

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОДНОРОДНЫХ СОСТОЯНИЙ В ДВУХПОДРЕШЕТОЧНОМ ОДНОМЕРНОМ КВАЗИКРИСТАЛЛЕ

© А.Е.Калязин, С.А.Ктиторов, В.К.Зайцев

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 22 января 1996 г.)

Рассмотрены неоднородные состояния двухподрешеточной одномерной ангармонической модели квазикристалла с деформируемой жесткой подрешеткой. Состояния находились минимизацией упругой энергии решетки численными методами.

Существует широкий класс соединений, кристаллическая структура которых может быть отнесена к фазам Новотного [1], причем до настоящего времени многие свойства этих соединений не нашли всестороннего объяснения на основе единой концепции. Колебательные и электронные спектры, структурные превращения и оптические свойства таких соединений еще требуют детальных исследований.

Некоторый прогресс был достигнут в исследовании фаз Новотного в высших силицидах марганца (ВСМ) [2]. В частности, было проведено экспериментальное исследование теплового расширения ВСМ [3,4]. Аномалии на кривой теплового расширения были объяснены как результат последовательного прохождения системой при росте температуры ряда неоднородных состояний, представляющих собой последовательность солитонов и антисолитонов, возникающих из-за несоизмеримости периодов двух подрешеток фазы Новотного [2]. Задачами данной работы являются формулировка простой модели, отражающей главные особенности взаимодействия подрешеток в фазах Новотного, и численный анализ, позволяющий получить набор неоднородных состояний при расширении этих взаимодействующих подрешеток.

1. Модель

Известная модель Френкеля–Конторовой, описывающая, в частности, взаимодействие мягкой и абсолютно жесткой подрешеток [5,6], не является в ее исходной форме подходящей для решения интересующей нас проблемы. Дело в том, что в этой модели одна из подрешеток абсолютно несжимаема, и поэтому в этой модели принципиально невозможно тепловое расширение. Многие попытки приближенного учета

сжимаемости жесткой подрешетки [6] представляются нам недостаточными последовательными.

Рассмотрим две взаимодействующие друг с другом парными силами цепочки атомов с упругой энергией следующего вида:

$$U[X_i, Y_j] = \frac{\lambda_x}{2} \sum_{i=0}^{N-1} (X_i - X_{i-1} - A_x)^2 + \frac{\lambda_y}{2} \sum_{j=0}^{M-1} (Y_j - Y_{j-1} - A_y)^2 + G \sum_{i,j} F(X_i - Y_j), \quad (1)$$

где N и M — числа атомов в подрешетках X и Y соответственно, λ_x и λ_y — парциальные параметры упругости подрешеток в отсутствие взаимодействия между ними, $F(X_i - Y_j)$ — функция, описывающая парное взаимодействие между атомами подрешеток, G — параметр взаимодействия подрешеток, A_x и A_y — периоды подрешеток X и Y соответственно, когда нет взаимодействия между ними.

Одномерность модели, с одной стороны, является необходимым упрощением, позволяющим производить вычисления на персональном компьютере, а с другой — учитывает известные особенности структур Новотного, для которых характерны деформации, неоднородные в направлении тетрагональной оси C .

Поскольку нас интересует поведение системы при не слишком низких температурах, мы пренебрегаем квантовыми эффектами. Точнее говоря, параметры модели эффективно учитывают квантовые эффекты, как это обычно принято в теории твердого тела. Что же касается тепловых эффектов, то тепловые флуктуации учитываются в температурной зависимости параметров теории, из которых наиболее существенно зависимость от температуры постоянных подрешеток $A_x(T)$ и $A_y(T)$, т.е. тепловое расширение подрешеток в отсутствие их взаимодействия.

Технически эту зависимость постоянных подрешеток от температуры можно рассматривать как результат исключения (после термодинамического усреднения) всех прочих степеней свободы, причем на этом этапе тепловые флуктуации отнюдь не считаются одномерными. Такая структура построения модели в некоторой степени аналогична той, что применяется в теории фазовых переходов Ландау: сначала производится усреднение по некритическим флуктуациям, потом удерживаются только те слагаемые в разложении свободной энергии, которые ответственны за изменение симметрии. Значительно более полная аналогия могла бы быть достигнута, если бы мы ограничились лишь плавными деформациями подрешеток, которые можно учесть в континуальном приближении. В дальнейшем мы проведем такое усреднение по мелкомасштабным флуктуациям с переходом к континуальному приближению, но для компьютерного моделирования удобнее иметь дело с «микроскопической» моделью (1).

Уравнение (1) не годится непосредственно для проведения численных расчетов, так как оно не нормализовано, и для вычислений его нужно привести к безразмерным параметрам и эквивалентным по масштабу переменным (в (1) независимыми переменными являются координаты атомов X_i и Y_j , которые различаются по величине на два порядка при числе атомов в цепочке порядка ста; всего независимых переменных в модели $N + M$). Для этого введем новые переменные s, p ,

u_i, v_j , такие, что

$$Z_{ij} = X_i - Y_j = A \left[c + \chi^{1/2} (1 + p_0 + p) \left((i - hj) + \frac{1}{2} \frac{\delta}{1 + \delta} \right) + \left(\chi^{1/2} \frac{1}{2} \sum_k S_{ik} u_k - \frac{1}{\chi^{1/2}} \frac{1}{2} \sum_l S_{jl} v_l \right) \right], \quad (2)$$

где введены обозначения $h = \nu^2 = N/M$, $Q^2 = NM$, $\delta = \frac{\Delta}{N} = \frac{M-N}{N}$, $\chi = A_x/A_y$, $A = \sqrt{A_x A_y}$, $\gamma^2 = \lambda_x/\lambda_y$, $g = G/\sqrt{\lambda_x \lambda_y}$, $S_{ik} = \begin{cases} 1, & k \leq i, \\ -1, & k > i. \end{cases}$ Независимыми переменными в (2) являются c — относительный сдвиг между подрешетками, p — относительное удлинение квазикристалла в целом (неоднородная часть), u_i, v_j — относительные локальные удлинения межатомных расстояний в цепочках, на которые наложены условия

$$\sum_i u_i \equiv 0, \quad u_{i+N} = u_i, \quad \sum_j v_j \equiv 0, \quad v_{j+M} = v_j. \quad (3)$$

Тогда получим $p_0 = \frac{\tau}{\gamma+h\chi}$ — относительное удлинение квазикристалла в целом (однородная часть), где $\tau = 1 - h\chi$, $L = A Q \sqrt{h\chi} (1 + p_0 + p)$ — полная длина квазикристалла, $U_0 = \frac{1}{\chi\gamma\nu} \frac{1}{2} \frac{\gamma}{\gamma+h\chi} \tau^2$ — энергия однородного состояния.

Здесь необходимо отметить, что термины «однородное» и «неоднородное» состояния везде в тексте относятся к случаям $G = 0$ (взаимодействие между подрешетками выключено) и $G > 0$ (подрешетки взаимодействуют между собой) соответственно.

В новых переменных можно переписать уравнение (1) следующим образом:

$$E[c, p, u_i, v_j] = \frac{1}{\chi\gamma\nu} (U - U_0) = \frac{1}{\chi\gamma\nu} h\chi(\gamma + h\chi) \frac{p^2}{2} + \chi\gamma\nu \frac{1}{2N} \sum_i u_i^2 + \frac{1}{\chi\gamma\nu} \frac{1}{2M} \sum_j v_j^2 + \frac{g}{A^2 Q} \sum_{i,j} F(Z_{ij}), \quad (4)$$

где E — «неоднородная» часть упругой энергии квазикристалла, которую можно непосредственно использовать в процессе минимизации после определения вида функции $F(Z_{ij})$.

Практически единственным требованием к виду функции парного взаимодействия на первом этапе расчетов было условие быстрого убывания за пределами радиуса обрезания, и поэтому мы выбрали функцию

$$F(Z_{ij}) = \frac{1}{\text{ch}(\alpha Z_{ij})}, \quad (5)$$

где α — радиус обрезания, который выбирался так, чтобы при заданной глубине взаимодействия n атомов величина этой функции на расстоянии $X_{\max} \approx nA_0$ становилась меньше ошибок округления, т.е. меньше 10^{-6} в нашем случае.

2. Методика расчетов

Для расчетов использовался пакет программ на фортране MERLIN [7], специально предназначенный для пакетной и интерактивной минимизации заданной пользователем функции с большим числом переменных и использующий следующие алгоритмы: симплекс-метод, градиентные методы первого и второго порядков, метод спирального спуска и метод Монте-Карло. Чисто экспериментально был определен порядок применения этих методов, обеспечивающий хорошую сходимость и качественно имитирующий SA-метод глобальной оптимизации (Simulated Annealing Method) [8,9], который авторы планируют применить в дальнейшем.

3. Результаты расчетов

В начале расчетов не существовало никаких обоснованных предположений о количественном значении практически ни одного параметра модели.

Поэтому на первом этапе расчетов нужно было определить необходимые и достаточные числа атомов в цепочках, чтобы, с одной стороны, получить более физически правдоподобные результаты (что достигается увеличением числа атомов), а с другой — добиться приемлемой скорости расчетов (что ограничивает число атомов, так как время минимизации энергии при одном наборе параметров примерно пропорционально квадрату числа атомов).

Оценочные расчеты проводились для различных наборов $N - M$, но более детальные численные эксперименты были проведены на восьми системах с числом атомов $(N - M) = (41-41), (41-43), (41-45), (41-47), (41-49), (41-53), (41-61), (81-89)$ при $A = 1, g = 1, \gamma^2 = 2, 5, 10, \chi = 1-6$ и глубиной взаимодействия n , равной пяти атомам.

Было показано следующее.

1) Положив $M = N + \Delta$ (без уменьшения общности можно считать $M \geq N$), достаточно рассматривать системы с $\Delta = 0 - N$.

2) При кратном увеличении числа атомов в цепочках поведение системы принципиально не отличается от исходной (пример приведен на рис. 1), и, следовательно, для исследования поведения базовых конфигураций необходимо рассматривать системы, в которых N и M взаимно простые.

3) При $\Delta = 0$ относительное удлинение $p \propto g \exp(-h\chi)$ во всем диапазоне изменения отношения постоянных решеток χ (рис. 2), модуляции состава по длине отсутствуют.

4) При $\Delta > 0, n\Delta < M$ кристалл разбивается на Δ областей однородного состава, разделенных стенками шириной $\sim n$ атомов (рис. 1); $p \propto g \exp(-h\chi)$ до некоторой величины χ_0 , а при $\chi > \chi_0$ характер зависимости $p(\chi)$ существенно меняется (рис. 2).

5) При $\Delta > 0, n\Delta > M$ стенки сближаются настолько, что начинают взаимодействовать друг с другом, и при $\chi > \chi_0$ относительное удлинение (p) меняет знак и перестает регулярно зависеть от χ : в кристалле появляется существенно неоднородная сверхструктура, принимающая различные состояния с разными энергиями E и удлинениями p при одном и том же наборе параметров модели (N, M, A, χ, γ, g) (рис. 3).

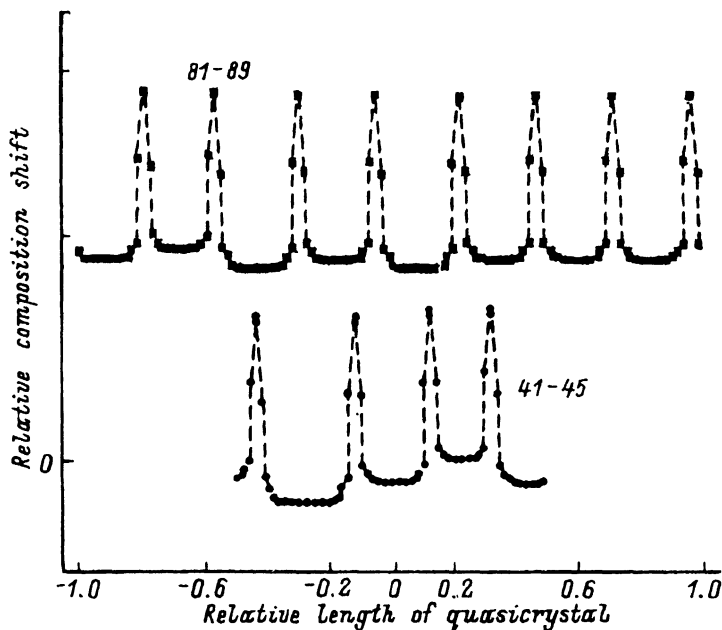


Рис. 1. Модуляции состава (в относительных координатах) двух моделей. Для сравнения приведены средние значения энергии, приходящейся на атом, E и относительное удлинение кристалла p : $N = 41$, $M = 45$, $E = 0.033$, $p = 0.051$; $N = 81$, $M = 89$, $E = 0.032$, $p = 0.061$. Верхний график сдвинут вверх для удобства просмотра.

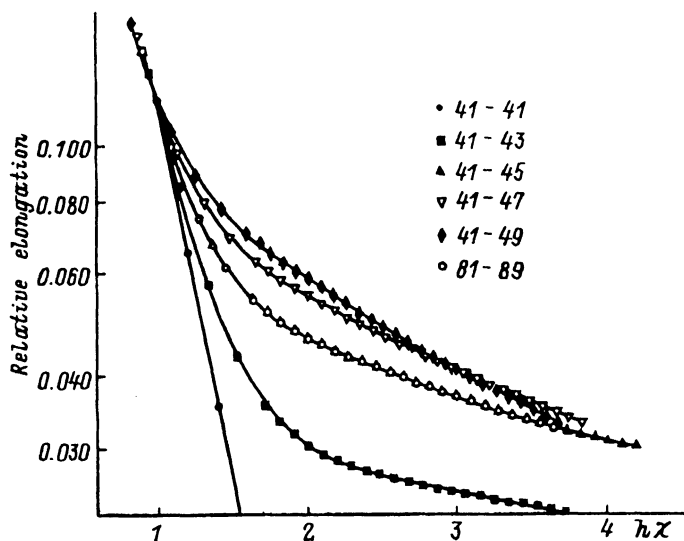


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения p от отношения постоянных подрешеток квазикристалла hX .

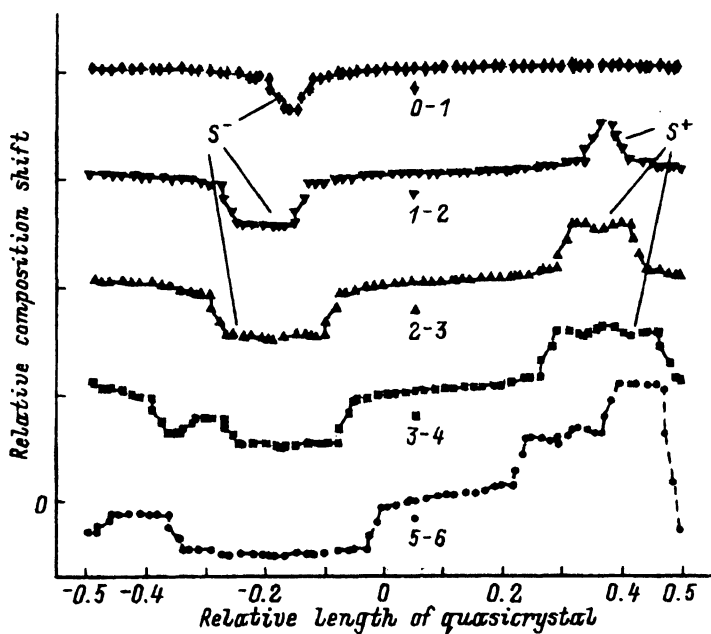


Рис. 3. Модуляции состава в модели (41–61).

Все кривые соответствуют одному набору параметров модели, но отличаются числом солитонов S^+ и антисолитонов S^- . Графики сдвинуты по вертикали для удобства просмотра.

б) Если представить каждую конфигурацию на рис. 3 состоящей из отдельных положительных и отрицательных почти прямоугольных пиков (солитонов и антисолитонов) и сосчитать их по отдельности, то окажется, что а) во всех конфигурациях разница между числом положительных пиков S^+ и отрицательных S^- (топологический заряд) равна -1 ; б) для различных конфигураций с одним набором $S^+ - S^-$ энергия и удлинение отличаются не более чем на несколько процентов, а переход к другому набору происходит скачкообразно с изменением энергии и относительного удлинения в несколько раз; в) состоянию с наименьшей энергией соответствует набор с одним пиком (один солитон); д) при плавном изменении отношения постоянных решеток χ энергия и удлинение меняются плавно до тех пор, пока не происходит переход к состоянию с другим набором $S^+ - S^-$, и, следовательно, «температурная» зависимость $\rho(\chi)$ носит ступенчатый характер и обладает гистерезисом.

Таким образом, предложенная модель демонстрирует интересные особенности, которые позволяют сделать вывод о некотором качественном согласии поведения модели с результатами исследований реальных кристаллов.

В частности, в отличие от модели Френкеля–Конторовой существуют связанные состояния из нескольких солитонов, которые можно интерпретировать как локальную модуляцию состава соединения: увеличение и уменьшение локальной концентрации атомов обеих подрешеток относительно средней, задаваемой отношением числа атомов подрешеток N/M . Кроме того, при росте температуры, приводящем

к увеличению отношения парциальных длин подрешеток, система в целом проходит через ряд неоднородных конфигураций с разным числом солитонов, но при неизменном топологическом заряде (разности числа солитонов и антисолитонов). Эти переходы между конфигурациями можно рассматривать как своего рода последовательность фазовых переходов.

Эти переходы приводят к особенностям на кривой теплового расширения, качественно совпадающим с наблюдаемыми в экспериментах с ВСМ [4]. В частности, существует пороговая температура, выше которой могут наблюдаться переходы и, следовательно, особенности теплового расширения.

Рассматриваемая нами модель принадлежит к классу фрастрированных в том смысле, что минимизация энергии системы в целом требует сравнения огромного числа очень близких минимумов энергии, соответствующих различным конфигурациям. Поэтому задача минимизации энергии может оказаться даже проще, если учесть тепловые флуктуации, так как в этом случае система не будет «застывать» надолго в каком-либо локальном минимуме.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-02-04096-а).

Список литературы

- [1] Novotny H. The chemistry of extended defects in non-metallic solids / Ed. Le Roy Eyring, M. O'Keefe. North-Hol. Publ. Co. Amsterdam-London (1970). 223 с.
- [2] Zaitsev V.K. Thermoelectric properties of anisotropic $MnSi_{1.75}$. Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. CRC Press (1995). P. 299-309.
- [3] Жданова В.В., Зайцев В.К., Енгальчев А.Э., Ктиторов С.А. Тепловое расширение в высшем силициде марганца. Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей. Л. (1985). С. 80-81.
- [4] Зайцев В.К., Ктиторов С.А., Калязин А.Е., Марчук Н.Д., Ордин С.В. ФТТ 34, 8, 2589 (1992).
- [5] Покровский В.Л., Талапов А.Л. ЖЭТФ 75, 3, 1151 (1978).
- [6] Aubry S. In: Solitons and condensed matter physics. Proc. Symp. on Nonlinear Soliton Structure and Dynamics in Condensed Matter / Ed. A.R. Bishop and T. Schneider. Springer Verlag. Berlin (1980). P. 264.
- [7] Evangelakis G.A., Rizos J.P., Lagaris I.E., Demetropoulos I.N. Comp. Phys. Comm. 46, 401 (1987).
- [8] Metropolis N. et al. J. Chem. Phys. 21, 1987 (1953).
- [9] Van Laarhoven P.J.M., Aarts E.H.L. Simulated annealing: theory and practice. Reidel. Dordrecht (1987).