

На правах рукописи

Мизотин Максим Михайлович

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 05.13.18 — математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Москва 2009

Диссертационная работа выполнена на кафедре математической физики факультета вычислительной математики и кибернетики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Крылов Андрей Серджевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Еленин Георгий Георгиевич
кандидат физико-математических наук
Степанов Владимир Вадимович

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения
имени А.А. Байкова РАН

Защита состоится 25 февраля 2009 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.001.43 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет ВМК, ауд. 685.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке факультета ВМК Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ “ января 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор

Е.В. Захаров

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Жидкие металлы и их сплавы давно привлекают внимание исследователей. Однако в последние годы интерес к структуре таких систем значительно вырос. Практический интерес продиктован тем, что многие металлы получают в расплавленном состоянии. Состав и строение исходных фаз оказывают влияние на свойства и служебные характеристики затвердевшего материала. В частности, закалкой расплавов получают металлические стекла – новый класс перспективных материалов, строение которых близко к строению исходных расплавов, а некоторые служебные характеристики многократно превосходят соответствующие характеристики этих материалов в кристаллическом состоянии. В данной области особенно актуально применение методов математического моделирования, создание численных методов и комплексов программ для расчета функций распределения атомов. Принципиально важными, при этом, являются экспериментальные исследования и математическое моделирование поверхностных слоев металлических систем.

Не менее важной задачей является определение количественного состава поверхностного слоя вещества, для решения которой, в связи со своей простотой и быстротой получения анализа, получила популярность группа методов атомно-эмиссионной спектроскопии. Однако, недостаточное развитие математических методов обработки и интерпретации результатов анализа не позволяет полностью раскрыть потенциал экспериментальных установок. Актуальной задачей при обработке результатов атомно-эмиссионной спектроскопии является рассмотрение процессов, влияющих на точность измерений, построение соответствующих математических методов их учета и повышения качества анализа.

Цель работы

Целью диссертационной работы является разработка математических методов обработки экспериментальных данных, численных методов и реализующих их пакетов программ для интерпретации результатов исследований поверхностных слоев жидких металлических систем.

Научная новизна работы

- разработан метод вычисления функции цилиндрического распределения атомов при исследовании структуры поверхностного слоя жидких металлических систем.
- предложена методика компьютерного анализа свойств поверхностных слоев расплавов на основе проекционных алгоритмов.
- создан регуляризирующий метод обработки данных атомно-эмиссионной спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы

- создан пакет программ для обработки данных атомно-эмиссионной спектроскопии.
- создан пакет программ для определения функции цилиндрического распределения атомов по данным дифракционного эксперимента, проведен анализ расплавов медь-германий.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:

1. Международной конференции “Tikhonov and Contemporary Mathematics” (Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 2006).

2. Конференции “Центры коллективного пользования и испытательные лаборатории – в исследованиях материалов: диагностика, стандартизация, сертификация и метрология” (Гиредмет, Москва, 2007).
3. Международной конференции “Liquid and amorphous metals” (Екатеринбург, 8–14 июля 2007).
4. Заседании кафедры математической физики факультета ВМК МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, 24 сентября 2008 г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 5 научных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав и списка литературы. Объём работы – 91 страница. Список литературы включает 60 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, ставятся цели диссертационного исследования.

В **первой главе** развивается метод компьютерного анализа структуры поверхностного слоя жидких металлов. Метод основан на изучении функции цилиндрического распределения атомов, которая является одной из основных характеристик, описывающих структуру поверхностных слоев некристаллических систем. Наиболее распространенным методом исследования структуры жидких и аморфных систем являются дифракционные измерения. Существуют и другие методы анализа поверхностных свойств, однако только дифракционные методы позволяют раскрыть атомное упорядочение в поверхностных слоях.

В первом параграфе приводится описание экспериментальной установки и ставится задача вычисления функцию цилиндрического распределения атомов (ФЦРА) по результатам эксперимента.

ФЦРА $\rho^\omega(r_{jk})$, связана с вероятностью нахождения P атома j в элементе поверхности $d\omega_j$ и атома k – в элементе $d\omega_k$ уравнением

$$dP(r_{jk}) = \rho^\omega(r_{jk}) \frac{d\omega_j}{\omega} \frac{d\omega_k}{\omega}.$$

Первичной информацией, получаемой экспериментально, является зависимость интенсивности рассеянного излучения $I(\theta)$ от угла θ , под которым его фиксируют. Обычно рассматривают зависимость интенсивности от параметра $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, где λ – длина волны. Интенсивность $I(s)$, отнесенную к интенсивности рассеяния таким же числом отдельно стоящих атомов называют поверхностным структурным фактором (ПСФ) $a^\omega(s)$.

Тогда, для однокомпонентой системы можно получить уравнение, связывающее ПСФ с ФЦРА:

$$i(s) = a^\omega(s) - 1 = 2\pi \int_0^\infty [\rho^\omega(r) - \rho_0^\omega] J_0(sr) r dr = \mathcal{H}(\rho^\omega(r) - \rho_0^\omega),$$

где $J_0(sr)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка, $\rho^\omega(r)$ – функция цилиндрического распределения атомов вещества в поверхностном слое и $\rho_0^\omega(r)$ – средняя атомная поверхностная плотность.

Во втором параграфе анализируются существующие методы решения и рассматривается проекционный метод вычисления преобразования Ганкеля. Искомая ФЦРА связана с экспериментально получаемым ПСФ интегральным преобразованием Ганкеля $\mathcal{H}$. При этом, если $i(s) \in L_2[0, \infty]$ и $\rho^\omega(s) \in L_2[0, \infty]$, то исходная задача поставлена корректно и, формально, для нахождения ФЦРА $\rho^\omega(r)$ можно записать решение обратной задачи как

$$2\pi(\rho^\omega(r) - \rho_0^\omega) = \int_0^\infty i(s) J_0(sr) s ds = \mathcal{H}(i(s)).$$

Однако, основная сложность определения $\rho^\omega(r)$ заключается в том, что экспериментальные зависимости $i(s)$ получены на конечном интервале

обратного пространства $[0, s_{max}]$, и при этом измерены с ошибкой.

Для решения этой задачи обычно используется метод, основанный на применении явной формулы обращения преобразования Ганкеля при замене опытных данных нулем вне экспериментального интервала. В результате использования такого подхода наблюдается известный “эффект обрыва” и происходит накопление ошибок. Применение метода регуляризации Тихонова позволяет улучшить результаты, однако, он также не дает возможности эффективно использовать информацию о ближнем порядке системы $[0, r_{max}]$, а также возникает проблема выбора параметра регуляризации из-за отсутствия информации о точности данных.

В работе предлагается проекционный метод вычисления преобразования Ганкеля, основанный на разложении исходной функции в ряд Фурье по функциям Лагерра, являющимися собственными функциями преобразования Ганкеля. Основная идея заключается в том, чтобы при решении задачи обращения интегрального уравнения на отрезке использовать собственные функции исходной корректной задачи, воспользовавшись их финитностью с вычислительной точки зрения.

Третий параграф посвящен рассмотрению возможности использования дополнительной априорной физической информации о ближнем порядке системы. Важной характеристикой жидких систем является оценка размера пространственной области упорядочения (ближнего порядка). Разработанный метод определения ФЦР позволяет эффективно использовать дополнительную физическую информацию о системе – оценку r_{max} , что затруднительно при стандартном подходе к расчету ФЦР.

Если n -я функция Лагерра сосредоточена на отрезке $[0, A_n]$, в том смысле, что за пределами этого отрезка функция $\psi_n(r) = e^{-r/2} L_n(r)$ равна нулю с вычислительной точки зрения, то её преобразование Ганкеля также будет сосредоточено на этом отрезке. Использование этого свойства при вычислении преобразования Ганкеля проекционным методом в сочетании с априорной информацией о размере ближнего порядка

системы r_{max} позволяет ослабить артефакты, связанные с неполным заданием исходных данных. При этом, выбор количества функций разложения проводится в соответствии с имеющейся априорной информацией. Результат работы этого алгоритма не зависит от значений структурного фактора при $s > s_{max}$, тогда как при обычном подходе к вычислению ФЦР делается предположение о равенстве структурного фактора нулю, и это предположение существенно влияет на получаемые результаты.

Обосновывается возможность эффективного использования данного метода для вычислительной диагностики концентрационных, температурных и других зависимостей структуры поверхностных слоёв жидких металлических систем. Представим $i(s)$ в виде суммы известной нам из эксперимента $i_1(s)$ на отрезке $[0, s_{max}]$ и неизвестной $i_2(s)$ частей: $i(s) = i_1(s) + i_2(s)$, и, аналогично, её преобразование Ганкеля $f(r) = f_1(r) + f_2(r)$, где $f_1(r) = 0$ при $r > r_{max}$. Доказано утверждение, что если выполнено предположение о ближнем порядке системы $\|f_2(r)\| < \varepsilon$ (малость ФЦРА за пределами отрезка $[0, r_{max}]$), то можно получить оценку снизу нормы неизвестной части $i(s)$:

$$\|i_2(s)\|_{L_2[0,\infty]} \geq \frac{1}{2} \left(\|i_1(s)\|_{L_2[0,\infty]} - \|f_{11}(s)\|_{L_2[0,r_{max}]} - \varepsilon \right), \quad f_{11} = \mathcal{H}(i_1(s)).$$

Показано, что аналогичную оценку сверху получить нельзя. Анализ величины полученной оценки снизу в зависимости от температуры, концентрации и других параметров позволяет косвенно судить о наличии структурных изменений в системе.

В четвертом параграфе рассматривается способ ускорения проекционного метода вычисления преобразования Ганкеля с помощью квадратуры Гаусса-Лагерра. Выражение для коэффициентов разложения в ряд Фурье по системе собственных функций c_n преобразовано к виду

$$c_n = \int_0^\infty i(\sqrt{x}) \psi_n(x) dx = \int_0^\infty e^{-x} \left(i(\sqrt{x}) e^{x/2} \right) L_n(x) dx.$$

Для преодоления эффекта потери точности из-за большой разницы в

порядках сомножителей $1/n!$ и A_k в работе получено соотношение:

$$c_n \approx \sum_{k=1}^M \mu_{M+1}^n(x_k) i(\sqrt{x_k}), \quad \text{где} \quad \mu_{M+1}^n(x_k) = \frac{x_k \psi_n(x_k)}{(M+1)^2 \psi_{M+1}^2(x_k)},$$

M - порядок квадратуры, x_k - нули полинома Лагерра $L_M(x)$. Значения функции в точках $\sqrt{x_k}$, необходимые для расчета для расчета квадратуры Гаусса-Лагерра, находились с помощью линейной интерполяции. Приведены времена расчетов и оценка ускорения при применении данной формулы. Проведенное сравнение точности аппроксимации тестовых функций обычным и быстрым методами в зависимости от количества функций используемых в разложении показало эффективность предложенного способа ускорения проекционного метода.

Пятый параграф посвящен практическому применению метода для расчета ФЦРА расплавов двухкомпонентных систем медь-германий. Приводится сравнение с результатами, полученными экспериментаторами ранее по обычной методике. Кратчайшее межатомное расстояние r_1^ω , являющееся одной из основных характеристик структуры жидких систем, определяли как абсциссу первого максимума разностной ФЦРА $D(r) = 2\pi r(\rho^\omega(r) - \rho_0^\omega)$. Расчет первых координационных чисел Z_1^ω проводился с помощью двух основных способов, принятых разными авторами: $Z_1^\omega = 2\pi \int_0^\delta r \rho^\omega(r) dr$ и $Z_1^\omega = 4\pi \int_{r_1^\omega}^\delta r \rho^\omega(r) dr$, где δ - абсцисса минимума ФЦРА, следующего за первым максимумом. Исследована зависимость рассчитанных структурных характеристик от величины r_{max} и динамика изменения ошибок аппроксимации.

Для сравнения, найдены кратчайшие межатомные расстояния и первые координационные числа тех же самых расплавов во внутренних областях, полученные с помощью проекционного метода обращения синус-преобразования Фурье (решения уравнения Цернике-Принса).

Вторая глава состоит из двух частей. Первая часть посвящена задачам компьютерного анализа свойств металлических сплавов.

В первом параграфе приводится ряд соотношений теории жидких ме-

таллов, связывающие структуру расплава и его свойства. При использовании таких соотношений для расчета физико-химических характеристик по структурным данным возникает необходимость в дифференцировании потенциалов межчастичного взаимодействия и функций распределения атомов. При этом, если участвующие в соотношениях функции цилиндрического или радиального распределения атомов получены в виде ряда по функциям Лагерра или Эрмита соответственно, удобно представить эти производные также в виде ряда по той же системе функций. Проекционный метод численного дифференцирования, рассмотренный во втором параграфе, позволяет получить такое представление.

Основная трудность регуляризирующих вариационных методов заключается в необходимости нахождения оптимального значения параметра регуляризации. Одной из альтернатив вариационному подходу является проекционный подход, основанный на разложении решения в ряд по собственным функциям оператора. Достоинство этого метода перед вариационным состоит в упрощении выбора оптимального параметра регуляризации (количества функций ряда), особенно, когда априори уровень ошибки неизвестен. Обычно, в качестве базиса разложения используются собственные функции оператора A^*A , где оператор $Ax = \int_0^t x(s) ds$ определен на конечном на отрезке. В работе использованы системы функций Эрмита и Лагерра, являющихся собственными функциями интегральных преобразований, описывающих дифракцию в жидких системах. На примере функций Эрмита рассмотрены свойства, обеспечивающие новые качества метода.

Каждая функция Эрмита сосредоточена на отрезке (равенство машинному нулю вне отрезка) одновременно в частотной и временной областях. При разложении в ряд по системе функций, которая хорошо локализована с точки зрения такого критерия, это дает возможность точно ограничить высокочастотные гармоники, которые в дифракционных экспериментах обычно представляют собой шум. Аналогичные соображения

применимы и для функций Лагерра, при рассмотрении локализации в прямом и обратном пространствах преобразования Ганкеля.

Проекционный метод заключается в аппроксимации данной функции частичной суммой ряда Фурье по системе функций Эрмита:

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} c_n h_n, \text{ где } c_n = \int_{-\infty}^{\infty} y(x) h_n(x) dx.$$

Количество членов разложения N определяет гладкость аппроксимации

$$y_N(x) = \sum_{n=0}^N c_n h_n(x),$$

и выбирается в соответствии с погрешностью задания функции.

Рассматриваются особенности практической реализации проекционных методов, связанные с сосредоточенностью базисных функций на отрезке. Для успешного применения метода необходимо согласование отрезка сосредоточения с интервалом задания функции, а также предварительное вычитание базовой линии для устранения возможных артефактов вблизи концов отрезка. Разработанный алгоритм протестирован на зашумлённых функциях и сравнён с проекционным методом с использованием системы собственных функций оператора A^*A .

В третьем параграфе рассматривается применение проекционного метода численного дифференцирования для расчета физико-химических свойств жидких металлических систем по данным о структуре. На примере формулы расчета давления

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^{\infty} \frac{\partial \gamma(r)}{\partial r} g(r) r^3 dr$$

с помощью проекционного метода получены аналитические выражения для функции распределения атомов $g(r)$ и потенциала $\gamma(r)$, заданных в виде рядов по функциям Лагерра и Эрмита. Приведено тестирование проекционного метода численного дифференцирования для псевдопотенциала Пака-Доямы, сравниваются погрешности аппроксимации в зависимости от количества функций разложения.

Четвертый параграф посвящен применению проекционных алгоритмов для расчета электросопротивления жидкого цезия. Ранее, в результате анализа дифракционного структурного фактора с помощью разложения в ряд по собственным функциям синус-преобразования Фурье было выявлено наличие структурных изменений в жидком цезии при температуре около 590К. Однако, для проверки этого предположения на практике, необходимо исследование поведения физико-химических свойств жидкого цезия, например, величины электросопротивления. Согласно теории Займана, электросопротивление жидкого цезия ρ связано со структурным фактором $a(s)$ следующей формулой:

$$\rho = 21,7 \times 4\pi^4 Z\gamma \int_0^1 x^3 \frac{w(x)}{\varepsilon^0(x)} a(x) dx,$$

где $x = s/2k_F$, k_F – величина волнового вектора. Из-за ограничений эксперимента, данные о структурном факторе можно достоверно измерить только при $x > 0.5/2k_F$. Поэтому, в подобных случаях структурный фактор продолжается некоторым образом по известным данным до нуля. Рассматриваются два различных способа продолжения данных и проводится сравнение с аппроксимацией структурного фактора с помощью проекционного метода. С помощью различных способов получены хорошо согласованные зависимости электросопротивления жидкого цезия со скачком в области 590К, подтверждающие предположение о наличии в фазового перехода в жидком цезии.

Вторая часть главы посвящена задаче обработки данных анализа поверхностного слоя металлических сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), получившему широкое распространение благодаря ряду достоинств по сравнению с другими оптическими спектральными, а также химическими и физико-химическими методами.

Первый параграф содержит описание метода и процессов происходящих при атомно-эмиссионной спектроскопии. Обсуждаются факторы, оказывающие влияние на результаты послойного анализа, а также ме-

тоды их учета. При анализе “тонких” пленок ($< 0,5$ мкм) влияние некоторых аппаратных эффектов может вносить значительные искажения в результаты анализа, что приводит к необходимости сглаживания исходных экспериментальных данных. Наличие большого количества одновременно измеряемых функций (концентраций элементов), а также требование сохранения суммарной концентрации требуют создания специального метода сглаживания.

Во втором параграфе приводится математическая постановка задачи восстановления данных АЭС, и описание метода ее решения, основанного на применении метода регуляризации Тихонова.

Экспериментальными данными АЭС являются M функций $f_i(t)$, $i = \overline{1, M}$, и при этом известна их суммарная концентрация $S(t) = \sum_{i=1}^M f_i(t)$. Для сглаживания этих функций, в работе в качестве регуляризирующего функционала используется

$$M_{\beta}^{\alpha}[z_1, z_2, \dots, z_M] = \sum_{i=1}^M \|z_i - f_i\|^2 + \alpha \sum_{i=1}^M \|z_i''\|^2 + \beta \left\| \sum_{i=1}^M z_i - S \right\|^2,$$

с двумя параметрами регуляризации $\alpha, \beta > 0$. Степень сглаживания функций определяется параметром α , а параметр β характеризует степень близости суммы сглаженных функций к известной сумме.

Представлен численный метод, реализующий процедуру минимизации функционала. Записав функционал $M_{\beta}^{\alpha}[z_1, z_2, \dots, z_M]$ в дискретном виде, и используя для производной центральную разностную аппроксимацию второго порядка, задача

$$\begin{aligned} M_{\beta}^{\alpha}[z_1, z_2, \dots, z_M] = & \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \left(z_i^j - f_i^j \right)^2 + \\ & + \frac{\alpha}{h^2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{N-2} \left(z_i^j - 2z_i^{j+1} + z_i^{j+2} \right)^2 + \beta \sum_{j=1}^N \left(\sum_{i=1}^M z_i^j - S^j \right)^2 \rightarrow \min \end{aligned}$$

сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений:

$$[A|u] = \left[\begin{array}{ccccc|c} P & \beta E & \beta E & \dots & \beta E & \vec{f}_1 + \vec{S} \\ \beta E & P & \beta E & \dots & \beta E & \vec{f}_2 + \vec{S} \\ \beta E & \beta E & P & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \beta E & \vdots \\ \beta E & \beta E & \dots & \beta E & P & \vec{f}_M + \vec{S} \end{array} \right], \quad \vec{f}_i = \begin{bmatrix} f_i^1 \\ f_i^2 \\ \vdots \\ f_i^N \end{bmatrix}, \quad \vec{S} = \begin{bmatrix} S^1 \\ S^2 \\ \vdots \\ S^N \end{bmatrix},$$

где $P = \alpha D + (1 + \beta)E$, D – пятидиагональная и E – единичная матрицы.

Структура матрицы не позволяет применить специальные прямые методы решения, а ее размерность делает нецелесообразным применение прямых методов решения систем с матрицей общего вида. В то же время, матрица системы достаточно разрежена, поэтому для решения был применен метод Зейделя, оптимизированный для разреженных матриц.

Приводятся результаты работы метода для реальных данных и сравнение с методом сглаживания при $\beta = 0$ (без применения дополнительной информации о сумме функций).

Третья глава посвящена описанию созданного на основе предложенных методов программного комплекса для вычисления ФЦРА и свойств жидких металлических веществ по структурным данным и программного комплекса восстановления данных атомно-эмиссионной спектроскопии. Рассмотрены практически важные аспекты реализации, приведено описание структуры программных комплексов и интерфейсов. Приведены примеры практических расчетов.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Основные результаты

1. Разработан метод вычисления функции цилиндрического распределения атомов при исследовании структуры поверхностного слоя жидких металлических систем.

2. Предложен метод компьютерного анализа свойств поверхностных слоев расплавов на основе проекционных алгоритмов.
3. Создан регуляризирующий метод обработки данных атомно-эмиссионной спектроскопии.
4. Реализован комплекс программ для анализа структуры и свойств жидких металлических систем.

Публикации по теме диссертации

1. Spiridonov M.A., Popel S.I., Krylov A.S., Mizotin M.M. The short-range order in the surface layers of Cu-Au (Ge) melts by electron diffraction // Journal of Physics: Conference Series, 2008 v. 98 part 1, pp. 53-56.
2. Мизотин М.М., Крылов А.С., Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Сглаживание данных атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория, 2008, №2, стр. 3-7.
3. Благонравов Л.А., Крылов А.С., Мизотин М.М., Сковородько С.Н., Шпильрайн Э.Э. Влияние структурного фазового перехода на электросопротивление жидкого цезия // Теплофизика высоких температур, 2008, том 46, № 2, стр. 225-229.
4. Krylov A.S., Mizotin M.M., Glazoff M.V. Numerical differentiation by Hermite projection method // Abstracts of the International Conference "Tikhonov and Contemporary Mathematics", Moscow, 2006, p. 106.
5. Спрыгин Г.С., Григорович К.В., Крылов А.С., Мизотин М.М. Количественный послойный анализ тонких покрытий на спектрометрах тлеющего разряда // Конференция "Центры коллективного пользования (ЦКП) и испытательные лаборатории – в исследованиях материалов: диагностика, стандартизация, сертификация и метрология". Гиредмет, Москва, 12-13 декабря 2007, стр 85.