}^2\right)} \Delta n_{p,n} \quad , \qquad (5.21)$$

де $\boldsymbol{K}_{p,n} = -ez_{p,n}\nabla\varphi$, а для потенціала φ необхідно розв'язати відповідну задачу Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi e\left(z_p n_p + z_n z_n\right) \quad . \qquad (5.22)$$

Як видно з рівнянь (5.21) та (5.22), істотна відмінність між континуальним дрейфово-дифузійним підходом та атомістичним методом броунівської динаміки полягає у тому, що перший заснований на концепції середнього поля для потенціалу φ і не дає можливості для врахування міжчастинкових кореляцій.

Зауважимо, що, як і слід було очікувати, за відсутності магнітного поля ($K \neq 0$, $\beta = 0$), рівняння (5.21) зводиться до звичайного рівняння Смолуховського (тобто рівняння Фоккера-Планка в координатному просторі) [51], а при відсутності кулонівських сил, але при наявності магнітного поля ($K = 0$, $\beta \neq 0$) отримуємо рівняння дифузії з модифікованим коефіцієнтом дифузії, тобто результат, що узгоджується зі співвідношенням (5.11) для однієї зарядженої частинки у магнітному полі. У той же час, у границі $\beta \to \infty$ з рівняння (5.21) легко отримати дрейфово-пуассонівську модель, згадану вище. Справді, залишаючи у рівнянні (5.21) лише доданки першого порядку відносно малого параметра $1/\beta$, отримаємо

$$\frac{\partial n_{p,n}}{\partial t} \simeq -\frac{1}{\gamma_{p,n}\beta_{p,n}} \operatorname{div}\{n_{p,n}[\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{p,n}} \times \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{z}}]\} =$$
$$= -\frac{1}{\gamma_{p,n}\beta_{p,n}}[\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{p,n}} \times \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{z}}]\nabla n_{p,n} = \frac{c\, z_{p,n}}{B}[\nabla\varphi \times \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{z}}]\nabla n_{p,n} \quad , \qquad (5.23)$$

що цілком співпадає з рівнянням для дрейфу, наведеному в роботах [182, 183].

Ці моменти підкреслені тут, бо вони є додатковою перевіркою правильності та узгодженості основних рівнянь динаміки (5.9) та рівняння Фоккера-Планка (5.21), що використовувалися в комп'ютерних моделюваннях.

Для ілюстрації наведемо розв’язок задачі про взаємодію двох флуктуацій заряду в однокомпонентній замагніченій плазмі, отриманий на основі рівнянь (5.21)- (5.22). Задача розв’язувалась в двовимірній області, заданій у формі круга радіуса $r=L$, але в рівняннях (5.21)- (5.22) враховувалась циліндрична геометрія. Зокрема, рівняння Пуассона розв'язувалось також у циліндричній геометрії, і, отже, потенціальна взаємодія мала логарифмічний, а не кулонівський характер.

Числові розрахунки виконувались у безрозмірних змінних, в одиницях для часу $t_0 = L^2/D_p$, та відстані $\rho = r/L$, для наступного набору параметрів:

часовий інтервал: $\tau_{max}=5000$;

крок по часу: $dt=0.05$;

радіус області моделювання $\rho_0=1$;

відношення коефіцієнтів дифузії ; $\theta = D_n/D_p = 0$ (розглядається випадок однокомпонентної системи);

коефіцієнт замагніченості для p-компоненти: $\beta_p=200$;

константа зв’язку $\chi=100$.

Початковий розподіл для густини нерухомого нейтралізуючого однорідного фону задавався рівним 1, а для основної рухомої компоненти

початковий розподіл припускався у вигляді двох кругових кластерів

$$n_p = A\left\{\exp\left[-\frac{(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_1)^2}{a^2}\right]+\exp\left[-\frac{(\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_2)^2}{a^2}\right]\right\}\ , \qquad (5.24)$$

які описують присутність двох флуктуацій заряду у точках $\boldsymbol{\rho}_1$=(0, -0.2) та $\boldsymbol{\rho}_2$=(0, 0.2). Тут a — характерний розмір вихору, а амплітуда A визначається із умови нейтральності, $A = 1/2\,\pi a^2$. Граничні умови задавались у вигляді умови Неймана:

$$\frac{\partial n_p}{\partial \rho}\Big|_{\rho_0} = 0\ . \qquad (5.25)$$

Результати моделювань подано на Рис. 5.18. Як видно з рисунка, в процесі еволюції вихори, що відповідають збуренню зарядового розподілу, зливаються і в результаті формується один вихор. Така поведінка дрейфових вихорів є досить характерною, спостерігається в експериментах, і добре вивчена в рамках дрейфово-пуассонівської моделі (див. роботи [182, 183] та Рис. 5.19).

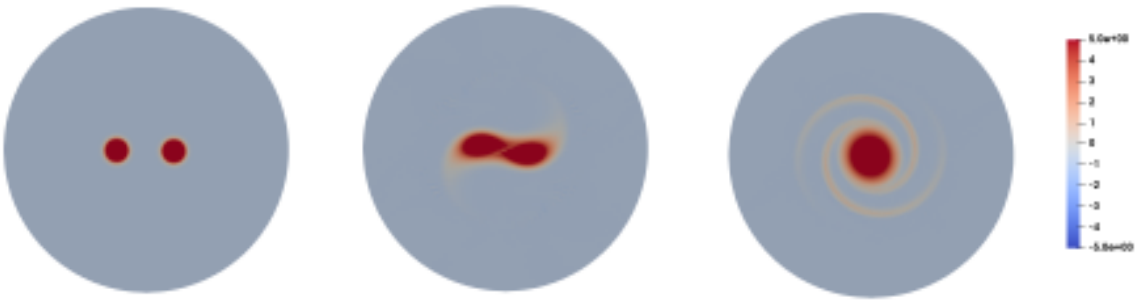


Рис. 5.18 Злиття двох дрейфових вихорів (зліва направо). Результати моделювань в рамках рівняння Фоккера-Планка та Пуассона (рівняння 5.21-5.22), з урахуванням магнітного поля.

Цілковита схожість отриманих результатів з результатами дрейфово-пуассонівської моделі пов’язана з тим, що визначальним чинником в

еволюції розподілу густини є поперечний дрейф у магнітному полі, в той час як вплив дифузії і прямого дрейфу у кулонівському (або логарифмічному) потенціалі є незначним.

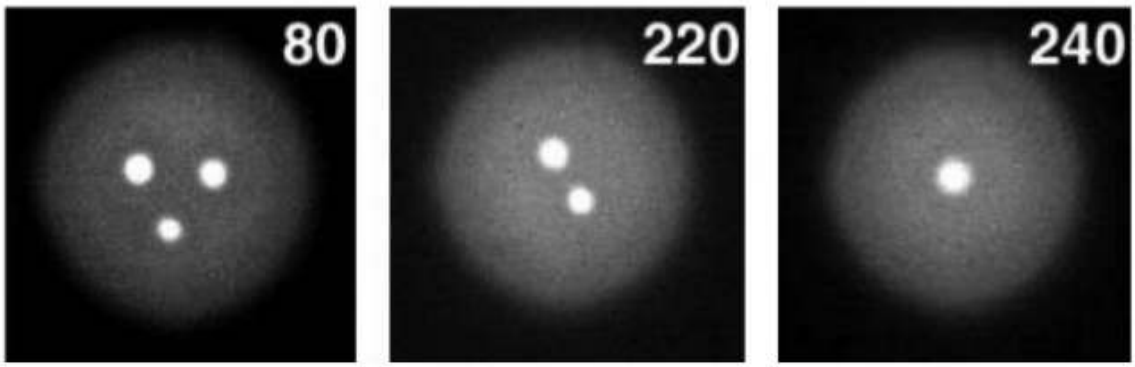


Рис. 5.19 Експериментальне спостереження еволюції вихрового кристалу в електронній колоні. Числа вказують час в мс. (Фото взято з роботи І. Ківамото та ін. [183])

Важливо підкреслити, що така поведінка вихорів дає пояснення до результатів, отриманих у попередньому параграфі. Мікровихори, що утворюються внаслідок флуктуацій густини в замагніченій двокомпонентній плазмі, мають тенденцію об’єднуватись у більші структури, що і є кінець кінцем причиною парадоксального явища сепарації протилежних зарядів.

Для порівняння наведемо також результати моделювань утворення вихрових структур в циліндричній геометрії на основі рівнянь Фоккера-Планка та Пуассона з урахуванням магнітного поля (5.21 -5.22).

Числові розрахунки були виконані для наступного набору параметрів: часовий інтервал: $\tau_{max}=2000$; відношення коефіцієнтів дифузії ; $\theta=D_n/D_p=2$; коефіцієнт замагніченості для *p*-компоненти: $\beta_p=100$; коефіцієнт замагніченості для *n*-компоненти: $\beta_n=200$; константа зв’язку $\chi=10$. Присутність джерел іонізації та рекомбінації моделювалась доданками у правій частині рівняння (5.21), цілком аналогічно тому, як це було зроблено у Розділі 4 при розгляді екранування макрочастинки в рамках дифузійно-

дрейфового наближення. Розподіл джерел задавався однорідним; граничні умови на поверхні циліндра задавались у вигляді умов Неймана (5.25) для плазмових компонент.

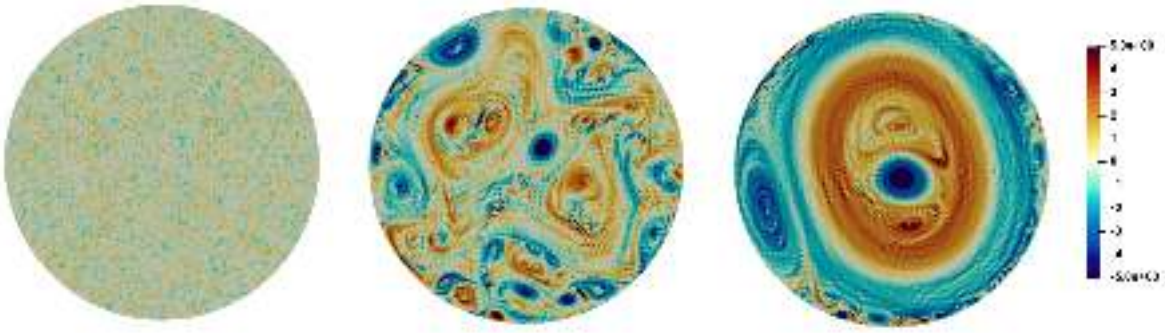


Рис. 5.20 Еволюція розподілу заряду (τ=0; 5; 1000) , отримана в моделюваннях на основі рівнянь (5.21-5.22) для циліндричної геометрії.

Як видно з результатів (Рис. 5.20), у випадку циліндричної геометрії також спостерігається утворення дрейфових вихорів з розділенням негативної та позитивної компонент.

5.3 Висновки

1. Формування дрейфових вихрових структур у нерівноважній замагніченій плазмі було вивчено в пласкій геометрії, з урахуванням рекомбінації і генерації зарядів, на основі атомістичних комп'ютерних моделювань броунівською динамікою. В ході моделювань була вивчена поведінка кулонівської енергії, кінетичної енергії дрейфового руху та відповідні спектральні розподіли, а також мікроскопічна структура вихорів. Моделювання показали, що для досить сильних магнітних полів і за інтенсивної рекомбінації і накачки зарядів, в замагніченій двовимірній плазмі спонтанно утворюються стаціонарні вихрові структури, які підтримуються за рахунок нерівноважних процесів рекомбінації та генерації. Стан плазми в цих структурах далекий від рівноваги, що видно з

властивостей бінарних розподілів і поведінки кулонівської енергії системи. Останні різко відрізняються від тих, що характерні для рівноважної плазми і вказують на виразну просторову сепарацію позитивної і негативної компонент плазми. Дослідження релаксації вихрових структур при відсутності накачки виявляє утворення повільно згасаючого обертального вихрового режиму з суттєвим ступенем когерентності. За рахунок просторового поділу компонентів, рекомбінація в цьому когерентному стані є незначною. Можна очікувати, що передбачені в числових експериментах явища самоорганізації вихрових структур можуть бути спостережені в таких фізичних системах, як електронно-діркова плазма в напівпровідникових гетероструктурах, або інших нерівноважних замагнічених плазмових системах.

РОЗДІЛ 6
СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА КОНТАКТНІ ЯВИЩА У ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМАХ

Фізичний механізм формування мікроструктури для більшості кулонівських систем, розглянутих у попередніх розділах , по суті є цілком аналогічним до механізму утворення звичайних кристалів у атомних або молекулярних системах. Незважаючи на значно більші просторові і часові масштаби, (порядку 1-100 мкм та 10^{-2} - 10^{3} с) і цілком класичний характер динаміки макрочастинок, утворення просторово впорядкованих структур в таких системах, як колоїдні або пилові кулонівські кристали реалізується у стані, близькому до термодинамічної рівноваги, що відповідає мінімуму вільної енергії. У даному розділі будуть розглянуті приклади евтектичних систем, які принципово відрізняються тим, що прояви просторового впорядкування в них реалізуються *в процесі* релаксації до стану з мінімальною вільною енергією, тобто далеко від термодинамічної рівноваги. У цьому відношенні процеси просторового впорядкування в евтектичних системах мають багато спільного з явищами самоорганізації у відкритих системах, які є предметом дослідження у синергетиці [50, 190, 191]. Зокрема, варто зауважити, що математичний формалізм функціонала Гінзбурга-Ландау, який використовується для опису кооперативних явищ у синергетиці (див., наприклад, роботу Г. Хакена [50]), є цілком аналогічним формалізму теорії фазових полів (див. Розділ 1), а рівняння Алена-Кана та Кана-Хіларда (1.18-1.19) є частковим випадком нестаціонарних рівнянь Гінзбурга-Ландау.

Властивості евтектичних систем широко використовуються у промислових технологіях, починаючи від виробництва антифризів і легкоплавких припоїв і закінчуючи синтезом матеріалів для фотоніки, електроніки та надміцних та жаростійких композитних матеріалів [192-194]. Евтектичні системи можуть прямо використовуватись для синтезу матеріалів

зі спеціальною структурою та властивостями, як, наприклад, при спрямованій кристалізації волокнистих керамічних композитів. З іншого боку, важливі технологічні аспекти має явище контактного (евтектичного) плавлення, яке є досить поширеним в багатокомпонентних системах [195, 196]. Так, наприклад, додавання невеликої кількості присадки, що виявляє евтектичну взаємодію з основними компонентами, може знизити температуру плавлення і радикально змінити кінетику структуроутворення і властивості отримуваних при спіканні керамічних композитів [21].

Тому детальне дослідження термодинамічних процесів і процесів структуроутворення, що відбуваються в евтектичних системах являє собою актуальну задачу як з точки зору прикладних застосувань, так і для фундаментальної теорії.

На даний час виконано велику кількість теоретичних досліджень евтектичних систем. Зокрема, пояснено і описано загальні процеси сепарації фаз з утворенням просторових структур, виконано досить багато робіт з моделювання процесів спрямованої кристалізації, вивчено теоретичні аспекти опису міжфазних інтерфейсів [78, 79, 197 - 201]. Недостатньо вивченими залишаються кінетика процесів структуроутворення при спрямованій кристалізації; структурні та термодинамічні властивості міжфазного інтерфейса, зокрема, на атомно-молекулярному рівні.

У даному розділі викладено результати комп’ютерних моделювань структурних і термодинамічних властивостей таких бінарних евтектичних систем, як LaB_6-ZrB_2 та CuSi. В моделюваннях розглянуто процес утворення впорядкованої волокнистої структури при спрямованій кристалізації евтектики та досліджено структурні та термодинамічні властивості міжфазного інтерфейсу в процесі контактного плавлення в рамках континуальної теорії фазових полів. Для порівняння наведено також результати аналізу процесів спрямованої кристалізації у системі LaB_6-ZrB_2 в рамках континуальної моделі, що грунтується на

класичному формулюванні задачі з рухомими границями — задачі Стефана [74, 202].

Для моделювання процесів структуроутворення та контактних явищ в евтектиці було використано стандартну версію теорії фазових полів [70, 203] для регулярних бінарних розчинів, в якій евтектичні властивості системи пов'язані з незмішуваністю компонент. Слід зазначити, що можливість застосування даної моделі до евтектичних систем ставилася під сумнів у зв'язку з тим, що вона ігнорує відмінність в кристалічній структурі компонент і призводить до нульової енергії інтерфейсу в межі нульової товщини [204]. Однак, як було показано в експериментах [205, 206] і продемонстровано нижче в моделюваннях молекулярною динамікою (Див. Розділ 7), в дійсності рівноважний міжфазний інтерфейс в евтектиці може мати ненульову ширину, і, відповідно, цілком певну енергію. У цьому випадку товщина інтерфейсу набуває змісту фізичного (а не модельного) параметра, який повинен визначатися з експерименту. З іншого боку, результати, отримані в рамках стандартної версії теорії фазових полів, важливі для порівняння з більш деталізованими мультифазними моделями [199, 207], оскільки дозволяють прояснити роль кристалічної структури компонент в процесах формування евтектичних колоній.

Основні результати, викладені у даному розділі, опубліковані у роботах [9, 10, 19, 20].

6.1 Формування волокнистих структур при спрямованій кристалізації боридної кераміки LaB_6-ZrB_2. Моделювання на основі теорії фазових полів

Для дослідження процесів структуроутворення у евтектиці LaB_6-ZrB_2 була використана стандартна модель теорії фазових полів для неідеальної бінарної системи (1.18-1.19), представлена у Розділі 1. Для

моделювання процесів структуроутворення при спрямованій кристалізації, необхідно записати рівняння Алена-Кана та Кана-Хілларда (1.18-1.19) у більш загальному вигляді, з урахуванням спрямованого конвективного руху середовища зі швидкістю v_0 вздовж осі OX

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -M_{\Phi}\left[\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \varepsilon_{\Phi}^2 \nabla^2 \varphi\right] + v_0 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \tag{6.1}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[M_C c(1-c) \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial c} - \varepsilon_C^2 \nabla^2 c\right)\right] + v_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad . \tag{6.2}$$

В розрахунках було використано класичний вираз для вільної енергії для бінарної системи з хімічною незмішуваністю компонент

$$f(\varphi, c, T) = (1-c) f_A(\varphi, T) + c f_B(\varphi, T) + \frac{RT}{v_m}[c \ln c + (1-c)\ln(1-c)] + c(1-c)\left[\Omega_S[1-p(\varphi)] + \Omega_L p(\varphi)\right] \tag{6.3}$$

Тут використано ті самі позначення, що і в Розділі 1. При цьому характерний мінімум кривої плавлення на фазовій діаграмі обумовлений різницею енергій змішування для рідкої і твердої фаз. Для евтектичної системи енергія змішування у твердій фазі $\Omega_S > 0$.

Для дослідження кристалізації евтектики з розплаву, отриманого в результаті різкого охолодження, рівняння (6.1-6.2) вирішувалися в ізотермічному наближенні, для $v_0 = 0$. Початковий стан бінарної системи задавався як переохолоджений стан рідкого евтектичного розплаву або як евтектичне скло; при цьому композиція задавалася однорідною із заданою постійною концентрацією і гауссівським шумом амплітудою 0.025, а розподіл фазової змінної - відповідним рідкому ($\varphi = 1$) або твердому ($\varphi = 0$) стану. Фіксоване значення температури вибиралося нижче евтектичної температури, в області твердої фази, відповідній евтектичній композиції; в якості граничних умов використовувалися однорідні умови

Неймана.

Спрямована кристалізація вивчалася в наближенні "замороженої температури", тобто розподіл температури передбачався стаціонарним і лінійним уздовж напрямку руху зразка. Таке наближення виправдане, оскільки коефіцієнт температуропровідності боридної кераміки набагато перевищує відповідні масові транспортні коефіцієнти. Початковий розподіл фази задавався у вигляді згладженої функції Хевісайда,

$$\varphi(x)=\frac{1}{1+e^{-2(x-x_0)/\delta}} \quad , \tag{6.4}$$

яка описує інтерфейс рідкої і твердої фаз з фронтом в точці x_0, який має температуру, близьку до евтектичної. Початкове значення концентрації задавалося постійним і рівним евтектичній концентрації з Гауссовим шумом амплітудою 0.025-0.035; при цьому на правій межі (з боку надходження розплаву) концентрація підтримувалася постійною в процесі спрямованої кристалізації. Модельний параметр δ, що визначає товщину інтерфейсу рідина-тверде тіло, був у межах $\delta/X=0.02-0.05$.

Всі розрахунки були виконані на основі методу скінченних елементів з використанням вільного пакету програм FEniCS [208]; абсолютна похибка при обчисленні розподілів фази і концентрації витримувалася в межах $\leq 10^{-3}$.

Моделювання були виконані з параметрами теорії фазових полів, максимально відповідними відомим експериментальним даним по реальним бінарним тугоплавким борид-боридним сполукам [209- 213], або заданими таким чином, щоб описати відомі дані. Наприклад, відсутні в літературі дані по прихованим теплотам плавлення і енергії змішування, які визначають рівноважні властивості системи, вибиралися таким чином, щоб відтворити положення евтектичної точки на фазовій діаграмі; кінетичні коефіцієнти оцінювалися з експериментальних даних швидкості спрямованої

кристалізації для боридної евтектики; значення градієнтних коефіцієнтів вибиралися так, щоб відтворити характерні геометричні параметри евтектичних колоній.

Нижче наведено результати для наступного набору параметрів, відповідних композиту LaB_6-ZrB_2 ($A\equiv LaB_6; B\equiv ZrB_2$), що має евтектичну температуру $T_{eut}=2740^oK$ і молярну концентрацію $c_{eut}=0.32$ [209]:

область розв'язку: X=0.5 - 40.0 мкм;

проміжок часу для нестаціонарного розв'язку $t=0...1000\,sec$

енергія змішування $\Omega_S=2800\,Дж/см^3$;

теплоти плавлення $L_A=3200\ Дж/см^3;\ L_B=7200\,Дж/см^3$;

температури плавлення компонент $T_A^M=3000^oK;\ T_B^M=3310^oK$;

градієнт температури $\nabla T=4.5\cdot10^5\ ^\circ K/см$;

коефіцієнти дифузії для твердої

і рідкої фаз, відповідно $D_S=10^{-9}см^2/сек;\ D_L=10^{-6}см^2/сек$;

кінетичні коефіцієнти $\mu_A=\mu_B=1\cdot10^{-4}см/(K\cdot сек)$;

молярний об'єм LaB_6 $v_\mu=43.1\,см^3/моль$;

молярний об'єм ZrB_2 $v_\mu=16.3\,см^3/моль$;

молярний об'єм евтектики $v_\mu=35.3\,см^3/моль$.

Поверхнева енергія інтерфейсу між твердою і рідкою фазами була оцінена як $\sigma_A=\sigma_B=5\cdot10^{-4}Дж/см^2$. Відзначимо, що дані для останньої в літературі відсутні; вищенаведена оцінка зроблена на основі даних для поверхневої енергії боридів і умови, що енергія інтерфейсу між твердою і рідкою фазами має бути набагато менше енергії вільної поверхні (для порівняння, характерне значення для металів $\sigma_A\simeq0.5\cdot10^{-4}Дж/см^2$

[214]). Всі параметри, необхідні для формулювання рівнянь теорії фазових полів (такі як градієнтні і кінетичні коефіцієнти), можуть бути виражені через задані вище величини за допомогою відомих співвідношень, наведених в роботі [70].

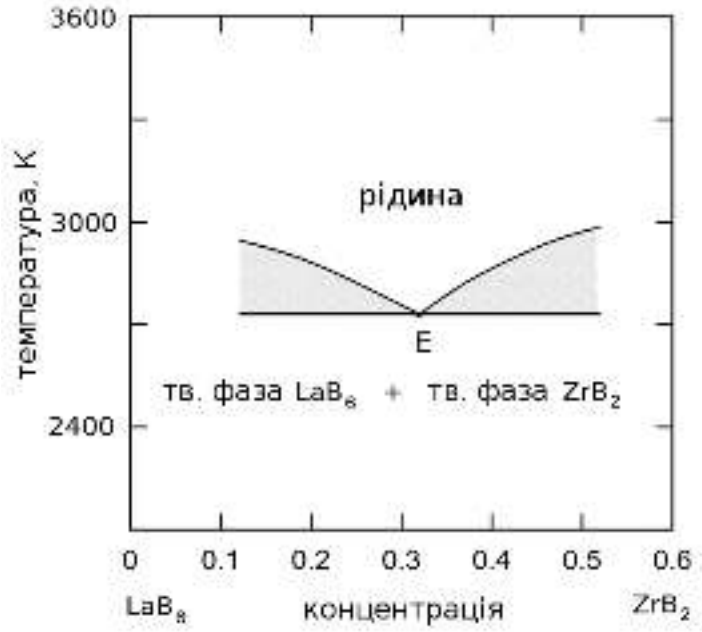


Рис. 6.1 Схематичний вигляд фазової діаграми $LaB_6 - ZrB_2$ в околі евтектичної точки E, побудованої за допомогою прямого розв'язку рівнянь теорії фазових полів. Область співіснування рідкої і твердої фаз позначена сірим кольором.

Область фазової діаграми поблизу точки евтектики для $LaB_6 - ZrB_2$ зображена на Рис. 6.1. Вона отримана шляхом безпосереднього розв'язання рівнянь (6.1-6.2) для заданих вище параметрів для різних початкових умов (тобто для різних точок фазової діаграми) і визначення кінцевого рівноважного фазового стану системи за розподілом фазових змінних.

На Рисунках 6.2 і 6.3 наведені результати 1D - і 2D - моделювань поведінки системи після різкого охолодження рідкої евтектики до температури $T = 2000^{o} K$. Відзначимо, що на початковому дуже короткому етапі система кристалізується в тверду фазу зі слабко вираженою хаотичною

структурою, а сам процес формування просторової структури відбувається вже у твердій фазі, тобто, по суті, зі скла.

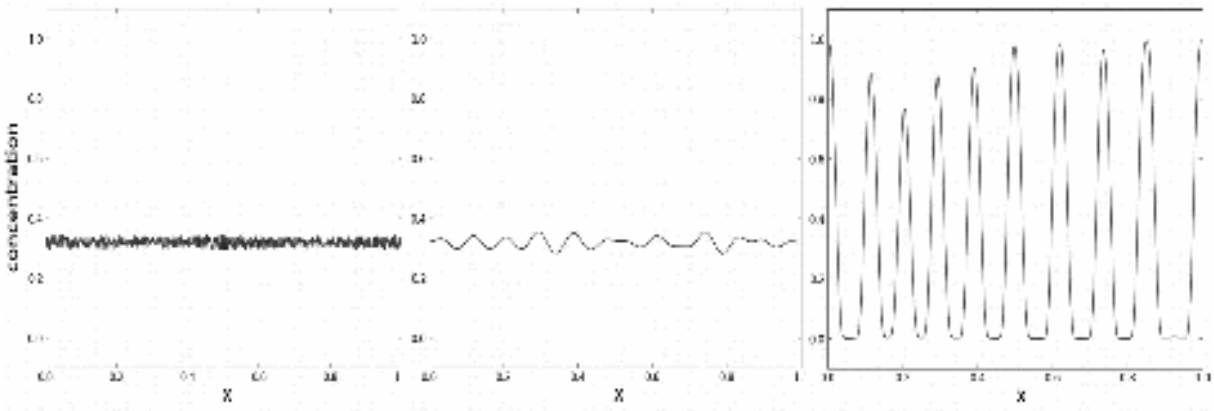


Рис. 6.2 Результати 1D-моделювань (розподіл концентрації) формування евтектичної структури $LaB_6 - ZrB_2$ з переохолодженої рідини при температурі $T = 2000^o K$ для моментів часу t=0; 4; 280 сек (зліва направо).

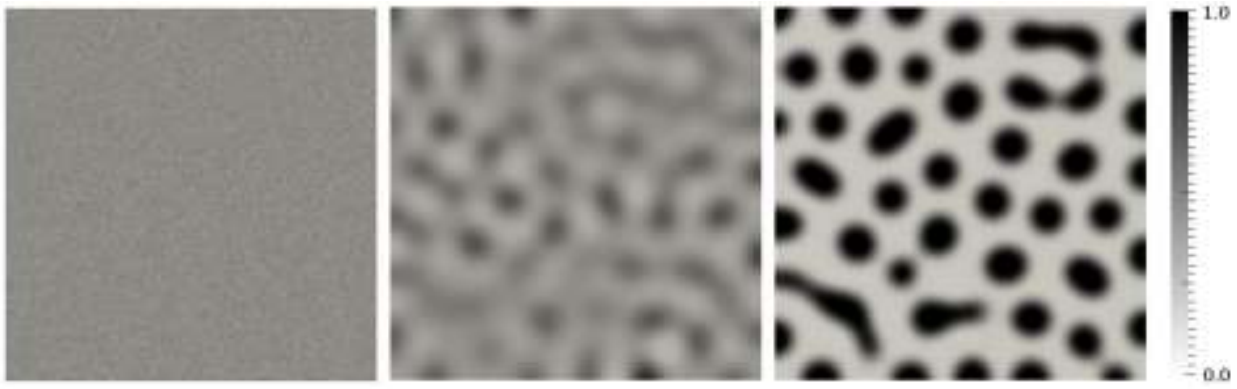


Рис. 6.3 Результати 2D-моделювань (розподіл концентрації) формування евтектичної структури $LaB_6 - ZrB_2$ з переохолодженої рідини при температурі $T = 2000^o K$ для моментів часу *t*=0; 60; 180 сек (зліва направо).

Як випливає з результатів, розрахунки в цілому відтворюють процес формування просторових структур. Зауважимо також, що в серії дуже тривалих моделювань ($t > 10^5$ сек) була продемонстрована здатність моделі відтворити повний розпад системи на компоненти при релаксації до

термодинамічної рівноваги.

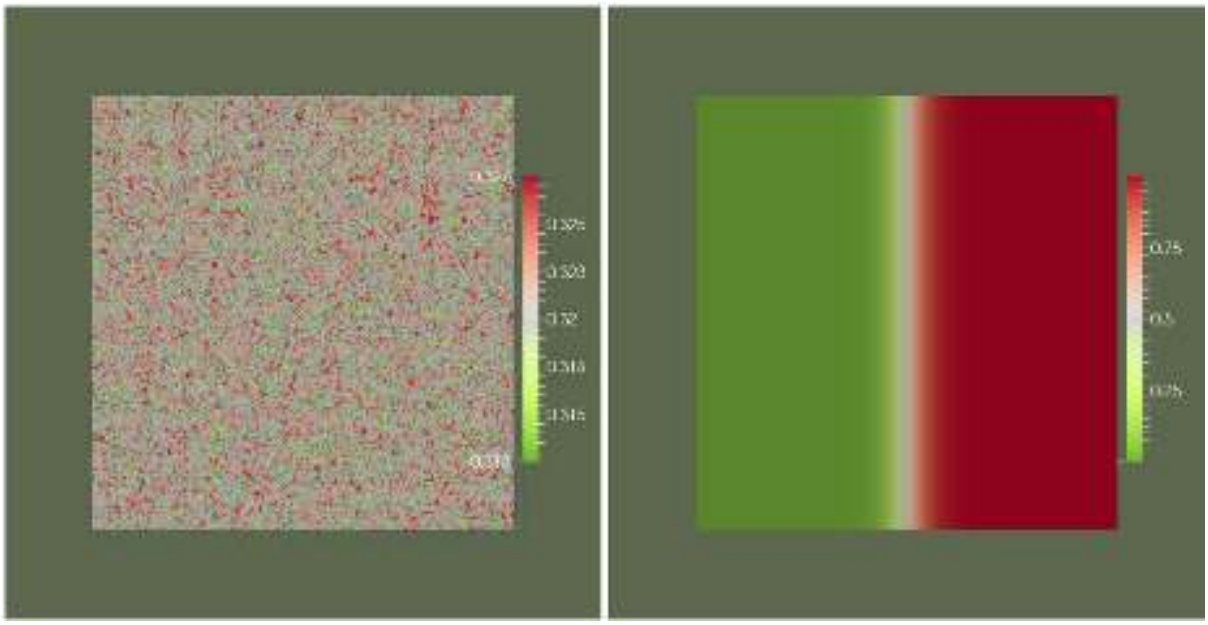


Рис. 6.4 Початкові розподіли концентрації (ліворуч) і фази (праворуч), що описують інтерфейс твердої та рідкої фази, і були використані в моделюваннях. Початкове значення концентрації для обох фаз задане рівним евтектичній концентрації, c = 0.32 з Гауссовим шумом амплітудою 0.025-0.035. Розмір комірки моделювання складає $X = 20$ мкм.

На Рис. 6.4 - 6.7 представлені результати двовимірного моделювання спрямованої кристалізації в борид-боридній кераміці при різних швидкостях. Моделювання були виконані для градієнта температури, рівному 10^5 К/см, в діапазоні швидкостей $0.25-1.75\cdot10^{-3}$ см/сек. Як випливає з рисунків, на початковому етапі на фронті кристалізації формується нестійкість, що призводить до сегрегації по концентрації уздовж фронту і утворення комірчастої структури. Потім, на перехідному етапі, відбувається руйнування частини комірок з укрупненням евтектичної структури. В кінцевому підсумку, в результаті перехідних процесів формується стабільна стаціонарна структура, яка, власне, і являє собою евтектичну колонію, що утворюється в результаті спрямованої кристалізації.

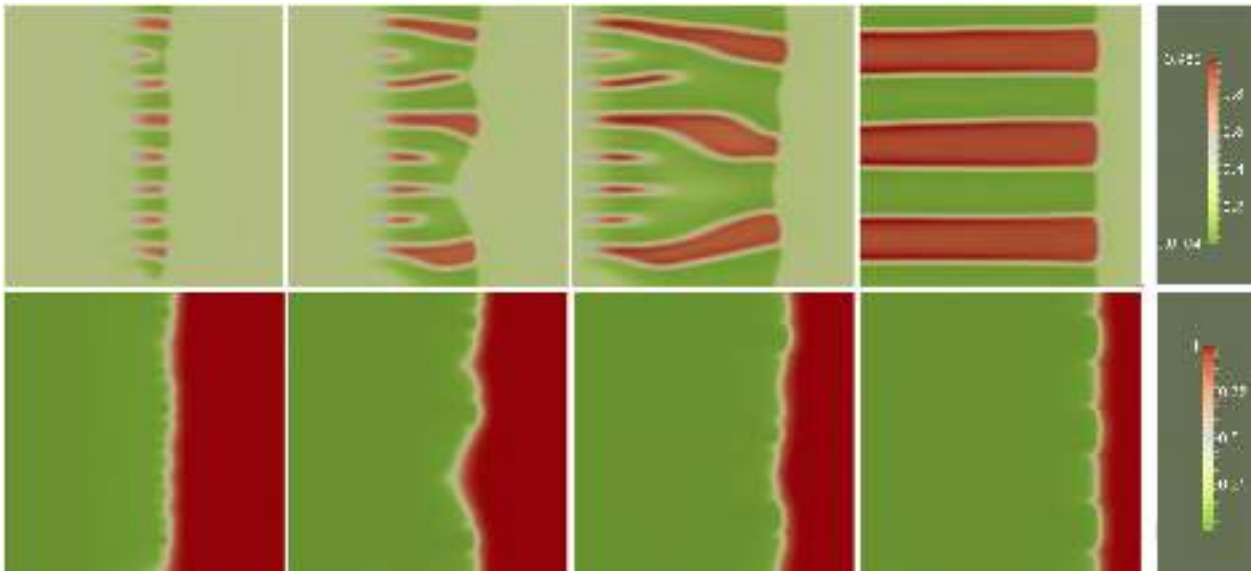


Рис. 6.5 Результати моделювання на основі теорії фазових полів (рівняння 6.1 - 6.3) спрямованої кристалізації в кераміці LaB_6-ZrB_2 зі швидкістю $0.5\cdot10^{-5}$ м/с (розплав подається з правого боку) для моментів часу t = 1, 2, 4, 20 сек (зліва направо). Згори: розподіл концентрації; внизу: розподіл фази.

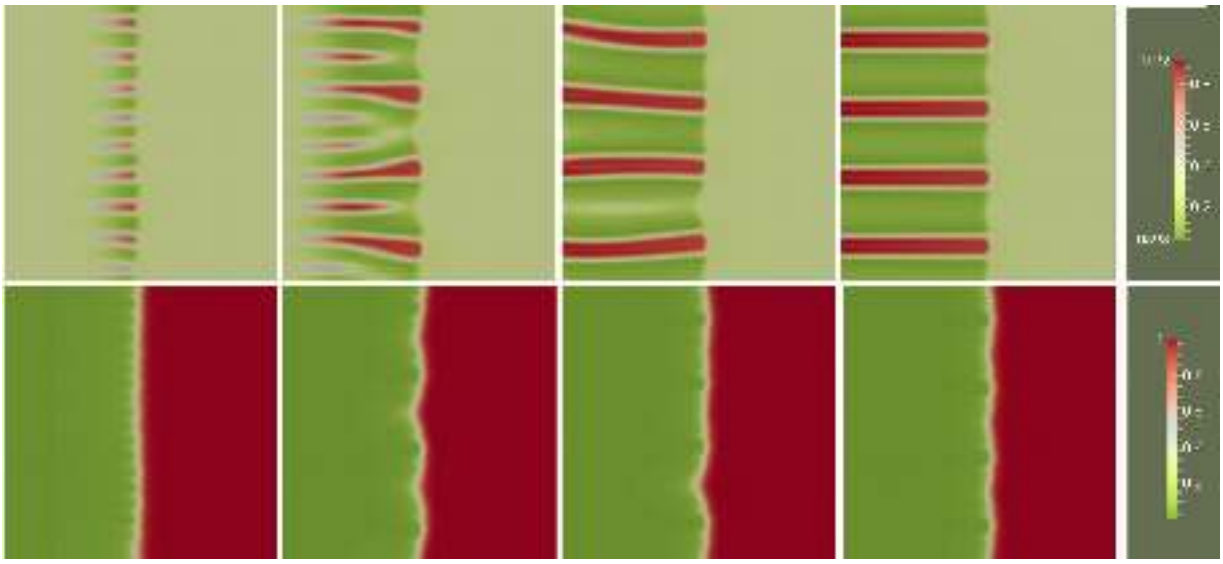


Рис. 6.6 Результати моделювання спрямованої кристалізації в борид-боридній кераміці LaB_6-ZrB_2 на основі теорії фазових полів (рівняння 6.1 - 6.3) зі швидкістю $1.0\cdot10^{-5}$ м/с (розплав подається з правого боку) для моментів часу t = 1, 2, 4, 20 сек (зліва направо). Згори: розподіл концентрації; внизу: розподіл фази.

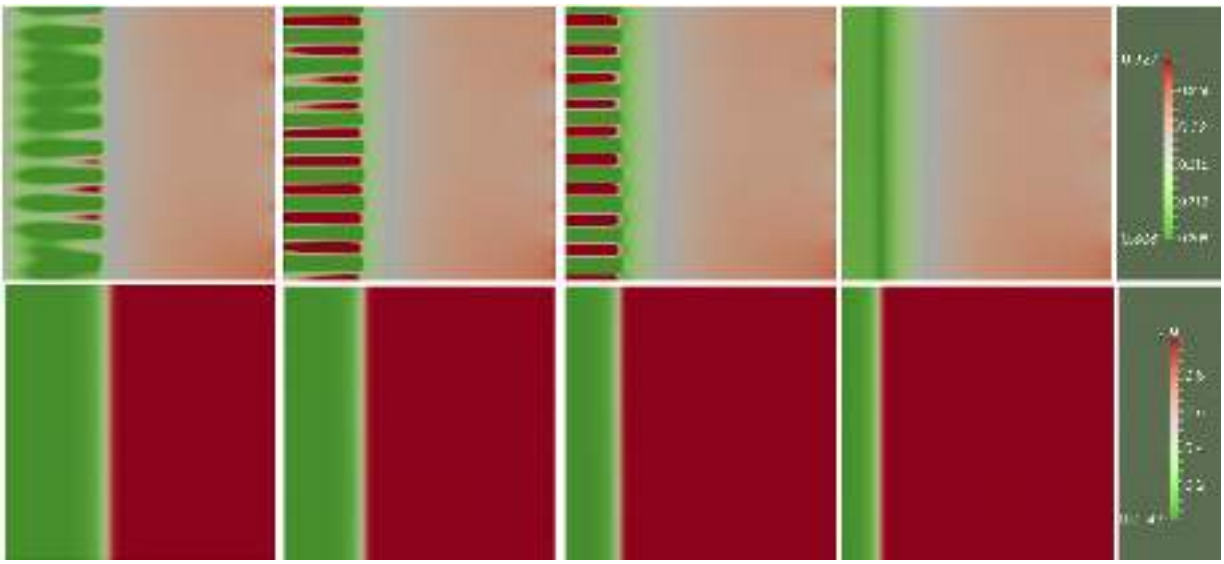


Рис. 6.7 Результати моделювання спрямованої кристалізації в кераміці LaB_6-ZrB_2 на основі теорії фазових полів зі швидкістю $1.75\cdot10^{-5}$ м/с для моментів часу t = 1, 2, 4, 20 сек (зліва направо). Згори: розподіл концентрації; внизу: розподіл фази.

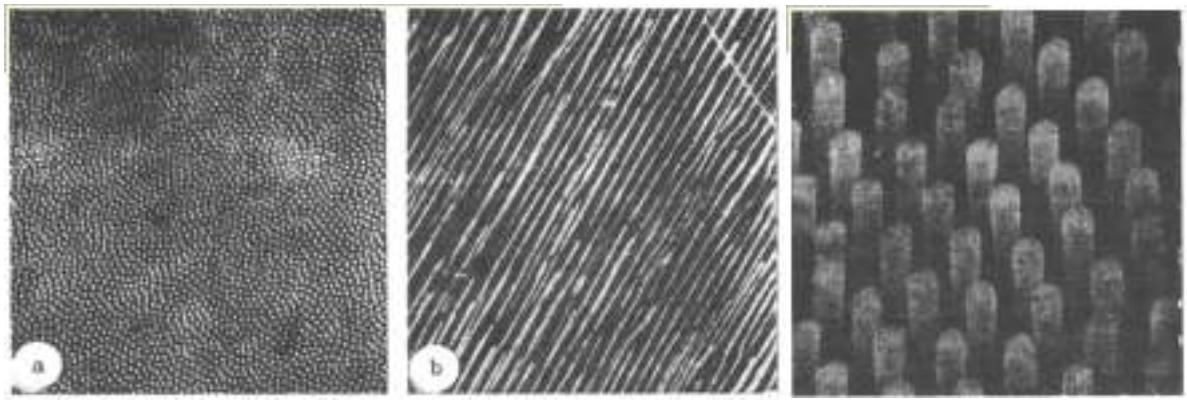


Рис. 6.8 Волокниста структура, що утворюється в експерименті в борид-боридній кераміці LaB_6-ZrB_2 при спрямованій кристалізації. Фото взято з роботи Ю. Б. Падерно та ін. [209].

Для порівняння на Рис. 6.8 наведено характерний вигляд волокнистих структур, що утворюються в експерименті. Зауважимо також, що в моделюваннях чітко спостерігається стабілізуюча дія спрямованого руху

розплаву на структуру, що утворюється. Зокрема, відтворюється факт існування діапазону швидкостей, за межами якого кристалізація впорядкованої структури не відбувається.

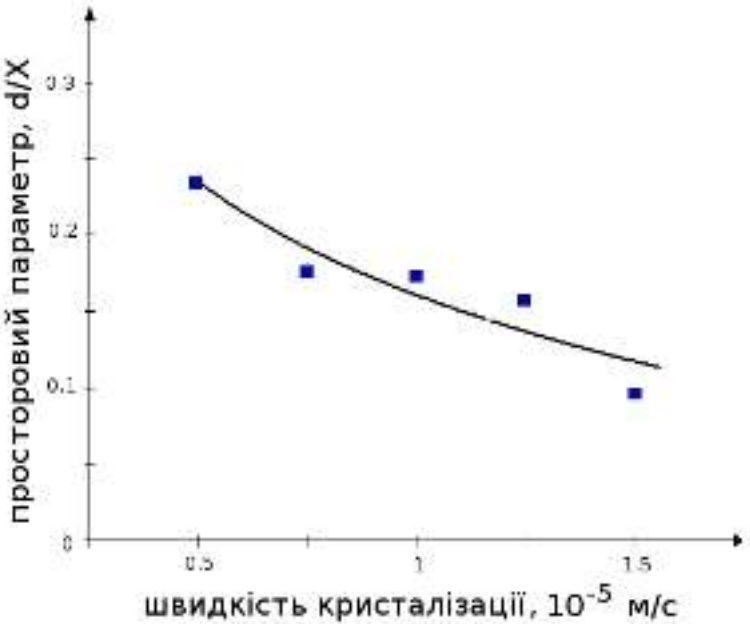


Рис. 6.9 Залежність просторового параметра евтектичної структури від швидкості спрямованої кристалізації. Результати моделювань відзначені квадратами.

Відзначимо, що моделювання якісно відтворюють основні відомі експериментальні факти [209 - 213], в тому числі характер залежності просторового параметра для волокнистої структури, що утворюється, від швидкості кристалізації, - збільшення швидкості призводить до утворення дрібніших структур.

Очевидно, якщо швидкість спрямованого руху розплаву набагато менше швидкості дифузії компонент, кристалізація відбувається ненаправленим чином, аналогічно процесам, зображеним на Рис. 6.2, 6.3. І навпаки, при занадто великій швидкості спрямованого руху розплаву, швидкість дифузії виявляється недостатньою, щоб забезпечити сегрегацію компонент при кристалізації. В результаті в моделюваннях спостерігається формування однорідної твердої фази евтектичного складу.

Відзначимо, що для кількісного порівняння з експериментом необхідні більш точні дані щодо фізичних параметрів (таких, як приховані теплоти плавлення, кінетичні коефіцієнти, тощо), що входять в рівняння теорії фазових полів.

6.2 Модель формування евтектичних композитів методом спрямованої кристалізації в рамках модифікованої задачі Стефана

Для ілюстрації наведемо також результати аналізу процесу спрямованої кристалізації евтектичних композитів, сформульовану на основі модифікованої задачі Стефана. Основна ідея полягає в тому, що, на відміну від класичної задачі Стефана, граничні умови на фронті кристалізації для модифікованої задачі враховують енергетичні внески, пов'язані з формуванням мікроструктури композиту, перш за все, поверхневу енергію міжфазних границь, що утворюються. Мета такого підходу - змоделювати процеси, що йдуть при спрямованій кристалізації, і, виходячи із загальних законів збереження енергії, отримати залежності, що зв'язують структурні параметри композиту з параметрами, що визначають процес кристалізації.

Рис. 6.10 Схема процесу спрямованої кристалізації.

Основні моменти запропонованої моделі можуть бути сформульовані наступним чином. Розглядається задача Стефана про поширення тепла в двокомпонентних матеріалах з урахуванням спрямованої конвекції. Схема процесів представлена на Рис. 6.10. Тут T_0, T_L - температури, що підтримуються на лівій і правій межах зразка розміром L, відповідно; $T_1(x, t)$, $T_2(x, t)$ – розподіли температур перед фронтом кристалізації (в рідкій фазі) і за фронтом (у твердій фазі); T_C – температура кристалізації (що дорівнює евтектичній температурі для випадку бінарної евтектики); v - швидкість, з якою евтектичний розплав надходить з боку лівої границі. Функція $S(t)$ визначає положення фронту кристалізації в залежності від часу.

Припускаючи, що густини рідкої і твердої фаз рівні, з умови неперервності $\rho_l v_l = \rho_s v_s$ можемо записати $v_l = v_s = v$. Тоді відповідні рівняння для класичної задачі Стефана можуть бути сформульовані в наступному вигляді

$$\rho c_l \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_l \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - \rho c_l v \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad 0 \le x \le S(t) \tag{6.5}$$

$$\rho c_s \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_s \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - \rho c_s v \frac{\partial T_2}{\partial x}, \quad S(t) \le x \le L \quad , \tag{6.6}$$

а граничні умови мають вигляд

$$T_1(0;t) = T_0 > T_C, \quad T_2(L;t) = T_L < T_C, \quad t \ge 0$$

$$T_1(S(t),t) = T_2(S(t),t) = T_C, \quad t \ge 0 \tag{6.7}$$

$$\lambda_l \frac{\partial T_1}{\partial x}\Big|_{x=S-0} - \lambda_s \frac{\partial T_2}{\partial x}\Big|_{x=S+0} + (c_s - c_l)\rho v T_C = \sigma \dot{S}(t) \quad . \tag{6.8}$$

Тут c_l; c_s *і* λ_l; λ_s – коефіцієнти теплоємності і температуропровідності для рідкої і твердої фаз, відповідно. Зауважимо, що гранична умова (6.8) для розв’язків $T_1(x,t)$ і $T_2(x,t)$ на фронті кристалізації являє собою умову балансу енергії. Останній включає в собі потоки тепла, пов'язані з теплопровідністю, спрямованою конвекцією, і повну питому теплоту, що виділяється при

кристалізації на фронті.

Для усталеного процесу стаціонарні розв'язки задачі (6.5)-(6.6) можуть бути знайдені в явному вигляді,

$$T_1 = T_C + \frac{(T_0 - T_C)}{1 - \exp(vS^*/a_l)}\left[\exp\left(\frac{v}{a_l}x\right) - \exp\left(\frac{v}{a_l}S^*\right)\right] \tag{6.9}$$

$$T_2 = T_L + \frac{(T_C - T_L)}{1 - \exp(v(L - S^*)/a_s)}\left[\exp(v(x - S^*)/a_s) - \exp(v(L - S^*)/a_s)\right] \ , \tag{6.10}$$

де введені позначення $a_l = \lambda_l/\rho c_l;\ \ a_s = \lambda_s/\rho c_s$, а S^* - стале стаціонарне положення фронту кристалізації.

З урахуванням (6.9 - 6.10), баланс енергії (6.8) на фронті кристалізації може бути записаний в розгорнутому вигляді,

$$\rho\left[\frac{c_l(T_0 - T_C)}{1 - \exp(vS^*/a_l)}\exp\left(\frac{v}{a_l}S^*\right) - \frac{c_s(T_C - T_L)}{1 - \exp(v(L - S^*)/a_s)} + (c_s - c_l)T_C\right] = \sigma \ . \tag{6.11}$$

У класичному формулюванні задачі Стефана питома теплота σ представляє собою приховану теплоту фазового переходу *q*, що виділяється при кристалізації, тобто $\sigma = \rho q$. Однак, при формуванні структурованого композиту частина енергії буде витрачена на утворення міжфазних поверхонь. Тому в модифікованій постановці задачі Стефана слід записати

$$\sigma = \rho q - \frac{4\gamma c_0}{d} \tag{6.12}$$

Тут ми припустили, що в результаті спрямованої кристалізації утворюються волокнисті структури з діаметром *d,* із об'ємною концентрацією c_0, і питомою енергією міжфазних поверхонь γ. Відзначимо, що для випадку пластинчастих, або будь-яких інших структур, в формулу (6.12) необхідно буде внести відповідні заданій геометрії зміни.

Таблиця 6.1. Властивості компонент боридної евтектики LaB_6-ZrB_2 [216].

Матеріал	ρ, кг/м^3	T_M, °C	q, кДж/кг	c_s, Дж/(кг·град)	c_l, Дж/(кг·град)	λ_s, Вт/(м·град)	λ_l, Вт/(м·град)
LaB_6	4720.0	2730.0	1798	572	1000*	47.7	20*
ZrB_2	6200.0 (6090)	3200.0	930	429	953	83	58

*) приблизна оцінка

Проаналізуємо отримані розв'язки і співвідношення (6.11-6.12) більш детально з параметрами, що відповідають боридній евтектиці LaB_6-ZrB_2 (див. Табл. 6.1). Наведемо також інші параметри, використані в розрахунках:

евтектична концентрація: $c_0 = 0.16$ (об'ємна), 0.21 (масова);

поверхнева енергія міжфазного інтерфейсу: $\gamma = 170.0$ Дж / м^2;

розміри зони кристалізації: L = 5-10 мм;

температура кристалізації композиту (евтектична температура): T_C=2470°C;

температура на лівій межі зразка: T_0=2870°C;

температура на правій межі зразка: T_L=2270°C;

швидкість спрямованої кристалізації: $v = 4.2\cdot10^{-5} – 2.0\cdot10^{-4}$ м/с.

густина твердої і рідкої фаз приймалася рівною ρ= 5000 кг/м^3.

Таблиця 6.2 Обчислені властивості композиту LaB_6-ZrB_2 для евтектичної концентрації

Матеріал	q, кДж/кг	c_s, Дж/(кг·град)	c_l, Дж/(кг·град)	λ_s Вт/(м·град)	λ_l, Вт/(м·град)
LaB_6+ZrB_2 (евт.)	1616	542	990	53	26

Такі властивості композиту LaB_6-ZrB_2, як теплоємність, теплопровідність і питома теплота плавлення для твердої і рідкої фаз були визначені за правилом сумішей (див. Табл. 6.2) для евтектичної концентрації

$$c_s = (1 - c_0)c_{s\mathrm{LaB6}} + c_0 c_{s\mathrm{ZrB2}}; \quad c_l = (1 - c_0)c_{l\mathrm{LaB6}} + c_0 c_{l\mathrm{ZrB2}}; \tag{6.13}$$

$$\lambda_s = (1 - c_0)\lambda_{s\mathrm{LaB6}} + c_0\lambda_{s\mathrm{ZrB2}}; \quad \lambda_l = (1 - c_0)\lambda_{l\mathrm{LaB6}} + c_0\lambda_{l\mathrm{ZrB2}}; \tag{6.14}$$

$$q = (1 - c_0)q_{\mathrm{LaB6}} + c_0 q_{\mathrm{ZrB2}}. \tag{6.15}$$

Типовий розподіл температур, отриманий в розрахунках за формулами (6.9), (6.10), для боридної кераміки LaB_6-ZrB_2 представлено на Рис. 6.11.

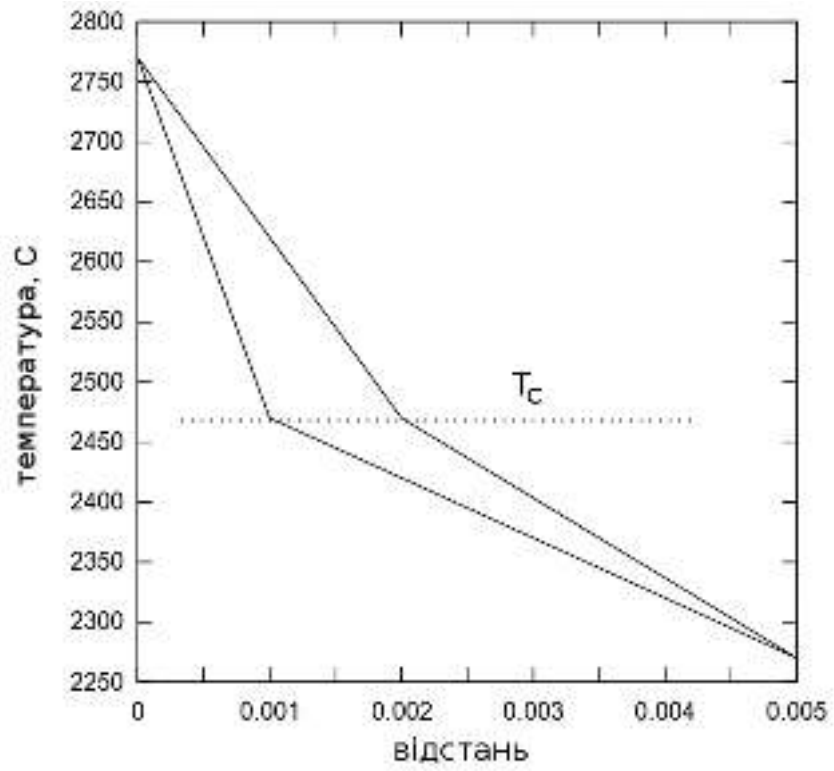


Рис. 6.11 Усталені розподіли температур для відносного положення фронту кристалізації $s \equiv S^*/L = 0.2$ та $s = 0.4$ (для L=5 мм), відповідно, і швидкості руху $v = 1.5\cdot10^{-4}$ м/с. Результати розрахунків параметрів спрямованої кристалізації на основі рівнянь (6.9)-(6.12) з параметрами компонент LaB_6-ZrB_2 згідно таблиць 6.1-6.2. Температури на лівій і правій межах зразка рівні T_0=2770°C і T_L=2270°C.

Той факт, що профілі температури на Рис. 6.11 представлені відрізками майже прямих ліній, пов'язаний з відносно високою теплопровідністю боридної кераміки і невеликою швидкістю протягання, тобто характерна швидкість поширення тепла за рахунок теплопровідності виявляється набагато більше спрямованої конвективної швидкості

$$\frac{2\lambda}{c\rho L} >> v \quad . \tag{6.16}$$

Підкреслимо, що співвідношення (6.11 - 6.12) пов'язують три змінних, *v, d,* і S^*, тому одному і тому ж положенню фронту кристалізації можуть відповідати різні швидкості і діаметри волокна, отже, залежність (6.11) в загальному випадку повинна бути графічно представлена у вигляді поверхні (Рис. 6.12).

Рис. 6.12 Відносне положення фронту кристалізації *s* в залежності від швидкості протягання і діаметра волокна. Результати розрахунків параметрів спрямованої кристалізації на основі рівнянь (6.9)-(6.12)

Очевидно, що ця неоднозначність пов'язана з тим, що зростання діаметра волокон обмежене транспортними властивостями середовища, а в той же час інформація про коефіцієнти дифузії в даній моделі відсутня. Тому, щоб зняти цю неоднозначність, необхідно доповнити співвідношення (6.11) будь-якою умовою, що зв'язує ці змінні. Такою умовою може бути закон Джексона-Ханта [215]

$$lv^{1/2} = const \quad , \tag{6.17}$$

заснований на врахуванні дифузійного механізму при спрямованій кристалізації евтектики. Співвідношення (6.17) пов'язує характерний лінійний розмір l евтектичної структури, що утворюється, зі швидкістю спрямованої кристалізації.

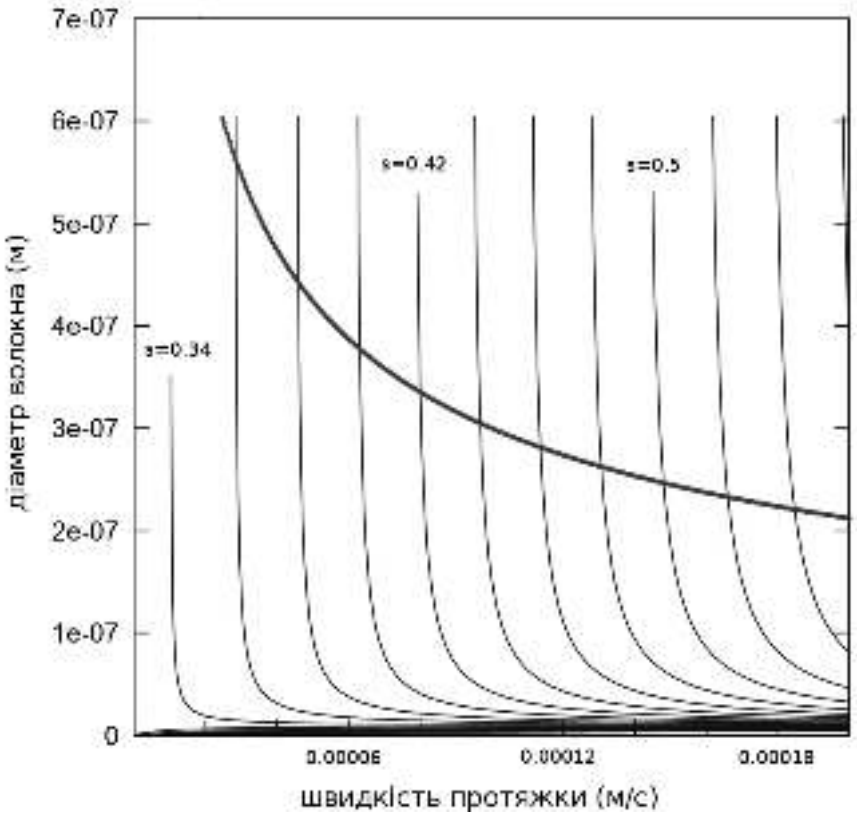


Рис. 6.13 Залежності діаметра волокон від швидкості $d=d(v)$ для постійних значень положення фронту кристалізації s (серія суцільних кривих) і крива Джексона-Ханта (6.17), обчислена для початкового значення, взятого з роботи [216].

Вищевикладене проілюстровано на Рис. 6.13. Тут представлені перетини поверхні, зображеної на Рис. 6.12, площинами постійного положення фронту кристалізації, поряд з кривою, що відповідає закону Джексона-Ханта. По перетину серії кривих, що представляють співвідношення (6.11 - 6.12) і (6.17), можна визначити поведінку фронту кристалізації в залежності від швидкості протягання (Рис. 6.14).

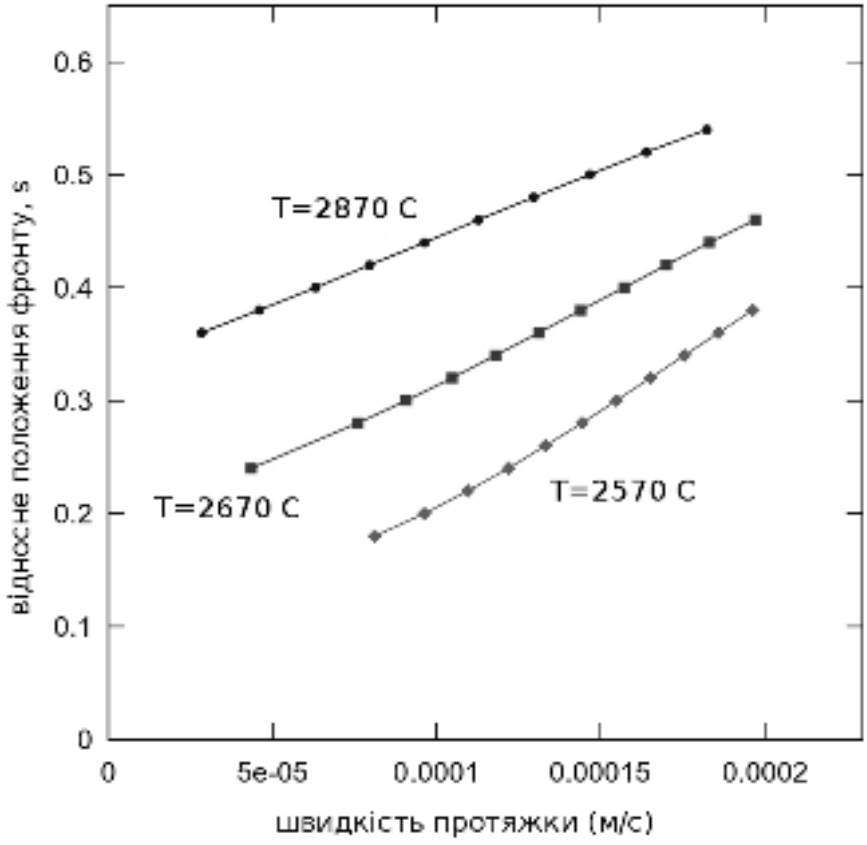


Рис. 6.14 Положення фронту спрямованої кристалізації як функція швидкості середовища для підтримуваної температури на лівій межі T_0=2870 С (кружки) і T_0=2670°С (квадрати) і T_0=2570°С (ромби).

Таким чином, сформульовані співвідношення балансу енергії (6.11 — 6.12) в рамках модифікованої задачі Стефана встановлюють зв'язок між структурними і матеріальними параметрами композиту (діаметром d, поверхневою енергією γ) і параметрами процесу спрямованої кристалізації – положенням фронту S^* і конвективною швидкістю кристалізації v. При цьому

вони засновані на досить загальних принципах, таких як закон збереження енергії і класичне рівняння теплопровідності, і не залежать від конкретних механізмів процесу кристалізації. Відзначимо, що вони можуть бути корисними для експериментальної оцінки поверхневої енергії розділу фаз в евтектичних композитах, тому що пов'язують цю енергію з величинами, безпосередньо вимірюваними в експерименті.

6.3 Дослідження структури дифузійної зони і контактного плавлення в евтектичних системах в рамках теорії фазових полів

Формування евтектичних структур визначальним чином залежить від процесів, що відбуваються на міжфазних границях у евтектичних системах. В даному параграфі представлені результати теоретичного вивчення контактних явищ в такій евтектичній системі як CuSi. Дослідження виконано методом комп'ютерного моделювання в рамках континуальної теорії фазових полів.

Метою роботи була інтерпретація результатів експериментів, спрямованих на дослідження контактних явищ, пов'язаних з утворенням дифузійної зони і евтектичного плавлення в бінарних евтектичних системах, опублікованих в роботах [205- 206, 217]. У роботах [205- 206] були розглянуті бінарні системи, що складаються з металевих частинок Au, Al, Ag, і Cu розміром близько $5-10\,мкм$, поміщених на аморфну або монокристалічну кремнієву плівку, а в роботі [217] – досліджені процеси формування і структура дифузійної зони поблизу точки евтектики і явище контактного плавлення в системі AlSi. На Рис. 6.15 наведено експериментальне фото з роботи [206], що ілюструє контактні явища в евтектичних системах.

Згідно з отриманими в роботах [205- 206, 217] даними, для температур як нижче, так і вище евтектичної, в ізотермічних умовах, в місці контакту

між компонентами евтектики, спостерігається формування дифузійної зони з типовою шириною $5-10\,мкм$, причому остання може зменшуватися при зниженні температури.

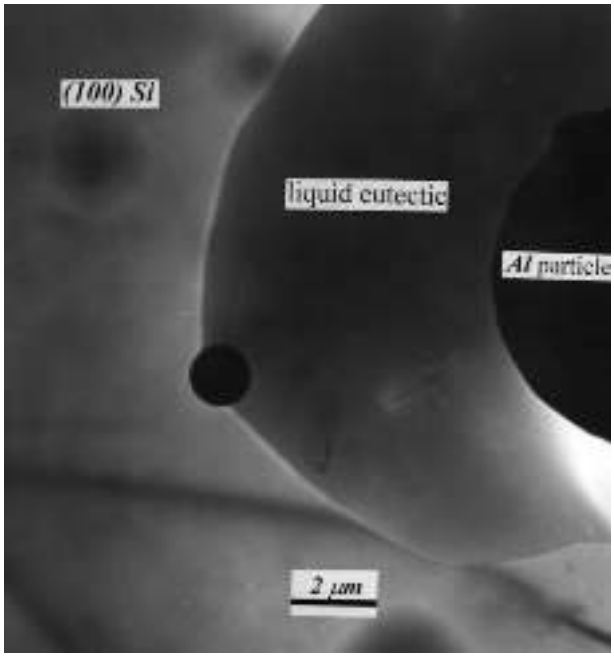


Рис. 6.15. Електронна мікрофотографія рідкого евтектичного шару, сформованого в процесі ізотермічного віджигу алюмінієвої частинки, розташованої на поверхні монокристалічної кремнієвої плівки. Фото взято з роботи Б. Бохонова та М Корчагіна [206].

При цьому при температурах в межах вище евтектичної, в ізотермічних умовах, спостерігається утворення шару рідкої евтектики поблизу границі (тобто, явище контактного плавлення), однак, йому завжди передує утворення дифузійної зони. Крім того, було вказано на залежність контактних явищ від орієнтації граток евтектичних компонент. Рентгеноструктурний аналіз дифузійної зони в системі AlSi виявив розширення піків при наближенні до евтектичної температури, що дало підставу зробити висновок про збільшення амплітуди коливань атомів в дифузійній зоні [217].

Аналізуючи ці експериментальні спостереження, слід зазначити, що,

як правило, швидкість плавлення значно вище швидкості процесів дифузії у твердій фазі; отже, для температури вище евтектичної металеві частинки повинні повністю розплавитися ще до формування дифузійної зони. Особливо несподіваним виглядає зменшення розмірів дифузійної зони при зниженні температури, що спостерігається в деяких експериментах. Дифузійні процеси, пов'язані зі збільшенням ентропії і релаксацією системи до термодинамічної рівноваги, в умовах класичної дифузії привели б до незворотнього збільшення ширини дифузійної зони. Зменшення ж ширини при зниженні температури чітко говорить про те, що рівноважному стану інтерфейсу відповідає деяка скінченна ширина, і, відповідно, повний розпад на компоненти.

Для дослідження контактних явищ у бінарній евтектиці CuSi було використано модель теорії фазових полів, сформульовану у Розділі 1 (рівняння (1.18-1.19)), і відповідний вираз для вільної енергії неідеальної бінарної системи.

Зауважимо, що така модель описує процеси структуроутворення, що відбуваються в евтектичних системах досить наближено. Основними моментами є урахування у функціоналі вільної енергії позитивної поверхневої енергії міжфазного інтерфейсу $\frac{\varepsilon_C^2}{2}(\nabla c)^2$, що визначає процес укрупнення зерен, і позитивність енергії змішування $\Omega_S > 0$, яка визначає характерні евтектичні процеси розшарування і розпаду. При цьому ігнорується внесок у вільну енергію за рахунок відмінності в структурі і взаємній орієнтації кристалічних компонент. Крім того, не враховуються ефекти хімічної кінетики, пов'язані з великою кількістю можливих сполук в дифузійній зоні з різними структурними і термодинамічними характеристиками. Проте, результати, отримані в рамках даної моделі, представляють інтерес, оскільки грунтуються на послідовному застосуванні

принципів термодинаміки.

Утворення дифузійної зони в бінарних системах, що спостерігається в експериментах, очевидно являє собою процес релаксації системи від початкового стану з повністю розділеними фазами до термодинамічної рівноваги. Основна ідея, що лежить в основі представленого нижче розгляду, полягає в тому, що дифузний міжфазний інтерфейс тверде тіло – тверде тіло, розглядається як відповідний цьому стану рівноваги. При цьому фази залишаються розділеними, але товщина інтерфейсу, так само як і поверхнева енергія, стає реальною фізичною величиною, а не модельним параметром.

На основі викладеної вище моделі теорії фазових полів були виконані комп'ютерні моделювання для системи CuSi. У розрахунках були використані наступні параметри (нижче використовуються позначення $A \equiv Cu; B \equiv Si$):

область розв'язку $X_m = 2.0 \cdot 10^{-3}$ см;

часовий інтервал розв'язку $t_{max} = 4000\,\text{сек}$;

температури плавлення компонент T_M^A = 1357 °К і T_M^B =1685 °К;

приховані теплоти плавлення компонент $L_A = 1837$ Дж/см^3 і

$L_B = 4488$ Дж/см^3 ;

енергія змішування для твердої фази $\Omega = 3635$ Дж/см^3 ;

поверхневі енергії інтерфейсів рідина/тверде тіло

$\sigma_A = \sigma_B = 3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см^2 ;

коефіцієнти дифузії в твердій і рідкій фазі $D_S = 10^{-9}$ см^2/сек і

$D_L = 10^{-5}$ см^2/ сек ;

кінетичні параметри інтерфейсів $\mu_A = \mu_B = 5 \cdot 10^{-3}$ см/(° К сек) ;

молярний об'єм $v_m = 8.57$ см^3/*моль* ;

евтектична концентрація (молярна) c_{eut}=0.3.

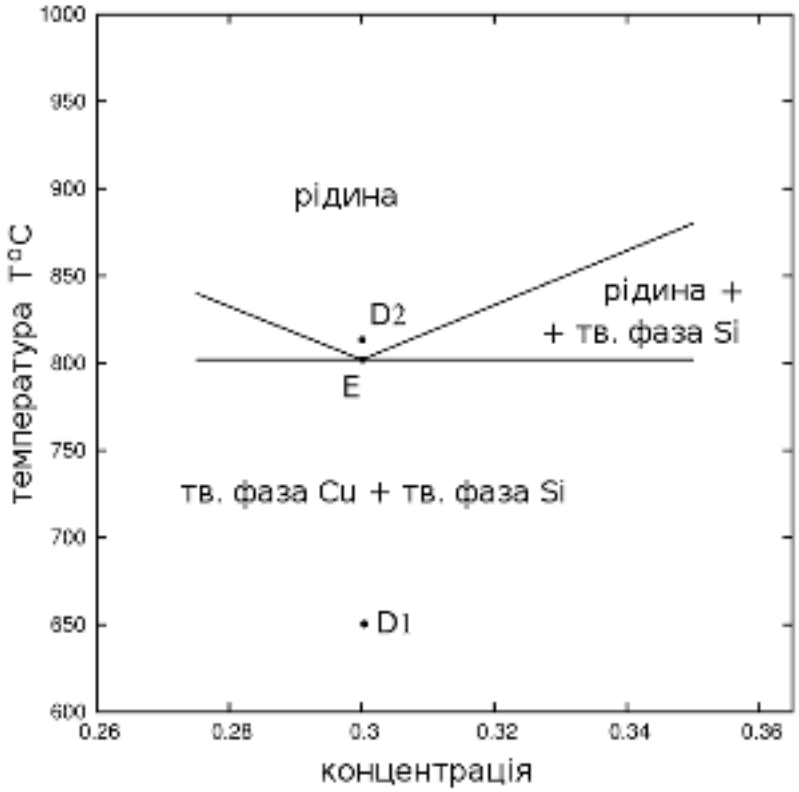


Рис. 6.16 Схематичний вигляд експериментальної фазової діаграми Cu-Si в околі евтектичної точки [218]. Евтектична концентрація дорівнює 0.3.

Ці параметри є, в-основному, відомими експериментальними даними для системи CuSi, або типовими значеннями для відповідних величин, як, наприклад, для коефіцієнтів дифузії у твердій фазі. Значення енергії змішування було вибрано так, щоб описати експериментальне значення евтектичної температури $T_{eut}=1075\,^{\circ}K$ (Рис. 6.16) [218]. Градієнтний коефіцієнт ε_C , що визначає ширину дифузійної зони , був підібраний таким чином, щоб забезпечити типове значення $d\approx 5$мкм , що спостерігається в експериментах. Відповідне значення поверхневої енергії інтерфейсу, розраховане в моделюваннях, має порядок $\Sigma\simeq 0.5$ Дж/см^2 .

З метою зменшити час комп'ютерних розрахунків, значення кінетичних коефіцієнтів були обрані набагато меншими типових експериментальних

значень. При цьому слід зазначити, що проведені моделювання були спрямовані на вивчення стаціонарних (рівноважних або метастабільних) станів. Як випливає з рівнянь Аллена-Кана і Кана-Хілларда, кінетичні коефіцієнти визначають швидкість релаксації системи, але не впливають на усталені стаціонарні стани.

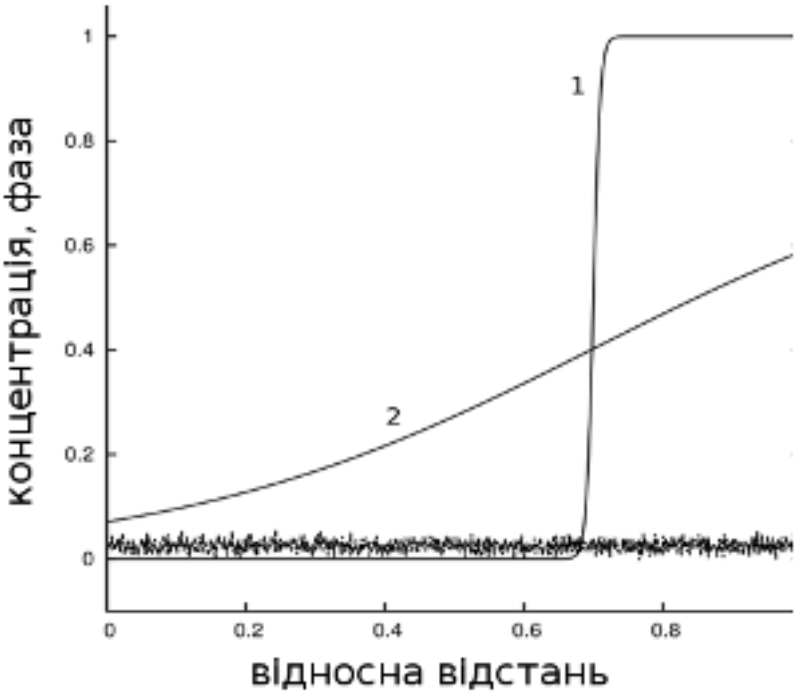


Рис. 6.17 Початкові профілі для концентрації і фази, використані в моделюваннях на основі теорії фазових полів. Профілі концентрації (криві 1 і 2) моделюють контакт між чистими компонентами; розподіл фази (стохастична крива) відповідає твердій фазі (φ = 0). Для того, щоб запустити процес релаксації до термодинамічної рівноваги, до початкової фази додано Гауссів шум амплітудою ~ 0.015.

Для розв’язання рівнянь (1.18-1.19) необхідно також визначити значення градієнтного коефіцієнта ε_{Φ} , бар'єрних енергій $W_{\mathrm{A,B}}$, і кінетичних параметрів $M_{\mathrm{A,B}}$. Для їх обчислення використовувалися відомі співвідношення теорії фазових полів [70] і наведені вище фізичні параметри

$\sigma_{A,B}$ и $\mu_{A,B}$. Товщина інтерфейсу рідина-тверде тіло в рамках теорії фазових полів являє собою параметр моделі. Він був заданий рівним $\delta / X_{max} = 0.01$ -досить малим, щоб змоделювати інтерфейс, і в той же час відносно великим, щоб зробити можливим виконати числове моделювання.

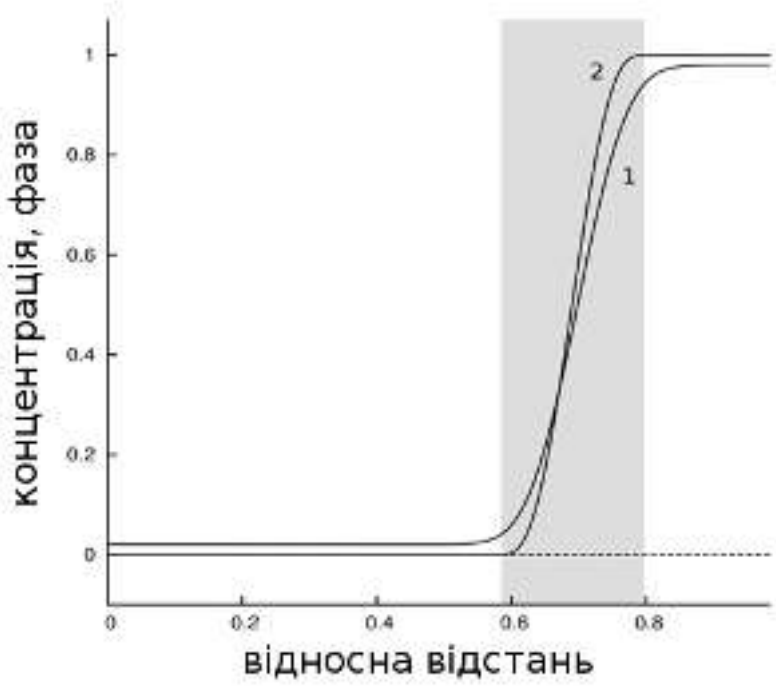


Рис. 6.18 Усталені стаціонарні розподіли для фази (штрихована крива) і концентрації (суцільні криві), отримані в моделюваннях процесу релаксації системи до рівноваги в рамках теорії фазових полів для температур $T_1 = 953^\circ K$ (крива 1) і $T_1^* = 473^\circ K$ (крива 2) на момент часу $t = t_{max} = 4000\,сек$. Область, позначену сірим кольором, можна ідентифікувати як дифузійну зону.

Для числового розв'язання параболічних рівнянь (1.18-1.19) був використаний метод скінченних елементів, реалізований на основі програмних пакетів з відкритим кодом FEniCS [208]. Абсолютна похибка розрахунків для концентрації і фази витримувалася в межах $< 10^{-5}$. Щоб дослідити процес формування дифузійної зони, було виконано моделювання

методом теорії фазових полів в одновимірній (планарній) геометрії для температур $T_1 = 953\,^\circ K$ і $T_2 = 1083\,^\circ K$ (відповідно, нижче і вище евтектичної температури $T_{eut} = 1075\,^\circ K$). З цією метою рівняння (1.18-1.19) розв'язувалися з початковими умовами, що описують контакт двох компонент у твердій фазі (Рис. 6.18, крива 1). При цьому співвідношення компонент вибиралося таким чином, щоб забезпечити середню концентрацію в системі рівною евтектичній, c=0.3.

Відомо, що рівняння теорії фазових полів (1.18-1.19) допускають розв'язок для нескінченно довгого існування метастабільної перегрітої твердої фази ($\varphi = 0$). Тому, щоб ініціювати кінетичні процеси, в початковий розподіл для фази був доданий випадковий шум амплітудою 0.05-0.15. Вплив випадкових флуктуацій на дисипативну кінетику в моделюванні не враховувався, оскільки останні не впливають на усталені стаціонарні стани.

Результати розрахунків сталих розподілів концентрації і фази для температур $T_1 = 953\,^\circ K$ і $T_1^* = 473\,^\circ K$ (для моменту часу $t = t_{max} = 4000\,сек$), нижче евтектичної температури, наведені на Рис. 6.18. Для температури $T_1 = 953\,^\circ K$, нижче евтектичної точки, моделювання показують, що в результаті релаксації формується кінцевий стаціонарний стан, що відповідає профілю концентрації тверда фаза А – дифузний інтерфейс – тверда фаза В. Область, позначена на Рис. 6.18 сірим кольором інтерпретується як дифузний інтерфейс. При цьому ширина дифузійної зони зменшується зі зниженням температури. У розрахунках було перевірено, що використання будь-якого з початкових розподілів концентрації, зображених на Рис. 6.17, дає ідентичні кінцеві стаціонарні профілі концентрацій, що дає підстави розглядати отримані розподіли як відповідні термодинамічній рівновазі.

Моделювання, виконані для температури $T_2 = 1083\,^\circ K$, тобто трохи

вище евтектичної точки (Рис. 6.19), свідчать про формування стаціонарного стану, який характеризується наявністю шару рідкої фази всередині дифузійної зони, що корелює з експериментальними спостереженнями [205-206]. Відзначимо, що такі стаціонарні трифазні стани (тверда фаза A + рідина + тверда фаза B) можна розглядати як стани повного розпаду (подібно наведеним на Рис. 6.18), але з рідким інтерфейсом. Варто відзначити, що подібні моделювання, виконані для системи AgSi, приводять до цілком аналогічних результатів.

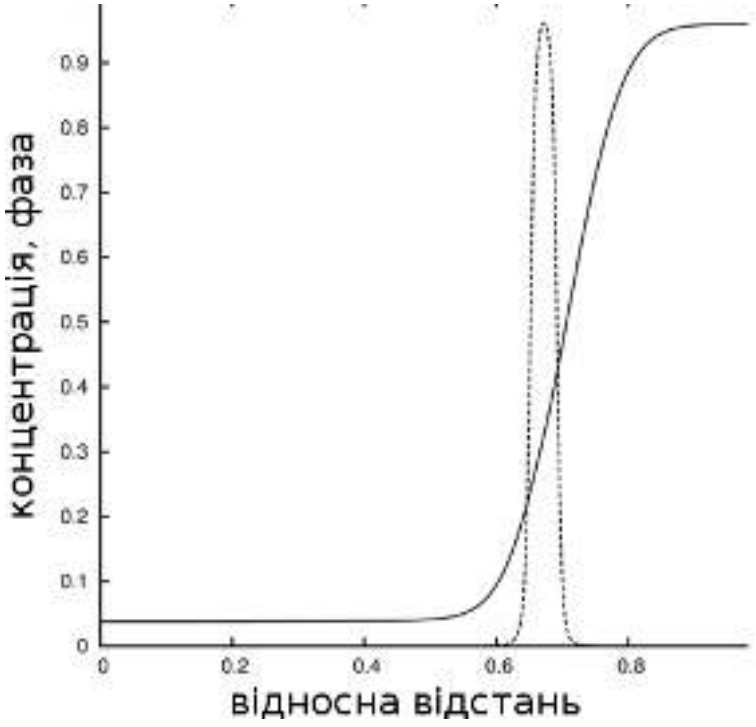


Рис. 6.19 Усталені стаціонарні розподіли для фази (штрихована крива) і концентрації (суцільна крива), отримані в моделюваннях процесу релаксації до стану рівноваги в рамках теорії фазових полів для температури $T_2 = 1083\,^\circ K$. В області контакта між компонентами спостерігається утворення шару рідкої фази.

У зв'язку з представленим несподіваним результатом виникає фундаментальне питання, - про інтерпретацію і природу спостережуваних в розрахунках стаціонарних трифазних станів, зокрема, чи є вони

рівноважними або метастабільними. Для вивчення цього питання, була виконана серія моделювань з різними початковими умовами поблизу передбачуваної евтектичної точки, які супроводжувалися обрахунками вільної енергії системи, визначеної функціоналом (1.17).

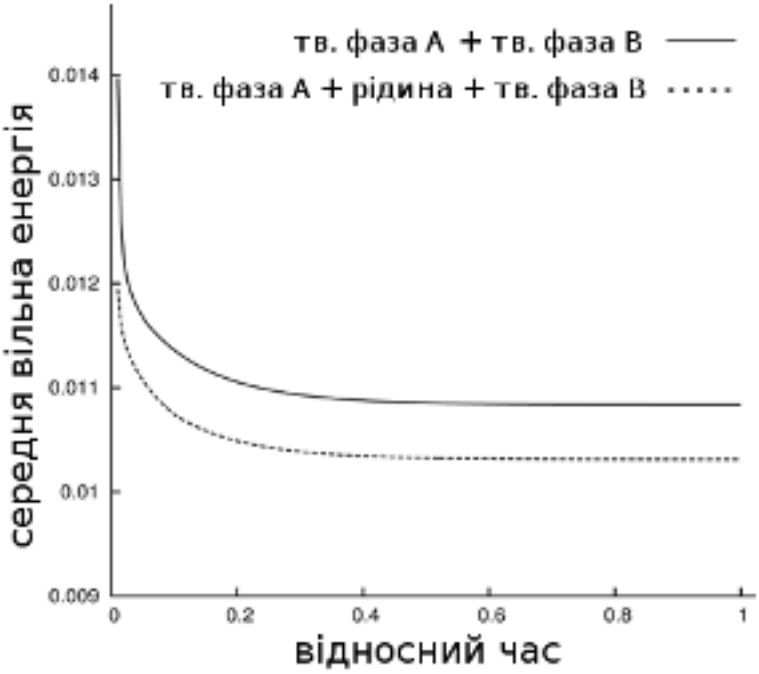


Рис. 6.20 Еволюція середньої густини вільної енергії системи для температури $T_2 = 1083\,^\circ K$ та евтектичної концентрації $c = 0.3$ для стаціонарних станів: тверда фаза A + тверда фаза B (повний розпад; суцільна крива); тверда фаза A + рідина + тверда фаза B (повний розпад з рідким інтерфейсом; штрихована крива). Час вимірюється в одиницях t / t_{max}; густина вільної енергії - в одиницях RT_A^M / v_m

Для однієї і тієї ж температури і середньої концентрації (тобто, для однієї і тієї ж точки на фазовій діаграмі), в результаті релаксації система може потрапити в пастку локального мінімуму вільної енергії і "застрягти" в метастабільному стані, або досягти стану термодинамічної рівноваги, відповідного абсолютному мінімуму вільної енергії. При цьому траєкторія релаксації системи в просторі фазових змінних і кінцевий результат

визначаються початковими розподілами фази і концентрації.

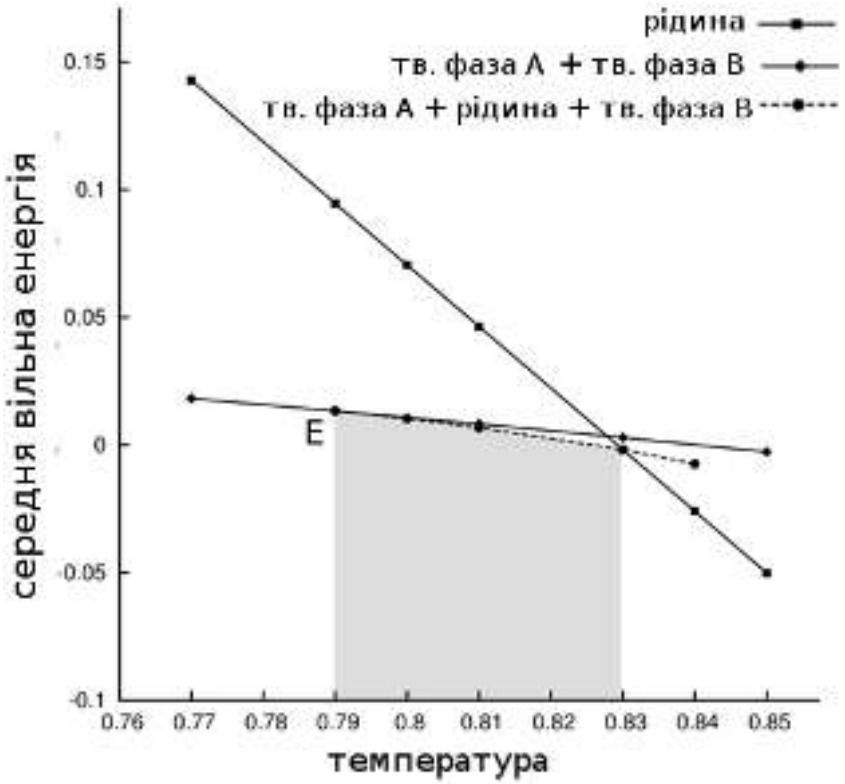


Рис. 6.21 Поведінка середньої густини вільної енергії в залежності від температури для різних стаціонарних станів для евтектичної концентрації c=0.3. Результати моделювань релаксації бінарної системи (з різними початковими розподілами фази і концентрації) до стаціонарних метастабільних (або рівноважного) станів на основі теорії фазових полів. Областю сірого кольору відзначений температурний інтервал, в якому кінцевий трифазний інтерфейс (штрихована крива) має найменшу вільну енергію. Температура вимірюється в одиницях T_A^M ; густина вільної енергії - в одиницях RT_A^M/v_m

Приклад поведінки вільної енергії системи в процесі релаксації до рівноважного і метастабільного станів, відповідним повному розпаду з рідким інтерфейсом і двофазному повному розпаду для температури $T_2 = 1083\,^\circ K$ і евтектичної концентрації $c = 0.3$ наведено на Рис. 6.20

(Густина вільної енергії вимірюється в одиницях $f_0 = RT_A^M / v_m = 1316.5$ Дж/см^3).

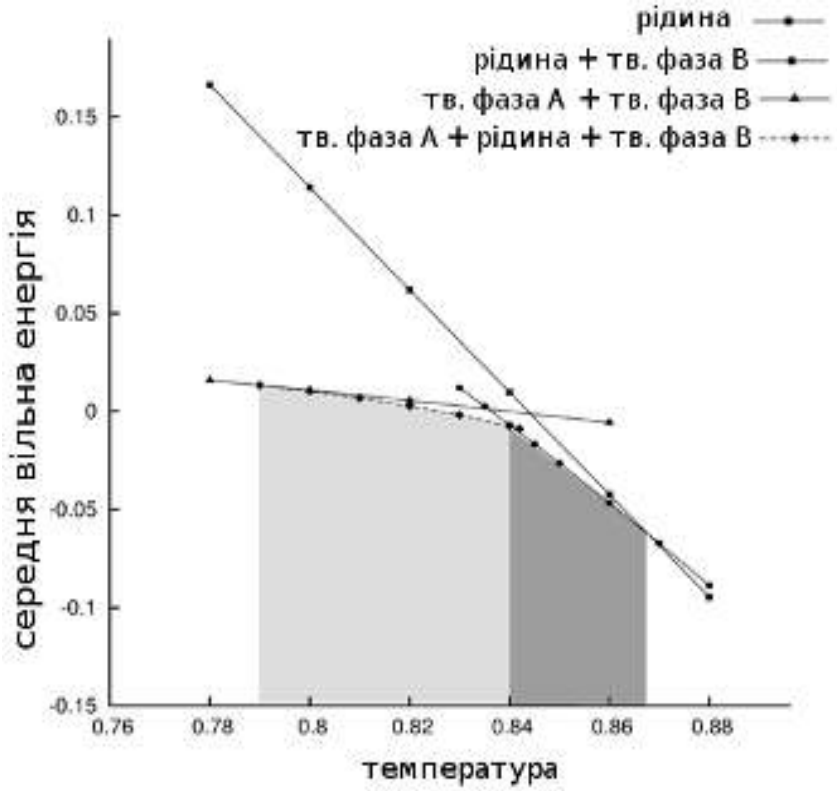


Рис. 6.22 Поведінка середньої густини вільної енергії в залежності від температури для різних стаціонарних станів для концентрації c=0.4 (відмінної від евтектичної). Результати моделювань релаксації бінарної системи (з різними початковими розподілами фази і концентрації) до стаціонарних метастабільних (або рівноважного) станів на основі теорії фазових полів. Областю сірого кольору відзначений температурний інтервал, в якому трифазний інтерфейс має найменшу вільну енергію; темно-сірий колір позначає температурний інтервал, в якому найменшу енергію має стан "рідина". Температура вимірюється в одиницях T_A^M ; густина вільної енергії - в одиницях RT_A^M / v_m

При цьому обчислена середня вільна енергія для однорідного рідкого стану для тієї ж точки на фазовій діаграмі виявляється набагато вище енергій

як двофазного, так і трифазного станів, $f_L/f_0=0.07\,05$ (в зв'язку з цим її на Рис. 6.20 не показано).

Таким чином, з вищевикладеного випливає, що термодинамічна рівновага в системі в точці фазової діаграми $T_2=1083\,°K;c=0.3$ відповідає стаціонарному стану з трифазним інтерфейсом "тверда фаза А + рідина + тверда фаза В" з мінімальною вільною енергією, а однорідний рідкий стан і двофазний стан з повним розпадом є метастабільними.

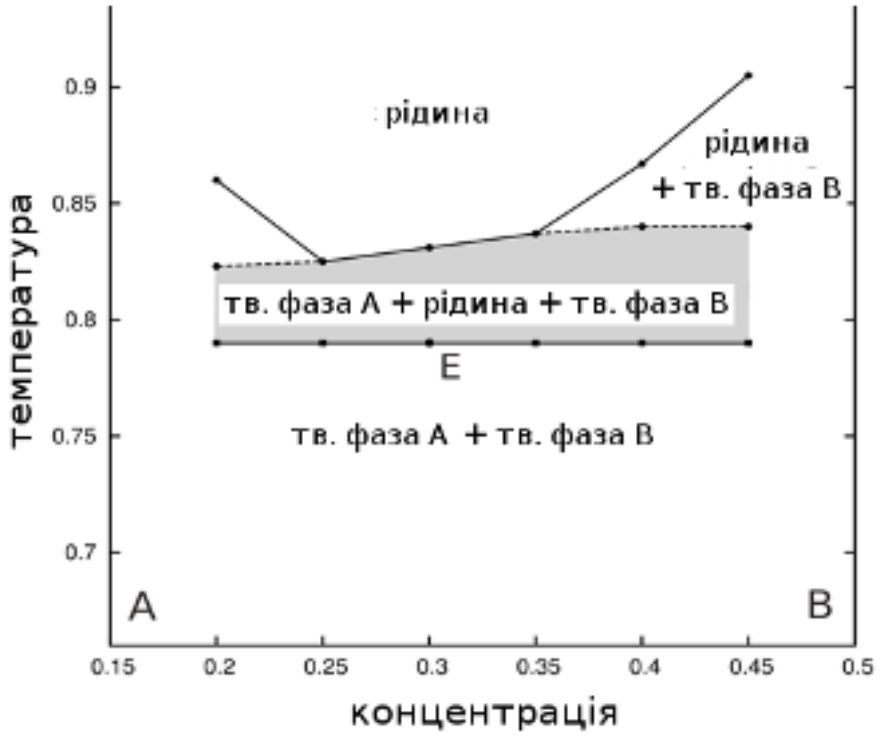


Рис. 6.23 Діаграма фазових станів поблизу евтектичної точки, побудована на основі розрахунків теорії фазових полів з безпосереднім обчисленням функціоналу вільної енергії системи відповідно до співвідношення (1.17). Температура вимірюється в одиницях T_A^M .

Зауважимо, що цей теоретичний висновок, заснований на теорії фазових полів, знаходиться в протиріччі з класичним виглядом фазової діаграми для бінарної евтектики, оскільки точка $T_2=1083\,°K;c=0.3$

знаходиться точно над евтектичною точкою і повинна потрапляти в область рідкої фази.

Для більш детального розгляду цього питання, було проведено ряд подальших обчислень, пов'язаних з визначенням вільної енергії можливих стаціонарних станів в області евтектичної точки і побудова відповідної фазової діаграми. Результати розрахунків поведінки вільної енергії і побудована на їх основі фазова діаграма системи наведені на Рис. 6.21-6.23.

Нетривіальний результат полягає в тому, що, згідно з розрахунками теорії фазових полів, крива солідус розщеплюється і утворює відносно вузьку (шириною приблизно $\simeq 50\,^{\circ}\mathrm{C}$) область Δ, де термодинамічно рівноважними є стани, що описують повний розпад, але з шаром рідини всередині дифузійної зони (тобто, з трифазним інтерфейсом "тверда фаза A + рідина + тверда фаза B ").

У зв'язку з цим слід зробити ряд важливих зауважень. По-перше, скажемо декілька слів про стандартну техніку отримання фазових діаграм за допомогою методу загальних дотичних. Останній нехтує градієнтними членами у функціоналі вільної енергії (1.17), в результаті чого внесок інтерфейсів у вільну енергію не враховується. Як наслідок, фазова діаграма, побудована методом загальних дотичних, описує рівновагу між однорідними фазами, і буде справедлива для систем, в яких поверхневою енергією інтерфейсів можна знехтувати. Тим часом добре відомо, що діаграма станів в загальному випадку залежить від геометрії системи, і в тому числі від наявності інтерфейсів. Класичним прикладом цього є ефект Гіббса-Томсона, коли за рахунок поверхневої енергії в сферичній геометрії при малих радіусах температура плавлення знижується. Зауважимо, що цей ефект відтворюється в рамках теорії фазових полів для однокомпонентних систем [70], тому що остання враховує градієнтні члени у вільній енергії. Підкреслимо також, що профілі, представлені на Рис. 6.19 є точними розв’язками рівнянь теорії фазових полів (1.18-1.19) для термодинамічної

рівноваги, тому вони забезпечують виконання точного співвідношення для хімічного потенціалу $\mu = \text{const}$ у всій області розв'язку. Всередині трифазного інтерфейсу це співвідношення також залишається справедливим, в той час як розподіли для фази і концентрації очевидно не є однорідними. Наведена на Рис. 6.23 фазова діаграма відноситься до системи невеликих розмірів, в якій внесок енергії інтерфейсу істотний. При збільшенні розмірів системи (або зменшенні питомої поверхневої енергії міжфазного інтерфейсу) ширина температурного інтервалу Δ буде зменшуватися і в межі нескінченної системи прямувати до нуля. Таким чином, природно припустити, що зміни, які спостерігаються на фазовій діаграмі, отриманої шляхом розв'язання рівнянь теорії фазових полів, є наслідком урахування енергії інтерфейсу.

По-друге, слід зазначити обмеженість самої моделі теорії фазових полів, яка допускає лише два можливих фазових стани, - рідкий і твердий. В реальності речовина в області інтерфейсу внаслідок поверхневих ефектів може мати нетривіальну структуру, проміжну між кристалічною і рідкою фазою.

Зважаючи на все вищевикладене, можна очікувати, що прояв станів повного розпаду з трифазним інтерфейсом і відповідні зміни у фазовій діаграмі можуть спостерігатися в евтектичних системах з дрібнозернистою структурою, або у системах з високою питомою поверхневою енергією міжфазного інтерфейсу. У зв'язку з цим відзначимо ряд експериментів, в яких спостерігалася мікросепарація фаз в рідкій евтектиці вище евтектичної точки [195, 196]. Це явище також може розглядатися як прояв утворення трифазних станів. Цікаво, що при тривалому (протягом декількох годин) витримуванні в ізотермічних умовах, сепарація спостерігалася навіть на макроскопічному рівні.

Представлені результати моделювання контактних явищ у бінарних евтектичних системах демонструють роль енергії інтерфейсу як можливий

механізм контактного плавлення та вищезазначених пов'язаних явищ.

6.4 Висновки

1. На основі стандартної версії теорії фазових полів виконано комп'ютерне моделювання структуроутворення в борид-боридній кераміці. Відтворюються характерний вигляд фазової діаграми в області евтектичної точки, просторова сегрегація компонент і формування структури з переохолодженого розплаву, повний розпад системи при релаксації до термодинамічної рівноваги. Також відтворюється процес формування волокнистих структур при спрямованій кристалізації і характер залежності просторового параметра структури, що утворюється, від швидкості. Показано, що впорядковані волокнисті структури утворюються лише в певному діапазоні швидкостей кристалізації. Подальший прогрес в описі структуроутворення в борид-боридних композитах можна очікувати з уточненням фізичних параметрів, необхідних для формулювання моделі теорії фазових полів і застосуванням більш деталізованих мультифазних (в тому числі і тривимірних) моделей, які б брали до уваги відмінність кристалічної структури компонент.

2. На основі теорії фазових полів з незмішуваністю компонент в твердому стані досліджена кінетика контактного плавлення і пов'язаних з ним міжфазних явищ в бінарній евтектичній системі CuSi. Для аналізу кінетики в рамках теорії фазових полів запропоновано метод прямого обрахунку функціоналу вільної енергії і показана можливість існування рівноважних трифазних (тверда речовина-рідина-тверда речовина) станів поблизу евтектичної точки, які описують повний розпад з рідким інтерфейсом. Продемонстрована роль міжфазної поверхневої енергії в явищах контактного плавлення і формуванні дифузійної зони, які спостерігаються в експериментах з бінарними системами метал-кремній.

РОЗДІЛ 7
СТРУКТУРНА КІНЕТИКА ПРИ КОНТАКТНИХ ЯВИЩАХ ТА РУЙНУВАННІ КРИСТАЛІВ. МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЮ ДИНАМІКОЮ

Щоб отримати більш глибоке розуміння проблем, пов'язаних з контактними явищами і евтектичним плавленням в евтектичних системах, було виконано також ряд атомістичних моделювань. Основні питання, які досі залишаються маловивченими на атомному рівні, стосуються структурних і транспортних властивостей інтерфейсної зони і кінетики процесу контактного плавлення в евтектичних системах. Як свідчать експерименти, структура міжфазного інтерфейсу у евтектичних системах може залежати від умов кристалізації та мати дифузний характер. Для прикладу наведемо експериментальну роботу [219], в якій методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) високої роздільної здатності була досліджена структура міжфазного інтерфейсу в системі Fe_3O_4–YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$), отриманого в результаті спрямованої кристалізації, і продемонстровано залежність структури від напряму кристалізації та можливість утворення розупорядкованого дифузного інтерфейсу (Рис. 7.1).

У даному розділі представлені результати дослідження властивостей міжфазного інтерфейсу на прикладі бінарної евтектики AgCu методом молекулярної динаміки з використанням потенціалу методу зануреного атома (EAM, embedded atom method), [220]. Система AgCu було обрана як модельна, бо є добре вивченою експериментально і має просту фазову діаграму [218], а вищезгаданий потенціал якісно відтворює цю фазову діаграму в широкій області концентрацій і температур, і, тим самим, може служити основою для реалістичних числових експериментів. Евтектичне плавлення в цій системі в рамках молекулярної динаміки вивчалося раніше в роботі [221]. Однак метою представлених нижче моделювань було, перш за

все, дослідити структуру і транспортні властивості зони контакту в околі та нижче евтектичної точки, та прояснити питання щодо залежності контактних явищ від взаємної орієнтації граток компонент.

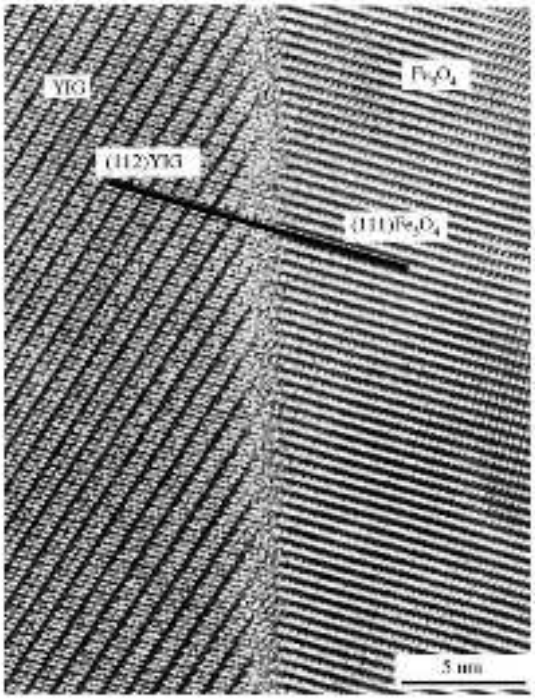


Рис. 7.1. Зображення граток евтектики оксиду заліза та залізно-іттрієвого гранату (Fe_3O_4-YIG), отриманої при спрямованій кристалізації, що ілюструє дифузність атомного впорядкування YIG поблизу міжфазного інтерфейсу. Напрямок зростання був [112]f//[113]y. Фото взято з роботи Дж. Ехігойя [219].

Окрім того, в цьому розділі представлено також результати дослідження процесів деформації та руйнування кристалічних структур на основі відстеження змін в топології мережі хімічних зв'язків між атомами. Застосування такого підходу виконано в рамках атомістичних моделювань молекулярною динамікою на прикладі деформації та руйнування кристала ікосаедричного карбіду бора $B_{12}C_3$. Основні результати, викладені у даному розділі, були опубліковані у роботах [11, 12].

7.1 Структура міжфазного інтерфейсу, явище передплавлення і контактного плавлення в бінарних евтектиках. Моделювання контактних явищ в системі AgCu методом молекулярної динаміки

Числові експерименти були спрямовані на вивчення кінетики процесів релаксації і плавлення взаємодіючих ідеальних граток Ag і Cu при контакті однією з одною, вивчення структури інтерфейсу поблизу евтектичної температури і вивчення інтенсивності дифузії атомів в дифузійній зоні. Також були розглянуті ефекти взаємної орієнтації кристалічних граток, що формують інтерфейс, оскільки експериментальні дані вказують на залежність контактних явищ від орієнтації [205, 219].

Числове моделювання властивостей інтерфейсу і контактних явищ в системі AgCu було виконано з використанням пакету програм LAMMPS [222]. Використовуваний ефективний EAM-потенціал, запропонований в роботі [220] для даної системи, якісно відтворює фазову діаграму в цілому, при цьому теоретичні значення евтектичної температури і концентрації для даного потенціалу складають $T_{eut}=935^{\circ}K$, $c_{eut}=0.46\ (at.Ag)$, а відповідні експериментальні значення є рівними $T_{eut}^{\exp}=1052^{\circ}K$, $c_{eut}^{\exp}=0.6\ (at.Ag)$ [218].

В якості одиниці довжини і маси у цьому параграфі всюди використовується ангстрем і атомна одиниця маси, відповідно. Параметри системи, використані в розрахунках, були задані наступним чином: тип гратки - ГЦК для обох компонент; маси атомів: $m_{Cu}=63.5$, $m_{Ag}=107.9$; параметри гратки: $a_{Cu}=3.61$, $a_{Ag}=4.085$.

Початкова конфігурація атомів задавалася у вигляді двох прямокутних паралелепіпедів, заповнених кристалічними гратками срібла і міді, що знаходяться в контакті один з одним. Були розглянуті 2 варіанти взаємної орієнтації граток міді і срібла: ідентична орієнтація граток Cu і Ag, і випадок,

коли гратка Ag повернена в площині XOY відносно гратки Cu під кутом $\phi = 45^{\circ}$ за умови, що напрямок осі OX вибрано перпендикулярно площині інтерфейсу.

Початкова відстань між зовнішніми атомними площинами міді і срібла, які утворюють інтерфейс, істотно впливає на поведінку системи. Неадекватний вибір цієї відстані призводить до різкого збурення термодинамічних параметрів системи в початковий момент часу, і може значно вплинути на характер релаксації і викликати руйнування системи. Щоб визначити оптимальні значення для взаємного розташування граток Cu і Ag, що мінімізує збурення в системі, був виконаний ряд розрахунків зі зміщеннями граток в паралельному і перпендикулярному напрямках до площини інтерфейсу в діапазоні 1.0-5.0 ангстрем. Було встановлено, що зміщення граток в напрямку, паралельному інтерфейсу мало позначається на поведінці системи, в той час як температурне збурення на початку моделювання залежить в основному від відстані між зразками міді і срібла *d*. Кращі результати були досягнуті в тому випадку, коли величина *d* становить приблизно половину суми відстаней між атомними площинами в сусідніх гратках, паралельними інтерфейсу. Оптимальні значення для параметра *d* були визначені як *d* = 2.2 ангстрем для випадку ідентичної орієнтації граток і *d* = 1.44 ангстрем для випадку поверненої орієнтації. При цьому час переходу системи до стану з середньою стаціонарною температурою не перевищував 15 пс, а початкові збурення температури залишалися в межах 100°К, тобто порядку амплітуди флуктуацій, що спостерігаються в моделюванні.

У випадках обох орієнтацій граток моделювання виконувалося для NPT-ансамблю з використанням періодичних граничних умов, для тиску *P*=1 бар.

Числові експерименти для однакової орієнтації граток Cu і Ag (Рис. 7.2) були виконані для загального числа частинок в системі N=9834

$\left(N_{Cu}=5994\,;N_{Ag}=3840\right)$. Відзначимо, що точна загальна концентрація компонент тут не важлива, оскільки вивчаються властивості інтерфейсу. Результати розрахунків наведені на Рис. 7.3 - 7.5. Була виконана серія числових моделювань в температурному інтервалі Т=800÷1150° К, поблизу теоретичного значення евтектичної температури.

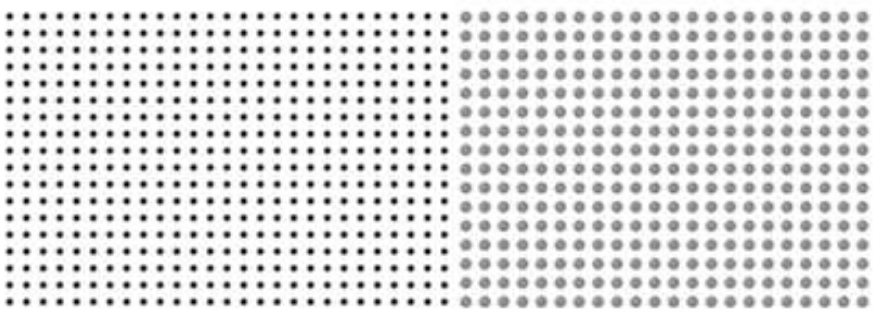


Рис. 7.2 Початкова конфігурація для ідентичної орієнтації граток Cu і Ag, використана в моделюванні. Положення атомів Cu і Ag позначені чорними дрібними (зліва) і сірими великими кружками (праворуч), відповідно.

На рис. 7.3 показані кінцеві конфігурації атомів, отримані в моделюванні на момент часу *t*= 100-140 нс і поведінку енергії в залежності від часу в процесі релаксації в системі для температур 1000, 1050, 1100 і 1150° К. Як видно з результатів, при температурі *T* = 1000-1050°К енергія стабілізується протягом відносно короткого проміжку часу *t* ≈ 50 нс, і система переходить в стаціонарний стан. Відповідні конфігурації частинок демонструють, що взаємодія кристалічних компонентів призводить до утворення розупорядкованої інтерфейсної (дифузійної) зони шириною 5-20 ангстрем. Можна припустити, що показаний на Рис. 7.3 стан зі стаціонарним невпорядкованим інтерфейсом при Т=1000-1050°К є метастабільним, тому що теоретична евтектична температура для використовуваного EAM-потенціалу становить $T_{eut}=935^{\circ}K$, і при тривалих часах спостереження має відбутися плавлення системи.

Зауважимо, що зниження температури призводить до зменшення контактних явищ, таких як ступінь розупорядкованості, зміна енергії в процесі релаксації до рівноваги і ширини дифузійної зони, і для температур, набагато нижче евтектичної, вони можуть бути незначними.

При більш високих температурах ($T = 1100 - 1150^{\circ} K$) загальна енергія не стабілізується з часом, а натомість у системі спостерігається її зростання, що супроводжується збільшенням ширини дифузійної зони. Зрозуміло, що в цьому випадку в системі виникає феномен контактного плавлення, і в підсумку можна спостерігати повне плавлення компонентів.

Спостережувані процеси показують, що початкова конфігурація сусідніх ідеальних кристалічних граток є нерівноважною. Вільна енергія системи може тільки зменшуватися в процесі релаксації до стану рівноваги, тому деяке збільшення повної енергії свідчить про те, що внесок ентропії у вільну енергію домінує внаслідок збільшення безпорядку в дифузійній зоні.

Відзначимо різку зміну поведінки енергії системи в момент часу t_0 = 110 нс на Рис. 7.3 при температурі $T = 1100^{\circ} K$. При $t < t_0$ поступове підвищення енергії системи відбувається за рахунок дифузії атомів і збільшення ширини дифузійної зони. При цьому сам процес релаксації якісно не відрізняється від релаксації при T = 1050°K. При $t > t_0$ починається власне контактне плавлення, тобто утворюється шар рідини, кристалічна структура в зоні контакту руйнується, і гратки срібла і міді плавляться вже внаслідок контакту з рідкою фазою.

Вищевикладене ілюструється поведінкою розподілів атомних ймовірностей, наведених на Рис. 7.4, 7.5. Як видно, для температури Т=1050 ° K, що відповідає стаціонарному метастабільному стану інтерфейсу, амплітуда атомних коливань всередині інтерфейсної зони збільшується (що випливає з розширення піків ймовірності, пов'язаних з атомними площинами), і відбувається значне зменшення упорядкованості.

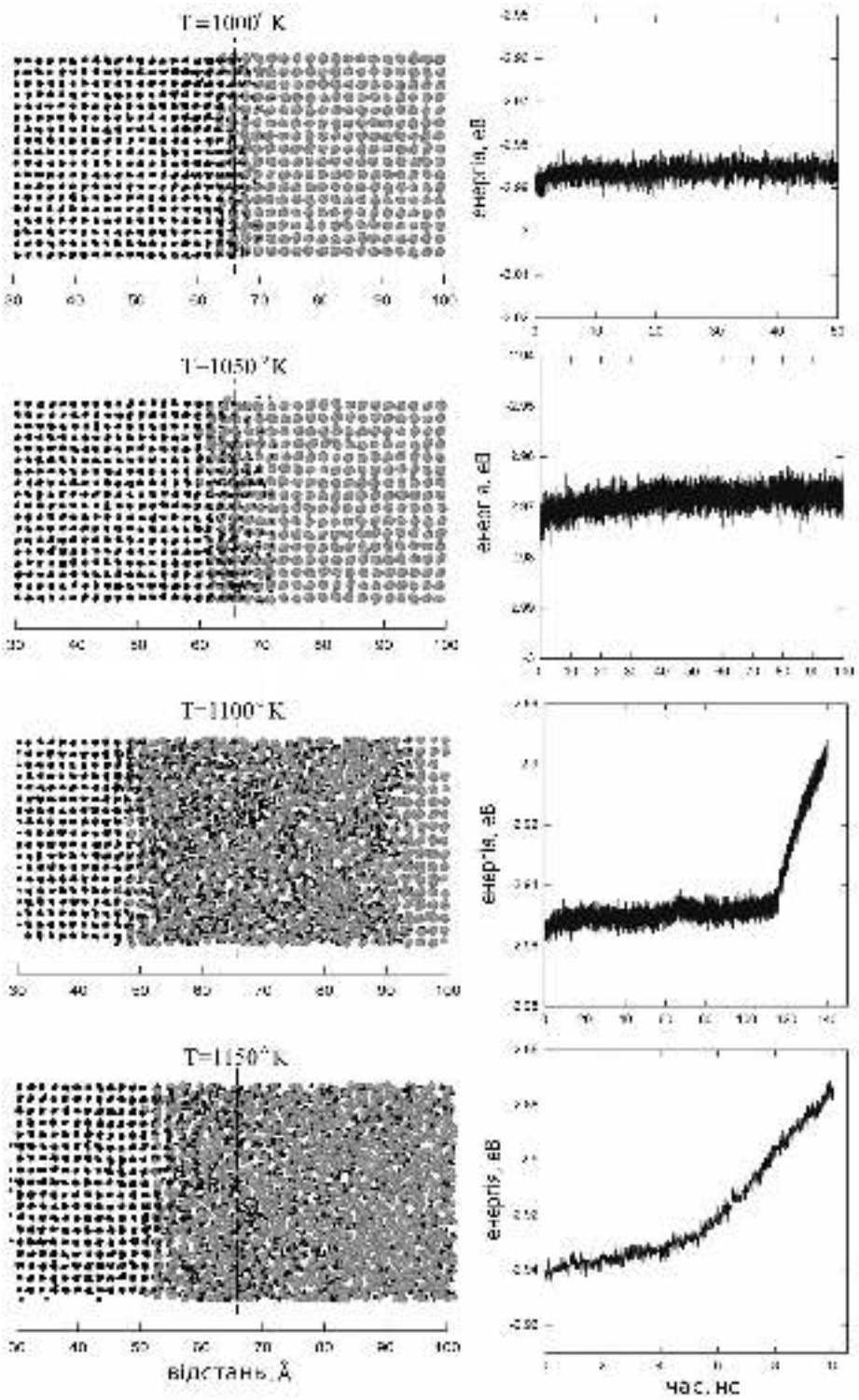


Рис. 7.3 Конфігурації частинок в системі AgCu отримані в моделюваннях з однаковою орієнтацією граток (ліворуч) і залежність повної енергії на частинку від часу в процесі релаксації (праворуч) для температур T=1000, 1050, 1100 і 1150° K (зверху вниз). Положення атомів Cu і Ag позначені чорними дрібними і сірими великими кружками, відповідно.

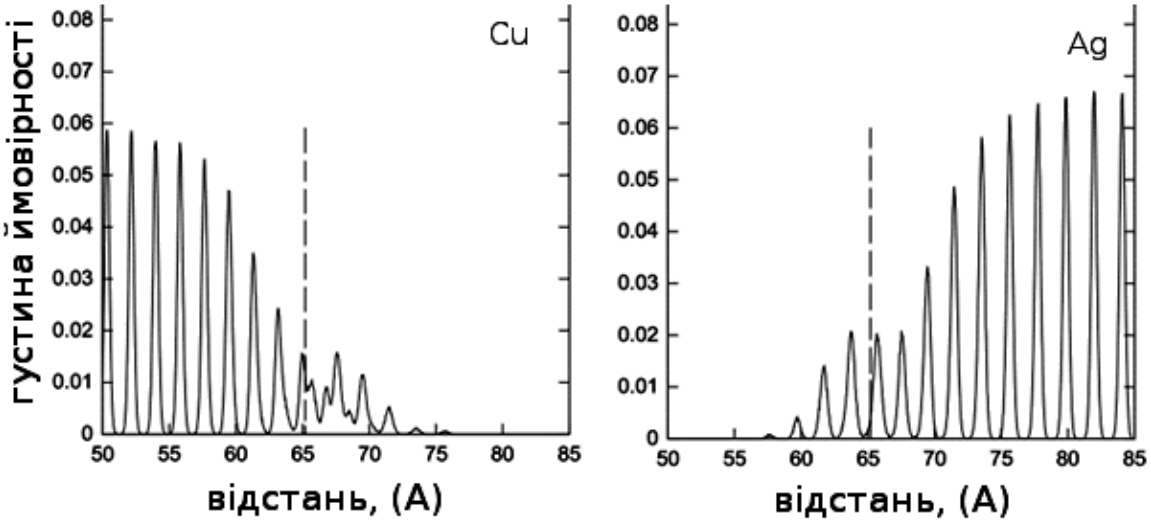


Рис. 7.4 Розподіли ймовірностей для атомів Cu і Ag у зоні інтерфейсу, отримані при моделюванні для ідентичної орієнтації граток для температури T=1050° К.

У той же час, кореляції атомних положень в напрямку OX (перпендикулярно до інтерфейсу) як і раніше зберігаються.

Процес контактного плавлення можна детально простежити за результатами, отриманими для температури T=1100°K. За час моделювання до $t_0 \approx 110$ нс, приріст енергії відбувається з відносно невеликою швидкістю (Рис. 7.3), і відповідні ймовірності розподілу, за період часу $t < t_0$, виявляють виражені кореляції в зоні інтерфейсу. У момент часу t_0 поведінка системи різко змінюється. Темп зростання енергії стає значно вищим, і відповідні розподіли ймовірностей демонструють зникнення кореляцій в атомних положеннях у напрямку OX (Рис. 7.5, внизу), що відображає формування шару рідини. Таким чином, можна припустити, що повномасштабний процес евтектичного плавлення ініціюється збільшенням товщини інтерфейсу і втратою порядку, пов'язаного з наявністю кристалічних структур. Цей висновок узгоджується з результатами роботи [221], де евтектичне плавлення CuAg вивчалося методом молекулярної динаміки з використанням альтернативного EAM-потенціалу.

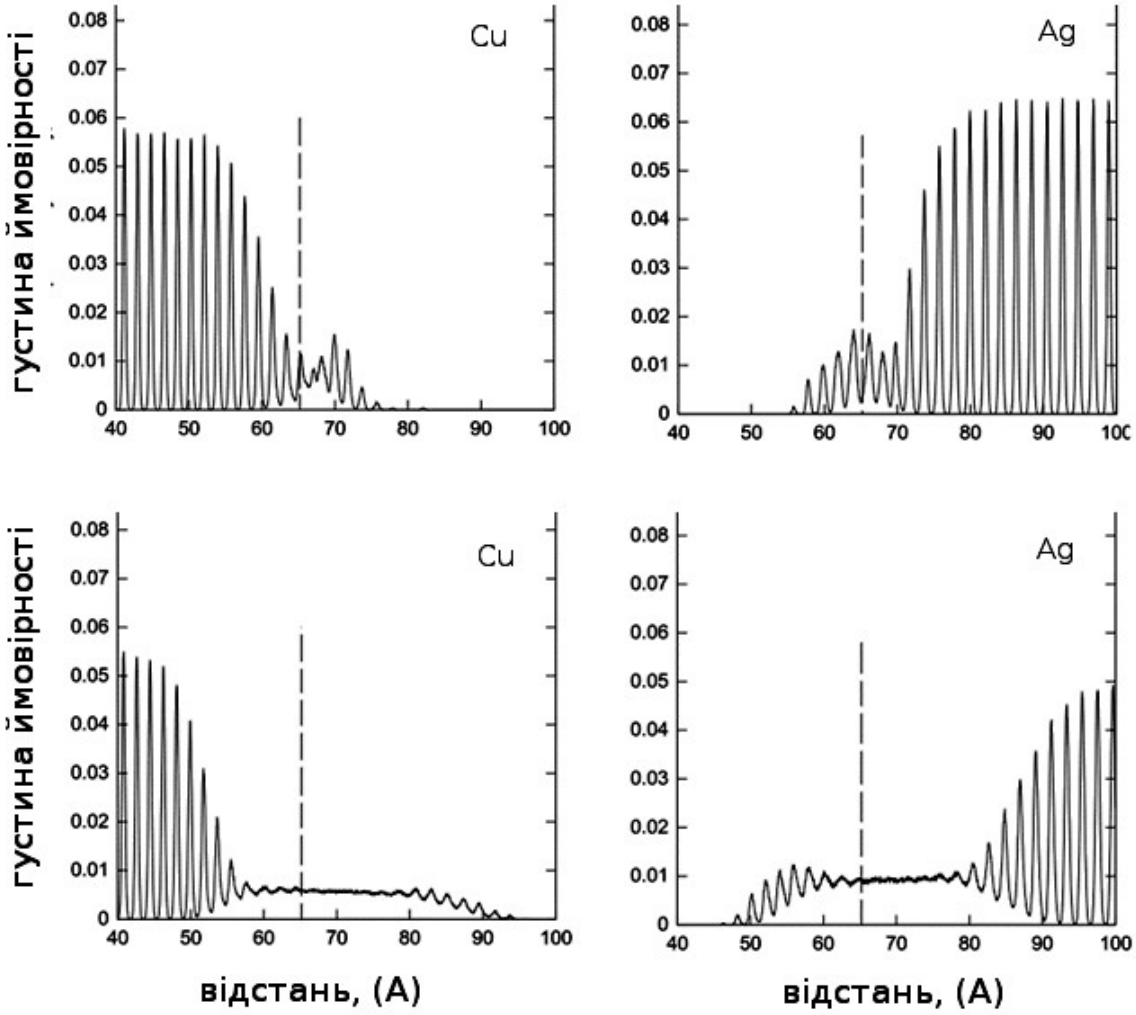


Рис. 7.5 Розподіли ймовірностей для атомів Cu і Ag, отримані при моделюванні для ідентичної орієнтації граток поблизу інтерфейсу для температури T=1100° K для $t < t_0$ =110 нс (вгорі) і для t > 110 нс (внизу).

На Рис. 7.6 представлені розрахункові профілі концентрацій, отримані усередненням в напрямку OX (перпендикулярно до площини інтерфейсу) по відрізках довжиною трьох - чотирьох параметрів гратки. Нетривіальною є немонотонна поведінка концентраційних профілів, яка може розглядатися як прояв фазової сепарації в евтектиці в напрямку OX. Цей ефект не був виявлений в опублікованих раніше розрахунках інших авторів з використанням альтернативного потенціалу EAM [221].

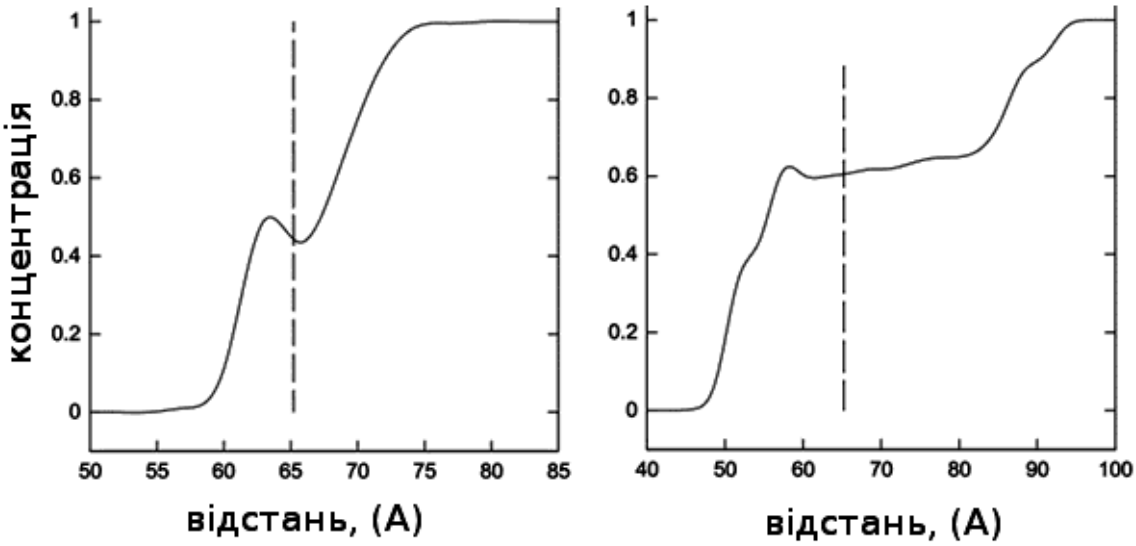


Рис. 7.6 Концентраційні профілі, отримані при моделюванні для випадку ідентичної орієнтації граток Ag і Cu поблизу інтерфейсу для температур T=1050° К (ліворуч) і T=1100° К (праворуч; для $t > t_0$).

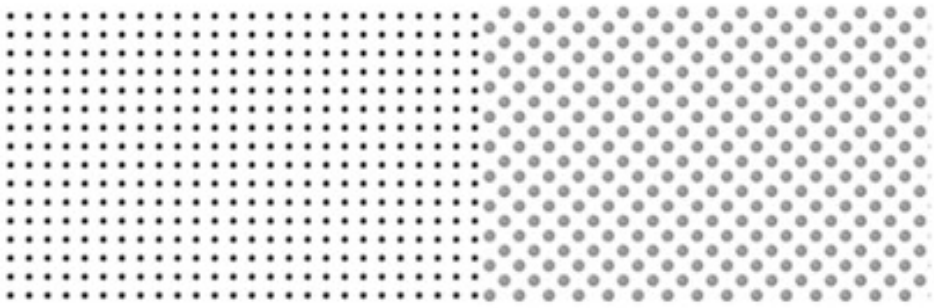


Рис. 7.7 Початкова конфігурація з повернеою на кут $\phi = 45^{\circ}$ взаємною орієнтацією граток Cu і Ag, яка використовувалась в моделюванні. Положення атомів Cu і Ag позначені чорними дрібними і сірими великими кружками, відповідно.

Числові експерименти для повернеої орієнтації граток Cu і Ag (Рис. 7.7) були виконані для загального числа частинок в системі N=8688 $\left(N_{Cu} = 5328; N_{Ag} = 3360\right)$. Моделювання показує, що система з повернеою граткою Ag зберігає якісно аналогічну поведінку (Рис. 7.8 - 7.10).

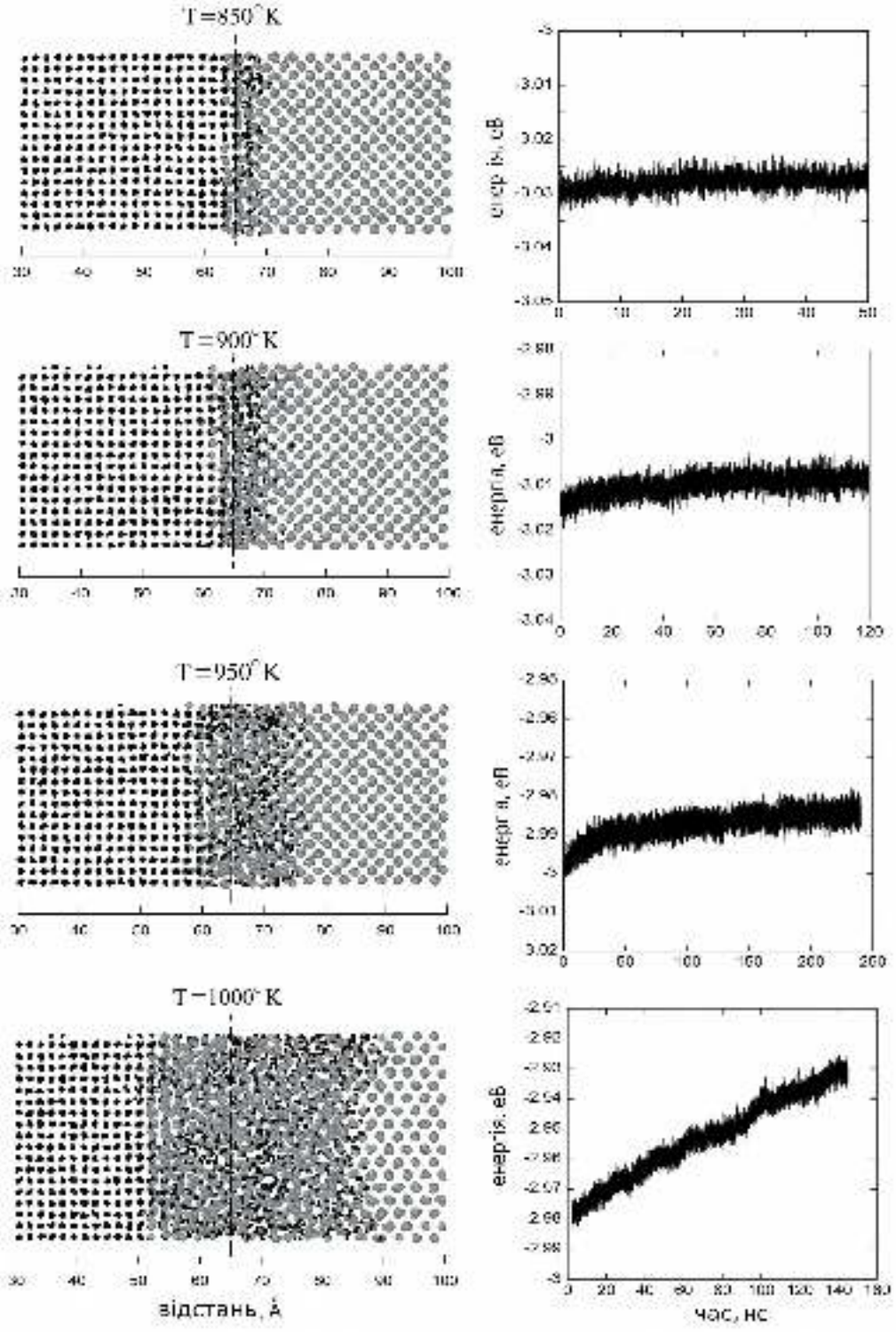


Рис. 7.8 Конфігурація частинок в системі AgCu (ліворуч) і залежність повної енергії системи від часу (на одну частинку) в процесі релаксації (праворуч) для температур $T = 850; 900; 950; 1000^{\circ} K$ (зверху вниз) для випадку поверненої орієнтації граток. Вісь OX спрямована перпендикулярно площині інтерфейсу.

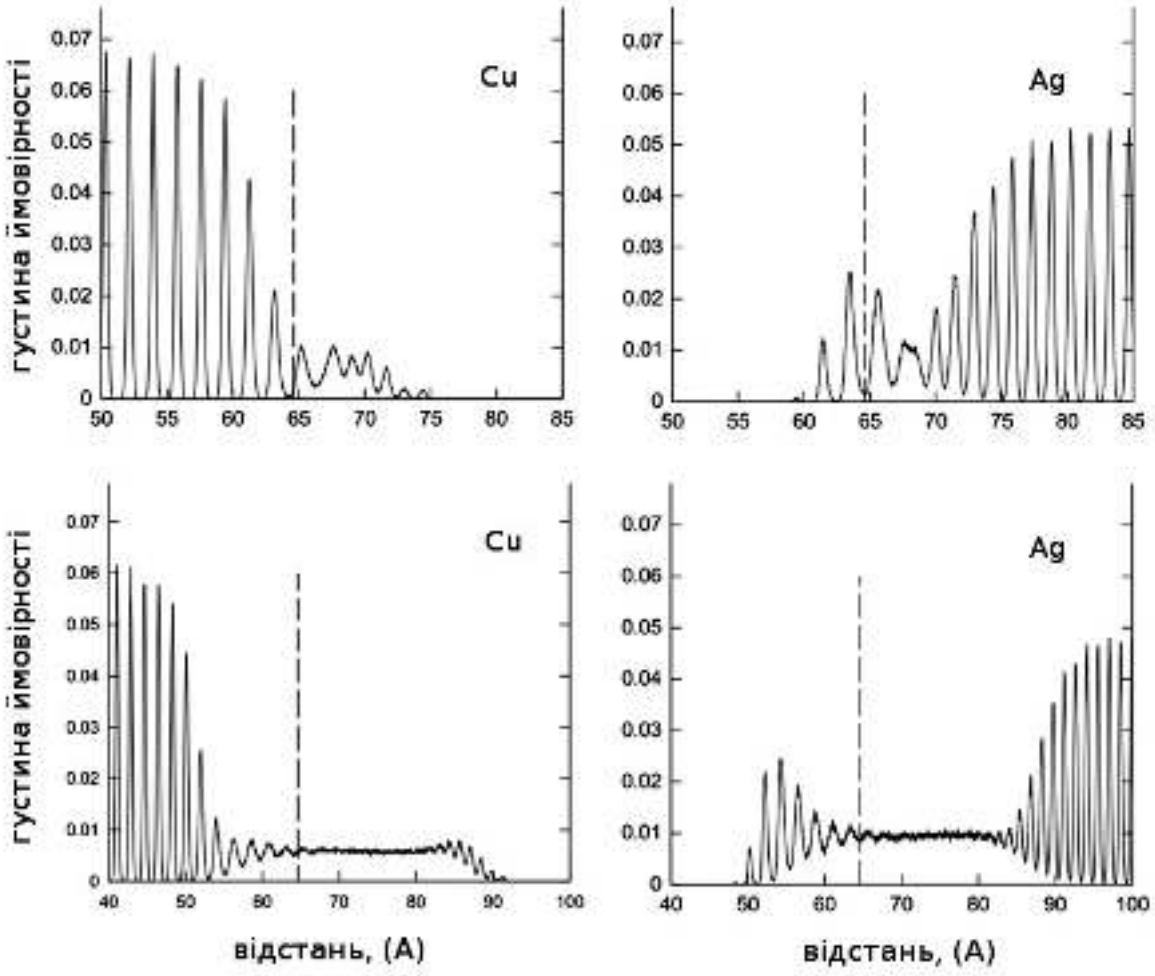


Рис. 7.9. Розподіли густини ймовірності для атомів Cu і Ag в зоні інтерфейсу для температур $T=900^{\circ}K$ (вгорі) і $T=1000^{\circ}K$ (внизу) для взаємної орієнтації граток під кутом $\phi=45^{\circ}$.

В обох випадках поблизу евтектичної температури спостерігається утворення розупорядкованої дифузійної зони шириною близько 5-20 Å, супроводжуване збільшенням амплітуди коливань атомів; при цьому ширина дифузійної зони зменшується зі зниженням температури, і при низьких температурах ефекти стають малопомітними. У розподілах концентрації спостерігається немонотонність, що свідчить про часткову сепарацію фаз. Також в області рідкої евтектики можна візуально спостерігати існування великомасштабних флуктуацій, що також може бути інтерпретовано як

початок процесу сепарації фаз. Основна відмінність у випадку з поверненою орієнтацією граток полягає в тому, що температура T=950 ° K, при якій спостерігається початок процесу контактного плавлення, є набагато нижчою, і краще узгоджується з теоретичним значенням $T_{eut}=935^{\circ}K$.

Слід зазначити, що в будь-якому випадку термодинамічна рівновага нижче евтектичної точки пов'язана з повним розшаруванням твердих фаз. З цієї причини природньо припустити, що стаціонарні інтерфейсні стани, отримані в цих числових експериментах нижче точки евтектики, мають бути близькими до стану рівноваги між фазами кристалічного срібла і міді.

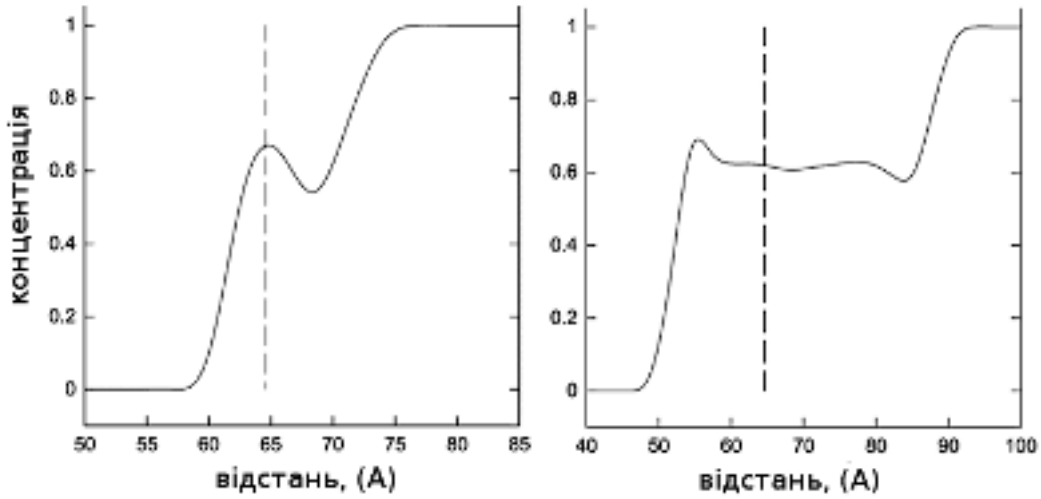


Рис. 7.10 Розподіли концентрації компонент в зоні інтерфейсу для температур $T=900^{\circ}K$ (ліворуч) і $T=1000^{\circ}K$ (праворуч) для випадку взаємної орієнтації граток під кутом $\phi=45^{\circ}$.

Наступне питання, яке вивчалося в числових експериментах, - транспортні властивості в зоні інтерфейсу. З метою оцінити інтенсивність дифузії атомів міді в межовому шарі, була виконана серія розрахунків наступним чином. Коефіцієнт тривимірної дифузії визначався з флуктуаційно-дисипаційного співвідношення Ейнштейна

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\,\Delta t} \tag{7.1}$$

В якості початкових конфігурацій використовувалися, в-основному, конфігурації, отримані в основній серії моделювань, що при температурах нижче евтектичної відповідає виходу системи на стаціонарний стан. Для температури T=1100°К, для випадку ідентичної орієнтації граток компонент, зважаючи на сильну залежність результатів від стадії процесу контактного плавлення, було виконано дві серії обчислень, для часових інтервалів t < 110, та t > 110 нс.

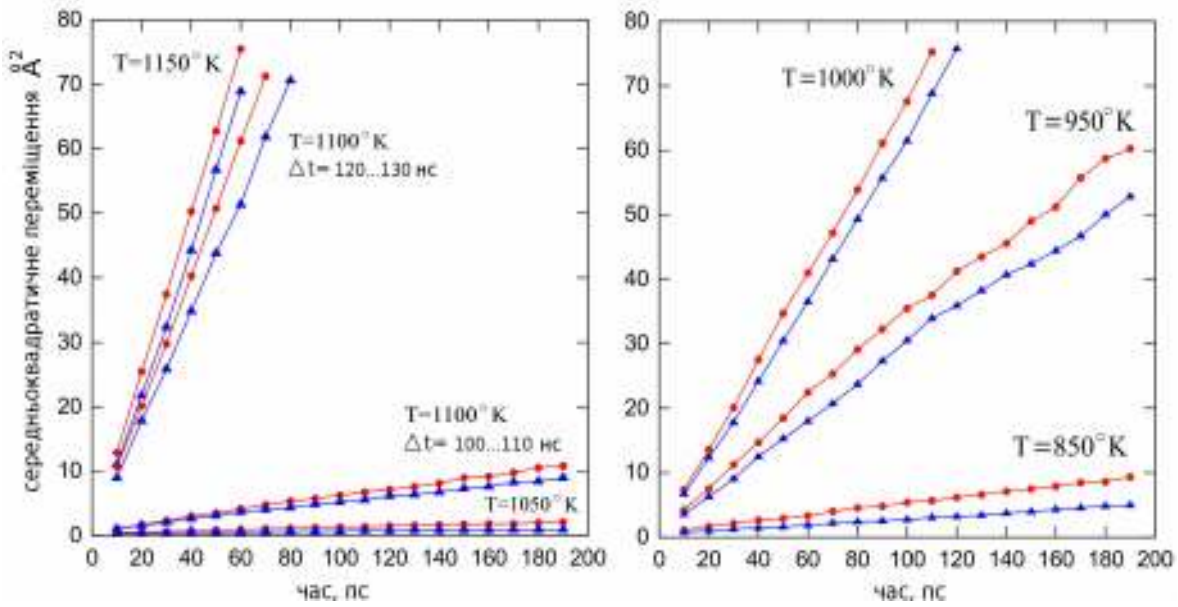


Рис. 7.11 Розрахункові залежності середньоквадратичного переміщення атомів міді (червоні заповнені кружки) і срібла (сині трикутники) в зоні інтерфейсу від часу для температур T=1050; 1100; 1150°К для випадку ідентичної орієнтації граток (зліва); і для температур T=850; 950; 1000°К для випадку поверненої орієнтації (праворуч). Температурі T=1050 ° К на лівому малюнку відповідає нижня пара кривих.

Середньоквадратичне зміщення $\langle \Delta r^2 \rangle$ за час Δt обчислювалося лише для частинок, які на початку знаходилися не далі 1 періоду гратки

(приблизно, 4 ангстрема) від площини інтерфейсу, а сам проміжок часу усереднення Δt вибирався таким, щоб забезпечити лінійну залежність середньоквадратичного зміщення від часу ($\simeq 200\,nc$).

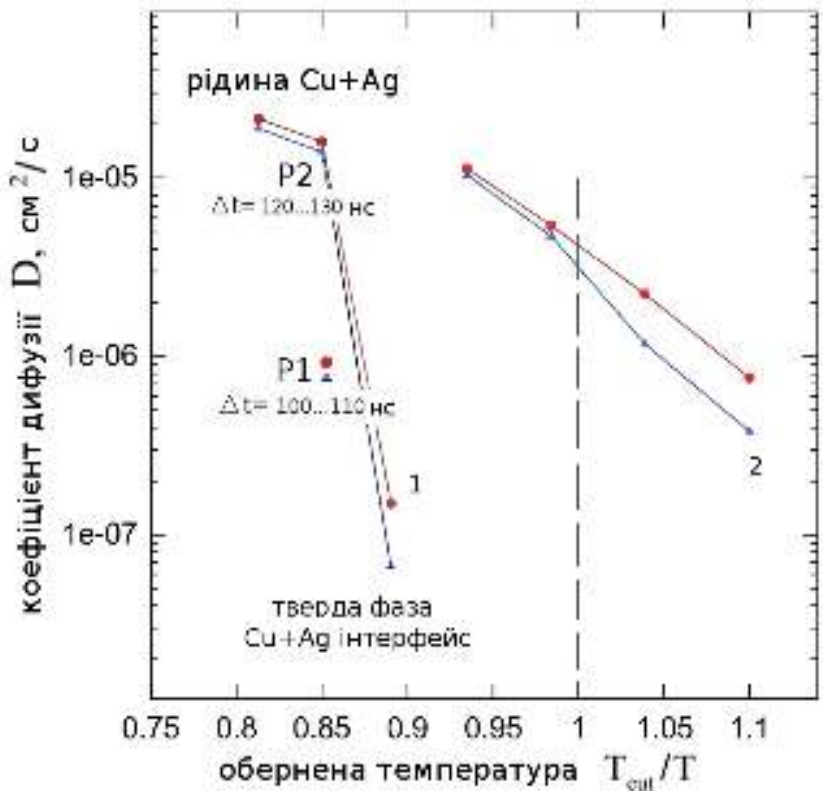


Рис. 7.12 Діаграма Арреніуса для дифузії атомів міді (червоні заповнені кола) і срібла (сині трикутники) в межовій зоні для випадку ідентичної орієнтації граток (1) і поверненої орієнтації (2). Точки P1 і P2 відносяться до коефіцієнтів дифузій, розрахованим в інтервалах часу t = 100 - 110 і 120 - 130 нс, відповідно. Теоретична евтектична температура позначена пунктирною лінією. Середньоквадратичні помилки для обчислених коефіцієнтів дифузії знаходяться в межах 10%.

Зрозуміло, що внаслідок анізотропії системи і залежності ширини дифузійної зони від температури такий метод дає деяку наближену усереднену оцінку коефіцієнта дифузії в межовому шарі. Крім того, результат може залежати і від періоду часу, за яким ведеться усереднення, тому що процеси в загальному випадку є нерівноважними. Проте,

представлені результати роблять можливим отримати важливі якісні висновки. Отримані в моделюваннях залежності середньоквадратичного зміщення від часу для атомів міді і срібла наведені на Рис. 7.11. На Рис. 7.12 результати обчислень наведені у вигляді діаграми Арреніуса.

Як випливає з представлених результатів, для випадку взаємної орієнтації граток під кутом $\phi = 45^{\circ}$, коефіцієнти дифузії атомів в інтерфейсній зоні поблизу евтектичної температури близькі до значень, характерних для рідких металів ($\simeq 10^{-5} см^2/с$ [223]) навіть для стаціонарних станів системи нижче евтектичної точки, тобто, коли контактного плавлення не відбувається.

Для однакової орієнтації граток, значення дифузії виявляються трохи нижче, однак, все ще залишаються значними ($\simeq 10^{-7} см^2/с$) в метастабільних стаціонарних станах.

Таким чином, при підвищенні температури повному контактному плавленню (що відбувається вище евтектичної точки) передує аналогічний процес, але просторово локалізований в зоні інтерфейсу, пов'язаний зі збільшенням ширини зони, поступовим зростанням безпорядку, і підсиленням транспортних властивостей, аж до формування рідкої фази.

7.2 Аналіз топології та функції реакції та розриву хімічних зв'язків для опису структурних перетворень кристалів

Аналіз та ідентифікація структури є однією з найважливіших задач при вивченні конденсованих систем, оскільки структурні характеристики є визначальними для багатьох макроскопічних властивостей конденсованих середовищ. На даний час розроблено значну кількість теоретичних методів, які широко використовуються для структурного аналізу багаточастинкових систем, таких як аналіз груп просторової симетрії та вивчення радіальних

(унарних, бінарних, тернарних, орієнтаційних та ін.) функцій розподілу або інших параметрів порядку. Ці методи можуть характеризувати ступінь просторової впорядкованості або, інакше, відхилення від ідеального порядку в системі, в тому числі, при деформаціях. Однак, при розгляді процесів деформації та руйнування кристалічних структур, виявляється доцільним ввести деформаційно-інваріанті параметри порядку, які б зберігалися при еластичних, цілком зворотних деформаціях, але міняли б своє значення при незворотньому руйнуванні кристалу.

Головна ідея запропонованого методу, який покладено в основу подальшого розгляду, полягає у тому, що при зворотній пружній деформації конфігурація мережі хімічних зв'язків залишається незмінною, в той час як незворотнє руйнування структури пов'язане з розривом та зміною в топології зв'язків.

В даному параграфі сформульовано метод аналізу процесів деформації та руйнування кристалічних структур на основі відстеження змін в *топології мережі хімічних зв'язків* між атомами. З цією метою введемо функцію реакції зв'язків $R(X, X_0)$, яку визначимо як число атомів в конфігурації X, що змінили число своїх хімічних зв'язків у процесі $X_0 \rightarrow X$, тобто у порівнянні з вихідним станом X_0. Аналогічним чином можна визначити часткові (скажімо, для певного сорту атомів) і відносні (поділені на загальне число атомів в системі) функції реакції зв'язків. У розглянутому в наступному параграфі конкретному прикладі функція реакції служить параметром порядку, який вимірює ступінь деградації структури. Значення $R(X, X_0) = 0$ означає, що топології зв'язків конфігурацій X і X_0 є (з великою ймовірністю) ідентичними, а відхилення від нуля вказує на структурні зміни.

Число зв'язків даного атома може або збільшуватися при переході від X_0 до X за рахунок утворення нових зв'язків, або зменшуватися за рахунок розриву старих. Щоб розрізняти ці процеси, введемо також функцію розриву зв'язків $B(X, X_0)$, яку визначимо як число розірваних у процесі $X_0 \rightarrow X$ зв'язків,

пов'язаних з кожним атомом, підсумоване по всім атомам в системі. Зазначимо, що таке визначення означає, що в системі з двоцентровими хімічними зв'язками кожен зв'язок буде враховуватись двічі. У той же час це дозволяє зручно ввести часткові (пов'язані з конкретним типом атома) функції розриву зв'язків.

7.3 Кінетика хімічних зв'язків при руйнуванні ікосаедричного карбіду бору під дією механічних навантажень

Карбід бора, завдяки його відмінним механічним властивостям і малій густині, широко застосовується в промисловості для виготовлення абразивних і броньових матеріалів [224- 226]. Одним з найважливіших питань в цьому контексті є механізм руйнування карбіду бору під впливом механічних навантажень. Процес структурного руйнування може протікати по-різному, включаючи утворення тріщин або локальних структурних змін, таких як неоднорідна аморфізація. Остання відбувається при різних умовах навантаження і може серйозно впливати на механічні властивості виробів. На даний час виконано велику кількість експериментальних досліджень аморфізації, які показали, що остання може бути пов'язана з динамічними навантаженнями, напругами зсуву або зменшенням тиску [227- 232]. Для з'ясування атомістичних механізмів руйнування карбіду бору були виконано ряд теоретичних досліджень на основі молекулярної динаміки [233- 236] і першопринципних моделювань [237- 241]. Зокрема, в роботі [237], в рамках першопринципих моделювань, було показано роль міжікосаедричних зв'язків B-C в полярному карбіді бору ($B_{11}C_p$)(CBC) в процесах аморфізації при зсувних напругах. Великомасштабні дослідження молекулярною динамікою були успішні в поясненні походження аморфних смуг [235] і в описі впливу міжзеренних границь на аморфізацію в карбіді бору [236]. У ряді робіт на основі моделювань *ab initio* було досліджено структурні зміни в карбіді бору

під впливом одновісного та гідростатичного стиснення [238-241]. Однак, будучи досить інформативними, ці дослідження розглядають в основному стаціонарні стани системи і обмежуються в більшості випадків лише декількома кристалічними комірками. У той же час, процес руйнування носить кінетичний характер, тому в першу чергу важливо вивчити кінетичну поведінку властивостей, пов'язаних зі структурою. Одним з таких питань, яке досі залишається маловивченим, є кінетика конфігурацій (топології) зв'язків. Інформація про кінетику хімічних зв'язків на атомному рівні для значної кількості частинок (а не лише в рамках декількох кристалічних комірок) є важливою, оскільки остання безпосередньо пов'язана зі структурними змінами і визначає межі пружних деформацій при навантаженнях.

Метою представленої в цьому розділі роботи є вирішення цієї проблеми на основі моделювань молекулярною динамікою. Для вивчення кінетичних явищ необхідно враховувати досить велике число (принаймні ~10^3) частинок, що важко реалізувати в першопринципних моделюваннях. Тому було використано альтернативний, класичний метод молекулярної динаміки, заснований на методі реактивного силового поля (ReaxFF) [242]. Відмінною особливістю цього методу є те, що він природним чином включає поняття хімічних зв'язків, зокрема, для обрахунку міжатомних взаємодій, що спрощує контроль кінетики зв'язків у складних багаточастинкових системах. Як вже згадувалося вище, підхід ReaxFF був успішно реалізований в роботі [235] для опису процесу аморфізації карбіду бору під навантаженням зсуву. Автори цієї роботи визначили відповідні параметри силового поля на основі першопринципних моделювань щоб відтворити ряд основних властивостей карбіду бору і його компонентів, таких як рівняння стану для різних фаз бору та рівняння стану для трьох стехіометрій карбіду бору, включаючи конфігурацію (B_{12})(CBC), полярний карбід бору ($B_{11}C_p$)(CBC) і традиційну конфігурацію (B_{12})(CCC). Це дає підставу очікувати, що параметри силового

поля, наведені в роботі [235], і які були використані в представлених нижче моделюваннях, здатні адекватно відтворити основні особливості кінетики процесів руйнування.

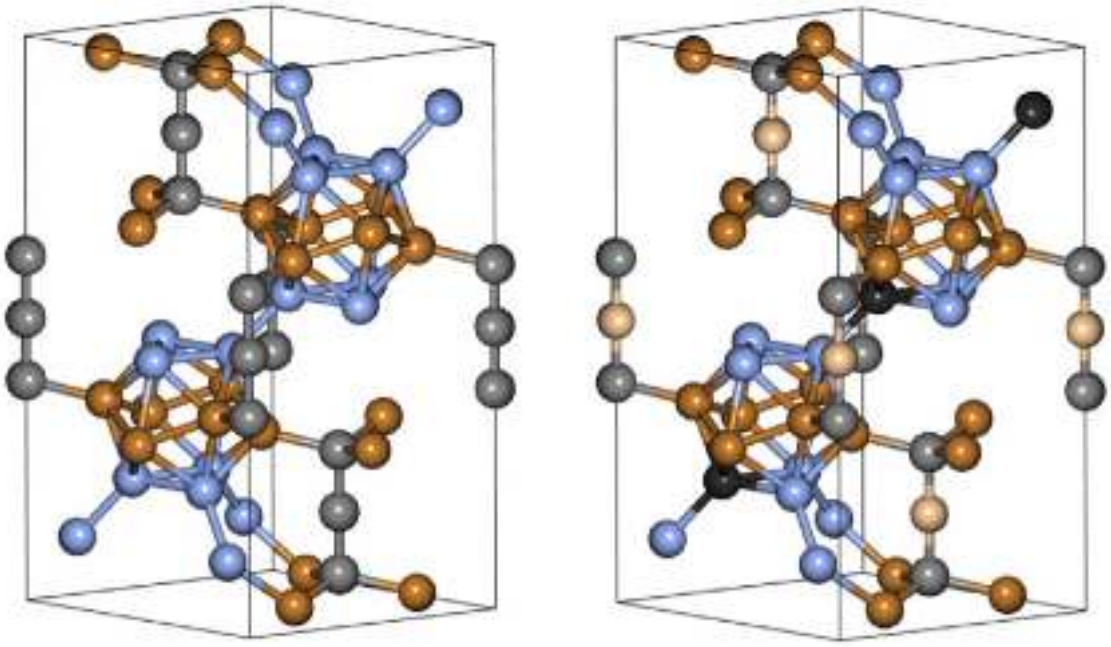


Рис. 7.13 Ліворуч: звичайна гексагональна комірка карбіду бору $(B_{12})(CCC)$; полярні і екваторіальні атоми бору зображені синім і коричневим кольором відповідно; атоми вуглецю дані сірим кольором; праворуч: гексагональна комірка полярного $(B_{11}C_p)(CBC)$ карбіду бору; полярні і екваторіальні атоми бору, що відносяться до ікосаедрів, дані синім і коричневим кольором відповідно; атоми вуглецю, що належать ланцюжкам, дані сірим кольором, а атоми, що займають полярні місця в ікосаедрах, дані темно-сірим кольором. Атоми бору, розташовані в центрах ланцюжків, мають світло-коричневий колір.

Комп'ютерне моделювання було проведено для карбіду бору зі звичайною конфігурацією $(B_{12})(CCC)$ і для полярного карбіду бору $(B_{11}C_p)$ (CBC), який вважається на даний час найбільш стабільною конфігурацією [236], (Рис. 7.13). При моделюванні молекулярною динамікою було

використано вільний програмний пакет LAMMPS [222] із застосуванням підходу та параметрів реактивного силового поля, наведених в роботі [235]. Комірка моделювань була обрана в прямокутній формі, та отримана зі звичайної гексагональної комірки карбіду бору шляхом доповнення до орторомбічної геометрії. Загальне число атомів в комірці моделювання молекулярною динамікою склало N = 1440, що включало 96 ікосаедрів бору і 96 вуглецевих ланцюжків.

Щоб вивчити поведінку кристала карбіду бору при одновісному навантаженні, прикладеному вздовж вуглецевих ланцюжків (орієнтованих паралельно осі *OZ*), було проведено ряд числових моделювань методом молекулярної динаміки наступним чином.

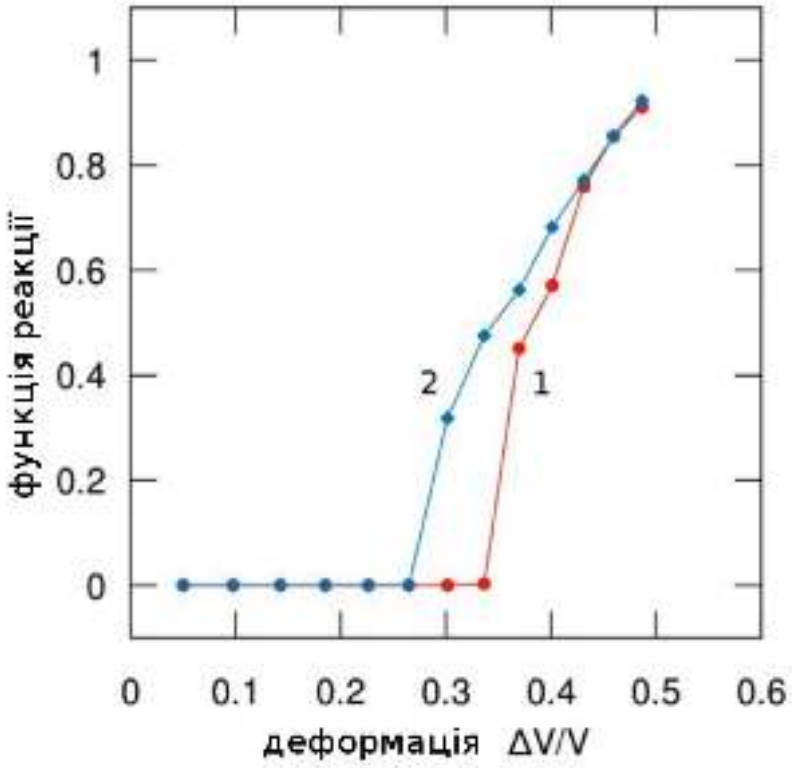


Рис. 7.14 Залежність повної відносної функції реакції зв'язків для конфігурацій карбіду бору (B_{12})(CCC) (червоні точки, 1) і ($B_{11}C_p$) (CBC) (сині ромби, 2) при деформації внаслідок одновісного (уздовж вуглецевих ланцюжків) навантаження. Результати моделювання квазістатичного стиснення при температурі T = 0 K.

Для отримання вихідних конфігурацій було використано кристалографічну інформацію для однієї гексагональної комірки з 45 атомами [243], яку далі було застосовано для створення конфігурації з 1440 атомами шляхом періодичного розширення і доповнення системи до прямокутної комірки моделювань. Після цього система була приведена до стану рівноваги в ансамблі NPT з періодичними граничними умовами, з температурою $T = 1$ *K* і тиском $P = 1$ атм. І, нарешті, була виконана мінімізація по енергії з точністю 10^{-7}, що дало стан, близький до температури $T = 0$ *K*. Отримані таким чином конфігурації для карбіду бору (B_{12})(CCC) і ($B_{11}C_p$)(CBC) були використані далі в моделюваннях в якості початкових. В розрахунках було використано основний набір параметрів ReaxFF, наведених у роботі [235], які достатньо точно відтворюють структуру і рівноважні густини обох конфігурацій карбіду бору для тиску $P = 1$ атм і температури $T = 1$ К. Зокрема, значення густини, розраховані в даних моделюваннях, становили 2,47 і 2,54 г/см^3 для (B_{12})(CCC) і ($B_{11}C_p$) (CBC), відповідно.

Зміни конфігурації зв'язків при нульовій температурі в залежності від прикладених навантажень можна досліджувати, моделюючи поступове квазістатичне стиснення карбіду бору. Це було зроблено серією з малих кроків. На кожному кроці система деформувалася вздовж осі *OZ* з коефіцієнтом $z'/z = 0.95$ (зберігаючи постійними розміри *X* і *Y*), з пропорційним перерахунком положень атомів, а потім приводилася до стану з мінімальною потенціальною енергією за допомогою передемпфованої динаміки Ланжевена. Після цього виконувався аналіз топології зв'язків поточної кристалічної структури у порівнянні з топологією вихідної ідеальної кристалічної гратки. Для моніторингу змін в конфігурації зв'язків було використане визначення зв'язків, реалізоване в підході силового поля (ReaxFF) для обчислення взаємодії в системі, і задане відповідними параметрами для карбіду бору [235] на основі довжини і енергії зв'язку.

Дослідження власне структурної кінетики (тобто часової поведінки

конфігурацій зв'язків або інших величин, зумовленої стисненням) проводилося в числових експериментах з початковими конфігураціями, отриманими в процесі квазістатичного стиснення при заданому значенні коефіцієнта деформації. Для зменшення впливу температурних ефектів, моделювання проводилися з використанням ансамблю NVT з термостатуванням при температурі $T = 1\ K$. Поряд з кінетикою зв'язків, в цих розрахунках контролювалася поведінка температури, енергії та компонентів тензора напруг в системі.

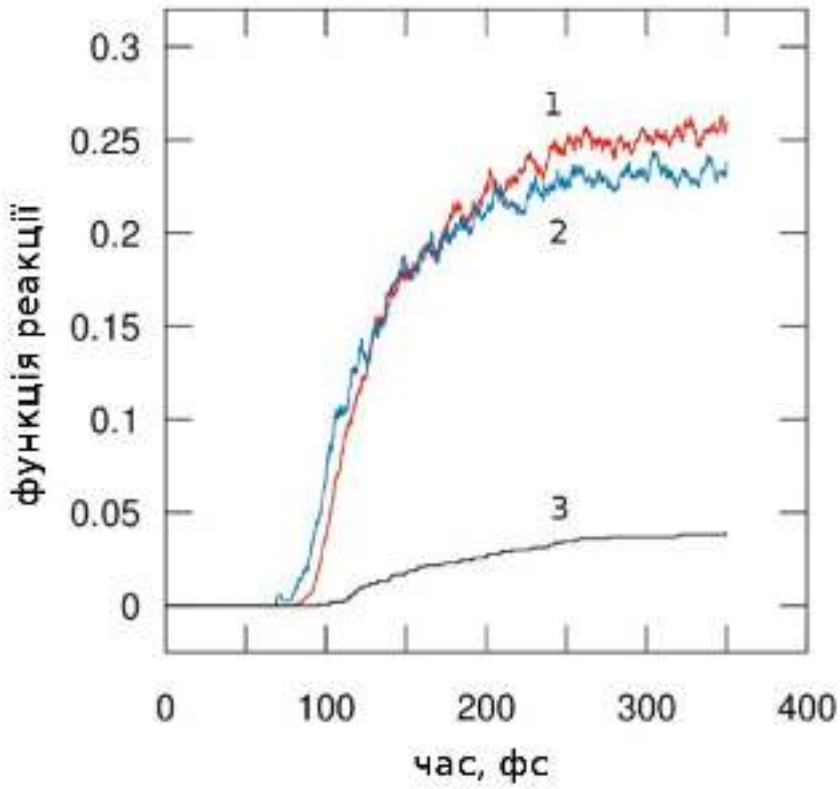


Рис. 7.15 Відносні парціальні функції реакції зв'язків для процесу структурного колапсу в $(B_{12})(CCC)$ для атомів екваторіального бору (червоний, 1), полярного бору (синій, 2) і вуглецю (чорний, 3) як функція часу. Результати отримані в моделюванні молекулярною динамікою, після застосування невеликої додаткової деформації 0.97 до конфігурації, попередньо квазістатично стисненій до V/V_0 = 0.699 при нульовій температурі.

Результати моделювань наведені на малюнках. На Рис. 7.14 показано поведінку повної відносної функції реакції зв'язків $R(X, X_0)$ для конфігурацій $(B_{12})(CCC)$ і $(B_{11}C_p)(CBC)$, отриманої при моделюванні квазістатичного стиснення в залежності від деформації вздовж осі *OZ*. Як видно з малюнка, топологія зв'язків в обох випадках залишається ідентичною вихідній до деякого порогового значення деформації $\Delta V/V \sim 0.25\text{-}0.35$. При більших деформаціях зміни в конфігурації зв'язків швидко накопичуються, що очевидно пов'язано з різким руйнуванням структури.

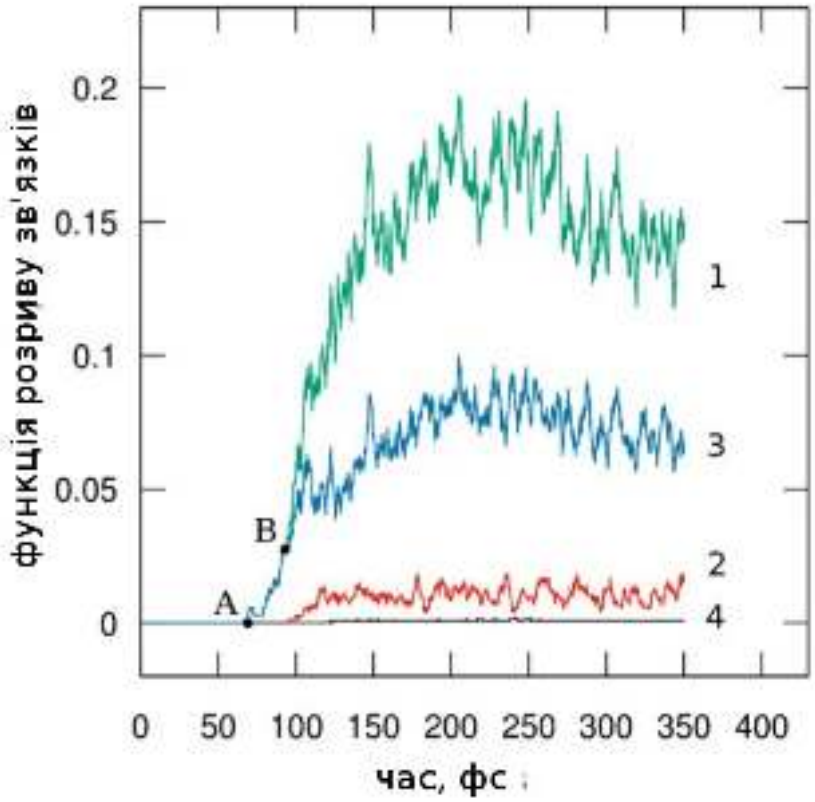


Рис. 7.16 Кінетика розриву міжатомних зв'язків (у порівнянні з вихідною топологією зв'язків) в процесі структурного руйнування карбіду бору (B_{12}) (CCC) для: а) бору, внутрішньоікосаедричні зв'язки (зелений, 1); б) бору, міжікосаедричні зв'язки (червоний, 2); в) (виключно) полярного бору, внутрішньоікосаедричні зв'язки (синій, 3); д) вуглецю (чорний, 4). Результати отримані в тій же серії моделювань, що і на Рис. 7.15.

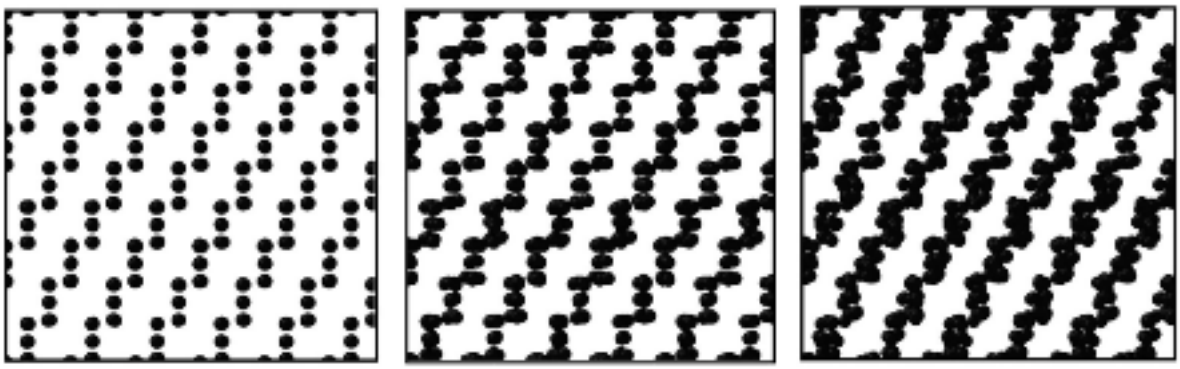


Рис.7.17 Деформація вуглецевих ланцюжків в карбіді бору (B_{12})(CCC) при одновісному стисненні вздовж вуглецевих ланцюжків. Конфігурації дані для точок часу t = 50 фс (зліва); t = 100 фс (в центрі); і t = 150 фс (праворуч). Результати отримані в тій же серії моделювань, що і на Рис. 7.15; загальна деформація дорівнює V/V_0= 0.679.

На Рис. 7.15 наведено типову поведінку відносних парціальних функцій реакції для конфігурації (B_{12})(CCC) в залежності від часу в процесі руйнування структури. Залежності були отримані в NVT ансамблі при температурі T = 1 К. Спочатку була зафіксована конфігурація при деформації V/V_0 = 0.699, отримана при квазістатичному стисненні, яка все ще зберігала вихідну топологію зв'язків. Моделювання починалися після прикладення малої додаткової деформації 0.97, яка і запускала кінетичний процес трансформації структури при загальній деформації V/V_0 = 0.679.

Як випливає з Рис. 7.15, на першому етапі найбільш активно в процес трансформації залучаються полярні ікосаедричні атоми; екваторіальні атоми також беруть участь, але з деякою затримкою, а вуглецеві ланцюжки зачіпаються значно менше. Остання обставина, зокрема, означає, що процес руйнування, що зачіпає екваторіальні атоми, пов'язаний з розривом переважно внутрішньо-ікосаедричних зв'язків. Немонотонна поведінка кривих для бору на Рис. 7.15 означає, що дисоціація зв'язків може бути на певних стадіях процесу зворотною, проте загальна тенденція вказує на накопичення структурних змін.

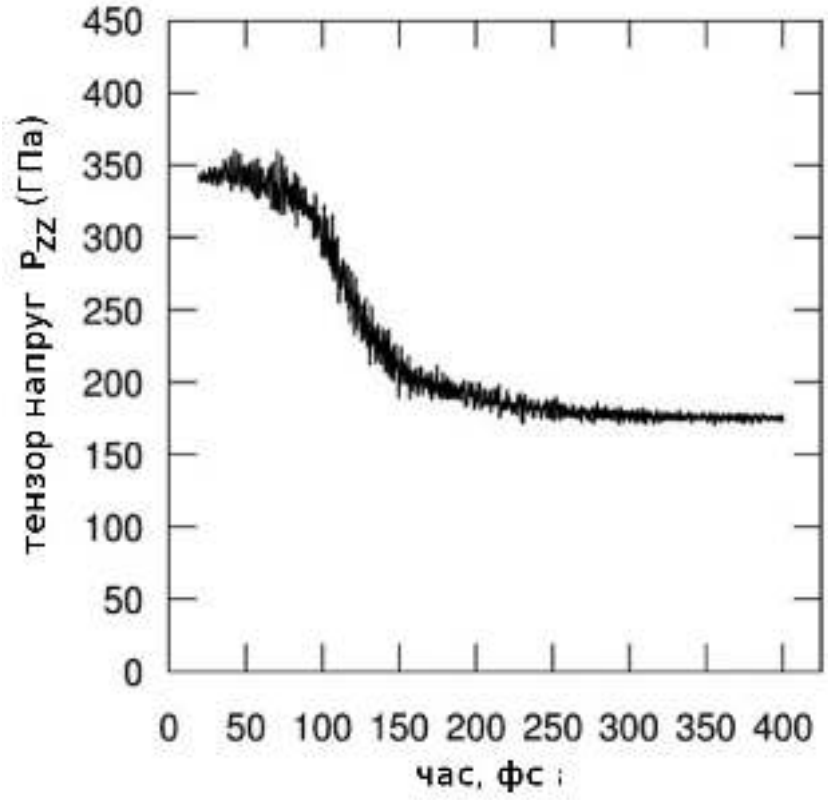


Рис. 7.18а Типова поведінка P_{zz}-компоненти тензора напруг як функції часу в процесі структурного руйнування карбіду бору (B_{12})(CCC). Результати отримані в моделюванні молекулярною динамікою, після застосування невеликої додаткової деформації 0.97 до конфігурації, попередньо квазістатично стисненій вздовж вуглецевих ланцюжків до V/V_0 = 0.699 при нульовій температурі.

Більш детальний аналіз процесу розриву зв'язків в карбіді бору (B_{12}) (CCC) наведено на Рис. 7.16. Тут показані парціальні функції розриву зв'язків для атомів бору і вуглецю в процесі руйнування структури в залежності від часу. Нагадаємо, що кожен полярний атом бору в ікосаедрі пов'язаний внутрішньоікосаедричними зв'язками з трьома екваторіальними і двома полярними атомами бору і утворює один міжікосаедричний зв'язок з іншим полярним бором в сусідньому ікосаедрі. Екваторіальні атоми бору утворюють виключно внутрішньоікосаедричні зв'язки з бором і, крім того, з'єднані з кінцевими атомами вуглецевих ланцюжків (Рис. 7.13, ліворуч).

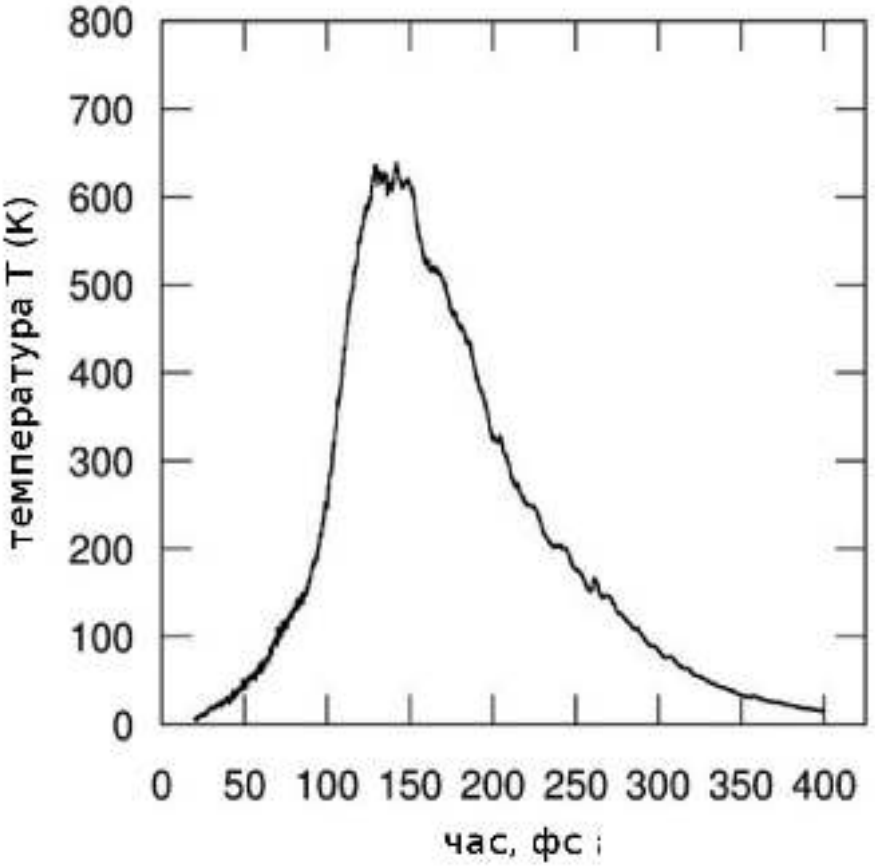


Рис. 7.18b Типова поведінка температури як функції часу в процесі структурного руйнування карбіду бору (B_{12})(CCC). Результати отримані в моделюванні молекулярною динамікою, після застосування невеликої додаткової деформації 0.97 до конфігурації, попередньо квазістатично стисненій вздовж вуглецевих ланцюжків до V/V_0 = 0.699 при нульовій температурі. Температурний пік поблизу структурного колапсу є результатом дисипації енергії, що надходить у систему внаслідок непружної деформації.

Як видно з порівняння Рис. 7.15 і 7.16, на початковій стадії процес зачіпає лише внутрішньоікосаедричні зв'язки, пов'язані з полярними атомами (частина AB синьої кривої на Рис. 7.16), далі загальне число розірваних внутрішньоікосаедричних зв'язків збільшується, очевидно, за рахунок залучення екваторіальних атомів (зелена крива на Рис. 7.16). Міжікосаедричні зв'язки зачіпаються значно менше і з запізненням (червона

крива на Рис. 7.16). У той же час зв'язки, пов'язані з вуглецем, залишаються майже незмінними. Це означає, що помірне поступове зростання функції реакції для вуглецю на Рис. 7.15 пов'язане зі створенням нових зв'язків з бором з ближніх ікосаедрів за рахунок деформації ланцюжка. Зміни в конфігурації вуглецевих ланцюжків в процесі структурного перетворення проілюстровані на Рис. 7.17.

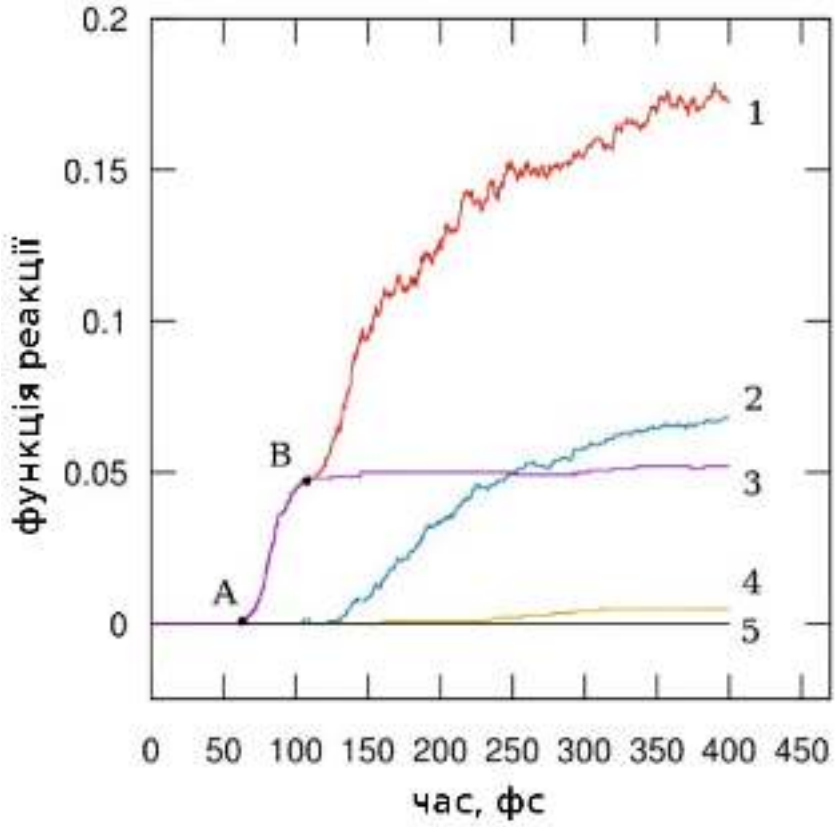


Рис. 7.19 Відносні парціальні функції реакції для процесу руйнування ікосаедричного карбіду бору в конфігурації ($B_{11}C_p$)(CBC) для екваторіального бору (червоний, 1), полярного бору (синій, 2), ланцюжкового бору (пурпурний, 3), ланцюжкового вуглецю (жовтий, 4) і полярного вуглецю (чорний, 5) як функція часу. Результати отримані в моделюваннях молекулярною динамікою після застосування невеликої додаткової деформації 0.975 вздовж вуглецевих ланцюжків до стану, попередньо деформованого до V/V_0= 0.774 шляхом одновісного квазістатичного стиснення при нульовій температурі.

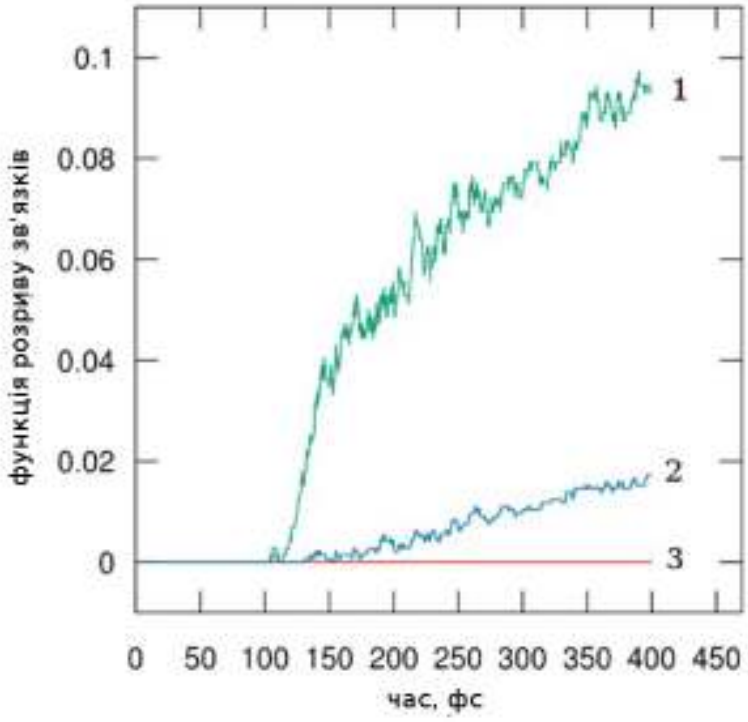


Рис. 7.20 Кінетика розриву міжатомних зв'язків ($B_{11}C_p$)(CBC) в процесі структурного руйнування для а) бору, внутрішньоікосаедричні зв'язки (зелений, 1); б) виключно полярного бору, внутрішньоікосаедричні зв'язки (синій, 2) с) бору, міжікосаедричні зв'язки (червоний, 3). Результати отримані в тій же серії моделювань, що і на Рис. 7.19.

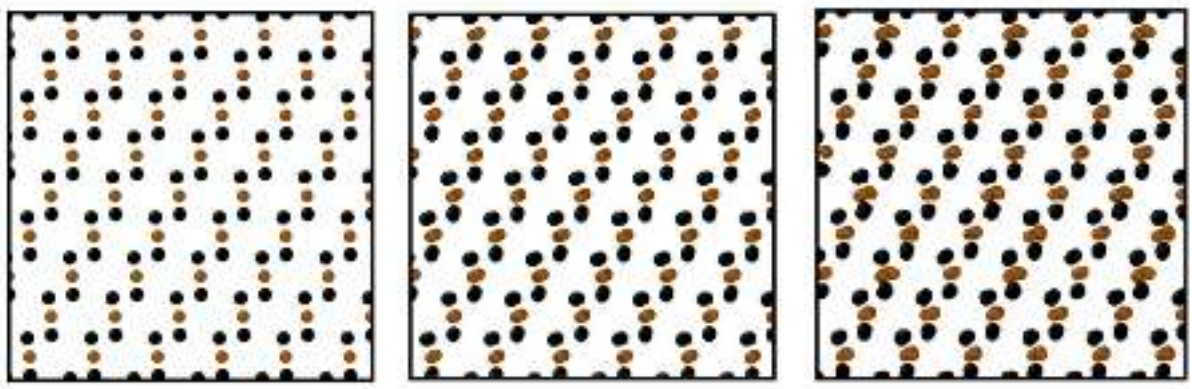


Рис. 7.21 Згинання ланцюжків CBC в полярному карбіді бору ($B_{11}C_p$)(CBC) в ході структурних перетворень. Конфігурації дано для точок часу t = 50 фс(зліва); t = 100 фс (в центрі); і t = 150 фс (праворуч). Результати отримані в тій же серії моделювань, що і на Рис.. 7.19.

Типова поведінка тензора напруг і температури для традиційної конфігурації (B_{12})(CCC) наведена на Рис. 7.18. Різке зменшення *zz*-складової тензора напруг з ~345 ГПа до ~170 ГПа, а також температурний пік поблизу структурного колапсу також явно пов'язані зі структурними перетвореннями в системі. Зауважимо, що значне підвищення температури є результатом дисипації енергії, що надходить у систему внаслідок непружної деформації.

Кінетика хімічних зв'язків процесу руйнування полярного карбіду бору виявляється істотно іншою. Конфігурація полярного карбіду бору ($B_{11}C_p$) (CBC) відрізняється від звичайної (B_{12})(CCC) тим, що центральний атом вуглецю кожного ланцюжка замінений атомом бору, а одне місце полярного бору в кожному ікосаедрі зайняте вуглецем (Рис. 7.13, праворуч).

Результати, наведені на Рис. 7.19 і 7.20 були отримані в розрахунках в NVT ансамблі для температури $T = 1\ K$, які стартували з конфігурації при деформації $V/V_0 = 0.774$, отриманої внаслідок квазістатичного стиснення, після застосування невеликої додаткової деформації 0.975. Остання запускала кінетичний процес трансформації структури при загальній кінцевій деформації $V/V_0 = 0.755$. Як видно з порівняння Рис. 7.19 і 7.20, в цьому випадку початкова стадія процесу трансформації пов'язана зі створенням нових зв'язків між ланцюжковими і екваторіальними атомами бору, що випливає з точного збігу функцій реакції для екваторіального і ланцюжкового бору (ділянка AB пурпурової кривої на рис. 7.19). Пов'язані з цим зміни в конфігурації ланцюжка CBC (згинання ланцюжка) проілюстровано на Рис. 7.21.

Процес руйнування зв'язків починається із значним запізненням, зачіпає тільки внутрішньоікосаедрчні зв'язки і пов'язаний переважно з екваторіальними атомами бору (рис. 7.20). Цікаво відзначити, що зв'язки ікосаедричного (полярного) вуглецю, а отже, і міжікосаедричні зв'язки B-C залишаються при одновісному стисненні незачепленими (рис. 7.19), що істотно відрізняється від їх поведінки при напрузі зсуву в полярному карбіді

бору, описаному в роботі [237].

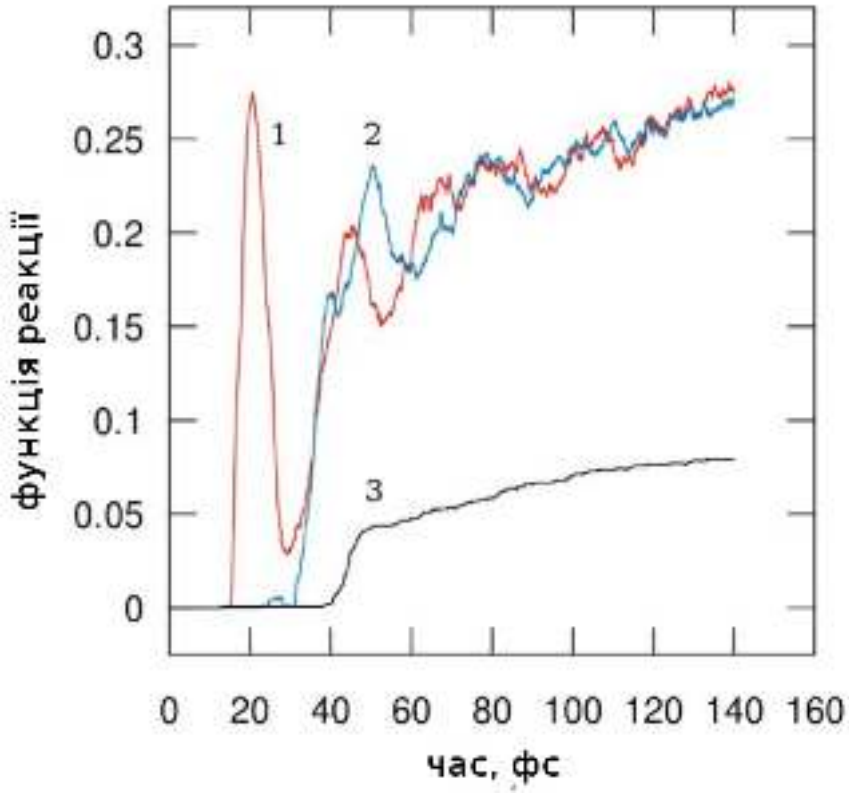


Рис. 7.22 Динамічні ефекти (механічні коливання) в кінетиці зв'язків в карбіді бору $(B_{12})(CCC)$ у разі слабкого демпфування. Позначення ті ж, що і на Рис. 7.15.

Таким чином, важлива відмінність у структурній кінетиці конфігурацій карбіду бору $(B_{12})(CCC)$ і $(B_{11}C_p)(CBC)$ полягає в тому, що в полярному карбіді бору процес починається зі згинання ланцюжка, в той час як в звичайній конфігурації трансформація вуглецевого ланцюжка відбувається зі значною затримкою. Загальна ж риса полягає в тому, що структурний колапс в обох випадках пов'язаний головним чином з руйнуванням внутрішньоікосаедричних зв'язків і руйнуванням ікосаедрів, в той час як міжікосаедричні зв'язки зачіпаються набагато менше або залишаються незмінними. Зауважимо, що згинання ланцюжка CBC та утворення зв'язків між ланцюжковим та екваторіальним бором на перших стадіях структурного перетворення в полярному карбіді бору при одновісному стисненні

спостерігалося також у роботі [239], заснованій на першопринципних моделюваннях.

Слід зазначити, що деталі кінетики можуть залежати від ряду умов і параметрів, при яких протікають процеси, таких як параметр тертя (демпфування) термостата, початковий стан, ефекти збурення, обумовлені різкою ступінчатою деформацією комірки моделювання при запуску кінетичного процесу та ін. Динамічні ефекти в кінетиці зв'язків для випадку слабкого демпфування (в порівнянні з Рис. 7.15) проілюстровані на Рис. 7.22. Осциляції в функціях реакції зв'язків очевидно пов'язані з механічними коливаннями, зумовленими різким початковим збуренням в системі. Також з рисунку випливає, що зміни в конфігураціях зв'язків в значній мірі є зворотними на коротких проміжках часу. Однак основні особливості кінетики зв'язків, пов'язані з залученням внутрішньо- і міжікосаедричних зв'язків в процес руйнування, залишаються при цьому незмінними.

У зв'язку з цим виникає ще одне важливе питання, що стосується зворотності структурних змін, що спостерігаються в моделюваннях. Щоб розглянути його, було виконано ряд розрахунків для конфігурації $(B_{12})(CCC)$ при умові квазістатичного зниження навантаження, стартуючи з кінцевої конфігурації, отриманої в попередніх моделюваннях, яка характеризувалась деформацією V/V_0 = 0.679 і значенням повної функції реакції R = 0.54. Це було зроблено цілком аналогічно описаному вище методу квазістатичного стиснення, за винятком того, що тепер на кожному кроці система розширювалася вздовж осі *OZ* з коефіцієнтом 1.05. Результати моделювання кінетики в NVT-ансамблі, виконаного *після* квазістатичного зняття навантаження, показують, що система досягає стану з нульовим тиском при залишковій деформації V/V_0 = 0.87 і сумарною функцією реакції зв'язків R = 0.42 (рис. 7.23).

Це означає, що кінцева структура мережі зв'язків сильно відрізняється від відповідної початкової ідеальної структури карбіду бору, а структурні

перетворення, що відбуваються у процесі стиснення та руйнування кристалічної структури, по суті є незворотними і перевищують межу пружності. Деяке зменшення функцій реакції з часом, що спостерігається на Рис. 7.23, має непружну природу і пов'язано зі значно більш повільним процесом рекристалізації. Таким чином, запропонований метод дає змогу отримати детальну інформацію про механізм структурних перетворень у карбіді бору під дією механічних навантажень.

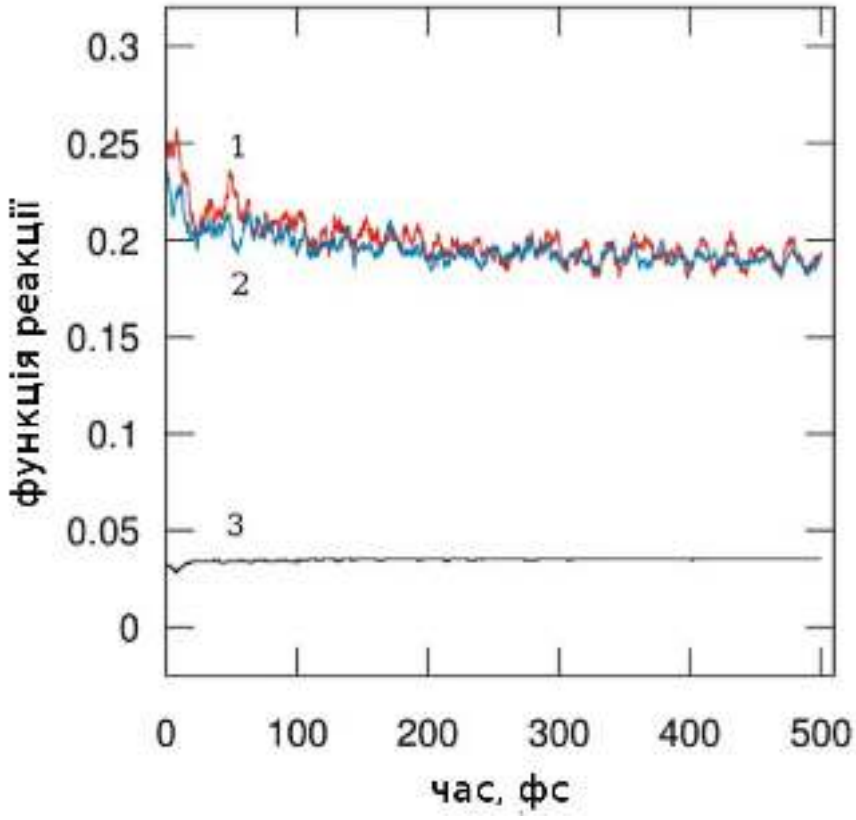


Рис. 7.23 Поведінка функції реакції (кінетика) після закінчення процесу квазістатичного зняття навантаження для карбіду бору (B_{12})(CCC), отримана в розрахунках для NVT — ансамблю при $T = 1$ K. Позначення ті ж, що і на Рис. 7.15. Тиск близький до нуля; залишкова функція реакції зв'язків дорівнює $R = 0.42$, а залишкова деформація дорівнює $V/V_0 = 0.87$.

Слід зазначити, що опис властивостей ікосаедрів бору в термінах моделі двоцентрових зв'язків, прийнятої в методі силових полів ReaxFF і використаній в даній роботі для розрахунку кінетики зв'язків, певною мірою

є умовним, оскільки фізично електронодефіцитні зв'язки в цьому випадку є трицентровими. Однак, якщо припускається, що модель ReaxFF правильно відтворює ікосаедричну конфігураційну енергію та молекулярну динаміку, то пов'язана з нею кінетика зв'язків (в цьому умовному представленні) також має відтворюватися реалістично.

Цікаво також відзначити, що отримані результати цілком узгоджуються з гіпотезою обернено-молекулярної поведінки карбіду бору, висунутою Девідом Еміном у 1987 р. [244], згідно з якою міжікосаедричні зв'язки мають бути міцнішими за внутрішньоікосаедричні. Ця контроверсійна гіпотеза була предметом досить великої кількості досліджень (див. роботу [245] та посилання в ній), але остаточної ясності в цьому питанні на даний момент не було досягнуто.

7.3 Висновки

1. Комп'ютерні моделювання молекулярною динамікою, виконані з використанням ефективного EAM-потенціалу, показують, що контакт між ідеальними кристалічними фазами в бінарній евтектиці AgCu є термодинамічно нестійким. Релаксація до рівноваги у твердій фазі супроводжується утворенням стаціонарної невпорядкованої зони на межі між кристалічними фазами. Її ширина збільшується з підвищенням температури і досягає декількох періодів гратки поблизу евтектичної точки. Кінетичні процеси є цілком схожими для ідентичної і поверненої орієнтації граток Cu і Ag, що утворюють інтерфейс. Однак температура, при якій спостерігається початок контактного плавлення, залежить від взаємної орієнтації граток. Більш низька температура контактного плавлення, близька до теоретичної евтектичної точки, спостерігається при поверненій орієнтації граток. Коефіцієнти дифузії компонентів в зоні інтерфейсу виявляються підвищеними, аж до значень, характерних для рідкої фази. При підвищенні

температури стаціонарна міжфазна зона не утворюється, замість цього відбувається повне контактне плавлення в системі. Вивчення кінетики контактного плавлення показує, що повномасштабний процес евтектичного плавлення ініціюється збільшенням товщини міжфазного інтерфейсу і пов'язаної з цим втратою порядку, зумовленого наявністю сусідніх кристалічних структур. Слід зазначити, що ці явища є аналогічними явищам “передплавлення”, що спостерігаються на межах зерен в однокомпонентних системах (див., наприклад, [246, 247]), з тією різницею, що в даному випадку розглядається контактне плавлення в бінарній евтектичній системі. Отримані результати корелюють з експериментальними дослідженнями контактних явищ у бінарній евтектиці Al-Si [217], де методами рентгенографічного аналізу було показано збільшення інтенсивності коливань атомів в дифузійній зоні у порівнянні з чистими компонентами при наближенні до евтектичної температури.

Отримані дані дозволяють також дати інтерпретацію результатам моделювання контактних явищ на основі стандартної моделі теорії фазових полів. Рівноважні стани повного розпаду в бінарній евтектиці з рідким інтерфейсом (трифазні стани), що передбачаються теорією фазових полів, можна розглядати як наближений опис згаданого вище явища контактного “передплавлення”, яке локалізується, в силу обмежень моделі теорії фазових полів, в певному діапазоні температур поблизу евтектичної точки. В рамках цього підходу невпорядкована міжфазна зона з підвищеними транспортними властивостями описується в термінах фазової змінної як рідкий стан

2. Для аналізу структурної кінетики кристалічних тіл в процесах структурних перетворень та руйнування запропоновано підхід заснований на дослідженні поведінки топології мережі хімічних зв'язків і відповідних функцій реакції та розриву зв'язків, які відіграють роль деформаційно-незалежних параметрів порядку.

3. Виконано теоретичне дослідження кінетики зв'язків на прикладі

руйнування ікосаедричного карбіду бору з конфігураціями B_{12}-CCC і $B_{11}C_P$-CBC при інтенсивних навантаженнях. У моделюванні молекулярною динамікою досліджено властивості конфігурацій хімічних зв'язків у процесі квазістатичного стиснення і руйнування в системі, навантаженій уздовж вуглецевих ланцюжків. Аналіз кінетики топології зв'язків показує, що процес структурних перетворень в карбіді бору B_{12}-CCC зачіпає спочатку полярні атоми бору, а потім, з деякою затримкою, екваторіальні. У полярному карбіді бору $B_{11}C^P$-CBC трансформація структури починається зі згинання CBC-ланцюжків і утворення зв'язків між центральним атомом бору і екваторіальними атомами сусідніх ікосаедрів. Показано, що процес руйнування ініціюється переважно розривом внутрішньоікосаедричних зв'язків, а міжікосаедричні зв'язки руйнуються значно менше і з запізненням. Необоротність структурних перетворень, що виникають в результаті структурного колапсу, продемонстрована в ряді числових моделювань. Отримані результати узгоджуються з гіпотезою про обернено-молекулярну поведінку карбіду бору.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена вивченню явищ просторового упорядкування та споріднених питань у багаточастинкових конденсованих системах з домінуючою кулонівською взаємодією та бінарних евтектичних системах. Методом дослідження є числові комп’ютерні експерименти та моделювання. Основні наукові результати роботи є наступні:

1. Розроблено алгоритми для обчислення кулонівської енергії в нескінченних квазідвовимірних структурах у вигляді швидкозбіжних сум Евальда в тривимірному координатному (прямому) і двовимірному оберненому просторах, що є необхідним для коректного формулювання періодичних граничних умов в комп'ютерних моделюваннях.

2. На основі атомістичних моделювань теоретично описано експерименти з кулонівськими структурами в системі іонів берилію в пастках Пеннінга. У числових експериментах методом Монте Карло пояснені серії структурних переходів між фазами з квадратною (об'ємоцентрованою кубічною) і гексагональною (гранецентрованою кубічною або гексагональною щільноупакованою) симетрією, що чергуються зі збільшенням ширини потенціальної ями; побудовано відповідну фазову діаграму, яка цілком узгоджується з експериментом.

3. Методом Монте Карло обгрунтовано застосовність нелінійної теорії Пуассона-Больцмана та досліджено вплив зарядової асиметрії та нелінійних ефектів в екрануванні макрозарядів на кристалізацію кулонівських структур у заряджених колоїдах. Показано, що врахування нелінійних ефектів в теорії Пуассона-Больцмана, як і атомістичні моделювання Монте Карло,

призводять до якісних відмінностей від лінійної теорії Дебая-Хюккеля. При збільшенні константи зв'язку відбувається конденсація плазмових зарядів на поверхні макроіонів, в результаті чого при малих розмірах макроіонів відбувається повне екранування. Досліджено вплив нелінійності екранування на фазову діаграму колоїдних систем на основі моделі з потенціалом Юкави та показано, що внаслідок нелінійних ефектів існує гранична мінімальна зарядова асиметрія Z=355, нижче якої кристалізація кулонівських структур у колоїдних системах неможлива.

4. В рамках дифузійно-дрейфової моделі та методом броунівської динаміки показано, що процеси зарядки плазмовими струмами макрочастинки, зануреної у плазмове середовище із зіткненнями, призводять до виразних якісних змін в асимптотичній поведінці екранованого поля в порівнянні з термодинамічно рівноважним випадком макрочастинки з фіксованим постійним зарядом. Коли джерела плазми розташовані на нескінченності, то на великих відстанях спостерігається кулонівське поле з певним ефективним зарядом. Ефект екранування проявляється в зменшенні цього заряду в порівнянні з початковим «чистим» зарядом макрочастинки. Чим менше відношення довжини Дебая до розміру макрочастинки, тим менший ефективний заряд. Коли джерела іонізації плазми розподілені рівномірно по об'єму, то існує скінченна довжина екранування порядку 10-50 довжин Дебая. При цьому стаціонарний заряд макрочастинки, як і електричне поле всередині приповерхневого шару (~ $10r_D$) не залежать від розподілу джерел іонізації. В рамках моделювань методом броунівської динаміки показано, що величина відносної дисперсії заряду макрочастинки, що виникає внаслідок флуктуацій у сильнозіткнювальному плазмовому середовищі залежить тільки від співвідношення коефіцієнтів дифузій позитивної і негативної компонент, а її величина має порядок одиниці. Виконані на основі континуального дифузійно-дрейфового підходу моделювання узгоджуються з результатами,

отриманими атомістичним методом броунівської динаміки. Це підтверджує справедливість узагальнення гіпотези Онзагера щодо релаксації флуктуацій на випадок нерівноважної стаціонарної системи.

5. У числових експериментах методом броунівської динаміки показано, що нерівноважні генераційно-рекомбінаційні процеси зарядів ініціюють у замагнічених планарних двокомпонентних кулонівських системах самоорганізацію впорядкованих дисипативних або когерентних дрейфових вихрових структур з чітким просторовим розділенням зарядів, які знаходяться в стані, далекому від теплової рівноваги.

6. В рамках теорії фазових полів досліджено кінетику структуроутворення при кристалізації борид-боридної евтектики LaB_6-ZrB_2. Відтворюються характерний вигляд фазової діаграми в області евтектичної точки, просторова сегрегація компонент, формування структури з переохолодженого розплаву і повний розпад системи при релаксації до термодинамічної рівноваги. Відтворюється процес формування волокнистих структур при спрямованій кристалізації і характер залежності просторового параметра структури, що утворюється, від швидкості кристалізації. Продемонстровано, що впорядковані волокнисті структури утворюються лише в певному діапазоні швидкостей кристалізації.

7. На основі теорії фазових полів з незмішуваністю компонент у твердому стані досліджена кінетика контактного плавлення і пов'язаних з ним міжфазних явищ в бінарній евтектичній системі CuSi. Для аналізу кінетики в рамках теорії фазових полів запропоновано метод прямого обрахунку функціоналу вільної енергії. Показано, що завдяки впливу міжфазної поверхневої енергії можуть утворюватись рівноважні трифазні (тверда речовина- рідина- тверда речовина) стани поблизу евтектичної точки, які описують повний розпад з рідинним інтерфейсом.

8. У числових експериментах методом молекулярної динаміки

досліджена кінетика контактних явищ в бінарній евтектиці AgCu. Показано, що контакт ідеальних кристалічних фаз є термодинамічно нестійким. Релаксація до рівноваги у твердій фазі супроводжується утворенням стаціонарної розупорядкованої зони на межі між кристалічними фазами. Її ширина збільшується з ростом температури і досягає кількох періодів гратки поблизу точки контактного плавлення. Температура, при якій спостерігається початок контактного плавлення, залежить від орієнтації граток. Показано, що зона інтерфейсу поблизу евтектичної температури характеризується зростанням амплітуди атомних коливань і збільшенням коефіцієнтів дифузії компонентів до значень, характерних для рідкої фази. При підвищених температурах повномасштабний процес евтектичного плавлення ініціюється збільшенням товщини інтерфейсу і втратою порядку, пов'язаного з наявністю суміжних кристалічних структур.

9. Використовуючи отримані методом молекулярної динаміки результати, пояснені експериментальні дослідженням контактних явищ в бінарній евтектиці AlSi, де рентгенографічний аналіз показав істотне зростання амплітуди коливань атомів у зоні інтерфейсу (в порівнянні з чистими компонентами) при наближенні до евтектичної температури. Запропонована інтерпретація рівноважних трифазних станів повного розпаду в бінарній евтектиці з рідинним інтерфейсом, що передбачаються теорією фазових полів. Останні можна розглядати як прояв явища «контактного передплавлення», локалізованого в деякому інтервалі поблизу евтектичної температури. При цьому розупорядкована зона інтерфейсу з підвищеними коефіцієнтами дифузії описується в термінах фазової змінної як рідкий стан.

10. Для аналізу еволюції структури кристалічних тіл запропоновано підхід, заснований на дослідженні поведінки топології мережі хімічних зв'язків і відповідних деформаційно-незалежних структурних функцій, які відіграють роль параметрів порядку. На основі моделювання молекулярною

динамікою виконано теоретичне дослідження кінетики хімічних зв'язків в процесі деформації та руйнування ікосаедричного карбіду бору B_4C при інтенсивних навантаженнях уздовж вуглецевих ланцюжків. Показано, що процес руйнування ініціюється переважно розривом внутрішньоікосаедричних зв'язків, а міжікосаедричні зв'язки руйнуються значно рідше та з запізненням.

Отримані в дисертаційній роботі результати можуть бути використані в дослідженнях структури конденсованих систем методами числових комп’ютерних експериментів та моделювань; при розробці і вдосконаленні технологічних процесів отримання жаростійких керамічних композитів та структурованих матеріалів для оптоелектроніки; для покращення плазмових технологій щавлення та обробки матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Critical effects in screening of high-Z impurities in plasmas”, *Physics Letters A*, vol. 255, pp. 325-330, 1999.
2. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Nonlinear screening of high-Z grains and formation of Coulomb lattices in colloidal plasmas”, *Physics Letters A,* vol. 262, pp. 72-75, 1999.
3. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Structure of strongly coupled colloidal plasmas: A Monte-Carlo study”, *Physics Letters A*, vol. 274, pp. 47-52, 2000.
4. O. Bystrenko, “Calculation of the Coulomb energy in quasi-two-dimensional systems”, *Physical Review E,* vol. 65, issue 3, pp. 037702 -1-4, 2002.
5. O. Bystrenko, “Structural Transitions in One-Dimensionally Confined One Component Plasmas”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 2, pp. 025401-1-4 (R), 2003.
6. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 6, pp. 066403-1 -5, 2003.
7. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Computer simulations of charge fluctuations in dusty plasmas”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 50, pp. 557-562, 2005.
8. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Self-organization of dissipative and coherent vortex structures in non-equilibrium magnetized two-dimensional plasmas”, *Physica Scripta*, vol. 82, pp. 035501-1-9, 2010.
9. O. Bystrenko, V. Kartuzov, “Contact melting and the structure of binary eutectic near the eutectic point”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 124-128, 2014.
10. V.V. Kartuzov, O.V. Bystrenko, “Simulating the Solidification of Boride–Boride Eutectics”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 56, pp.

355–361, 2017.

11. O. Bystrenko and V. Kartuzov, “Interface structure and contact melting in AgCu eutectic. A molecular dynamics study”, *Materials Research Express*, vol. 4, pp. 126503-1-8, 2017.
12. O. Bystrenko, J. Jiang, F. Dong, X. Li, J. Qiu, J. Liu, J. Zhang, “Kinetics of bonds at structural breakdown in boron carbide under intensive loads: a molecular dynamics study”, *Computational Materials Science*, vol. 180, pp. 109711-1-6, 2020.
13. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Nonlinear phenomena in screening of highly charged grains in plasmas”, *Condensed Matter Physics*, vol. 1, pp. 169-178, 1998.
14. A.G. Zagorodny, A.G. Sitenko, O.V. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, “Statistical theory of dusty plasmas: Microscopic description and numerical simulations”, *Physics of Plasmas*, vol. 8, pp. 1893-1902, 2001.
15. O. Bystrenko, “Crystal structure of strongly coupled one-component plasmas confined in quasi-two-dimensional geometry”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 48, pp. 1055-1061, 2003.
16. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of high-Z grains and related phenomena in colloidal plasmas”, *Condensed Matter Physics*, vol. 6, pp. 425-445, 2003.
17. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study”, *Physics Letters A*, vol. 329, pp. 83-87, 2004.
18. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Nonlinear screening of charged cylindrical macroparticles in plasmas”, *Physica Scripta* vol. 78, pp. 025502-1-4, 2008.
19. О.Н. Григорьев, В.Б. Винокуров, Б.А. Галанов, Л.М. Мелах, А.В. Быстренко, “Спекание ультравысокотемпературной керамики: процессы на границах зерен и формирование свойств”, В кн.: *Наука*

про матеріали: досягнення та перспективи, т.1, Київ: Академперіодика, с. 121-152, 2018.

20. В.В. Картузов, О.В. Бистренко, І.П. Мотієнко, "Моделювання структуроутворення в процесі спрямованої кристалізації LaB_6—ZrB_2", *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві*, *ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №16, с. 69-73, 2014.
21. Б.О. Галанов, В.В. Картузов, О.В. Бистренко, С.М. Іванов, "Модель формування евтектичних композитів методом спрямованої кристалізації", *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві*, *ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №20, с. 57-63, 2018.
22. O. Bystrenko, A. Zagorodny, K. Heinzinger, "Effective forces in dusty plasmas and colloidal suspensions", *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 20C, pp. 1372-1375, 1996 .
23. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Critical effects in screening of finite-size charges in plasmas", in: Proceedings of 1998 International Congress on Plasma Physics & 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics Praha, June 29 - July 3, 1998, *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 22C, pp. 2533-2536, 1998.
24. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Critical effects in screening of high-Z impurities and their implications in space ordering phenomena in colloidal plasmas", in: *Book of Abstracts, XXth IUPAP International Conference on Statistical Physics*, Paris, July 20-24, 1998.
25. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Minimal charge asymmetry for Coulomb lattices in colloidal plasmas: Effects of nonlinear screening", in: *Frontiers in Dusty Plasmas*, edited by Y. Nakamura, T. Yokota and P.K. Shukla, Elsevier Science, pp. 409-412, 1999.

26. A. Zagorodny, O. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, “Microscopic models in kinetic theory and numerical simulations of dusty plasmas”, in: *Proceedings of Second Capri workshop on dusty plasmas*, May 10-12, pp. 34-35, 2001.

27. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 27A, pp. P4.105-1-4, 2003.

28. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 27A, pp. P4.123-1-4, 2003.

29. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of International Conference "Physics of Low Temperature Plasma"*, Kyiv, 'Navchal'na Knyga', 2004.

30. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study”, in: *Dusty plasmas in applications, Proceedings of International Conference on Physics on Dusty and Combustion Plasmas*, Odessa, P.135, 2004.

31. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Grain interaction and ordering in a dusty plasma”, in: *Ionic Soft Matter: Modern trends in Theory and Applications*, edited by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, Springer, pp. 291-314, 2005.

32. O. Bystrenko, “Structure of Strongly Coupled Plasmas in Quasi-two-dimensional Confinement. A Monte Carlo Study”, in: *Proceedings of 13th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

33. T. Bystrenko, O. Bystrenko and A. Zagorodny, “Computer simulations of the

Grain Charge Fluctuations in Dusty Plasmas", in: *Proceedings of 13-th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

34. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, "Brownian dynamics study of grain charge fluctuations in dusty plasmas", in: *Book of Abstracts, International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems*, Moscow, pp. 50-51, 2005.
35. A. Zagorodny, O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Filippov, A. Momot, A. Pal', and A. Starostin, "Effective grain interaction in dusty plasmas: theoretical description and numerical simulation", in: I*nternational Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Prague, Czech Republic, p. 26, 2007.
36. О. Бистренко, Т. Бистренко, "Самоорганізація дисипативних та когерентних дрейфових вихрових структур в замагніченій сильнозіткнювальній двовимірній плазмі. Комп'ютерні експерименти методом Ланжевенівської динаміки", *БОГОЛЮБІВСЬКІ ЧИТАННЯ присвячені 45-річчю Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України*, 13-15 грудня, с.16, 2010.
37. V. Kartuzov, O. Bystrenko, "Phase-field simulations of eutectic melting", in: *Book of Abstracts, International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday,* Kiev, October 8-12, 2012.
38. O. Bystrenko, T. Bystrenko, "Drift vortices in non-equilibrium magnetized plasmas. A Brownian dynamics study", in: *Book of Abstracts, International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday,* Kiev, October 8-12, 2012.
39. T. Bystrenko, O. Bystrenko, S. Zubkova, "Nonlinear effects in screening of highly charged cylindrical macroparticles in plasmas", in: *Proceedings of the XXI International Conference "Electronics and Applied Physics"*, 19-22, October, Kiev, pp. 178-179, 2016.

40. O. Bystrenko, V. Kartuzov, “Computer simulations of the diffusion zone structure in binary eutectic”, in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.

41. O. Bystrenko, V. Kartuzov, “Simulation of structure formation in the process of directional crystallization of LaB_6-ZrB_2”, in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.

42. Alfons van Blaaderen, “Opals in a New Light”, *Science,* vol. 282, issue 5390, pp. 887-888, 1998.

43. D.A. Pawlak, K. Kolodziejak, S. Turczynski, et al., “Self-Organized, Rodlike, Micrometer-Scale Microstructure of $Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$−$TbScO_3$:Pr Eutectic”, *Chemstry of Materials*, vol. 18, No 9, pp. 2450–2457, 2006.

44. W.L. Los, R. Sprik, Ad Lagendjk at el., “Influence of optical band structures on the diffraction of photonic colloidal crystals”, in: *“Photonic band gap materials”*, edited by Costas M. Soukoulis, Kluwer, Springer Science & Business Media, pp. 107-142, 2012.

45. Hye Soo Lee, Tae Soup Shim, Hyerim Hwang, Seung-Man Yang, and Shin-Hyun Kim, “Colloidal Photonic Crystals toward Structural Color Palettes for Security Materials”, *Chemstry of Materials,* vol. 25, No 13, pp. 2684–2690, 2013.

46. K. Sadecka, M. Gajc, K. Orlinski et al., “When Eutectics Meet Plasmonics: Nanoplasmonic, Volumetric, Self-Organized, Silver-Based Eutectic”, *Advanced Optical Materials,* vol. 3, pp. 381–389, 2015.

47. M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids.* Oxford University Press, 1989.

48. R.W Hockney, J.W Eastwood, *Computer simulation using particles*. IOP Publishing, New York , 1988.

49. P. Langevin, “The theory of brownian movement”, *Comptes Rendus*

Hebdomadaires des Seances deL'Academie des Sciences, vol. 146, pp. 530–533, 1908.

50. H. Haken, *Synergetics. An Introduction.* Springer-Verlag Berlin, 1983.
51. S. Chandrasekhar, "Stochastic Problems in Physics and Astronomy", *Review of Modern Physics,* vol. 15, pp. 1-89, 1943.
52. В.М. Замалин, Г.Э. Норман, В.С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*. Наука, Москва, 1977.
53. K. Binder (Editor), *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer, 1986.
54. J.E. Jones, "On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A,* vol. 106, issue 738, pp. 441–462, 1924.
55. J.E. Jones, "On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas", *Proceedings of the Royal Society of London. Series A,* vol. 106, issue 738, pp. 463–477, 1924.
56. M. Philip, "Morse Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels", *Physical Review*, vol. 34, p. 57, 1929.
57. Л.Д. Ландау, Б.В. Дерягин, "Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золей и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов", *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики,* vol. 11, p. 802, 1941.
58. E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, vol. 51, issue 3, pp. 631–636, 1947.
59. J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", *Physical Review B*, vol. 37, p. 6991, 1988.
60. F. Stillinger and T. A. Weber, "Computer simulation of local order in condensed phases of silicon", *Physical Review B*, vol. 31, p. 5262, 1985.

61. M.S. Daw, S.M. Foiles, M.I. Baskes, “The embedded-atom method: a review of theory and applications”, *Materials Science Reports*, vol. 9, issues 7–8, p. 251, 1993.

62. T. Senftle, S. Hong, M. Islam, *et al.,* “The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions”, *npj Computational Materials*, vol. 2, p. 15011, 2016.

63. N. Metropolis*,* A.W. Rosenbluth*,* M.N. Rosenbluth, et al., “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 21, p. 1087, 1953.

64. M.N. Rosenbluth, A.W Rosenbluth, “Further results on Monte Carlo equations of state”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 22, pp. 881–884, 1954.

65. B.J. Alder, T.E. Wainwright, “Studies in Molecular Dynamics. I. General Method”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 31, p. 459, 1959.

66. A. Rahman, “Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon”, *Physical Review A*, vol. 136, p. 405, 1964.

67. W. van Roosbroeck, “Theory of the Flow of Electrons and Holes in Germanium and Other Semiconductors”, *Bell System Technical Journal,* vol. 29, issue 4, pp. 560- 607, 1950.

68. В.Р. Никитенко, Н.А. Санникова, М.Н. Стриханов, “Аналитическая модель дрейфа и диффузии носителей заряда в органических светодиодах при наличии объемного заряда”, *Журнал Технической Физики*, т. 84, вып. 9, с. 107-112, 2014.

69. В. А. Швейгерт, “Волна ионизации при стримерном пробое газа. Диффузионно-дрейфовое приближение”, *Теплофизика высоких температур*, т. 28, выпуск 6, с. 1056–1063, 1990.

70. W. Boettinger, J. A. Warren, A. Karma, “Phase-Field Simulation of Solidification”, *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, pp. 163-194, 2002.

71. I. Steinbach, “Phase-field models in materials science”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 17, p. 073001, 2009.

72. Long-Qing Chen, “Phase-Field Models for Microstructure Evolution”, *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, pp.113-140, 2002.

73. U. Hecht, L .Gránásy, T. Pusztai, et al., “Multiphase solidification in multicomponent alloys”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 46, issues 1–2, pp. 1-49, 2004.

74. S.C. Gupta (Editor), *The Classical Stefan Problem. Basic Concepts, Modelling and Analysis.* North Holland series in Applied Mathematics and Mechanics (Elsevier), vol. 45, pp. 1-385, 2003.

75. K. Grönhagen, J. Ågren, M. Odén, “Phase-field modelling of spinodal decomposition in TiAlN including the effect of metal vacancies”, *Scripta Materialia*, vol. 95, pp. 42-45, 2015.

76. Toshio Suzuki, Machiko Ode, Seong Gyoon Kim, Won Tae Kim, “Phase-field model of dendritic growth”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 237–239, Part 1, pp. 125-131, 2002.

77. W.J. Boettinger, J.A. Warren, “Simulation of the cell to plane front transition during directional solidification at high velocity”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 200, pp. 583-591, 1999.

78. M. Apel, B. Boettger, H.-J. Diepers et al., “2D and 3D phase-field simulations of lamella and fibrous eutectic growth”, *Journal of Crystal Growth,* vol. 237–239, pp. 154–158, 2002.

79. D J. Lewis, T Pusztai, L Granasy et al., “Phase-Field Models for Eutectic Solidification”, *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society,* vol. 56, pp. 34–39, 2004.

80. В.Л. Гинзбург, Л.Д. Ландау, “к теории сверхпроводимости”, Журнал экспериментальной и теоретической физики, т. 20, с. 1064, 1950.

81. John W. Cahn and John E. Hilliard, “Free Energy of a Nonuniform System. I.

Interfacial Free Energy", *Journal of Chemical Physics*, vol. 28, p. 258, 1958.

82. S.M. Allen, J.W. Cahn, "Ground state structures in ordered binary alloys with second neighbor interactions", *Acta Metallurgica,* vol. 20, issue 3, pp. 423-433, (1972).

83. E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals", *Physical Review*, vol. 46**,** issue 11, pp. 1002–1011, 1934.

84. C.C. Grimes and G. Adams, "Evidence for a Liquid-to-Crystal Phase Transition in a Classical, Two-Dimensional Sheet of Electrons", *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 795, 1979.

85. C.A. Murray, and D.H. van Winkle, "Layering transitions in colloidal crystals as observed by diffraction and direct-lattice imaging", *Physical Review A*, vol. 34., p. 562, 1986.

86. H. Thomas, G.E. Morfill, V. Demmel et al., "Plasma Crystal: Coulomb Crystallization in a Dusty Plasma", *Physical Review Letters*, vol. 73, p. 652, 1994.

87. T. Ando, A.B. Fowler, and F. Stern, "Electronic properties of two-dimensional systems", *Review of Modern Physics*, vol. 54, p. 437, 1982.

88. G.J. Kalman, Z. Donko, and K.I. Golden, "1,2,…∞: From Bilayer to Superlattice", *Contributions to Plasma Physics*, vol. 41, p. 191, 2001.

89. C.B. Hanna, D. Haas, and J.C. Diaz-Velez, "Double-layer systems at zero magnetic field", *Physical Review B*., vol. 61, p. 13882, 2000.

90. Pawel Pieranski, "Colloidal crystals", *Contemporary Physics,* vol. 24, pp. 25-73, 2006.

91. J.H. Chu, I. Lin, "Coulomb lattice in a weakly ionized colloidal plasma", *Physica A*, vol. 205, p. 183, 1994.

92. E.L. Pollock and J.P. Hansen, "Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. II. Equilibrium Properties and Melting Transition of the Crystallized One-Component Plasma", *Physical Review A.*, vol. 8, p. 3110, 1973.

93. S.G. Brush, H.L. Sahlin, and E.J. Teller, “Monte Carlo Study of a One-Component Plasma I”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 45, p. 2102, 1966.

94. R.C. Gann, S. Chakravarty, and G.V. Chester, “Monte Carlo simulation of the classical two-dimensional one-component plasma”, *Physical Review B*, vol. 20, p. 326, 1979.

95. W.L. Slattery, G.D. Doolen, and H.E. DeWitt, “Improved equation of state for the classical one-component plasma”, *Physical Review A,* vol. 21, p. 2087, 1980.

96. R.H. Morf, “Temperature Dependence of the Shear Modulus and Melting of the Two-Dimensional Electron Solid”, *Physical Review Letters*, vol. 43. p. 931, 1979.

97. D.H.E. Dubin, “Theory of structural phase transitions in a trapped Coulomb crystal”, *Physical Review Letters*, vol. 71, p. 2753, 1993.

98. B. Pansu, Pi. Pieransky, and Pa. Pieransky, “Structures of thin layers of hard spheres: high pressure limit”, *Journal of Physics France*, vol. 45, pp. 331-339, 1984.

99. B. Pansu, P. Pieranski et L. Strzelecki, “Thin colloidal crystals: a series of structural transitions”, *Journal of Physics France*, vol. 44, pp. 531-536, 1983.

100. T.B. Mitchell, J.J. Bollinger, D.H.E. Dubin et al., “Direct Observations of Structural Phase Transitions in Planar Crystallized Ion Plasmas”, *Science,* vol. 282, p. 1290, 1998.

101. J.P. Schiffer, “Layered structure in condensed, cold, one-component plasmas confined in external fields”, *Physical Review Letters*, vol. 61, p. 1843, 1988.

102. P. Ewald, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale", *Annalen der Physik*, vol. 369, No 3, p. 253–287, 1921.

103. Daan Frenkel and Berend Smit, *Understanding Molecular Simulation.* Academic Press, Elsevier, 2002.

104. D.M. Heyes, M. Barber and J.H.R. Clarke, “Molecular dynamics computer

simulation of surface properties of crystalline potassium chloride", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 2, vol. 73, issue 7, pp. 1485-1496, 1977.

105. G.A. Korn, and T.M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*. New York/San Francisco/Toronto/London/Sydney, McGraw-Hill Book Company, 1968.

106. A. Zippelius, B.I. Halperin, and D.R. Nelson, "Dynamics of two-dimensional melting", *Physical Review B*, vol. 22, p. 2514, 1980.

107. R. Mehrotra, B.M. Guenin, and A.J. Dahm, "Ripplon-Limited Mobility of a Two-Dimensional Crystal of Electrons: Experiment", *Physical Review Letters*, vol. 48, p. 641, 1982.

108. H. Loewen, "Melting, freezing and colloidal suspensions", *Physics Reports*, vol. 237, pp. 249-324, 1994.

109. M.E. Leunissen , G.G. Christova, A.-P. Hynninen , C.P. Royall et al., "Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles", *Nature*, vol. 437, pp. 235-240, 2005.

110. C.A. Murray, D.G. Grier, "Video Microscopy of Monodisperse Colloidal Systems", *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 47, pp. 421-462, 1996.

111. H.M.Thomas, G.E. Morfill, "Complex Plasmas – An Introduction to a New Field of Research", *Contributions to Plasma Physics*, vol.41, pp. 255−258, 2001.

112. P. Schram, S.A.Trigger, "To the theory of colloidal plasmas", *Contributions to Plasma Physics*, vol.37, pp. 251-264, 1997.

113. В.Е. Фортов , А.Г. Храпак , С.А. Храпак , В.И. Молотков, О.Ф. Петров, "Пылевая плазма", *У*спехи физических *наук*, т. 174, с. 495–544, 2004.

114. Zhigiang Sun and Bai Yang, "Fabricating colloidal crystals and construction of ordered nanostructures", *Nanoscale Research Letters*, vol. 1, pp. 46-56, 2006.

115. G. Subramanian, V.N. Manoharan, J.D. Thorne, D.J. Pine, “Ordered Macroporous Materials by Colloidal Assembly: A Possible Route to Photonic Bandgap Materials”, *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 1261–1265, 1999.

116. Fred Y. Huang and Mark J. Kushner, “Shapes of agglomerates in plasma etching reactors”, *Journal of Applied Physics*, vol. 81, No 9, pp. 5960-5965, 1997.

117. Robert Merlino and John Goree, “Dusty Plasmas in the Laboratory, Industry, and Space”, *Physics Today*, vol. 57, No 7, p. 32, 2004.

118. Z. Q. Sun, X. Chen, J. H. Zhang et al., “Nonspherical Colloidal Crystals Fabricated by the Thermal Pressing of Colloidal Crystal Chips”, *Langmuir*, vol. 21, No 20, pp. 8987–8991, 2005.

119. P. Debye, E. Hueckel, “Zur Theorie der Electrolyte”, *Physikalische Zeitschrift*, № 9, p. 185-206, 1923.

120. E.J. Meijer, D. Frenkel, “Melting line of Yukawa system by computer simulation”, *Journal of Chemical Physics*, vol.94, No 3, p. 2269-2271, 1991.

121. H. Totsuji, T. Kishimoto, C. Totsuji, “Structure of Confined Yukawa System (Dusty Plasma)”, *Physical Review Letters*, vol.78, No 16, pp. 3113-3116, 1997.

122. S. Hamaguchi, “Strongly coupled Yukawa plasmas - models for dusty plasmas and colloidal suspensions”, *Plasmas and Ions*, vol. 2. pp. 57-68, 1999.

123. Kurt Kremer, Mark O. Robbins, Gary S. Grest, “Phase Diagram of Yukawa Systems: Model for Charge-Stabilized Colloids”, *Physical Review Letters*, vol. 57, No 21, pp. 2694-2697, 1986.

124. R.T. Farouki and S. Hamaguchi, “Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. II. Molecular dynamics simulations”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, No 11, pp. 9885-9893, 1994.

125. G. Dupont, “The b.c.c.-f.c.c.-fluid triple point as obtained from Monte Carlo

simulations of the Yukawa model for monodisperse colloidal suspensions" *Molecular Physics*, vol. 79, p. 453, 1993.

126. S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales, P. Pincus, "Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory", *Journal of Chemical Physics*, vol. 80, pp. 5776-5781, 1984.

127. V.E. Fortov, I.T. Yakubov, *Physics of Nonideal Plasmas.* Singapore: World Scientific, 1992.

128. V.I. Vishnyakov, G.S. Dragan, and V.M. Evtuhov, "Nonlinear Poisson-Boltzmann equation in spherical symmetry", *Physical Review E*, vol. 76, p. 036402, 2007.

129. Л.Г. Дьячков, "Электростатический потенциал заряженных макрочастиц в плазме в условиях термического равновесия", *Теплофизика высоких температур*, т. 43, № 3, с. 331–342, 2005.

130. E. Trizac, L. Bocquet, and M. Aubouy, "Simple Approach for Charge Renormalization in Highly Charged Macroions", *Physical Review Letters*, vol. 89, p. 248301, 2002.

131. L. Bocquet, E. Trizac, M. Aubouy, "Effective charge saturation in colloidal suspensions", *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, pp. 8138-8152, 2002.

132. G. Tellez, E. Trizac, "Nonlinear screening of spherical and cylindrical colloids: The case of 1: 2 and 2: 1 electrolytes", *Physical Review E,* vol. 70, p. 011404, 2004.

133. M. Aubouy, E. Trizac, and L. Bocquet, "Effective charge versus bare charge: an analytical estimate for colloids in the infinite dilution limit", *Journal of Physics A*, vol. 36, pp. 5835-5840, 2003.

134. D. Chapot, L. Bocquet , E. Trizac, "Electrostatic potential around charged finite rodlike macromolecules: nonlinear Poisson–Boltzmann theory", *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 285, pp. 609–618, 2005.

135. E. Allayarov, H. Lowen, S Trigger, "Effective forces between macroions:

The cases of asymmetric macroions and added salt", *Physical Review E*, vol. 57, p. 5818, 1998.

136. J.C. Crocker, D.G. Grier, "When Like Charges Attract: The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions", *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 1897, (1996).

137. S.M. Roberts, J.S. Shipman, *Two point Value Problems: Shooting Methods.* Elsevier, New York, 1972.

138. Milton Abramowitz, Irene A. Stegun (Editors), *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover Publications, Inc., New York, 1965.

139. H. Lowen, P.A. Madden, J.P. Hansen, "Ab initio description of counterion screening in colloidal suspensions", *Physical Review Letters*, vol. 68, p. 1081, 1992.

140. P.P.J.M. Schram, "Theory of Colloidal and Dusty Plasmas", *Contributions to Plasma Physics*, vol. 39, 121, 1999.

141. M. Fushiki, "A hypernetted chain structure factor for charged colloidal dispersions", *Journal of Chemical Physics*, vol. 89, p. 7445, 1988.

142. P. Linse, "Accurate solution of a highly asymmetric electrolyte: Molecular dynamics simulation and integral equation", *Journal of Chemical Physics*, vol. 93, p. 1376, 1990.

143. P. Linse, "Highly asymmetric electrolyte: Comparison between one- and two-component models at different levels of approximations", *Journal of Chemical Physics,* vol. 94 p. 3817, 1991.

144. P. Linse, "Highly asymmetric electrolyte: Triplet correlation functions from simulation in one- and two-component model systems", *Journal of Chemical Physics*, vol. 94, p. 8227, 1991.

145. P.Linse, "On the convergence of simulation of asymmetric electrolytes with charge asymmetry 60:1", *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 3493, 1999.

146. O.S. Vaulina, S.A .Khrapak, A.A. Samarian and O.F. Petrov, “Effect of Stochastic Grain Charge Fluctuation on the Kinetic Energy of the Particles in Dusty Plasma”, *Physica Scripta*., vol. 84, pp. 229-231, 2000.

147. Alexander Piel and Christian Schmidt, “Dust charging and charge fluctuations in a weakly collisional radio-frequency sheath at low pressure”, *Physics of Plasmas*, vol. 22, p. 053701, 2015.

148. A.A. Mamun, “Dust–electron-acoustic shock waves due to dust charge fluctuation”, *Physics Letters A*, vol. 372, No 25, pp. 4610–4613, 2008.

149. A.V. Ivlev, A. Lazarian, V.N. Tsytovich, U. De Angelis, T. Hoang and G.E. Morfill, “Acceleration of small astrophysical grains due to charge fluctuations”, *Astrophysical Journal*, vol. 723, pp. 612–619, 2010.

150. H. Asgari, S.V. Muniandy and Amir Ghalee, “Non-Markovian dynamics of dust charge fluctuations in dusty plasmas”, *Journal of Plasma Physics*, vol. 80, No 3, pp. 465-476, 2014.

151. J.E. Dougherty, R.K. Porteous, M.D. Kilgore, and D.B. Graves, “Sheath structure around particles in low-pressure discharges”, *Journal of Applied Physics*, vol. 72, p. 3934, 1992.

152. V. Tsytovitch, Ya. Khodataev and R. Bingham, “Formation of a dust molecules in plasmas as a first step to super-chemistry”, *Comments on Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 17, p. 249, 1996.

153. T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Effects of Bound States in the Screening of Dust Particles in Plasmas”, *Physics Letters A*, vol. 299, pp. 383-391, 2002.

154. Martin Lampe, Glenn Joyce, *and* Gurudas Ganguli, “Interaction between dust grains in a dusty plasma”, *Physics of plasmas*, vol. 7, No 10, pp. 3851-3861, 2000.

155. Martin Lampe, Glenn Joyce, Gurudas Ganguli, and Valeriy Gavrishchaka, “Effect of trapped ions on shielding of a charged spherical object in a plasma”, *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 5278-5281, 2001.

156. A.V. Zobnin, A.P. Nefedov, V.A. Sinel'nikov and V.E. Fortov, "On the charge of dust particles in a low-pressure gas discharge plasma", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 91, No 3, pp. 483-487, 2000.

157. A.F. Pal', A.N. Starostin, and A.V. Filippov, "Charging of Dust Grains in a Nuclear-Induced Plasma at High Pressures", *Fizika Plasmy*, vol. 27, p. 155, 2001; [*Plasma Physics Reports*, vol. 27, p. 143, 2001.]

158. A.F. Pal', D.V. Sivokhin, A.N. Starostin, A.V. Filippov, V.E. Fortov, "Potential of a dust grain in a nitrogen plasma with a condensed disperse phase at room and cryogenic temperatures", *Plasma Physics Reports*, vol. 28, No 1, pp. 28-39, 2002.

159. S.A. Khrapak and G.E. Morfill, A.G. Khrapak and L.G. D'yachkov, "Charging properties of a dust grain in collisional plasmas", *Physics of Plasmas*, vol. 13, p. 052114, 2006.

160. В.Ю. Баранов (редактор), *Изотопы. Свойства, получение, применение.* Москва: ИздАт, 2000.

161. W.E. Schiesser, *The Numerical Method of Lines.* Academic Press, 1991.

162. C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations.* Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, USA, 1971.

163. G.E. Morfill, E. Grun, T. Johnson, "Dust in Jupiter's magnetosphere: physical processes", *Planetary and Space Science*, vol. 28, pp. 1087-1110, 1980.

164. C. Qui, J. Goree, "Fluctuations of the Charge on a Dust Grain in a Plasma", *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 22, pp. 151-158, 1994.

165. T. Matsuokas, M. Russell, "Fokker-Planck Description of Particle Charging in Ionized Gases", *Physical Review E*, vol. 55, pp. 991-994, 1997.

166. S.A. Maiorov, S.V. Vladimirov, N.F. Cramer, "Calculation of the grain charge fluctuations in a dusty plasma", *Plasma Physics Reports*, vol. 28, pp. 946-952, 2002.

167. L. Schaffer, J.A. Burns, "Stochastic charging of dust grains in planetary rings:

Diffusion rates and their effects on Lorentz resonances", *Journal of Geophysical Research: Space Physics*, vol. 100, pp. 213-234, 1995.

168. S.A. Khrapak, A.P. Nefedov, O.F. Petrov, O.S.Vaulina, "Dynamical properties of random charge fluctuations in a dusty plasma with different charging mechanisms", *Physical Review E*, vol. 59, pp. 6017-6022, 1999.

169. R.V.R. Pandya, F. Mashayek, "Probability density function model equation for particle charging in a homogeneous dusty plasma", *Physical Review E,* vol. 64, p. 036405, 2001.

170. S.V. Vladimirov, S.A. Maiorov, N.F. Cramer, "Dynamics of the charging and motion of a macroparticle in a plasma flow", *Physical Review E*, vol. 63, p. 045401, 2001.

171. S.A. Khrapak, G.E. Morfill, "Dust diffusion across a magnetic field due to random charge fluctuations", *Physics of Plasmas*, vol. 9, pp. 619-623, 2002.

172. A.V. Ivlev, U. Konopka, G. Morfill, "Influence of charge variation on particle oscillations in the plasma sheath", *Physical Review E*, vol. 62, No 2, pp. 2739-2744, 2000.

173. A. Meltzer, A. Homann, A. Piel, "Experimental investigation of the melting transition of the plasma crystal", *Physical Review E,* vol. 53, pp. 2757-2766, 1996.

174. Hubertus M. Thomas, Gregor E. Morfill, "Melting dynamics of a plasma crystal", *Nature*, vol. 379, pp. 806-809, 1996.

175. O.S. Vaulina, A.P. Nefedov, O.F. Petrov, S.A. Khrapak, "Role of stochastic fluctuations in the charge on macroscopic particles in dusty plasmas", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, vol. 88, No 6, pp. 1130-1136, 1999.

176. L.D.Landau and E.M.Lifshitz, *Statistical Physics*. Butterworth-Heinemann, 1999.

177. R Kubo, "The fluctuation-dissipation theorem", *Reports on progress in physics,* vol. 29, p. 255, 1966.

178. A. Zagorodny, P. Schram, S. Trigger, “Stationary velocity and charge distributions in dusty plasma”, *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 3594-3597, 2000.

179. L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes, pt. 1”, *Physical Review*, vol. 37, pp. 405-426, 1931.

180. L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes, pt. 2”, *Physical Review*, vol. 38, pp. 2265-2279, 1931.

181. D. Jin and D. Dubin, “Theory of vortex crystal formation in two-dimensional turbulence”, *Physics of Plasmas*, vol. 7, p. 1719, 2000.

182. D. Schecter, D. Dubin, K. Fine and C. Driscoll, “Vortex crystals from 2D Euler flow: Experiment and simulation”, *Physics of Fluids*, vol. 11, p. 905, 1999.

183. Y. Kiwamoto, N. Hashizume, Y. Soga, J. Aoki and Y. Kawai, “Formation and Relaxation of Two-Dimensional Vortex Crystals in a Magnetized Pure-Electron Plasma”, *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 115002, 2007.

184. A. Hasegawa and K. Mima, “Pseudo-three-dimensional turbulence in magnetized nonuniform plasma”, *Physics of Fluids,* vol. 21, pp. 87–92, 1978.

185. C.W. Roberson and C.F. Driscoll (Editors), *Non-Neutral Plasma Physics* (AIP Conf. Proc., vol. 175). New York: AIP, 1988.

186. V. Sugakov, “Formation of an Order in a System of Exciton Condensed Phase Islands in Quantum Wells”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 49, p. 1117, 2004.

187. D. Snoke, S. Denev, Y. Liu, L. Pfeiffer and K. West, “Luminescence rings in quantum well structures”, *Solid State Communications,* vol. 127, pp. 187–96, 2003.

188. P.H. Chavanis, “Two-dimensional Brownian vortices”, *Physica A*, vol. 387, pp. 6917–42, 2008.

189. N. Ogawa and S. Nagasawa, “Dissipation Under the Magnetic Field on 2D

Surface", 2007; arXiv:cond-mat/0703744v1

190. G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems.* New York: Wiley, 1977.

191. H. Haken and M. Wagner (Editors), *Cooperative Phenomena.* Berlin: Springer, 1973.

192. Y. Paderno, "A new class of 'in situ' fiber reinforced boride composite ceramic materials. Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites", in: *Proc. of the NATO Adv. Res. Workshop*, edited by Y.M Haddad, Springer, vol. 43, pp 353–369, 1998.

193. C. Oelgardt, J. Anderson, J.G. Heinrich and G.L. Messing, "Sintering, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–Y_2O_3–ZrO_2 (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites", *Journal of European Ceramic Society*, vol. 30, pp. 649–356, 2010 .

194. K. Kolodziejak, S. Turczyñski, R. Diduszko, L. Klimek and D.A. Pawlak, "$Tb_3Sc_2Al_3O_{12}$-$TbScO_3$ eutectic self-organized microstructure for metamaterials and photonic crystals application", *Opto-Electronics Review*, vol. 14, pp. 205–211, 2006.

195. V.M. Zalkin, *Nature of Eutectic Alloys and Effect of Contact Melting.* Metallurgiya, Moscow, 1987.

196. A.I. Somov, M.A. Tikhonovskii, *Eutectic Compositions.* Metallurgiya, Moscow, 1975.

197. F. Drolet, K.R. Elder, M. Grant et al., "Phase-field modeling of eutectic growth", *Physical Review E*, vol. 61, No 6, p. 6705, 2000.

198. O. Kazemi, G. Hasemann, M. Krüger, "Phase field simulation of a directional solidification of a ternary eutectic Mo-Si-B Alloy", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 118, p. 012028, 2016.

199. Britta Nestler, Adam A. Wheeler, "Phase-field modeling of multi-phase solidification", *Computer Physics Communications*, vol. 147, pp. 230–233,

2002.

200. Mathis Plapp and Alain Karma, “Eutectic colony formation: A phase-field study”, *Physical Review E*, vol. 66, p. 061608, 2002.

201. Michael Kellner, Johannes Hötzer, Ephraim Schoof, BrittaNestler, “Phase-field study of eutectic colony formation in NiAl-34Cr”, *Acta Materialia*, vol. 182, pp. 267-277, 2020.

202. J. Crank, *Free and Moving Boundary Problems*. Oxford: Clarendon Press, 1984.

203. I. Singer-Loginova, H.M. Singer, “The phase field technique for modeling multiphase materials”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 71, p. 106501, 2008.

204. A.A. Wheeler, G.B. Mc Fadden, W.J. Boettinger, “Phase-field model for solidification of a eutectic alloy”, *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 452, p. 495, 1996.

205. B. Bokhonov, M. Korchagin, “In-situ investigation of the formation of eutectic alloys in the systems silicon–silver and silicon–copper”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 335, p. 149, 2002.

206. B. Bokhonov, M. Korchagin, “In situ investigation of stage of the formation of eutectic alloys in Si–Au and Si–Al systems”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 312, p. 238, 2000.

207. I. Steinbach and F. Pezzolla, “A generalized field method for multiphase transformations using interface fields”, *Physica D,* vol. 134, pp. 385–393, 1999.

208. A. Logg, K.-A. Mardal, and G. N. Wells (Editors), *Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method: the FEniCS Book*. Springer-Verlag, Berlin, 2012; http://fenicsproject.org

209. Y. B. Paderno, V. N. Paderno, V. B. Filippov et al., “Structure features of the eutectic alloys of borides with the d- and f-transition metals,” *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 31, No. 8, pp. 700–706, 1992.

210. Zhenghong Wang, Xinyu Yang, Jingjing Zhao, Zhongwen Zhu, Yan Wang, Jiuxing Zhang, “Microstructure and properties of directionally solidified LaB_6 (100)-ZrB_2 eutectic composite prepared by the optical zone melting method”, *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 39, issue 5, pp. 1803-1809, 2019.

211. Chen Chang-Ming, Zhou Wang-Cheng, and Zhang Li-Tong, “Oriented structure and crystallography of directionally solidified LaB6 –ZrB2 eutectic,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, No. 1, pp. 237–240, 1998.

212. Hongqi Deng, “Study of the Interface Behavior in Directionally Solidified LaB6 –ZrB2 Eutectics”, *PhD Thesis*, The Pennsylvania State University, 2006.

213 R.W. Olesinski, G.W. Abbaschian, “The Cu−Si (Copper-Silicon) system”, *Bulletine of Alloy Phase Diagrams,* vol. 7, p. 170, 1986.

214. I. Loginova, G. Amberg, and J. A. Gren, “Phase-field simulations of non-isothermal binary alloy solidification,” *Acta Materialia*, vol. 49, pp. 573–581, 2001.

215. K.A. Jackson, J.D. Hunt, “Lamellar and Rod Eutectic Growth”, in: *Dynamics of curved front,* edited by Pierre Pelcé, Academic Press, Elsevier, pp. 363-376, 1988.

216. Ю.Б. Падерно, В.Н. Падерно, В.Б. Филиппов, “Направленно-закристаллизованные керамические волокнисто-упрочненные боридные композиты”, *Огнеупоры и техническая керамика*, № 11, с. 8-11, 2000.

217. О.М. Григорьєв, А.І. Устінов, М.В. Карпець, Л.М. Мелах, С.А. Демченкова, “Рентгенографічне визначення динамічних зміщень атомів алюмінію в однофазному стані і в евтектичному сплаві Al—Si”, *Електронна мікроскопія і міцність матеріалів (Київ ІПМ НАНУ),* т. 20, с.43–51, 2014.

218. Hugh Baker (Editor), *ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, ASM International, 1992.

219. J. Echigoya, “Structure of interface in directionally solidified oxide eutectic systems”, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1381–1387, 2005.

220. P.L. Williams, Y. Mishin, J.C. Hamilton, “An embedded-atom potential for the Cu–Ag system”, *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 14, pp. 817-833, 2006.

221. T. Ito, “Molecular Dynamics Study on Melting Phenomena in Cu-Ag Eutectic System”, *Journal of Power and Energy Systems,* vol. 3, pp. 261–271, 2009.

222. http://lammps.sandia.gov

223. И.К. Кикоин (Редактор), *Таблицы физических величин. Справочник.* Москва, Атомиздат, 1976.

224. F. Thévenot, “Boron carbide—a comprehensive review”, *Journal of European Ceramic Society*, vol. 6, No 4, pp. 205–225, 1990.

225. N. Orlovskaya, M. Lugovy, (Editors), *Boron Rich Solids.* NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer, 2011.

226. V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, “Boron carbide: structure, properties, and stability under stress”, *Journal of American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 3605–3628, 2011.

227. A. Chauhan, M.C. Schaefer, R.A. Haber, et al., “Experimental observations of amorphization in stoichiometric and boron-rich boron carbide”, *Acta Materialia,* vol. 181, pp. 207–215, 2019.

228. M. Chen, J.W. McCauley, K.J. Hemker, “Shock-induced localized amorphization in boron carbide”, *Science*, vol. 299, p. 1563, 2003.

229. S. Zhao, B. Kad, B.A. Remington, et al., “Directional amorphization of boron carbide subjected to laser shock compression”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 113, No 43, p. 12088–12093, 2016.

230. X.Q. Yan, Z. Tang, L. Zhang, et al., “Depressurization amorphization of

single-crystal boron carbide", *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 075505, 2009.

231. G. Subhash, A.P. Awasthi, C. Kunka, et al., "In search of amorphization-resistant boron carbide", *Scripta Materialia*, vol. 123, pp. 158–162, 2016.

232. K. Reddy, P. Liu, A. Hirata, et al., "Atomic structure of amorphous shear bands in boron carbide", *Nature communications*, vol. 4, p. 2483, 2013.

233. A.P. Awasthi, G. Subhash, "High-pressure deformation and amorphization in boron carbide", *Journal of Applied Physics*, vol. 125, p. 215901, 2019.

234. D. Guo, Q. An, "Transgranular amorphous shear band formation in polycrystalline boron carbide", *International Journal of Plasticity*, vol. 121, pp. 218–226, 2019.

235. Q. An, W.A. Goddard III, "Atomistic origin of brittle failure of boron carbide from large-scale reactive dynamics simulations: suggestions toward improved ductility", *Physical Review Letters*, vol. 115, p. 105501, 2015.

236. D. Guo, S. Song, R. Luo, et al., "Grain boundary sliding and amorphization are responsible for the reverse hall-petch relation in superhard nanocrystalline boron carbide", *Physical Review Letters*, vol. 121, p. 145504, 2018.

237. Q. An, W.A. Goddard III, T. Cheng, "Atomistic explanation of shear-induced amorphous band formation in boron carbide", *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 095501, 2014.

238. P. Korotaev, P. Pokatashkin, A. Yanilkin, "Structural phase transitions in boron carbide under stress", *Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 24, p. 015004, 2016.

239. J. Li, S. Xu, J.-Y. Zhang et al., "Ab initio study on the anisotropy of mechanical behavior and deformation mechanism for boron carbide", *Chinese Physics B,* vol. 26, No 4, p. 047101, 2017.

240. J. Li, S. Xu, L. Liu, Z. Wang, et al., "Mechanism for amorphization of boron carbide under complex stress conditions", *Materials Research Express*, vol. 5,

p. 055204, 2018.

241. S. Aryal, P. Rulis, W.Y. Ching, “Mechanism for amorphization of boron carbide B4C under uniaxial compression”, *Physical Review B*, vol. 84, p. 184112, 2011.

242. A.C.T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard III, “ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons”, *Journal of Physical Chemistry A,* vol. 105, p. 9396, 2001.

243. https://www.materialsproject.org

244. David Emin, “Icosahedral Boron-Rich Solids”, *Physics Today*, vol. 40, No 1, p. 55, 1987.

245. Przemyslaw Dera, Murli H. Manghnani, Anwar Hushur, et al, “New insights into the enigma of boron carbide inverse molecular behavior”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 215, p. 85–93, 2014.

246. P.L. Williams, Y. Mishin, “Thermodynamics of grain boundary premelting in alloys. II. Atomistic simulation”, *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 3786–3794, 2009.

247. A. Suzuki and Y. Mishin, “Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures”, *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 3155–3161, 2005.

ДОДАТКИ

Додаток А. Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Critical effects in screening of high-Z impurities in plasmas”, *Physics Letters A*, vol. 255, pp. 325-330, 1999.
2. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Nonlinear screening of high-Z grains and formation of Coulomb lattices in colloidal plasmas”, *Physics Letters A,* vol. 262, pp. 72-75, 1999.
3. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Structure of strongly coupled colloidal plasmas: A Monte-Carlo study”, *Physics Letters A*, vol. 274, pp. 47-52, 2000.
4. O. Bystrenko, “Calculation of the Coulomb energy in quasi-two-dimensional systems”, *Physical Review E,* vol. 65, issue 3, pp. 037702 -1-4, 2002.
5. O. Bystrenko, “Structural Transitions in One-Dimensionally Confined One Component Plasmas”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 2, pp. 025401-1-4 (R), 2003.
6. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, *Physical Review E*, vol. 67, issue 6, pp. 066403-1 -5, 2003.
7. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Computer simulations of charge fluctuations in dusty plasmas”, *Ukranian Journal of Physics*, vol. 50, pp. 557-562, 2005.
8. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Self-organization of dissipative and coherent vortex structures in non-equilibrium magnetized two-dimensional plasmas”, *Physica Scripta*, vol. 82, pp. 035501-1-9, 2010.
9. O. Bystrenko, V. Kartuzov, “Contact melting and the structure of binary

eutectic near the eutectic point", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 617, pp. 124-128, 2014.

10. V.V. Kartuzov, O.V. Bystrenko, "Simulating the Solidification of Boride–Boride Eutectics", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 56, pp. 355–361, 2017.
11. O. Bystrenko and V. Kartuzov, "Interface structure and contact melting in AgCu eutectic. A molecular dynamics study", *Materials Research Express*, vol. 4, pp. 126503-1-8, 2017.
12. O. Bystrenko, J. Jiang, F. Dong, X. Li, J. Qiu, J. Liu, J. Zhang, "Kinetics of bonds at structural breakdown in boron carbide under intensive loads: a molecular dynamics study", *Computational Materials Science*, vol. 180, pp. 109711-1-6, 2020.
13. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Nonlinear phenomena in screening of highly charged grains in plasmas", *Condensed Matter Physics*, vol. 1, pp. 169-178, 1998.
14. A.G. Zagorodny, A.G. Sitenko, O.V. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, "Statistical theory of dusty plasmas: Microscopic description and numerical simulations", *Physics of Plasmas*, vol. 8, pp. 1893-1902, 2001.
15. O. Bystrenko, "Crystal structure of strongly coupled one-component plasmas confined in quasi-two-dimensional geometry", *Ukranian Journal of Physics*, vol. 48, pp. 1055-1061, 2003.
16. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, "Screening of high-Z grains and related phenomena in colloidal plasmas", *Condensed Matter Physics*, vol. 6, pp. 425-445, 2003.
17. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, "Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study", *Physics Letters A*, vol. 329, pp. 83-87, 2004.
18. O. Bystrenko, T. Bystrenko, "Nonlinear screening of charged cylindrical

macroparticles in plasmas", *Physica Scripta* vol. 78, pp. 025502-1-4, 2008.

19. О.Н. Григорьев, В.Б. Винокуров, Б.А. Галанов, Л.М. Мелах, А.В. Быстренко, "Спекание ультравысокотемпературной керамики: процессы на границах зерен и формирование свойств", В кн.: *Наука про матеріали: досягнення та перспективи*, т.1, Київ: Академперіодика, с. 121-152, 2018.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

20. В.В. Картузов, О.В. Бистренко, І.П. Мотієнко, "Моделювання структуроутворення в процесі спрямованої кристалізації LaB_6—ZrB_2", *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві, ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №16, с. 69-73, 2014.

21. Б.О. Галанов, В.В. Картузов, О.В. Бистренко, С.М. Іванов, "Модель формування евтектичних композитів методом спрямованої кристалізації", *Математичні моделі і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві, ІПМ ім.І.М.Францевича НАН України*, №20, с. 57-63, 2018.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

22. O. Bystrenko, A. Zagorodny, K. Heinzinger, "Effective forces in dusty plasmas and colloidal suspensions", *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 20C, pp. 1372-1375, 1996 .

23. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Critical effects in screening of finite-size charges in plasmas", in: Proceedings of 1998 International Congress on Plasma Physics & 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics Praha, June 29 - July 3, 1998, *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 22C, pp. 2533-2536, 1998.

24. O. Bystrenko, A. Zagorodny, "Critical effects in screening of high-Z impurities and their implications in space ordering phenomena in colloidal plasmas", in:

Book of Abstracts, XXth IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris, July 20-24, 1998.

25. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Minimal charge asymmetry for Coulomb lattices in colloidal plasmas: Effects of nonlinear screening”, in: *Frontiers in Dusty Plasmas*, edited by Y. Nakamura, T. Yokota and P.K. Shukla, Elsevier Science, pp. 409-412, 1999.
26. A. Zagorodny, O. Bystrenko, P.P.J.M. Schram, S.A. Trigger, “Microscopic models in kinetic theory and numerical simulations of dusty plasmas”, in: *Proceedings of Second Capri workshop on dusty plasmas*, May 10-12, pp. 34-35, 2001.
27. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts*, vol. 27A, pp. P4.105-1-4, 2003.
28. O. Bystrenko, A. Zagorodny, “Screening of Dust Grains in a Weakly Ionized Gas. Effects of Charging by Plasma Currents”, in: *Proceedings of 30th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics*, St. Petersburg, 7-11 July 2003; *Europhysics Conference Abstracts,* vol. 27A, pp. P4.123-1-4, 2003.
29. O. Bystrenko, “Structure of strongly coupled one-component plasmas confined in one dimension. A Monte Carlo study”, in: *Proceedings of International Conference "Physics of Low Temperature Plasma"*, Kyiv, 'Navchal'na Knyga', 2004.
30. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Charge fluctuations of a dust grain embedded in a weakly ionized gas. A Brownian dynamics study”, in: *Dusty plasmas in applications, Proceedings of International Conference on Physics on Dusty and Combustion Plasmas*, Odessa, P.135, 2004.
31. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Grain interaction and ordering in a dusty plasma”, in: *Ionic Soft Matter: Modern trends in Theory and*

Applications, edited by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk, Springer, pp. 291-314, 2005.

32. O. Bystrenko, “Structure of Strongly Coupled Plasmas in Quasi-two-dimensional Confinement. A Monte Carlo Study”, in: *Proceedings of 13th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

33. T. Bystrenko, O. Bystrenko and A. Zagorodny, “Computer simulations of the Grain Charge Fluctuations in Dusty Plasmas”, in: *Proceedings of 13-th International Congress on Plasma Physics*, May 22-26, Kiev, 2006.

34. O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Zagorodny, “Brownian dynamics study of grain charge fluctuations in dusty plasmas”, in: *Book of Abstracts, International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems*, Moscow, pp. 50-51, 2005.

35. A. Zagorodny, O. Bystrenko, T. Bystrenko, A. Filippov, A. Momot, A. Pal’, and A. Starostin, “Effective grain interaction in dusty plasmas: theoretical description and numerical simulation”, in: I*nternational Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG)*, Prague, Czech Republic, p. 26, 2007.

36. О. Бистренко, Т. Бистренко, “Самоорганізація дисипативних та когерентних дрейфових вихрових структур в замагніченій сильнозіткнювальній двовимірній плазмі. Комп’ютерні експерименти методом Ланжевенівської динаміки”, *БОГОЛЮБІВСЬКІ ЧИТАННЯ присвячені 45-річчю Інституту теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України*, 13-15 грудня, с.16, 2010.

37. V. Kartuzov, O. Bystrenko, “Phase-field simulations of eutectic melting”, in: *Book of Abstracts, International Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday,* Kiev, October 8-12, 2012.

38. O. Bystrenko, T. Bystrenko, “Drift vortices in non-equilibrium magnetized plasmas. A Brownian dynamics study”, in: *Book of Abstracts, International*

Conference PROBLEMS OF THEORETICAL PHYSICS dedicated to Alexander Davydov's 100th birthday, Kiev, October 8-12, 2012.

39. T. Bystrenko, O. Bystrenko, S. Zubkova, "Nonlinear effects in screening of highly charged cylindrical macroparticles in plasmas", in: *Proceedings of the XXI International Conference "Electronics and Applied Physics"*, 19-22, October, Kiev, pp. 178-179, 2016.

40. O. Bystrenko, V. Kartuzov, "Computer simulations of the diffusion zone structure in binary eutectic", in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.

41. O. Bystrenko, V. Kartuzov, "Simulation of structure formation in the process of directional crystallization of LaB_6-ZrB_2", in: *Proceedings of 5th International Workshop on Directionally Solidified eutectic Ceramics*, April 3 – 7, Warsaw, Poland, 2016.