

浙江大学



计算物理 Project Report

题 目	二元合金旋节分解过程模拟
姓 名	朱竟哲、金泊宇
学 院	物理学院
专 业	物理学 (求是科学班)
学 号	3230104448, 3230103030

2025 年 12 月 25 日

摘要

本文模拟了二元合金在快速淬火条件下发生的旋节分解过程。基于 Ising 模型与空位介导动力学，利用蒙特卡洛方法实现了二维及三维体系的相分离演化。

我们通过能量法与配对相关函数法两种手段，定量求解了畴尺寸 R 随时间 t 的增长规律。结果表明：(1) 在二维情形下，模拟结果高度符合 Lifshitz-Slyozov 理论预测；(2) 变化温度进行模拟，观测到了多种相变特征；(3) 将模型扩展至三维后，观察到了特征性的双连续微观结构，证明幂律增长在不同空间维度下的普适性；(4) 通过与传统 Kawasaki 动力学的定量对比，证明了空位机制在物理演化效率上具有显著优势，能更高效地驱动系统演化。

本文复现了合金从高温无序固溶体向低温有序相演化的动力学全貌，验证了空位介导机制在相变过程中的有效性与优越性。

关键词：旋节分解；合金淬火；蒙特卡洛模拟；空位介导机制

目录

1 引言	1
2 问题详解	1
3 模型与理论	2
3.1 Ising 模型	2
3.2 空位介导动力学	2
3.3 畴尺寸的度量	2
4 代码实现与算法解析	2
4.1 基础架构	3
4.2 核心动力学: Metropolis Algorithm	3
4.3 物理量测量与数据记录	4
4.4 三维情形	5
5 结果与讨论	5
5.1 微观结构演化	6
5.2 畴生长标度律验证	7
5.2.1 统计方法	7
5.2.2 标度律拟合结果	7
5.3 温度影响与相变	8
5.3.1 微观结构	8
5.3.2 数据分析	9
5.3.3 结果讨论	9
5.4 三维模拟	10
5.4.1 三维微观结构演化	10
5.4.2 三维生长动力学验证	10
5.5 算法对比: Vacancy Mediated vs. Kawasaki	11
5.5.1 物理效率	11
5.5.2 最终微观结构	12
6 结论	13
参考文献	13

1 引言

二元合金系统在高温下常处于均匀混合的固溶体状态。当系统被迅速淬火 (Quench) 至临界温度 T_c 以下时, 原本均匀的混合物会自发地发生相分离, 形成富 A 相金属和富 B 相金属交替的空间结构, 这一过程称为旋节分解 (Spinodal Decomposition)。

理解这一动力学过程对于材料科学具有重要意义。Lifshitz 和 Slyozov 的理论预测指出, 在相分离的晚期阶段, 畴 (Domain) 的线性尺寸 R 随时间 t 的增长遵循幂律关系 [1]:

$$R(t) \sim t^{1/3} \quad (1)$$

这一规律在维度 $d \geq 2$ 时被认为是普遍适用的 [3]。

虽然传统的计算机模拟常采用自旋交换动力学 (Kawasaki Dynamics), 即直接交换相邻的异类原子, 但在真实的固体合金中, 原子直接交换位置需要克服巨大的能垒。实际上, 原子的扩散往往是通过跳入邻近的空位 (Vacancy) 来实现的 [2]。此外, Yaldram 和 Binder 的经典研究也证实了空位机制在模拟二元合金相分离动力学中的有效性 [4]。因此, 采用空位介导动力学 (Vacancy Mediated Dynamics) 进行模拟不仅在物理上更接近真实材料的微观机制, 而且在算法实现上通过追踪单个空位移动, 可以显著提高计算效率。

本文基于蒙特卡洛 (Monte Carlo) 方法, 在二维及三维晶格上模拟了含单个空位的二元合金旋节分解过程。通过计算配对相关函数和系统能量, 我们旨在验证畴生长的标度律, 并解析其背后的算法实现。

2 问题详解

根据题目, 本次大作业的具体目标可以分为以下四个任务:

1. 在晶格上设置 A、B 两种原子及空位的随机分布。这种完全随机的分布对应于无限高温 ($T \rightarrow \infty$) 的物理情形, 即系统的熵最大化, 原子位置之间不存在任何关联。
2. 通过蒙特卡洛模拟实现系统的淬火演化。利用配对相关函数 $C(r)$ 和能量公式两种独立的方法估算畴尺寸 $R(t)$, 探究其随时间 t 的增长关系。
3. 改变淬火温度 (如 $0.2T_c, 0.7T_c$), 探究温度对相分离速率、最终畴结构形貌以及标度律的具体影响。
4. 将模拟程序扩展至三维 ($d = 3$), 验证 Lifshitz-Slyozov 标度律在三维情形下是否依然成立。

3 模型与理论

3.1 Ising 模型

我们采用伊辛模型 (Ising Model) 来描述二元合金系统。在 $L \times L$ ($L \times L \times L$) 的方格中, 每个格点 i 的状态由变量 S_i 表示:

- $S_i = +1$: 代表 A 类原子;
- $S_i = -1$: 代表 B 类原子;
- $S_i = 0$: 代表空位 (Vacancy)。

系统的哈密顿量由最近邻格点间的相互作用决定:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j \quad (2)$$

其中 $\langle i,j \rangle$ 表示对所有最近邻格点对求和, J 为交换相互作用常数 (本模拟设 $J = 1$), 空位不参与相互作用, 即空位与任何原子的相互作用能为 0。

3.2 空位介导动力学

不同于任意邻近原子交换的 Kawasaki 动力学, 本模型引入单个空位, 系统的演化仅通过空位与其最近邻原子之一的交换来实现。模拟了真实晶体中原子必须借助空位才能发生跳跃扩散的过程。在算法中, 我们只需追踪一个空位的位置。相比于在整个晶格中搜索合法的交换对, 这种方法极大地减少了计算量。

3.3 畴尺寸的度量

为了量化相分离过程中的畴生长, 我们采用两种方法定义特征长度 R :

1. **基于配对相关函数的方法:** 定义自旋-自旋相关函数 $C(r) = \langle S_i S_{i+r} \rangle$ 。 $C(r)$ 的第一个零点反映了同类原子聚集的畴区域的平均半径, 可作为畴尺寸 R 的度量。

2. **基于能量的方法:** 由于界面能与畴壁的总长度成正比, 系统的平均能量可以用来估算平均畴尺寸。根据几何关系, 畴尺寸 R 可定义为:

$$R = \frac{2}{\langle E \rangle / N + 2} \quad (3)$$

4 代码实现与算法解析

本项目的核心程序采用 C++ 编写, 利用其高效的内存管理和运算速度来处理大规模的蒙特卡洛步。

4.1 基础架构

我们在 `functions.h` 中定义了各类基础的函数。

1. **晶格初始化:** 系统的初始状态对应于无限高温 ($T \rightarrow \infty$) 的无序态。`initialize_lattice` 函数生成等量的 +1 (A 原子) 和 -1 (B 原子)，完全随机打乱后，随机选择一个格点置为 0 (空位)。

Listing 1: 初始态构建

```
1 void initialize_lattice(vector<int>& lattice, int L, int&
    vacancy_pos, mt19937& g) {
2     int N = L * L;
3     vector<int> atoms;
4     // 1. 生成等量的A 和 B
5     for (int i = 0; i < N / 2; ++i) {
6         atoms.push_back(1);
7         atoms.push_back(-1);
8     }
9     // 2. 模拟高温熔体
10    shuffle(atoms.begin(), atoms.end(), g);
11    lattice = atoms;
12
13    // 3. 注入单个空位
14    uniform_int_distribution<int> dist(0, N - 1);
15    vacancy_pos = dist(g);
16    lattice[vacancy_pos] = 0;
17 }
```

4.2 核心动力学: Metropolis Algorithm

这是整个模拟的引擎部分，位于 `binary_alloys_2D.cpp` 的主循环中。不同于遍历全格点的传统算法，本算法利用空位追踪技术，仅针对空位及其邻居进行操作。

1. **局部能量计算:** Ising 模型的哈密顿量为局部相互作用。为了提高效率，我们只计算涉及交换的局部能量差，而非全系统能量。空位 (0) 不贡献相互作用能。

Listing 2: 局部能量计算

```
1 double get_local_energy(const vector<int>& lattice, int idx, int L,
    double J) {
2     if (lattice[idx] == 0) return 0.0; // 空位无相互作用能
3     // ... 获取四个邻居 ...
4     double energy = 0;
5     for (int n : neighbors) {
6         // 同号降低能量(-J)，异号增加能量(+J)
7         if (lattice[n] != 0) energy += (lattice[idx] == lattice[n])
            ? -J : J;
```

```

8     }
9     return energy;
10  }

```

2. **空位介导的演化步**: 在每一个蒙特卡洛步 (MCS) 中, 进行 $L \times L$ 次尝试。每次尝试将空位与其随机选中的一个邻居交换, 并根据 Metropolis 准则决定是否接受该移动。

Listing 3: Metropolis 演化逻辑

```

1  // 1. 随机选择移动方向
2  int dir = uniform_int_distribution<int>(0, 3)(gen);
3  // ... 计算目标邻居索引 neighbor_idx ...
4
5  // 2. 计算交换前后的能量差 dE (Delta E)
6  double e_old = get_local_energy(lattice, neighbor_idx, L, J);
7  swap(lattice[vacancy_pos], lattice[neighbor_idx]); // 试探性交换
8  double e_new = get_local_energy(lattice, vacancy_pos, L, J);
9  double dE = e_new - e_old;
10
11 // 3. Metropolis 判据
12 // 若能量降低(dE<=0)或满足玻尔兹曼概率, 则接受移动
13 if (dE <= 0 || uniform_real_distribution<double>(0, 1)(gen) < exp(-
    dE / T)) {
14     current_energy += dE;          // 更新系统能量
15     vacancy_pos = neighbor_idx;    // 更新空位位置
16 } else {
17     swap(lattice[vacancy_pos], lattice[neighbor_idx]); // 拒绝移
        动: 恢复原状
18 }

```

4.3 物理量测量与数据记录

为了验证标度律 $R \sim t^{1/3}$, 我们需要在演化过程中动态测量系统的特征尺度。

1. **对数时间采样**: 由于畴生长在后期非常缓慢, 代码采用了对数间隔采样策略 (即在 $t = 1, 2, 4, 8 \dots$ 时刻记录数据)。

Listing 4: 对数采样判断

```

1  if (mcs > 0 && (mcs & (mcs - 1)) == 0 || mcs == num_mc) {
2      // 执行测量与数据输出
3  }

```

2. **畴尺寸计算**: 代码实现了题目要求的两种测量方法:

- 方法一：基于能量。利用 `current_energy` 直接计算：

$$R_E = \frac{2}{(\langle E \rangle / L^2) / J + 2}$$

- 方法二：配对相关函数。通过 `calculate_C_r` 函数统计距离 r 处的自旋关联，同时统计水平和垂直两个方向以利用系统的各向同性。

4.4 三维情形

针对 Task (d)，我们在 `binary_alloys_3d.cpp` 中改进核心算法以适配三维空间。

1. **三维坐标映射：**在三维 $L \times L \times L$ 晶格中，索引映射函数需增加 z 轴维度，将三维坐标展平为一维数组索引：

```
1 inline int get_idx_3d(int x, int y, int z, int L) {
2     return ((x + L) % L) * L * L + ((y + L) % L) * L + ((z + L) % L
3     );
}
```

2. **邻近原子判定：**简单立方晶格的配位数由二维的 4 增加至 6。能量计算函数相应调整为检查上、下、左、右、前、后共 6 个最近邻原子的状态。
3. **模拟参数调整：**由于维度的增加，系统的临界温度发生改变 ($T_c^{3D} > T_c^{2D}$)。三维模拟中设定 $T_c \approx 4.51$ ，淬火温度依然保持在 $0.5T_c$ 以确保处于相分离区。
4. **畴尺寸计算公式修正：**在使用能量法估算畴尺寸时，由于三维晶格的配位数 $z = 6$ ，基态能量密度为 $-3J$ （二维为 $-2J$ ）。因此，特征尺度 R_E 的计算公式中的归一化因子需调整为 3：

$$R_E^{3D} = \frac{3}{(\langle E \rangle / L^3) / J + 3} \quad (4)$$

5 结果与讨论

我们运行编译后的 C++ 程序进行蒙特卡洛模拟，并使用 Python 脚本对输出数据进行后处理与可视化。以下结果基于晶格尺寸 $L = 128$ 、淬火温度 $T = 0.5T_c$ 的参数设置，总模拟时长为 $2^{20} = 1048576$ MCS。

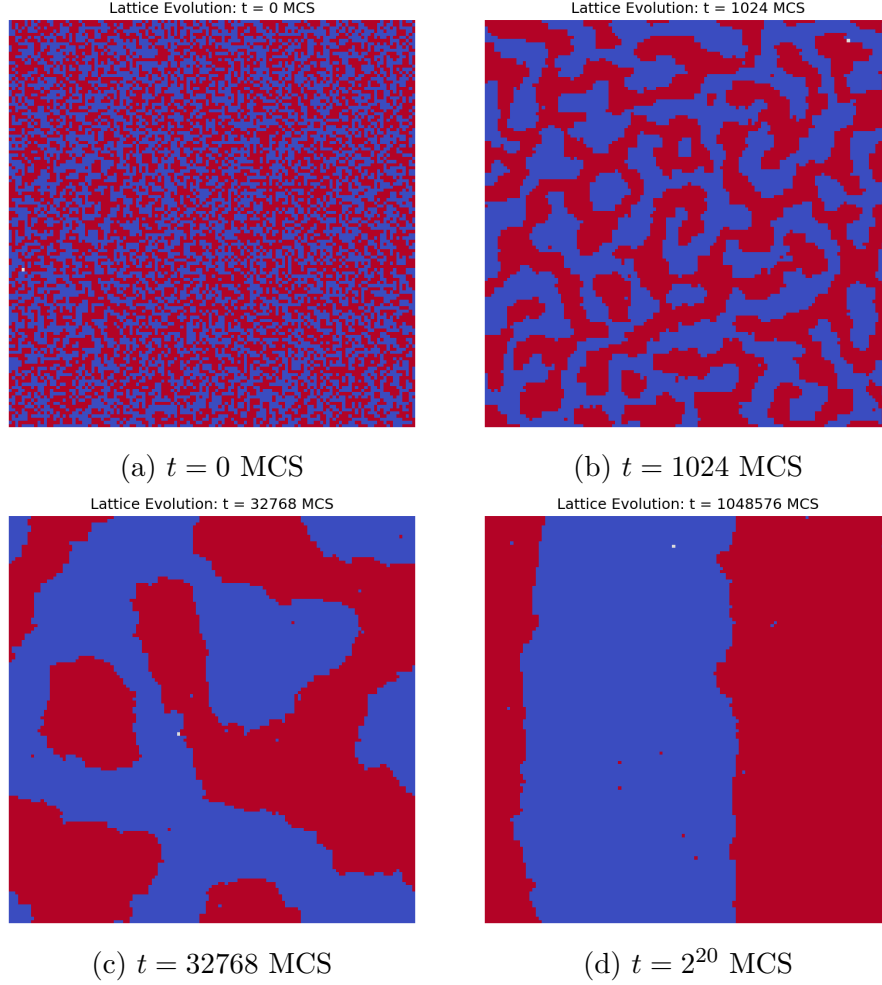


图 1: 二元合金在 $T = 0.5T_c$ 下的微观结构演化全貌

5.1 微观结构演化

为了直观观测合金的相分离过程，我们截取了系统在四个时刻的晶格图像，如图 1 所示。

通过对比不同时刻的微观结构，我们可以将演化过程划分为三个物理阶段：

1. **旋节分解** ($t = 0 \rightarrow 1024$ MCS): 系统从均匀混合的不稳定状态迅速失稳。图 1b 显示，A、B 两相形成了相互贯穿的双连续网络结构。
2. **自相似粗化** ($t = 1024 \rightarrow 32768$ MCS): 如图 1c 所示，随着演化的进行，畴的拓扑结构保持不变，但特征尺度明显增大。在此阶段，系统遵循 Lifshitz-Slyozov 标度律 $R(t) \sim t^{1/3}$ 。
3. **有限尺寸饱和** ($t \rightarrow 2^{20}$ MCS): 当畴尺寸 $R(t)$ 增长至与晶格线性尺度 L 相当时，演化进入饱和区。如图 1d 所示，系统最终形成了平直的条带状结构。这代表了该有限系统的热力学基态 [5]，标度律在此阶段失效。

5.2 畴生长标度律验证

为了验证 $R(t) \sim t^{1/3}$ 增长规律，我们采用了两种独立的方法计算畴尺寸 $R(t)$ 。

5.2.1 统计方法

图 2 展示了 $T = 0.5T_c$ 下配对相关函数 $C(r)$ 随时间的演化过程。

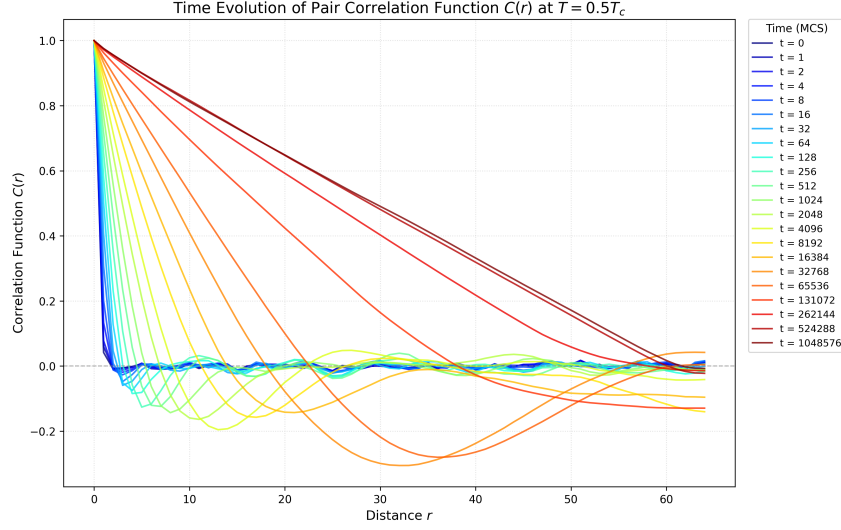


图 2: 配对相关函数 $C(r)$ 随时间的演化 ($T = 0.5T_c$)

可以看到, 随着时间 t 的增加, $C(r)$ 的衰减变慢, 其第一个零点 r_0 逐渐右移, 反映了平均畴尺寸 R 的增长。我们提取每一条曲线的第一个零点作为 $R_C(t)$ 。

5.2.2 标度律拟合结果

我们将两种方法计算得到的 $R(t)$ 绘制如图 3。为排除早期离散效应和晚期有限尺寸效应的干扰, 我们选取 $10^2 < t < 10^5$ MCS 的线性区间进行拟合。

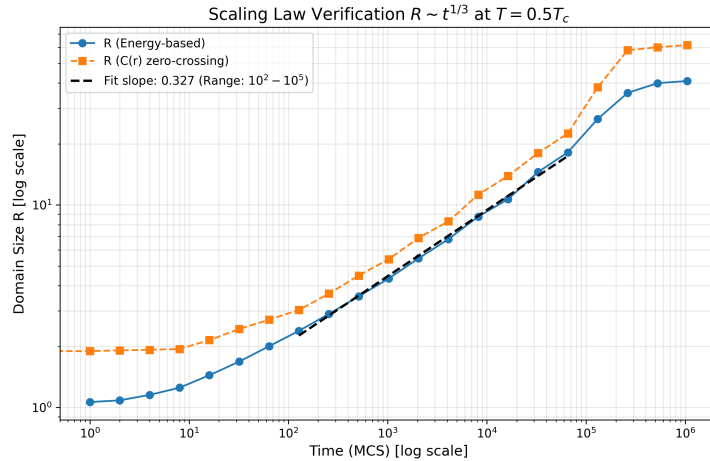


图 3: 畴尺寸 R 随时间 t 的增长关系

可以看出，能量法与相关函数法的数据曲线在演化区间保持了高平行度。这有力地证明了两统计定义在物理本质上的一致性。对 $100 < t < 100,000$ 的稳定生长区进行线性回归，得到生长指数：

$$n = \text{Slope} \approx 0.327 \quad (5)$$

该结果与理论预测值 $n = 1/3 \approx 0.333$ 相对误差仅约 2%，有力地验证了空位介导动力学同样遵循经典的粗化标度律。在 $t > 10^5$ MCS 的极晚期，由于畴尺寸 R 逐渐接近系统尺度 $L = 128$ ，生长曲线趋于平缓，这代表了微观结构中条带状饱和态的形成。

5.3 温度影响与相变

为了探究不同温度下的动力学行为，我们模拟了 $T/T_c = 0.2, 0.7, 1.0, 1.5$ 四种情形。

5.3.1 微观结构

各温度下系统最终演化出的微观结构如图 4 所示。

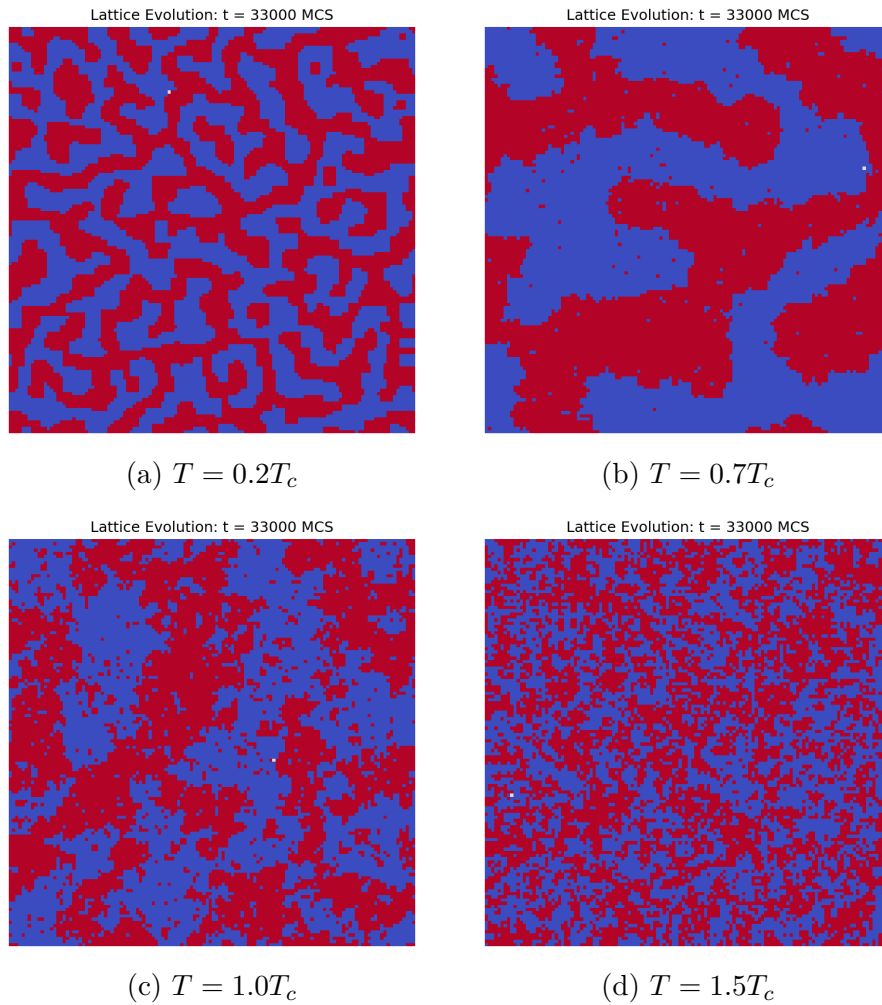


图 4: 不同温度下二元合金演化图像 ($t = 33000$ MCS)。 (a) $0.2T_c$: 动力学冻结; (b) $0.7T_c$: 界面粗糙化; (c) $1.0T_c$: 临界分形; (d) $1.5T_c$: 无序固溶体。

5.3.2 数据分析

我们选取低温相 ($0.2T_c$)、高温相 ($1.5T_c$) 以及相分离区 ($0.7T_c$) 进行分析。

1. 空间关联函数

图 5 展示了系统空间关联函数随时间的演化。

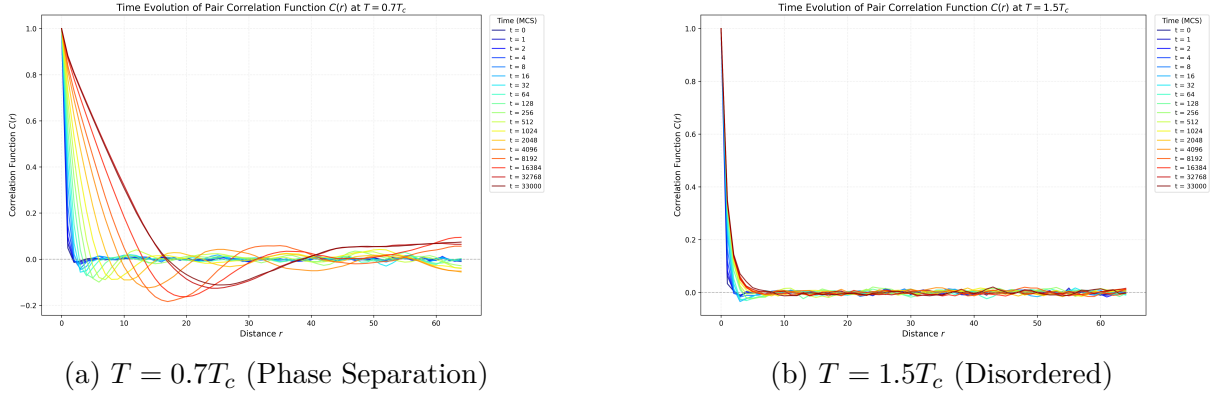


图 5: 配对相关函数 $C(r)$ 随时间的演化对比

2. 生长动力学

图 6 展示非理想温度下的畴生长动力学。

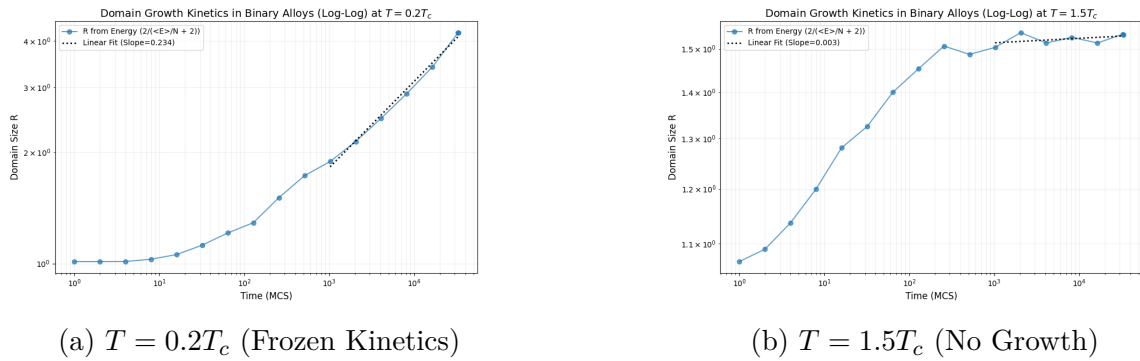


图 6: 非理想温度下的畴生长动力学

5.3.3 结果讨论

综合微观结构与统计数据，我们将系统的动力学行为划分为三个特征温区：

- 相分离区 ($T < T_c$):** 在此区间，系统受热力学驱动发生粗化。**最佳窗口 ($0.5T_c$):** 如前文， $n \approx 0.327$ ，符合 Lifshitz-Slyozov 理论。**深淬火 ($0.2T_c$):** 如图 6a 所示，低温导致空位跃迁困难，系统陷入大量亚稳态。宏观上表现为动力学冻结，粗化速率显著降低 ($n \approx 0.234$)。
- 临界区 ($T \approx 1.0T_c$):** 如图 4c 所示，系统处于有序与无序的边缘，系统遭遇临界慢化，演化变得极度缓慢且不稳定。

3. 无序区 ($T > T_c$): 如图 5b 和 6b 所示, 当温度高于临界点时, 熵效应主导。关联函数无长程有序, 生长指数 $n \approx 0$, 系统处于动态平衡的固溶体状态, 无粗化发生。

5.4 三维模拟

我们将模拟扩展至三维简单立方晶格 ($L = 64$)。相比于二维系统, 三维系统具有更高的配位数 ($z = 6$) 和更复杂的拓扑连通性, 能够更真实地反映块体材料内部的相分离行为。

5.4.1 三维微观结构演化

图 7 展示了二元合金在三维空间下的旋节分解过程。我们选取 $t = 0, 32, 1024, 10000$ MCS 四个典型时刻的系统快照。

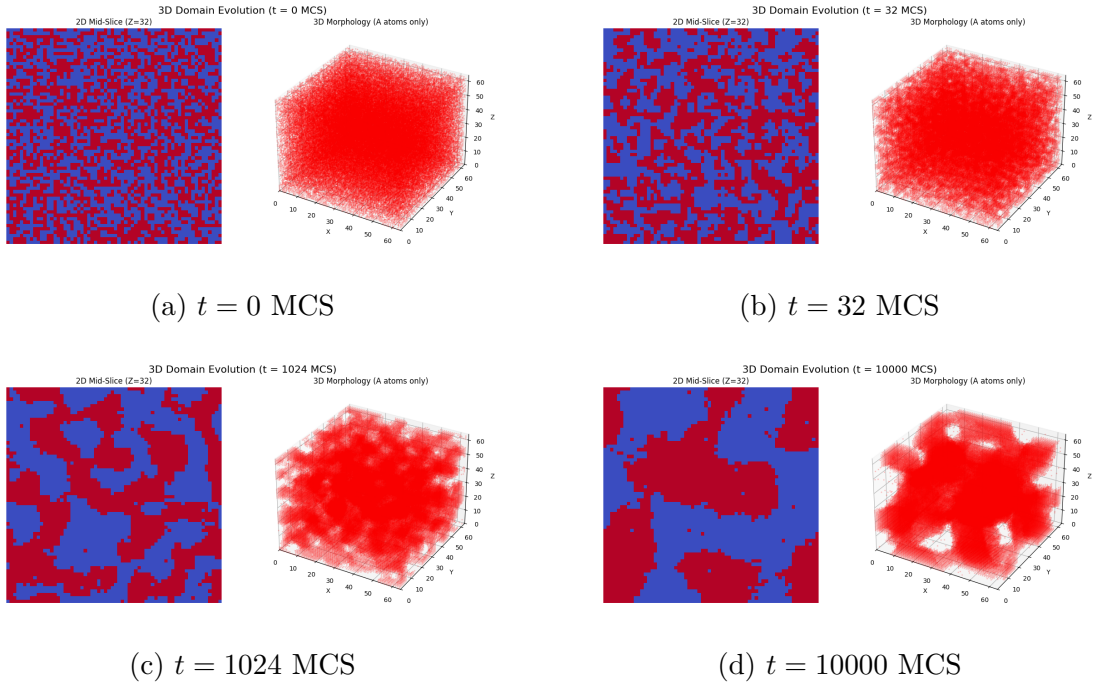


图 7: 三维二元合金系统的微观结构演化 ($L = 64, T = 0.5T_c$)

从图中可以清晰地观察到:

1. 早期 ($t = 32$ MCS): 系统迅速从均匀无序态分离出细碎的微小畴。
2. 晚期 ($t = 10000$ MCS): A 和 B 形成了相互贯穿的迷宫状网络结构。

5.4.2 三维生长动力学验证

为了定量描述三维畴的生长规律, 我们采用了与二维畴相同的两种方法计算平均畴尺寸 $R(t)$, 如图 8 所示。

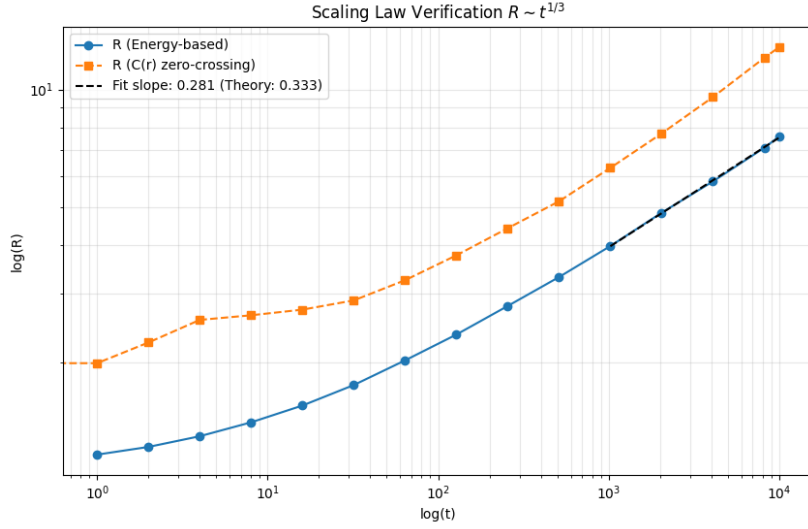


图 8: 三维系统畴生长动力学的双对数曲线 ($L = 64$)

分析图 8，我们得到：能量法定义的特征尺度 R_E 与关联函数定义的尺度 R_{corr} 虽然在数值上存在固定差异，但两者随时间演化的趋势完全平行。这表明两种方法捕捉到了相同的物理粗化过程。

在双对数坐标下，数据点在长时段内呈现清晰的线性关系。对 $t > 100$ MCS 的数据进行线性拟合，得到的生长指数为：

$$n_{eff} \approx 0.281 \quad (6)$$

该数值略低于渐近值 $1/3$ 。这可能由于在当前的模拟时长内 (10^4 MCS)，系统仍处于向渐近标度区过渡的阶段，粗化尚未完全达到稳态。但仍可以看出，生长指数随着时间的推移呈现逐渐增大的趋势，这与空位介导的粗化机制是一致的。

三维模拟结果证实，尽管空间维度的增加改变了系统的拓扑结构和配位数，但二元合金旋节分解的普适性并未改变。

5.5 算法对比：Vacancy Mediated vs. Kawasaki

在完成了对二维及三维体系的物理性质探讨后，我们最后对本次模拟所采用的核心算法——空位介导动力学 (Vacancy Mediated Dynamics) 的性能进行评估。通过与传统的自旋交换动力学 (Kawasaki Dynamics) 进行对比，进一步阐明空位机制的优势。

5.5.1 物理效率

理论上，两种算法的单步尝试时间复杂度均为 $O(1)$ 。在演化 2^{20} MCS 条件下，使用同一台计算机进行模拟，代码实际运行时间：Vacancy 总模拟用时 1575.36 s，Kawasaki

总用时 994.448s。Kawasaki 算法因逻辑简单快于空位机制，但在物理演化效率上，空位机制展现出巨大的优势。

如图 9 所示，在相同的模拟时长内，空位机制驱动的畴生长迅速，最终已进入饱和阶段；而 Kawasaki 动力学由于受限于严格的局部交换，演化缓慢。

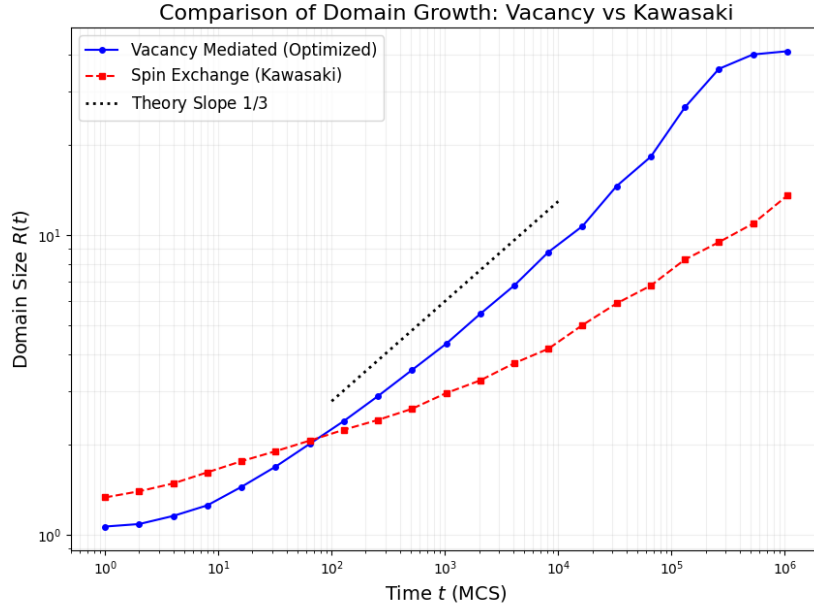


图 9: 两种动力学下的畴生长曲线对比 ($L = 128, T = 0.5T_c$)

5.5.2 最终微观结构

图 10 给出了 $t = 2^{20}$ MCS 时刻两者的系统快照。

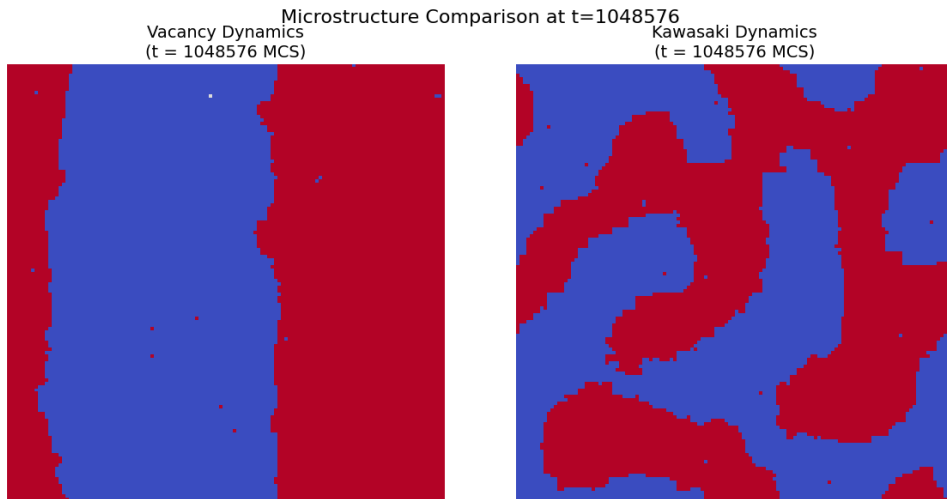


图 10: $t = 2^{20}$ MCS 时刻的微观结构对比

对比可见：

- **空位机制：**系统已演化至饱和状态，形成了清晰的条带状结构，畴尺寸 $R \approx 40.96$ 。
- **Kawasaki 动力学：**畴尺寸 $R \approx 13.50$ 。

此外，我们还从能量耗散和空间关联的角度进行了补充分析（如图 11 所示）。

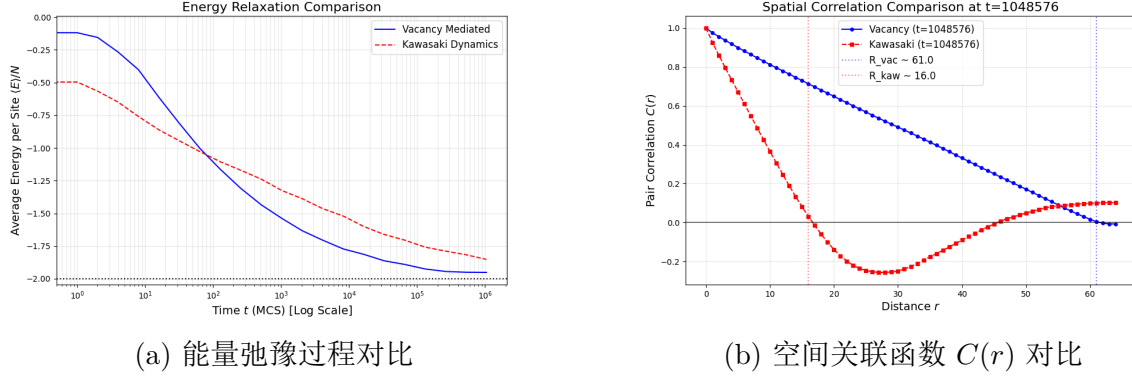


图 11: 能量耗散与空间关联性质的对比 ($t = 2^{20}$ MCS)

图 11a 可见，空位机制能让系统以更快的速度释放界面能，迅速从高能态弛豫至低能基态。图 11b 则显示，空位机制下的关联函数零点，远大于 Kawasaki 方法，进一步证实了其演化出的畴结构具有更大的特征尺度。

尽管传统 Kawasaki 方法是守恒型动力学的标准模型，但在模拟扩散受限的相分离问题时，空位介导机制具有更高的物理演化效率，能够以更短的计算时间捕捉到长时行为，这一结论与早期关于空位辅助相分离的理论预测是一致的 [4]。

6 结论

本文基于空位介导动力学的蒙特卡洛方法，模拟了二元合金从高温无序态到低温有序态的旋节分解全过程。主要结论如下：

1. **动力学机制验证：**模拟表明了单一空位的随机游走足以驱动宏观相分离。与传统 Kawasaki 动力学的对比结果显示，空位机制在保持 $O(1)$ 计算复杂度的同时，在物理演化效率上具有显著优势，能够以更高速率驱动系统演化。
2. **标度律验证：**模拟有效验证了 Lifshitz-Slyozov 理论预测的 $R \sim t^{1/3}$ 生长标度律。
3. **不同温度下动力学相图：**改变温度的模拟实验拓展，展现了相变的三个不同区间：临界温度以下的相分离区，临界点附近的临界区，临界温度以上的热力学无序区。

本工作成功模拟了二元合金的旋节分解过程，证实了空位介导动力学在描述此类相变问题上的有效性、准确性及高效性。

参考文献

- [1] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19(1-2): 35-50, 1961.
- [2] Shrivastava, S., & Singh, A. Phase separation kinetics of binary mixture in the influence of bond disorder: sensitivity to quench temperature. *Phase Transitions*, 96(5), 311-327, 2023.
- [3] Safran, S. A. Domain Growth of Degenerate Phases. *Phys. Rev. Lett.*, 46(24): 1581-1584, 1981.
- [4] K. Yaldram and K. Binder. Spinodal decomposition of a two-dimensional model alloy with mobile vacancies. *Acta Metallurgica et Materialia*, 39(4): 707-717, 1991.
- [5] K. Binder and D. W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*. Springer, Berlin, 5th edition, 2010.
- [6] A. J. Bray. Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*, 43(3): 357-459, 1994.