

УДК 539.186.3+536.758

ДИНАМИКА ФЛУКТУАЦИЙ ЭНЕРГИИ И ПЛОТНОСТИ В ОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. И. Михайлин, И. А. Слуцкер

Методом ЭВМ моделирования исследована динамика флуктуаций энергии и плотности в одномерной одноатомной цепочке из 100 атомов при различных потенциалах межатомного взаимодействия: Морзе, Тода и гармоническом. Показано, что влияние ангармонизма заключается в отличии параметров флуктуаций разного знака плотности. Флуктуации перемещаются вдоль цепочки на сравнительно большие расстояния. Получены статистические характеристики флуктуаций: частота образования, длительность, доля кинетической энергии, время жизни.

Элементарные акты многих процессов в твердых телах, таких как диффузия, десорбция, разрушение, имеют термофлуктуационную природу. Для изучения механизмов этих процессов необходим анализ флуктуаций энергии и плотности.

Микроскопическое исследование флуктуаций проводилось как аналитически [1-4], так и методом моделирования на ЭВМ [4-7]. С помощью этого подхода удалось показать, что термофлуктуации являются достаточно сложными образованиями.

В большинстве работ по микромеханике флуктуаций использовалась простейшая модель твердого тела — одномерный кристалл. Однако даже для этой простой модели исследователи не пришли к единому мнению о природе мощных флуктуаций энергии. В [2] возникновение таких флуктуаций связывается с параметрической накачкой фононов в спонтанно возникшую область растяжения. В [3, 7-10] мощные флуктуации трактуются как солитоны, а в [4] — как результат интерференции нормальных колебаний. Противоречивы точки зрения и на роль ангармонизма в динамике флуктуаций. Так, в [2, 3, 11] указывается, что ангармонические эффекты являются принципиально важными для образования мощных флуктуаций энергии, а в [4] не усматривают разницы между характеристиками флуктуаций в гармонической и ангармонической цепочках.

Целью настоящей работы является изучение механизма формирования флуктуаций энергии в одномерных гармоническом и ангармоническом кристаллах. Используется метод молекулярной динамики ЭВМ моделирования, хорошо зарекомендовавший себя при исследовании механизмов различных термоактивированных процессов [6, 12-15].

1. Модель и метод расчета

Рассматривали цепочку из $N=100$ атомов, в которой допускались только продольные колебания. Использованы как свободные, так и периодические граничные условия. Учитывалось взаимодействие только ближайших соседей. Для описания межатомного взаимодействия использовали потенциалы Морзе, Тода и гармонический

$$U(r) = U_0 [\alpha^2 (r - r_0)^2 - 1], \quad (1)$$

$$U(r) = U_0 \left[\frac{2}{9} e^{-3\alpha(r-r_0)} + \frac{2}{3} \alpha (r - r_0) - \frac{11}{9} \right], \quad (2)$$

$$U(r) = U_0 [e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)}], \quad (3)$$

где $U(r)$ — потенциальная энергия атомов на расстоянии r ; U_0 — глубина потенциальной ямы; α — константа; r_0 — равновесное межатомное расстояние; $\alpha r_0 = 3.902$. Потенциалы подобраны так, что в точке $r=r_0$ имеют равные значения энергии, первой и второй производных, а для потенциалов Морзе и Тода совпадают и третьи производные (рис. 1).

Температуру, определяемую как среднее по времени от кинетической энергии системы $kT = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \right\rangle$, задавали путем случайного розыгрыша

скоростей атомов, находившихся в положении равновесия. Термализацию системы осуществляли в течение $10-100 \tau_0$, где τ_0 — период атомных колебаний. Контроль равновесности состояния системы проводили по величине флуктуаций кинетической энергии всей системы [16], а также про-

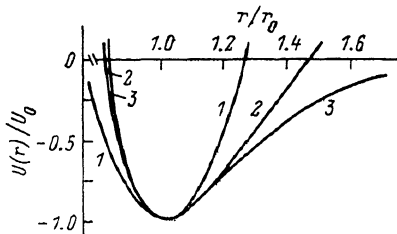


Рис. 1. Потенциалы межатомного взаимодействия: гармонический (1), Тода (2), Морзе (3).

веряя равномерность распределения средней энергии по нормальным модам. В последнем случае использован критерий Пирсона.

Полную энергию атома определяли как его кинетическую энергию плюс полусумма потенциальных энергий прилежащих межатомных связей. Полусумма деформаций этих связей задавала дилатацию, связанную с атомом.

Для анализа динамики флуктуаций строились пространственно-временные развертки распределения энергии и плотности (дилатации) в атомной цепочке (рис. 2, 3). Каждая строка такой развертки представляет собой распределение исследуемой характеристики вдоль кристалла в фиксированный момент времени. Последующие строки дают распределение в другие моменты времени с шагом $\delta t = \tau_0/6$. Прохождение волны по кристаллу представляется на такой развертке в виде линии, наклон которой пропорционален скорости волны. При построении развертки на печать выводили только те значения исследуемой характеристики, которые превышали пороговое. Это позволило подавить тепловой фон при анализе флуктуаций. Таким образом были построены развертки для полной и кинетической энергий, а также дилатаций растяжения и сжатия.

В работе исследовали также такие характеристики флуктуаций, как среднее время жизни τ , амплитуда, частота возникновения ν , отношение кинетической энергии флуктуации к ее полной энергии. Статистика набиралась отдельно для флуктуаций разной энергии. Ширина канала по энергии составляла $\delta E = 1/3 \div 1/2 \langle E \rangle$. При этом использовали цепочку со свободными граничными условиями. Для исключения граничных эффектов не рассматривали по три атома, ближайших к свободным концам.

2. Пространственно-временные развертки энергии и плотности

На рис. 2 приведены типичные пространственно-временные развертки полной энергии в цепочке атомов со свободными граничными условиями. Здесь сопоставляются результаты для гармонической цепочки и цепочки Морзе при $kT/U_0 = 0.088$. Качественная картина динамики флуктуаций, наблюдаемая в этих системах, очень похожа. Такой же вид имеет пространственно-временная развертка и для потенциала Тода. Флуктуации энергии, превышающие $2kT$, захватывают 2—3 атома и движутся вдоль.

цепочки. Столкновение флуктуаций приводит к образованию кратковременных протяженных флуктуаций, захватывающих 4—6 атомов. Волновой характер распространения флуктуаций наблюдается и на пространственно-временных развертках кинетической энергии и плотности.

На изучавшихся ранее пространственно-временных развертках смещений атомов [17] волновой характер движения флуктуаций виден не так отчетливо.

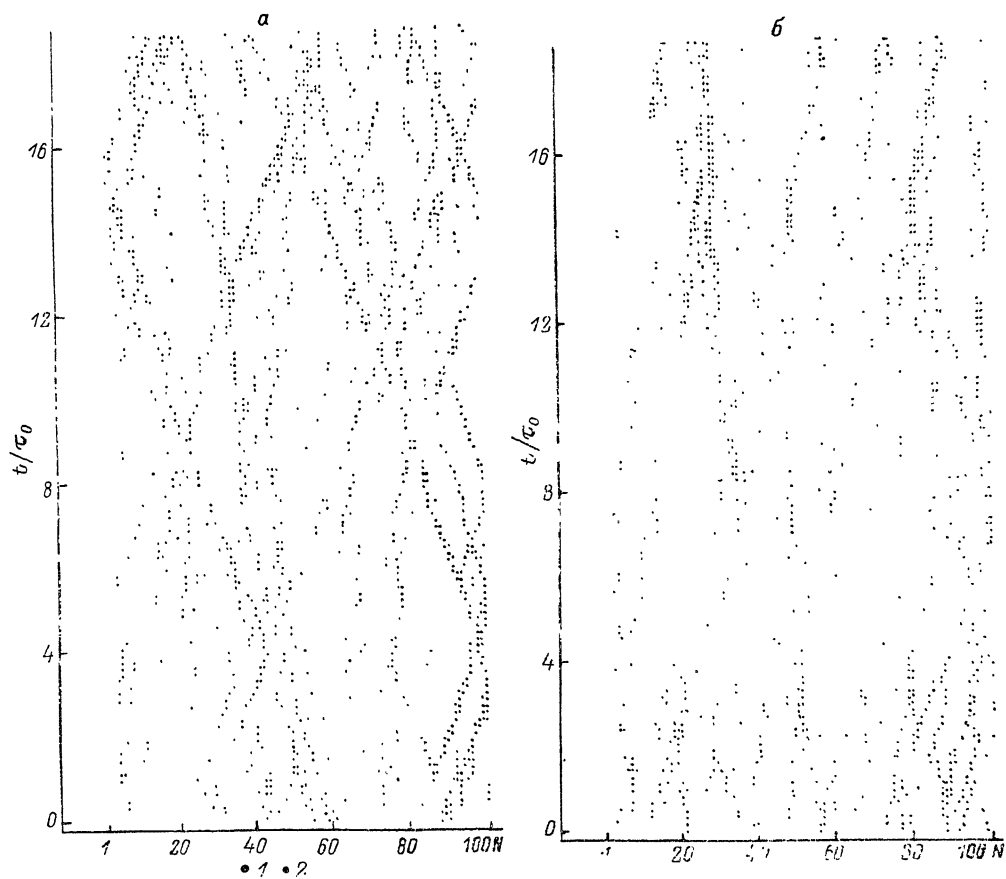


Рис. 2. Пространственно-временные развертки полной энергии атомов, $N=100$, в гармонической цепочке (а) и цепочке Морзе (б).

Время — в периодах атомных колебаний τ_0 , $\Delta E/kT > 2$ (1), $1.5 < \Delta E/kT < 2$ (2).

Влияние ангармонических эффектов наиболее ярко проявляется при рассмотрении волн плотности. В работе отдельно строили пространственно-временные развертки для деформаций растяжения и сжатия (см. пример на рис. 3). Для гармонической цепочки эти развертки не отличаются между собой и представляют набор волн плотности, движущихся со скоростью звука. В случае потенциала Тода нелинейность межатомного взаимодействия приводит к различиям в поведении флуктуаций сжатия и растяжения. По сравнению с гармонической цепочкой волны сжатия в цепочке Тода имеют большую длину свободного пробега. Появляется разброс в скоростях волн сжатия: скорость растет с ростом амплитуды волны, превышая для мощных флуктуаций сжатия скорость звука. Сравнивая между собой пространственно-временные развертки флуктуаций сжатия и растяжения, можно заметить, что волны растяжения имеют меньшую скорость и значительно сильнее рассеиваются и затухают. Эти эффекты сохраняются и для цепочки Морзе (рис. 3). Динамика флуктуаций сжатия для потенциалов Морзе и Тода практически не отличается, что отражает схожесть этих потенциалов на малых расстояниях (рис. 1). Для цепочки

Морзе также характерно сильное затухание волн растяжения, а их групповая скорость в 1.5—2 раза меньше, чем у волн сжатия. Особенностью флуктуаций растяжения в цепочке Морзе является сравнительно большое время жизни сильно растянутых межатомных связей с деформацией $\varepsilon > \varepsilon_{кр} = \ln 2/\alpha r_0$. Такая деформация отвечает точке перегиба на графике потенциала (рис. 1). На пространственно-временных развертках это проявляется как прерывистость волны растяжения, когда она распадается на серию вертикальных «штрихов», соответствующих растянутым в течение $1 \div 3 \tau_0$ межатомным связям.

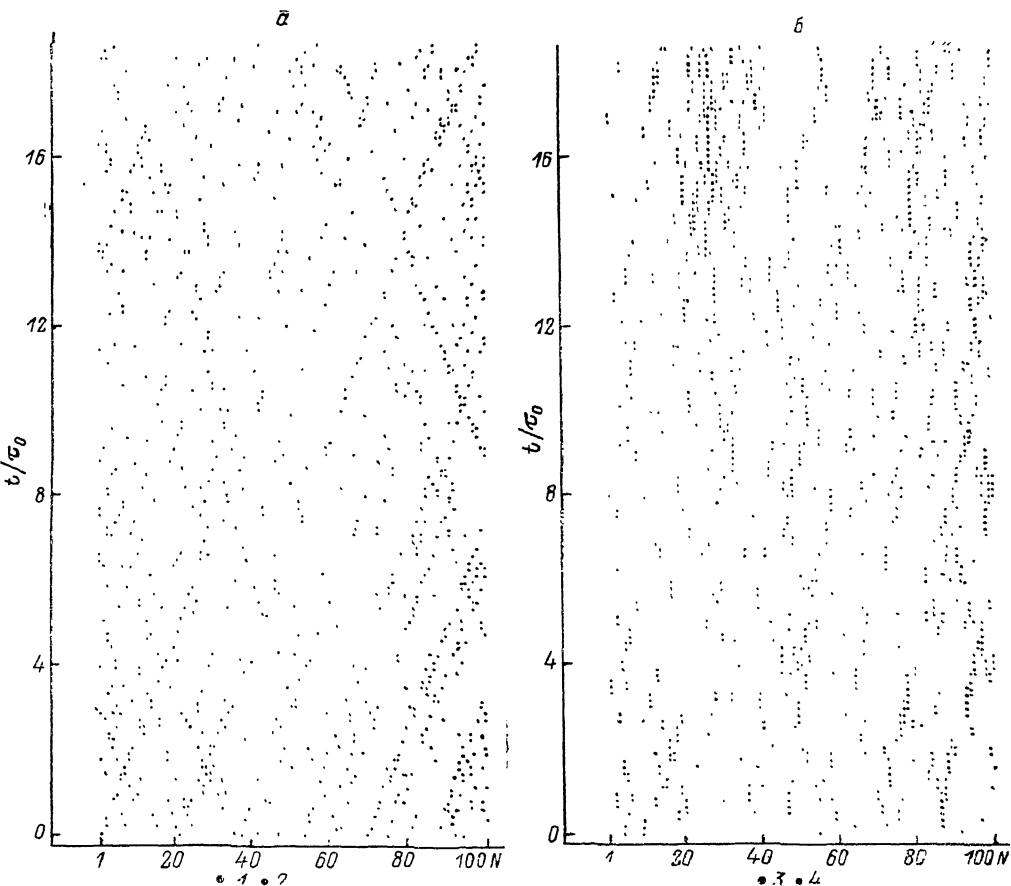


Рис. 3. Пространственно-временные развертки плотности в цепочке Морзе из $N=100$ атомов.

а — сжатие, $|\varepsilon| > 6.9\%$ (1), $4.3\% < |\varepsilon| < 6.9\%$ (2), б — растяжение, $|\varepsilon| > 16.1\%$ (3), $9.7\% < |\varepsilon| < 16.1\%$ (4). ε — дилатация межатомной связи.

Устойчивость волн плотности можно оценить, измеряя их время жизни Δt , определяемое как время, в течение которого волна идентифицируется на пространственно-временной развертке. В цепочке со свободными граничными условиями волна плотности меняет знак при отражении от конца. Поэтому определение времени жизни проводили в цепочке с периодическими граничными условиями при той же температуре и нулевом давлении. Результаты приведены в таблице. Видно, что ангармонизм приводит к неустойчивости волн растяжения и значительному повышению устойчивости волн сжатия. Эти результаты согласуются с аналитическими и численными исследованиями цепочки Тода, Леннарда—Джонса и Морзе, где обнаружены существование солитонов сжатия и неустойчивость солитонов растяжения [18–20].

Конечное время жизни солитонов сжатия в нашем случае связано, по-видимому, с рассеянием на фононах [21].

Пространственно-временные развертки позволяют не только рассмотреть волновое движение флуктуаций плотности, но и их взаимодействия. Сопоставление пространственно-временных разверток флуктуаций энергии, кинетической энергии и плотности показывает, что столкновение двух волн плотности одного знака приводит к возникновению в этом месте мощ-

Время жизни волн растяжения
и сжатия в τ_0

Потенциал	$\epsilon > 0$	$\epsilon < 0$
Гармонический	46 ± 3	46 ± 3
Тода	30 ± 10	80 ± 10
Морзе	25 ± 10	90 ± 10

ных флуктуаций потенциальной энергии. Столкновение волн сжатия и растяжения приводит к мощной флуктуации кинетической энергии. Таким образом, в основе формирования мощных флуктуаций энергии лежит столкновение волн плотности. Отметим, что за счет разницы в скоростях возможен и другой вариант наложения волн плотности — когда быстрая волна сжатия догоняет волну растяжения. В этом случае образуется «волна» кинетической энергии, хорошо идентифицируемая на пространственно-временной развертке кинетической энергии.

3. Статистика флуктуаций

Количественный анализ флуктуаций энергии проводили для цепочки со свободными граничными условиями при температуре $kT/U_0 = 0.088$ и 0.013 . Время жизни τ флуктуации полной энергии атома ΔE определяли

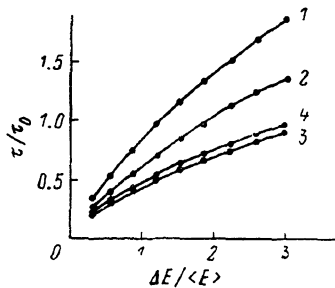


Рис. 4. Время жизни флуктуаций растяжения (1, 2) и сжатия (3, 4) при $kT/U_0 = 0.088$ (1, 3), 0.013 (2, 4) в цепочке Морзе.

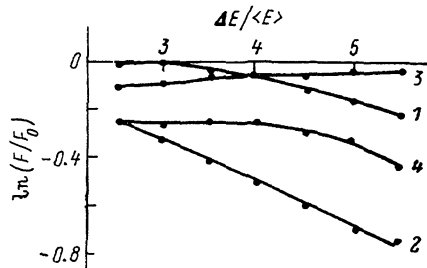


Рис. 5. Функция распределения энергии флуктуаций, связанных с областями сжатия (1, 2) и растяжения (3, 4) при $kT/U_0 = 0.05$ (1, 3), $kT/U_0 = 0.088$ (2, 4).

как время, в течение которого энергия атома превышает средний уровень при максимальном значении энергии, равном ΔE . Отдельно анализировали флуктуации энергии, связанные с областями растяжения и сжатия. Знак дилатации определяли с учетом теплового расширения цепочки. Зависимость времени жизни от энергии флуктуации для цепочки Морзе при разных температурах представлена на рис. 4. Обнаружено, что время жизни возрастает с ростом энергии флуктуации, что согласуется с теоретической оценкой [22].

В гармонической цепочке нет отличий во времени жизни флуктуаций энергии, связанных с волнами сжатия и растяжения. Нелинейность потенциала межатомного взаимодействия приводит к тому, что флуктуации растяжения живут дольше, чем флуктуации сжатия той же энергии (рис. 4). Это отличие растет с повышением температуры.

Нелинейные эффекты сказываются и на функциях распределения энергии флуктуаций (частотах появления флуктуаций с энергией, превышающей ΔE). В гармонической цепочке эти функции распределения для флуктуаций растяжения и сжатия равны $F_p = F_c = F_0$. В цепочке Морзе они зависят от знака связанных с ними флуктуаций плотности, а также от температуры. Это хорошо видно на рис. 5, где приведены функции распределения флуктуаций энергии, связанных с областями растяжения и сжатия для двух температур. Эти функции распределения отнесены к функции распределения флуктуаций в гармонической цепочке F_0 при том же значении $\Delta E / \langle E \rangle$. Во всех случаях частоты флуктуаций в ангармонической цепочке меньше, чем в гармонической. Это тем заметнее, чем больше величина флуктуации и температура. Для мощных флуктуаций с $\Delta E / \langle E \rangle > 4$ вероятность образования флуктуаций растяжения больше, чем сжатия. Этот эффект усиливается с ростом температуры.

В работе оценивали также вклад кинетической энергии движения атомов в полную энергию флуктуации в цепочке Морзе. Обнаружено, что во флуктуациях сжатия доля кинетической энергии составляет 52 % при $kT/U_0 = 0.013$ и 58 % при $kT/U_0 = 0.088$. Для флуктуаций растяжения эта доля соответственно равна 48 и 45 %. Таким образом, флуктуации растяжения «холоднее», чем флуктуации сжатия той же энергии. Разница их «температур» растет с температурой системы.

4. Обсуждение результатов

Результаты машинных экспериментов говорят о том, что флуктуации энергии в цепочке атомов связаны с волнами плотности, распространяющимися вдоль цепочки. Этот вывод справедлив как для ангармонической, так и для гармонической цепочек. Нелинейность потенциала межатомного взаимодействия проявляется в том, что волны растяжения и сжатия имеют отличия. Волны растяжения, как и в гармонической цепочке, представляют собой волновые пакеты, а волны сжатия проявляют солитонные свойства. Нелинейность приводит к изменению частоты появления и времени жизни флуктуаций. Расхождение этих данных с [4] связано с различным определением флуктуации энергии ΔE . В [4] — это мгновенное значение кинетической или потенциальной энергии атомов, превышающее среднее значение на ΔE . В настоящей работе — локальный максимум полной энергии атома при ее колебаниях вокруг среднего уровня. Если же сравнить распределение мгновенных значений, они оказываются близки, как и в [4], что просто означает справедливость распределения Больцмана для исследованных систем.

Еще одним проявлением влияния нелинейности межатомного потенциала является отличие во времени жизни флуктуаций энергии атома, связанных с волнами сжатия и растяжения. Время жизни флуктуации энергии атома тем больше, чем больше протяженность и меньше скорость проходящей волны плотности. Протяженность волны плотности возрастает с ее амплитудой (это справедливо и для солитонов сжатия с энергией $\Delta E / \langle E \rangle \leq 5$). Скорость волны падает с ростом амплитуды для волн растяжения и растет для волн сжатия. В итоге время жизни флуктуации энергии, связанной с волной растяжения, больше, чем с волной сжатия, и возрастает с энергией флуктуации.

В ангармонической цепочке мощные флуктуации являются преимущественно флуктуациями растяжения. Они возникают чаще и живут дольше, чем флуктуации сжатия.

Анализ динамики и статистики флуктуаций энергии говорит о существенном отличии ангармонической и гармонической систем. В ангармонической цепочке флуктуация энергии не может быть охарактеризована лишь своей величиной ΔE . Частота возникновения, время жизни, локальная температура — все эти параметры зависят не только от ΔE , но и от знака связанной с флуктуацией дилатации, т. е. от структурной характеристики.

- [1] Журков С. Н., Петров В. А. // ДАН СССР. 1978. Т. 239. С. 1316—1317.
[2] Кусов А. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 10. С. 3095—3098.
[3] Мелькер А. И., Иванов А. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3396—3402.
[4] Ракитский Ю. В., Шукин Е. Д., Ющенко В. С. и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 285. № 4. С. 941—945.
[5] Мелькер А. И., Михайлин А. И. // ВМС, сер. Б. 1983. Т. 25. № 11. С. 807—809.
[6] Мелькер А. И., Михайлин А. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1746—1750.
[7] Лагунов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28, № 11. С. 3466—3472.
[8] Мелькер А. И. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3186—3188.
[9] Мелькер А. И., Овидько И. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 594—597.
[10] Лагунов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 27. № 7. С. 2175—2179.
[11] Журков С. Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 10. С. 3119—3123.
[12] Ватник М. П., Михайлин А. И. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 12. С. 3586—3590.
[13] Melker A. I., Ivanov A. V. // Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 84. N 2. P. 417—422.
[14] Broughton J. Q., Gilmer G. H. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. N 10. P. 5119—5127.
[15] Nose S., Yonesawa F. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 3. P. 1803—1814.
[16] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. Н. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд., доп. М., 1976. 584 с.
[17] Jackson E. A., Pasta J. R., Waters J. F. // J. Comput. Phys. 1968. V. 2. N 3. P. 207—227.
[18] Тода М. Теория нелинейных решеток. М., 1984. 262 с.
[19] Rolfe T. J., Rice S. A., Dancz J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. N 1. P. 26—33.
[20] Ishimori Y. // Progr. Theor. Phys. 1982. V. 68. N 2. P. 402—410.
[21] Ooyama N., Saito N. // Suppl. Progr. Theor. Phys. 1970. N 45. P. 201—208.
[22] Khait Y. L. // Physica (a). 1980. V. 103A. P. 1—34.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 июля 1988 г.