

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ЭТАПЕ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Е. В. Богатиков, А. Н. Шебанов, Л. А. Битюцкая, Е. Н. Бормонтов

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 5.10.2008 г.

**Аннотация.** Исследуется синхронизация тепловых колебаний атомов, моделируемых методом молекулярной динамики. Обнаруженные эффекты локальной синхронизации и динамического наноструктурирования рассматриваются как механизм эмиссии тепла на этапе предплавления кристаллических веществ.

**Ключевые слова:** предплавление, коллективные эффекты в динамике кристаллической решетки, синхронизация хаотических колебаний, метод молекулярной динамики, вейвлет-анализ.

**Abstract.** Synchronization of lattice vibrations obtained by molecular dynamics simulation is observed. The local synchronization and dynamic nanostructuring effects are regarded as mechanism of heat release at premelting stage of crystalline substances.

**Key words:** premelting, collective effects in lattice dynamics, phase synchronization, molecular dynamics, wavelet analysis.

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс плавления кристаллических веществ в реальных динамических условиях происходит не в точке, а в достаточно протяженном интервале температур и сопровождается эффектом предплавления, характерной особенностью которого является экзотермичность [1].

Ключевую роль в понимании переходных процессов при плавлении играет ангармонизм колебаний кристаллической решетки. При приближении к точке плавления усиливается нелинейность межатомного взаимодействия, что является необходимым условием для возникновения эффектов самоорганизации и, как следствие, эмиссии тепла.

Одним из универсальных механизмов самоорганизации, позволяющим объяснить экзотермические эффекты на стадии предплавления, является синхронизация хаотических колебаний. При синхронизации уменьшается потенциальная энергия взаимодействия синхронизирующихся частей системы. В случае, если высвободившаяся потенциальная энергия переходит в кинетическую энергию теплового движения атомов, должно наблюдаться выделение тепла.

В настоящее время существует целый ряд работ, посвященных исследованию фазовой синхронизации как в модельных, так и в реаль-

ных системах [2–4]. Разработаны специальные методы идентификации режима фазовой синхронизации [5], обнаружено явление формирования синхронизированных кластеров в пространственно-распределенных нелинейных системах. В то же время, энергетические эффекты, сопровождающие переход нелинейной системы в синхронизированное состояние, в большинстве работ остаются за рамками исследования. Также большой интерес представляют процессы структурирования, сопровождающие процесс самоорганизации.

Подход, рассматривающий явление синхронизации в конденсированных средах, оказался плодотворным для объяснения коллективных эффектов в динамике кристаллической решетки [3]. Однако существующие работы рассматривают, прежде всего, синхронизацию различных ветвей фононных колебаний и ее влияние на устойчивость кристаллической решетки, не затрагивая вопросов диссипации энергии и наноструктурирования вещества на этапе предплавления.

Целью работы являлось изучение коллективных эффектов в динамике модельной кристаллической решетки, а также сопровождающих эти эффекты процессов диссипации энергии и наноструктурирования.

### МОДЕЛЬНАЯ СИСТЕМА

Общим подходом к численному исследованию динамики кристаллической решетки явля-

© Богатиков Е. В., Шебанов А. Н., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н., 2008

ется использование метода молекулярной динамики [6]. Модельным объектом, поведение которого описывается с использованием простейшего потенциала межчастичного взаимодействия, является двумерная треугольная решетка кристаллического аргона (рис. 1).

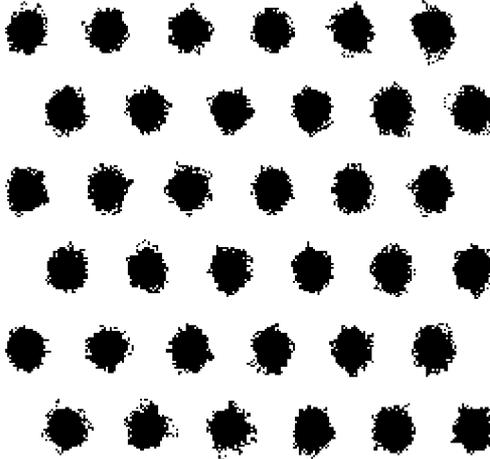


Рис. 1. Траектории движения атомов аргона в двумерной треугольной решетке,  $T \sim T_{пл}$

При моделировании использовался потенциал Леннарда—Джонса

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

со следующим значением параметров:  $\epsilon / k_B = 119.8 \text{ K}$ ,  $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$ . Численное моделирование производилось для системы, содержащей 2500 атомов. Использовались периодические граничные условия. Численная схема решения уравнений движения представляла собой модифицированный алгоритм Верле, обеспечивающий изменение полной энергии не

более 0.01 % на каждом шаге, что в данной системе характеризует погрешность вычислений. Временной шаг интегрирования составлял 0.05 пс.

Так как движение атомов описывается детерминированными нелинейными уравнениями, то колебания кристаллической решетки являются хаотическими (рис. 2). При  $T \rightarrow 0$  потенциал (1) может быть аппроксимирован параболической зависимостью, и уравнения движения атомов представляют собой линейную комбинацию  $N$  гармонических колебаний, где  $N$  — число атомов в кристалле.

Для идентификации фазовой синхронизации между колебаниями атомов использовался подход, предложенный в работе [5]. Для колебаний, имеющих сложный характер с широким частотным спектром, подобных приведенным на рис. 2, вводится семейство фаз при помощи вейвлетного преобразования

$$W(a, b) = |a|^{-1/2} \int X(t) \psi^* \left( \frac{t-b}{a} \right) dt, \quad (2)$$

$$\varphi_a(b) = \arg W(a, b),$$

где  $X(t)$  — траектория движения атома,  $\psi$  — базисный вейвлет,  $\varphi_a$  — фаза колебания, определенная для временного масштаба  $a$ .

Идентификация синхронности колебаний производится отдельно для каждого временного масштаба при помощи коэффициента синхронности:

$$\Phi = \sqrt{(\overline{\sin \Delta\varphi})^2 + (\overline{\cos \Delta\varphi})^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta\varphi$  — разность фаз, знак  $\overline{\phantom{x}}$  означает усреднение по времени. Рост коэффициента (3) от 0 до 1 свидетельствует о повышении степени синхронности изучаемой системы, которая

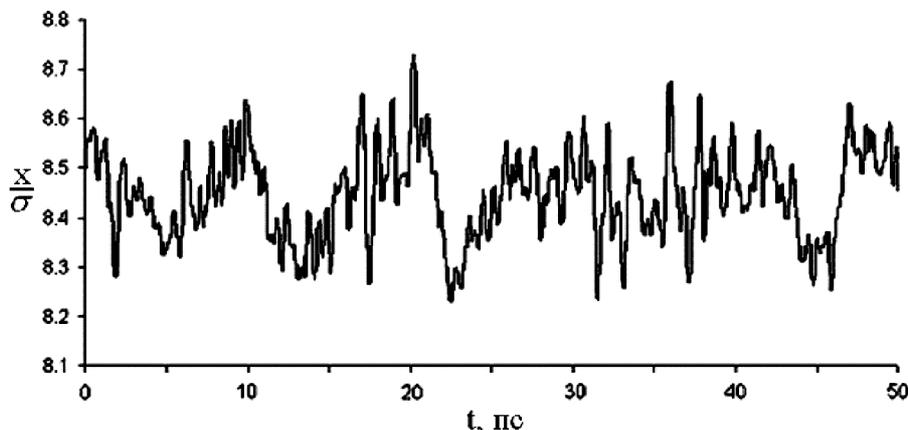


Рис. 2.  $x$ -координата траектории движения атома при  $T \sim T_{пл}$

может быть обусловлена увеличением доли синхронизированных атомов и/или увеличением времени жизни синхронизированных кластеров.

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФОНОННЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЛОКАЛЬНОЙ СИНХРОНИЗАЦИИ

В условиях ангармонизма в динамике колебаний атомов конкурируют процессы локальной синхронизации атомов, процессы синхронизации, обусловленные существованием фононов, а также процессы взаимодействия фононов. Особенностью локальной синхронизации является формирование кластеров небольших размеров ( $\sim 2-10$  атомов), в пределах которых атомы движутся с большой степенью синхронности конечное время (обычно порядка  $10^1-10^2$  средних периодов колебаний атома). Первой задачей при изучении процессов синхронизации теплового движения атомов является оценка вклада различных механизмов коллективных эффектов в динамике кристаллической решетки.

Для определения временных масштабов диапазонов, в которых проявляют себя локальная синхронизация и синхронизация, связанная с фононными колебаниями, использовались диаграммы разности фаз траекторий движения

атомов. Рассматривались первые атомы в каждой горизонтальной цепочке двумерной решетки и определялась разность фаз между первым атомом в данной горизонтальной цепочке и остальными атомами цепочки. Величина разности фаз отображалась интенсивностью цвета в серой шкале (рис. 3).

Так как все атомы, участвующие в одном фононном колебании, движутся синхронно с частотой фонона, и вдоль волны фаза изменяется периодически, то диаграмма разности фаз, соответствующая фононным колебаниям, имеет периодический характер (рис. 3 а, в, г). При низких температурах такой характер диаграммы сохраняется для всех частотных диапазонов. С ростом температуры колебания атомов приобретают сильно ангармонический характер, время жизни фононов становится конечным, и для частотных диапазонов, соответствующих времени жизни локальных синхронных кластеров, диаграмма разности фаз принимает вид, характерный для локальной синхронизации (рис. 3 б). При этом синхронизированным кластерам соответствуют небольшие области, случайным образом расположенные в кристаллической решетке и включающие несколько атомов. Кластеры сохраняют в течение некоторого времени постоянную разность фаз, как правило, кратную  $\pi$ . Для низкочастотной составляющей

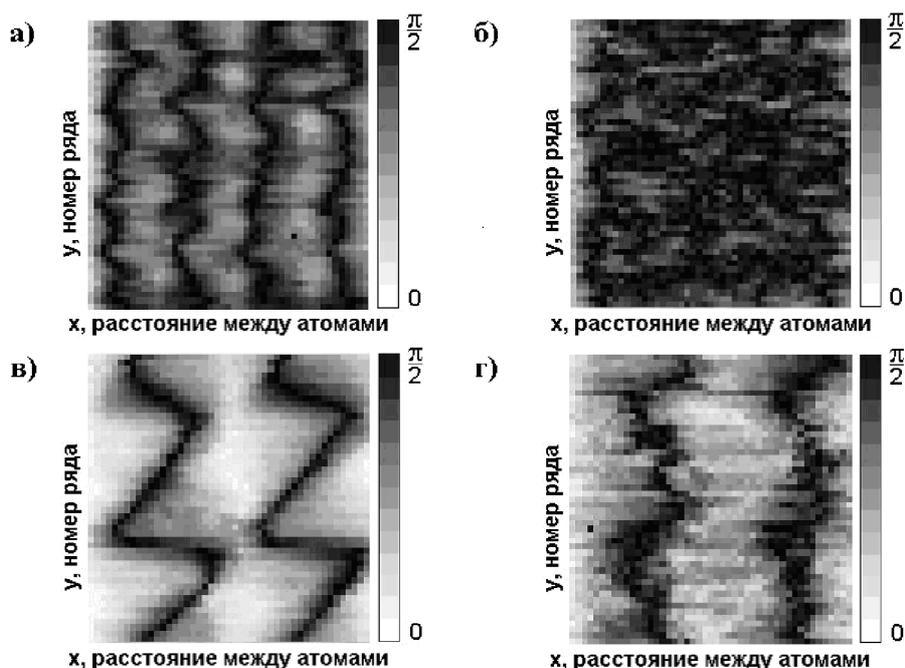


Рис. 3. Диаграммы разности фаз траекторий движения атомов: а)  $T \sim 0.5T_{пл}$ , масштаб синхронизации 5 пс; б)  $T \sim T_{пл}$ , масштаб синхронизации 5 пс; в)  $T \sim 0.5T_{пл}$ , масштаб синхронизации 10 пс; г)  $T \sim T_{пл}$ , масштаб синхронизации 10 пс.

колебаний сохраняется периодическая картина разности фаз, что соответствует существованию фононов (рис. 3 г).

Характерным отличием фононных колебаний от локальной синхронизации является то, что синхронность имеет место как для соседних, так и для дальних атомов. На приведенных графиках (рис. 4) можно выделить две области временных масштабов с качественно разной зависимостью поведения коэффициента синхронности от расстояния между атомами. В области  $T < 7$  пс увеличение расстояния между атомами приводит к существенному уменьшению коэффициента синхронности, при этом с ростом температуры уменьшение синхронности становится более сильным. В области  $T > 7$  пс увеличение расстояния между атомами почти не влияет на степень синхронности колебаний. Эти результаты подтверждают вывод о преобладании вклада локальной синхронизации в области временных масштабов  $T < 7$  пс, а фононных колебаний — в области  $T > 7$  пс.

Таким образом, в двумерной кристаллической решетке аргона при высоких температурах происходит переход от больших областей, движущихся синхронно, к локальным синхронизированным кластерам.

Диссипативные процессы при локальной синхронизации

Для оценки энергетических параметров кристаллической решетки использовалась следующая процедура:

1) Идентификация атомов, для которых выполняется условие синхронизации на данном временном масштабе.

2) Вычисление средних значений кинетической и потенциальной энергии синхронизированных атомов.

3) Повторение пунктов 1, 2 для всех временных масштабов и построение зависимостей энергии синхронизированных атомов от временного масштаба синхронизации.

4) Вычисление средних значений кинетической и потенциальной энергии для всех атомов решетки.

Потенциальная энергия вычислялась по формуле (1). Оценка кинетической энергии производилась по формуле:

$$E = m \sum \frac{1}{2} ((v_{Xi})^2 + (v_{Yi})^2). \quad (4)$$

Анализ зависимости энергии синхронизированных атомов от временного масштаба синхронизации позволяет выделить две характерные области (рис. 5). Для масштабов, соответ-

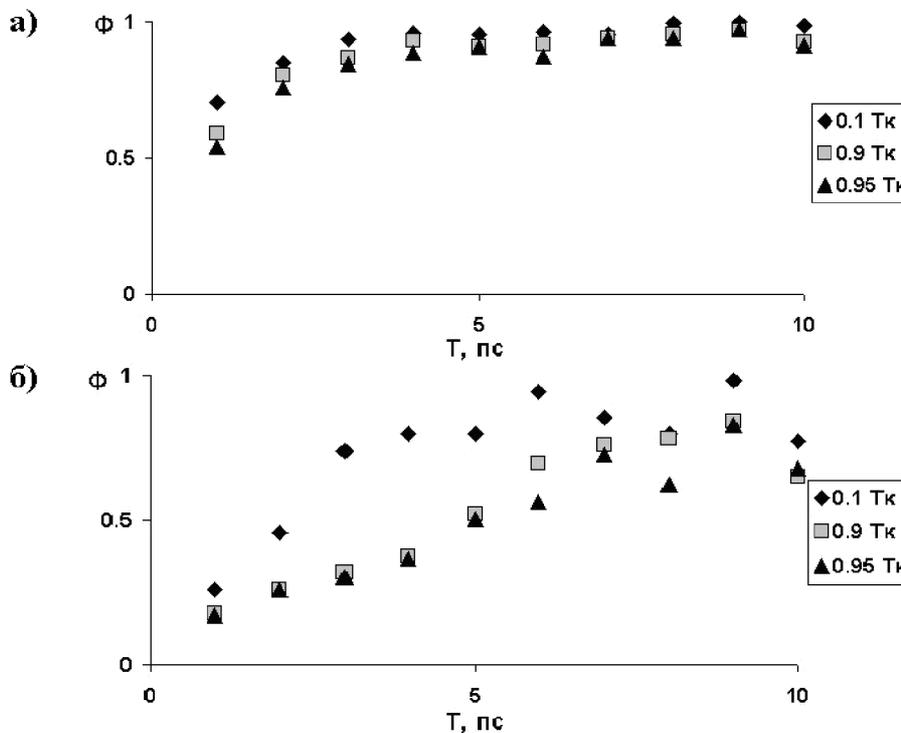


Рис. 4. Зависимость коэффициента синхронности колебаний атомов от временного масштаба синхронизации при различных значениях температуры: а) для соседних атомов; б) для атомов, расположенных на расстоянии 5 периодов решетки

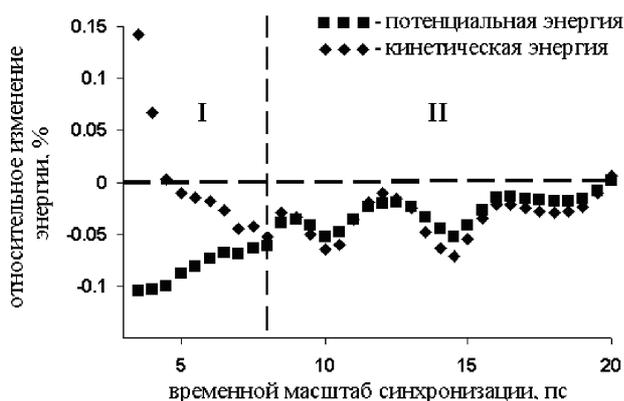


Рис. 5. Перераспределение потенциальной и кинетической энергии при синхронизации

твующих локальной синхронизации (рис. 5, область I), формирование синхронизированных кластеров сопровождается уменьшением средней потенциальной энергии атомов и ростом их кинетической энергии. Уменьшение потенциальной энергии атома при локальной синхронизации обусловлено уменьшением среднего расстояния между атомами, движущимися синхронно (рис. 6). В области масштабов, в которой синхронным состояниям соответствуют фоновые колебания (рис. 5, область II), изменение кинетической и потенциальной энергии атома происходят синхронно, т.к. увеличение кинетической энергии атома сопровождается ростом амплитуды его колебаний и, следовательно, увеличением потенциальной энергии.

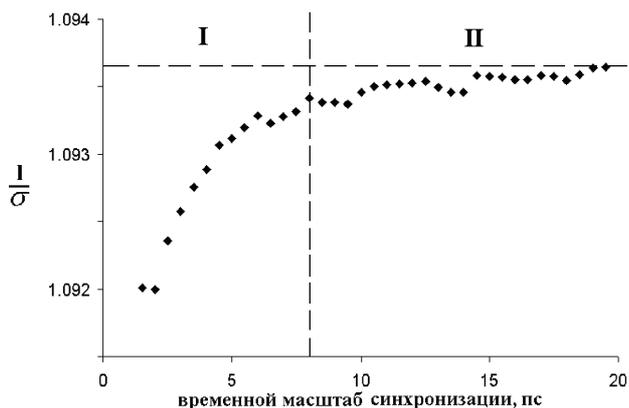


Рис. 6. Уменьшение среднего межатомного расстояния при локальной синхронизации

Таким образом, при локальной синхронизации наблюдается диссипативный процесс — эмиссия тепла вследствие перераспределения энергии между потенциальной и кинетической составляющими.

## ТЕПЛОВЫЕ СТРУКТУРЫ НА ЭТАПЕ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ

В рамках принятой модели предплавление происходит следующим образом [7]. Обозначим зависимость доли синхронизированных атомов в кристалле от температуры как  $n(T)$ . Пусть при достижении твердым телом пороговой температуры  $T_c$  начинается образование синхронизированных кластеров. При этом, во-первых, понижается теплоемкость кристалла за счет уменьшения числа степеней свободы в кристалле:

$$C_V = 3N_A k [1 - 1/d \cdot n(T)], \quad d > 1. \quad (5)$$

Во-вторых, происходит выделение тепла за счет перехода части потенциальной энергии атомов в кинетическую. С учетом того, что в классическом приближении скорость выделения тепла в результате синхронизации равна

$$Q = \frac{1}{C_V} \cdot s \cdot \frac{3}{2} kT \cdot N_A \frac{\partial n}{\partial T},$$

одномерное уравнение теплопроводности, учитывающее синхронизацию тепловых колебаний, имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} / \left( 1 - \frac{sT}{2[1 - 1/d \cdot n(T)]} \frac{\partial n}{\partial T} \right), \quad (6)$$

где  $s$  — доля потенциальной энергии взаимодействия атомов, переходящая в энергию теплового движения;  $a$  — коэффициент теплопроводности (для простоты не учитывалась его зависимость от температуры). Необходимым условием эмиссии тепла в результате синхронизации тепловых колебаний является возрастающая зависимость  $n(T)$ , а также внешний нагрев.

Поскольку уравнение (6) содержит положительную обратную связь, при определенных значениях параметров на этапе предплавления может реализоваться режим с обострением и произойти формирование достаточно долгоживущих локальных тепловых структур, в том числе, наноструктур [8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на этапе предплавления кристаллической решетки реализуются условия локальной фазовой синхронизации тепловых колебаний атомов. Для идентификации локальной синхронизации на фоне синхронизации, обусловленной существованием фононов, может быть использован различный характер их зависимости от расстояния между синхронизи-

рующимися атомами. Установлено, что для модельной решетки аргона локальная синхронизация проявляется на временных масштабах  $T < 7$  пс. Так как при локальной синхронизации уменьшается среднее расстояние между синхронизирующимися атомами, то она сопровождается эмиссией тепла вследствие перехода части потенциальной энергии взаимодействия атомов в энергию теплового движения. Поскольку с ростом температуры увеличивается доля атомов, участвующих в локальной синхронизации, процесс теплопереноса на этапе предплавления описывается нелинейным уравнением теплопроводности с положительной обратной связью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №08-07-99018 р\_офи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bityutskaya L.A.* System of thermodynamic parameters of the transient processes under melting of crystalline substances / L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina // *Phase Transitions*. — 2000. — Vol. 71. — P. 317—330.
2. *Osipov G.V.* Phase synchronization effects in a lattice of nonidentical Rossler oscillators / G. V. Osipov, A. S. Pikovsky, M. G. Rosenblum [et al.] // *Phys. Rev. E*. — 1997. — Vol. 55, № 3. — P. 2353—2361.
3. *Кацнельсон М.И.* Коллективные явления в динамике решетки и механизмы развития структурных неустойчивостей / М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов // *ФММ*. — 1987. — Т. 64, № 4. — С. 629—642.
4. *Камилов И.К.* Хаотические акустоэлектрические колебания тока в пьезополупроводниках / И. К. Камилов, В. З. Жохов // *ФТТ*. — 2001. — Т. 43, № 6. — С. 992—997.
5. *Короновский А.А.* Анализ хаотической синхронизации динамических систем с помощью вейвлетного преобразования / А. А. Короновский, А. Е. Храмов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2004. — Т. 79, № 7. — С. 391—395.
6. *Гулд Х.* Компьютерное моделирование в физике. Часть 1. / Х. Гулд, Я. Тобочник. — М.: Мир, 1990. — С. 349.
7. *Битюцкая Л.А.* Нелинейно-динамическая модель эффекта предплавления / Л. А. Битюцкая, С. Г. Жицкий, Е. В. Богатиков [и др.] // *Конд. среды и межфазные границы*. — 2006. — Т. 8, № 2. — С. 79—84.
8. *Режимы с обострением. Эволюция идеи: Законы коэволюции сложных структур.* — М.: Наука, 1998. — С.255.

---

**Богатиков Евгений Васильевич** — к.ф.-м.н., ассистент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; тел.: (4732) 208-481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

**Шебанов Александр Николаевич** — аспирант физического факультета ВГУ; тел.: (4732) 208-481, e-mail: bigbugov@mail.ru

**Битюцкая Лариса Александровна** — к.х.н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; тел.: (4732) 208-481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

**Бормонтов Евгений Николаевич** — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; тел.: (4732) 208-633, e-mail: me144@phys.vsu.ru

**Bogatikov E. V.** — assistant, chair of physics of semiconductors and microelectronics, Voronezh State University, tel. 7(4732) 208-481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

**Shebanov A. N.** — graduate student, faculty of physics, Voronezh State University, 7(4732) 208-481, e-mail: bigbugov@mail.ru

**Bityutskaya L. A.** — assistant professor, chair of physics of semiconductors and microelectronics, Voronezh State University, tel. 7(4732) 208-481, e-mail: me144@phys.vsu.ru

**Bormontov E. N.** professor, head of chair of physics of semiconductors and microelectronics, Voronezh State University, tel. 7(4732) 208-633, e-mail: me144@phys.vsu.ru