

На правах рукописи



Дмитриева Вера Александровна

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2006

Работа выполнена в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской Академии Наук

Научный руководитель:

доктор химических наук Георгий Алексеевич Виноградов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Петр Петрович Левин

кандидат физико-математических наук Михаил Абрамович Мазо

Ведущая организация:

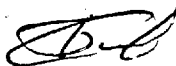
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

Защита состоится 6 декабря 2006 года в ¹⁷ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.039.02 при Институте биохимической
физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук по адресу:
119991, Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Объединенного Института химической физики Российской Академии Наук.

Автореферат разослан 3 ноября 2006 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.039.02
к.ф.-м.н.



С.Б. Бибииков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Развитие современных нанотехнологий вызывает повышенный интерес ко всем новым наноразмерным структурам с точки зрения их практических приложений. Однако, чтобы оценить возможность практического применения нового объекта, необходимо изучить его основные физические характеристики. Поэтому теоретическое моделирование и исследование различных физических процессов в низкоразмерных структурах и на малых пространственных масштабах является актуальной задачей. Например, одной из особенностей наноразмерных объектов является то, что они обладают рядом свойств (например, тепло- и электропроводность), которые даже качественно отличаются от свойств объемных материалов того же химического состава. Широкое использование и уникальная структура квазиодномерных систем (нанотрубы, нанопровода и др.) привлекают к ним большой интерес. *Понижение размерности* приводит к ряду особенных свойств этих структур (сильная анизотропия свойств, различный тип квантования фононного спектра по различным направлениям). Кроме того на динамику низкоразмерных кластеров оказывает влияние *нелинейный характер взаимодействия* межатомного взаимодействия. Анализ и исследование нано- и низкоразмерных систем как методами молекулярно-динамического моделирования реальных объектов с “реальными” потенциалами межатомного взаимодействия, так и на модельных задачах (1D решетки) является весьма актуальным, а представленные в диссертации результаты открывают новые перспективы для практических приложений.

В настоящее время происходит интенсивное развитие вычислительных возможностей с одновременным созданием все более точных потенциалов межатомного взаимодействия (эмпирических, полумэмпирических и построенных из первых принципов), что создает надежную основу для получения все более достоверных результатов при помощи численного моделирования. Однако и эти методики еще далеки от окончательного формулирования и имеется ряд принципиальных вопросов, ответы на которые важны для получения результатов, имеющих предсказательную силу.

Цель работы.

Изучение нелинейных свойств низкоразмерных объектов на основе моделирования как одномерных (1D) решеток, так и реальных квази-1D систем: углеродных нанотрубок (УНТ) и изолированных цепочек полиэтилена (ПЭ).

В работе будет:

✓ получено приближенное солитонное решение для УНТ, методами молекулярной динамики (МД) исследована устойчивость полученного решения и проанализировано взаимодействие солитонов с дефектами УНТ;

✓ численными методами МД исследован процесс деструкции при деформациях растяжения для трехмерной модели ПЭ, построенной с помощью потенциалов Бреннера и Морзе;

✓ изучена термодинамика конечных одномерных модельных решеток с потенциалами Морзе и Тоды в каноническом и микроканоническом ансамблях;

✓ точно решена задача о теплопроводности одномерной гармонической решетки с разупорядоченными массами. Будет выяснена роль параметров модели на качественное и количественное поведение коэффициента теплопроводности.

Научная и практическая ценность.

Результаты, полученные в данной работе имеют существенное значение для понимания процессов, протекающих в 1D объектах, и могут быть использованы как при разработке нанотехнологических приложений, так и для создания новых конструкционных материалов на основе полиэтилена. Результаты также важны для понимания некоторых фундаментальных вопросов динамики, термодинамики и микроскопической теории теплопроводности низкоразмерных и/или нелинейных систем.

Апробация работы.

Основные результаты докладывались на семи российских и международных конференциях: II, III и IV молодежных конференциях ИБХФ РАН-ВУЗЫ (Россия, Москва 2002, 2003 и 2004); International Workshop "Molecular transport and carbon nanotubes" (Russia, Moscow 2002); XIV, XV Симпозиум "Современная химическая физика" (Россия, Туапсе 2002 и 2003); International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (Russia, St. Petersburg 2003).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи (одна принята к печати) в научных журналах и 7 тезисов докладов на Российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация представляет собой изложение проведенных автором научных исследований и состоит из Введения, шести глав и списка цитированной литературы из 148 названий. Диссертация с общим объемом в 138 страницы содержит 36 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении приводится краткая характеристика объектов исследования. Обоснованы актуальность и практическая значимость выполненного исследования, а также изложены цели и задачи работы.

Глава 1. Литературный обзор. Здесь рассмотрены вопросы, обсуждаемые далее в остальных главах диссертации. Вначале приведена краткая история моделирования одномерных (1D) систем и связанные с ней проблемы развитие теории солитонов. Объяснены причины повышенного интереса к объектам малой размерности и трудности возникающие при их исследовании. Затем следует описание особенностей нелинейной динамики 1D систем на конкретных примерах углеродных нанотрубок (УНТ) и полиэтилена (ПЭ). Далее рассматриваются вопросы термодинамики наноразмерных систем и отклонения от “нормальных” физических законов, возникающие при переходе от макро- к наносистемам. В конце литературного обзора анализируется теплопроводность реальных и модельных одномерных систем. Подробно рассматриваются возможные причины отклонения от закона Фурье, проявляющиеся в виде расхожимости теплопроводности для некоторых 1D систем в термодинамическом пределе. Рассмотрена история развития исследований модели Дайсона (решетка гармонических осцилляторов со случайными массами).

Глава 2. Методика численного моделирования. Рассмотрены вопросы обработки и интерпретации результатов численного моделирования методом молекулярной динамики (МД). Проанализировано влияние значений параметров метода (начальные и граничные условия, метод и шаг интегрирования уравнений Ньютона, выбор термостата) на точность получаемых результатов. Приведено краткое описание и условия применимости используемых потенциалов взаимодействия (потенциалы Ферми-Паста-Улама, Тоды, Морзе и Бреннера).

Глава 3. Взаимодействие солитонов с дефектами УНТ. Методами МД моделируется эволюция возбуждений специального типа – солитонов Кортвегсгаде Фриза (КдФ) на неспиральных УНТ с дефектами. Ранее для УНТ было получено решение в виде солитона КдФ и было установлено [1], что в УНТ без дефектов солитон устойчив. В данной главе изучается взаимодействие солитонов с дефектами УНТ.

Для моделирования взаимодействия атомов в трубке используется потенциал Д.Бреннера [2, 3], специально ориентированный на описание углеводородов и отлично зарекомендовавший себя для описания широкого комплекса свойств, включая химические реакции. При построении квази-1D модели УНТ делается ряд предположений и допущений основанных на соображении

ях симметрии. Во-первых, рассматриваются неспиральные трубки. Их можно представить как набор слоев из атомов C перпендикулярных оси УНТ. При этом каждый слой образован атомами, равномерно расположенными на окружности с диаметром, равным диаметру трубки. Вторым ограничением при построении квази-1D модели УНТ является рассмотрение динамики УНТ с сохранением ее послонной структуры. А именно, предполагается, что трубка либо однородно сжимается/расширяется вдоль оси (все атомы каждого слоя смещаются вдоль оси на одинаковое расстояние) и/или радиально “дышит”, меняя свой диаметр (все атомы одного слоя смещаются на одинаковое расстояние вдоль радиуса окружности, на которой они расположены в невозмущенной трубе).

Такая динамика трубы позволяет заменить каждый слой УНТ частицей одномерной решетки с эффективным потенциалом взаимодействия. Этот потенциал строится разложением “реального” потенциала Бреннера в ряд Тейлора по разностям относительных смещений атомов от положений равновесия. В результате УНТ сводится к одномерной ангармонической решетки с межчастичным потенциалом взаимодействия вида $U = \frac{c_1}{2}\phi^2 - \frac{c_2}{3}\phi^3$, где коэффициенты c_1 и c_2 сложным образом зависят от параметров начального потенциала. Подобная одномерная ангармоническая решетка хорошо изучена и для нее разработаны классические методы получения солитонного решения в аналитическом виде. В континуальном пределе динамика такой решетки описывается уравнением КдФ: $\phi_t + 6\phi\phi_z + \beta\phi_{zzz} = 0$ с соответствующими численными значениями коэффициентов.

Уравнение КдФ имеет решение в виде однопараметрического солитона сжатия: $\phi(z, t) = -2A^2 \operatorname{sech}^2[A(z-vt)]$. Это решение представляет собой колоколообразную область продольного сжатия с амплитудой $2A^2$, шириной $1/A$, и движущуюся со сверхзвуковой скоростью v , при этом $v = 4A^2$.

Правомерность построения одномерной нелинейной модели УНТ и использования решения КдФ для построения солитонных решений в трехмерной УНТ была проверена и доказана методами МД: солитон практически без диссипации энергии (уменьшения амплитуды и изменения формы) проходит расстояние в несколько тысяч постоянных решетки УНТ. Это означает, что сделанные при построении модели предположения верны и поведение решения определяется преимущественно продольными (вдоль оси УНТ) степенями свободы. Действительно, эффективные константы продольной упругости УНТ намного выше поперечных и последние не оказывают существенного влияния на устойчивость солитонов.

Методами МД изучено взаимодействие солитонов с дефектами УНТ, показанными на Рис. 1. Начальное условие выбиралось в виде сформированного



Рис. 1: Структурные и топологические типы дефектов УНТ

солитона КдФ на одном из концов УНТ и далее изучалась эволюция солитона при его движении по однородному участку УНТ и при встрече с одним из трех типов дефектов.

Взаимодействие солитонов с дефектами структур (Рис. 1) происходит неупруго и энергия солитонов в итоге превращается в тепловую. В начальный момент энергия концентрируется в основном на топологических дефектах – пяти- и семиугольных гранях решетки. В некоторых случаях энергия солитонов локализуется на отдельных атомах с превышением уровня возбуждения по отношению к средней энергии набегающего возбуждения в десятки раз. Такая сильная неоднородность распределения энергии вызывает значительную неоднородность в распределении локальной электронной плотности. Причиной этого является характерная для УНТ связь электронных и геометрических свойств.

В рассмотренных процессах даже при высоких уровнях возбуждений не наблюдались ожидаемые структурные перегруппировки Стоуна-Валлеса (четыре смежных шестиугольника превращаются в пяти-, семиугольник и два шестиугольника). Причиной, видимо, является несовпадение координаты реакции с фактическими геометрическими смещениями атомов под действием солитонного возмущения. При этом быстрый динамический характер взаимодействия солитонов с дефектами препятствует нормальному термофлуктуационному пути протекания реакции.

Дополнительно установлено, что если в качестве начального условия выбрать локализованное возмущение произвольного колокообразного профиля, то в результате эволюции такого возмущения образуется несколько устойчивых солитонов, движущихся с различными скоростями: солитон с наибольшей амплитудой и наименьшей шириной движется быстрее остальных. Число и амплитуды сформированных солитонов определяются профилем начального возмущения. Обнаруженный эффект может иметь отношение к проблеме



Рис. 2: Направления скоростей атомов и длины связей в момент разрыва (пунктирные линии соответствуют рвущимся связям).

аномально высокой теплопроводности УНТ, когда тепловой шум на одном из концов УНТ способен порождать солитоны, переносящие энергию к другому концу УНТ без всяких потерь на взаимодействие и рассеяние, характерных для фононов.

Глава 4. Механическое растяжение макромолекулы полиэтилена. Проведен подробный анализ процесса механического растяжения и исследованы механизмы разрыва макромолекулы полиэтилена (ПЭ, $-(\text{CH}_2)_n-$) методами МД с использованием потенциалов Бреннера и Морзе. Растяжение ПЭ цепи моделировалось смещением крайних атомов цепи в противоположные стороны с постоянной скоростью. Температура системы поддерживалась с помощью термостата Ланжевена. Численное моделирование проводилось в широком диапазоне скоростей деформации (от 10 м/с до 1000 м/с) и температур (от 100К до 700К) для $n = 100$.

Установлено, что в состоянии непосредственно перед разрывом реализуются два предельных режима поведения цепи (см. Рис. 2): квазиравновесный (высокие температуры и низкие скорости деформации) и динамический (низкие температуры и высокие скорости деформации). В первом случае одномоментные корреляционные функции относительных смещений соседних атомов и их скоростей типа $\langle v_i(t) v_{i+1}(t) \rangle$, где i – номер атома, практически равны нулю, а во втором, динамическом, случае эти корреляционные функции существенно отличны от нуля. Более того, наблюдается тенденция к димеризации, т.е. согласованному динамическому поведению соседних атомов. Этим, видимо, объясняется возникновение молекул этилена (димеров полимерной цепи) при механодеструкции ПЭ. Особенности разрыва объясняются изменением рельефа поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при

деформациях, когда с увеличением межатомного расстояния на ППЭ появляется изоэнергетическая долина, соответствующая согласованному изменению длин связей.

Глава 5. Термодинамика решеток Тоды и Морзе конечных размеров.

Изучаются термодинамические свойства 1D решеток конечных размеров на примере модельных решеток со взаимодействиями соседних частиц посредством потенциалов Тоды и Морзе. В связи с широким применением низкоразмерных систем малых геометрических размеров в современных нанотехнологиях, становится актуальной задача исследования как их термодинамических, так и динамических свойств. Однако непосредственное МД моделирование этих объектов с использованием громоздких “реальных” потенциалов межатомного взаимодействия очень часто оказывается неэффективным как из-за больших затрат машинных ресурсов, так и из-за наличия большого количества “лишних” параметров, что приводит к трудностям с интерпретацией получаемых результатов. Поэтому моделирование основных свойств на простых модельных системах, позволяющих провести аналитические и несложные численные расчеты, часто позволяет понять фундаментальные физические закономерности реальных объектов.

В данной главе рассматриваются конечные одномерные решетки со взаимодействием соседних частиц, описываемых потенциалами Тоды и Морзе:

$$U_T = a_1 [\exp(-a_2 y) + a_2 y - 1]; \quad U_M = D [\exp(-2by) - 2 \exp(-by) + 1], \quad (1)$$

где $y_i = (x_{i+1} - x_i)$ – разность отклонений соседних частиц от их положений равновесия, а коэффициенты – некоторые численные параметры подбираемые так, чтобы максимально соответствовать моделируемой задаче. Выбор потенциалов объясняется их различным динамическим поведением: ожидается, что решетка с потенциалом Тоды должна демонстрировать неэргодическое поведение, тогда как решетка с потенциалом Морзе – эргодична. Дополнительным преимуществом потенциала Тоды является возможность его изучения аналитическими методами. При малых отклонениях от положений равновесия y_i и при обезразмеривании потенциалов выбором параметров ($a_1 = 2D/9$ и $a_2 = 3b$) оба потенциала при малых y ($|y| \lesssim 0.2$) дают очень близкие количественные результаты.

Для решетки Тоды получены точные аналитические выражения для термодинамических величин (температура, энергия, давление, энтропия) как в каноническом ($T = \text{const}$), так и в микроканоническом ($E_{\text{полн}} = \text{const}$) ансамблях. Установлено, что совсем малого числа частиц достаточно, чтобы получать термодинамические ответы с высокой точностью. Например, для числа частиц $N = 5$ и $N = 10$ отклонения от точного ответа в термодина-

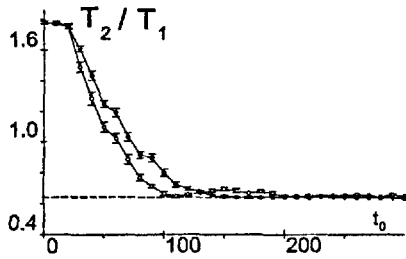


Рис. 3: Зависимость отношения температур T_2 (после растяжения) к $T_1 = 1$ (до растяжения) от времени растяжения для решетки Тоуды. $N = 50$ и усреднение проводилось по 50 образцам. Конечное растяжение решетки – 100%. Черные кружочки – линейная зависимость растяжения от времени $L(t) \propto t$, светлые кружочки – плавное растяжение $L(t) = L_0 + \Delta L_0 \sin^2(\pi t/2t_0)$, $0 \leq t \leq t_0$.

мическом пределе ($N \rightarrow \infty$) составляют всего 1.2% и 0.6%, соответственно. Полученный результат весьма полезен для численного моделирования, поскольку появляется уверенность в том, что достоверные результаты можно получать изучая системы с малым числом частиц, и отпадает необходимость в проведении трудоемких расчетов больших систем.

В рамках термодинамического описания исследован вопрос о влиянии скорости растяжения решеток на конечную равновесную температуру. Ранее при растяжении модельной решетки с потенциалом Морзе наблюдали охлаждение [4], что привело авторов к представлениям о “вымораживании” некоторых степеней свободы. Разработанный в диссертации подход дает исчерпывающее термодинамическое описание в состоянии равновесия при произвольных деформациях, и поэтому появляется возможность исследовать вопрос об адиабатическом растяжении более детально. При этом возникают дополнительные параметры модели – деформация решетки ΔL_0 и время растяжения t_0 .

Оказалось, что быстрое растяжение вызывает нагрев, тогда как при адиабатически медленном растяжении ($t_0 \rightarrow \infty$) решетка охлаждается. На Рис. 3 показана зависимость отношения температур T_2/T_1 от времени растяжения для двух способов растяжения ($T_1 = 1$).

При бесконечно быстром растяжении ($t_0 \rightarrow 0$) аналитический ответ для отношения температур дает $T_2/T_1 = 1.784$, тогда как при численном моделировании $T_2/T_1 = 1.780 \pm 0.003$. Значение T_2/T_1 при адиабатически медленном растяжении также можно найти аналитически и эта величина равна 0.6365 (на Рис. 3 показано горизонтальной пунктирной линией).

Получен аналитический вид уравнений адиабат (связь температуры с деформацией) для решеток с безразмерными потенциалами Тоуды и Морзе:

$$T \exp(\zeta/2) = \text{const}_T, \quad T [2 \exp(-2\zeta) - \exp(-\zeta)]^{-1/2} = \text{const}_M, \quad (2)$$

где ζ – известный безразмерный параметр, линейно связанный с относительной деформацией. На Рис. 4 показаны адиабаты при различных деформациях. Для решетки Тоуды следует обратить внимание на малое, но статистически

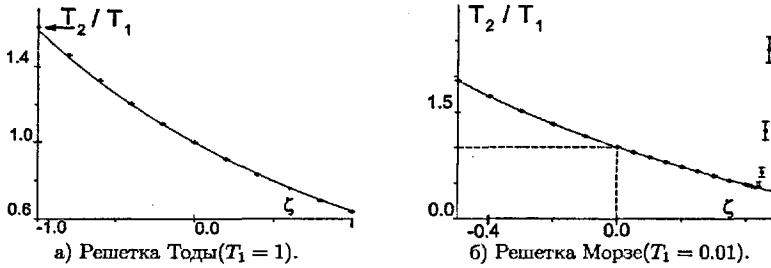


Рис. 4: Адиабаты для решеток Тоды (а) и Морзе (б). Кружочками показаны результаты МД моделирования со статистическими ошибками для 50 образцов. $N = 10$, время растяжения $t_0 = 300$. Сплошные линии – аналитические зависимости (2)

достоверное расхождение аналитического значения отношения температур с результатом МД моделирования при сжатии $\zeta = -1$ (на рисунке показано стрелкой). По-видимому, это является указанием на (слабую) неэргодичность конечной решетки Тоды.

В квазигармоническом пределе получено выражение, объясняющее причину изменений температур при деформациях:

$$T_2(\varepsilon_2)/T_1(\varepsilon_1) = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N \omega_i(\varepsilon_2)/\omega_i(\varepsilon_1)}, \quad (3)$$

где $T(\varepsilon)$ – температура при относительном удлинении ε , а $\omega_i(\varepsilon)$ – частота i -го колебательного состояния при той же относительной деформации. Таким образом, температура пропорциональна корню N -й степени из произведения частот, и уменьшение эффективной жесткости решеток при удлинении приводит к охлаждению, и, напротив, увеличение жесткости при сжатии – к нагреванию.

При больших относительных растяжениях ($\varepsilon \gtrsim 0.4$) решетка Морзе проявляет неустойчивость относительно разрывов связей. При этом потенциальная энергия деформации превращается в кинетическую энергию двух изолированных частей решетки с последующим повышением температуры. Подобные неустойчивости для решетки Тоды отсутствуют.

Исследован вопрос об эргодичности решеток Тоды и Морзе. Поскольку провести анализ на эргодичности системы с большим количеством степеней свободы, например, с помощью отображения Пуанкаре, довольно трудно, то предложен новый способ качественного анализа. Для этого предлагается строить “карту” зависимостей флуктуаций температур $S_T = [\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2]^{1/2}$ от их средних значений $\langle T \rangle$, вычисляемых на одной траектории. На Рис. 5

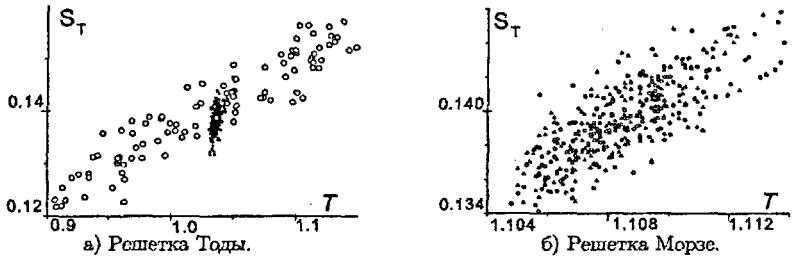


Рис. 5: Карта зависимостей флуктуаций температур от значений температур для 200 образцов при задании начальных условиях "координатным" (белые кружочки) и "скоростным" (черные треугольники) способами. $N = 50$, полная энергия $E = 50$.

показаны карты этих зависимостей при двух способах задания начальных условий. В первом, "координатном", способе скорости всех частиц равны нулю и случайным образом задаются смещения частиц от положений равновесия. Во втором, "скоростном", способе все частицы находятся в положениях равновесия, а случайным образом задаются скорости. При эргодичности системы никакие вычисляемые средние значения не должны зависеть от способа задания начальных условий. Однако для решетки Тоды (Рис. 5 а) области, соответствующие различным начальным условиям, отличаются. На наш взгляд это служит свидетельством того, что фазовые траектории с различными начальными условиями покрывают различные области фазовой плоскости, т.е. система неэргодична. В отличие от решетки Тоды, у решетки Морзе (Рис. 5 б) значения $S_T - \langle T \rangle$ распределены одинаково плотно, что, видимо, свидетельствует об ее эргодичности.

Следует заметить, что выводы об эргодичности или ее отсутствии носят относительный характер и зависят от удельной (приходящейся на одну частицу) энергии системы. Так, при очень низких температурах практически для всех известных систем должна наблюдаться регулярная неэргодическая динамика; при высоких температурах для этих же систем скорее всего должно наблюдаться эргодическое поведение.

Глава 6. Теплопроводность неупорядоченной гармонической решетки.

Рассмотрены кинетические, динамические и транспортные свойства конечной одномерной неупорядоченной гармонической решетки, где неупорядоченность определяется случайными массами частиц и взаимодействие ограничено ближайшими соседями. Впервые эта задача была сформулирована Ф. Дайсоном более 50 лет назад [5], но до сих пор общее решение для этой модели отсутствовало. Существующие подходы к решению ограничивались численными методами МД. При этом возникали серьезные и принципиальные

проблемы, преодолеть которые невозможно, или очень затруднительно в рамках МД-моделирования. Так, время моделирования ограничено $\lesssim 10^8 - 10^9$ ед.времени, размер решетки $N \lesssim 200$. Трудности объясняются большими флуктуациями теплового потока, наличием колебательных состояний с большими временами релаксации, необходимостью проведения статистического усреднения по очень большому количеству траекторий. В диссертации вместо традиционного численного МД-расчета теплового потока J и профиля температуры T в законе Фурье $J = \kappa \nabla T$, как средних значений по множеству МД-траекторий, предложен новый подход, в котором вычисляются парные корреляционные функции типа $\langle v(t) v(t) \rangle$ и $\langle x(t) v(t) \rangle$, а величины J и T определяются через них следующим образом:

$$T_i(t)/m_i = \langle v_i(t)v_i(t) \rangle \quad \text{и} \quad j_i(t) = \langle x_i(t)v_i(t) \rangle - \langle x_i(t)v_{i+1}(t) \rangle, \quad (4)$$

где m_i , $x_i(t)$ и $v_i(t)$ – масса и мгновенные значения координаты и скорости i -й частицы решетки, $T_i(t)$ и $j_i(t)$ – значения температуры и теплового потока через i -ю частицу; $\langle \dots \rangle$ означает статистическое усреднение по множеству МД-траекторий. Важным результатом диссертации является вывод общей аналитической формулы для вычисления корреляционных функций, входящих в (4).

Рассмотрим гармоническую решетку, описываемую следующими уравнениями движения:

$$\begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= [x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}], & i &= 1, 2, \dots, N \\ m_p \ddot{x}_p &= [x_{p-1} - 2x_p + x_{p+1}] + [-\gamma_p \dot{x}_p + \xi_p], & p &= 1, 2, \dots, N_{\text{therm}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где первые уравнения описывают движение частиц внутри гармонической решетки, а вторые – движение частиц, присоединенных к концам решетки и моделирующих термостат, и динамика которых подчиняется уравнениям Ланжевена. Здесь γ_p – коэффициент затухания, ξ_p – случайная сила, действующая на p -ю частицу термостата и удовлетворяющая флуктуационно-диссипативной теореме:

$$\langle \xi_p(t_1) \xi_q(t_2) \rangle_t = \delta_{pq} \delta(t_1 - t_2) 2\gamma m_p T_p^{\text{lg}}. \quad (6)$$

Использование Ланжевенских источников в термостате позволяет аналитически вычислить корреляционные функции, которые в общем виде окончательно выглядят так:

$$C(i, j; t) = \sum_{p=1}^{N_{\text{therm}}} \frac{2\gamma_p T_p^{\text{lg}}}{m_p^2} \sum_{k_1, k_2=1}^{2N} \frac{\exp[(\lambda_{k_1} + \lambda_{k_2})t] - 1}{\lambda_{k_1} + \lambda_{k_2}} Q_{k_1}(i) Q_{k_2}(j) c_{k_1 p} c_{k_2 p}, \quad (7)$$

где T_p^{ls} – температура, предписанная p -ой частице термостата; λ_k и Q_k – комплексные собственные значения и собственные векторы матричного уравнения $\hat{A}Q_k = \lambda_k Q_k$ и \hat{A} – неэрмитова блочная матрица, построенная из тридиагональной матрицы потенциальной энергии и матрицы коэффициентов Ланжевеновских источников; c_{kp} – коэффициенты связи между частицами решетки и термостата.

Корреляторы, необходимые для вычисления температуры T и теплового потока j в (4), рассчитываются из общего выражения (7) следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle v_i(t)v_i(t) \rangle &= C(i, i; t) \\ \langle x_i(t)v_i(t) \rangle &= C(i + N, i; t). \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, статистическое усреднение по множеству МД-траекторий заменено детерминистическими матричными операциями. Сравнение времен вычислений предлагаемым методом по сравнению со стандартным подходом методом МД дает выигрыш во времени в несколько десятков тысяч раз. Так, для получения статистической погрешности в 3% для $N = 100$ необходимое время вычислений традиционным методом МД составляет несколько часов, тогда как по предлагаемому методу и абсолютно точно – всего 0.43 сек.

Несмотря на то, что выражение (7) является аналитически точным, оно требует двух численных операций: диагонализации матрицы \hat{A} и нахождения коэффициентов c_{kp} из уравнения $\delta_{kp} = \sum_{k=1}^{2N} c_{kp} Q_k(p)$.

С помощью предлагаемого подхода были вычислены кинетические (время установления стационарного профиля температур), динамические (колебательный спектр) и транспортные (теплопроводность) свойства неупорядоченной по массам гармонической решетки с $N \leq 500$. Была использована широко распространенная модель [6], где массы частиц случайно и равномерно принимают значения $m_1 = 1$ и $m_2 = 1/2$.

Анализ *колебательного спектра*, рассчитанного как собственные векторы и собственные значения матрицы \hat{A} , показывает, что в системе существует три типа колебательных состояний (см. Рис. 6). Во-первых, это длинноволновые акустические колебания с относительно большими амплитудами на концевых частицах. Именно эти моды ответственны за теплопроводность. Во-вторых, это локализованные колебательные состояния с центром локализации вдали от концов решетки. Амплитуды этих состояний на концах решетки очень малы, а сами они имеют огромные времена релаксации. Третий тип колебательных мод – те, которые локализованы вблизи одного из концов. Поскольку связь двух последних типов колебаний с тепловым резервуаром на концах решетки очень слабая, то они не участвуют в процессах теплопереноса, а дают вклад только в теплоемкость.

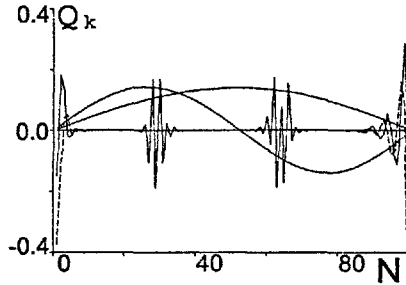


Рис. 6: Примеры колебательных состояний для случайного образца с $N = 100$. Показаны по два колебательных состояния различных типов: самые длинноволновые, наиболее локализованные вдали от концов решетки и локализованные вблизи концов решетки. Для двух последних типов пунктиром показаны мнимые части собственных векторов.

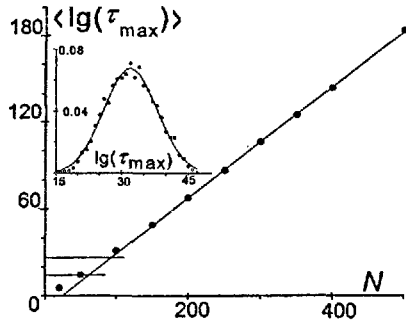


Рис. 7: Зависимость логарифма среднего максимального времени релаксации $\langle \tau_{\max} \rangle$ от числа N частиц в решетке. Черные кружочки — вычисленные значения, сплошная линия — их линейная аппроксимация. На вставке показана соответствующая функция распределения и ее аппроксимация нормальным распределением.

Действительные части собственных значений матрицы \hat{A} дают обратные времена релаксаций $1/\tau$ соответствующих колебательных мод. Время установления теплового равновесия в решетке определяется модой с максимальным временем релаксации τ_{\max} . Оказывается, что из-за экспоненциально малой связи локализованных колебательных мод с тепловой баней эти времена очень велики.

Максимальные времена релаксации к стационарным состояниям $\langle \tau_{\max} \rangle$ рассчитываются усреднением по образцам (различным реализациям случайного распределение масс $m_1 = 1$ и $m_1 = 1/2$ на решетке). На Рис. 7 показана зависимость $\lg \langle \tau_{\max} \rangle$ от числа N частиц в решетке. Из этого рисунка следует, что с хорошей точностью зависимость $\lg \langle \tau_{\max} \rangle$ от N подчиняется линейному закону, т.е. $\langle \tau_{\max} \rangle \propto \exp(aN)$ и для рассматриваемой модели $a \approx 0.88$, т.е. для $N \sim 500$ время релаксации $\langle \tau_{\max} \rangle \sim 10^{180}$. Зависимость показанная на Рис. 7 позволяет определить тот диапазон числа частиц N в решетке, где возможно точно рассчитать все физические величины (в особенности профиль температур) при достижении стационарных состояний. А именно, обратное время релаксации моды экспоненциально убывает с ростом N и может быть

очень малой величиной. Поэтому для огромных времен релаксации расчеты ограничиваются точностью машинных вычислений. Горизонтальные ограничивающие линии '1' и '2' на Рис. 7 определяют значения длин решеток N , где можно проводить точные вычисления по предлагаемой схеме на ПК с одинарной ($t \lesssim 10^{14}$, $N \sim 50$) и двойной ($t \lesssim 10^{28}$, $N \sim 100$) точностью, соответственно. Заметим, что точные расчеты методом МД возможны только для $t \lesssim 10^9$ и, соответственно, $N \lesssim 25$. А в предлагаемом подходе возможны точные вычисления для $N \leq 100$ при *любых* временах (зависимость от времени в (7) содержится в единственном месте – в показателе экспоненты).

К счастью, локализованные моды (с огромными временами релаксации, расчеты которых и представляет основную вычислительную проблему) можно вообще исключить из рассмотрения, поскольку вклада в тепловой поток они не дают из-за слабой связи с термостатом (по нашим оценкам для $N = 500$ менее одной четверти всех колебательных состояний, – наиболее длинноволновые – дают вклад в теплопроводность). Тогда градиент температур при вычислении теплопроводности можно определять через разность температур концевых Ланжевеновских частиц, т.е. $\nabla T \approx [T_1^{lg} - T_N^{lg}] / N$, а коэффициент теплопроводности можно приближенно оценить как

$$\kappa \approx \frac{J N}{T_1^{lg} - T_N^{lg}}. \quad (9)$$

Хотя температуры в середине решетки будут рассчитаны не точно, преимущество заключается в том, что исчезает необходимость расчета больших времен релаксации. При этом важное значение приобретает быстрое установление стационарных температур только вблизи концов решетки.

Теплопроводности для решеток различной длины, вычисленные согласно (9) показаны на Рис. 8а. Видна немонотонная зависимость теплопроводности от N с максимумом при $N \approx 300$. Начальные участки (при $N \lesssim 300$) зависимостей линейны и для отношения масс $m_1/m_2 = 2$ описываются $\kappa \propto 0.93 \ln N$.

Хотя физические причины наличия максимума остались неясными, тем не менее из этой зависимости следует важный в практическом смысле вывод. Если расчет теплопроводности проводить для малых значений $N \lesssim 300$, то можно сделать ошибочное заключение о логарифмической расходимости, $\kappa \propto \ln N$. И действительно, в ряде публикаций делаются подобные выводы. Однако для больших значений N зависимость качественно меняется и теплопроводность имеет конечное значение в пределе $N \rightarrow \infty$. Результаты, представленные Рис. 8а, не дают ответа об истинном асимптотическом поведении теплопроводности в термодинамическом пределе из-за проблем с точностью вычислений собственных значений и векторов матрицы \hat{A} .

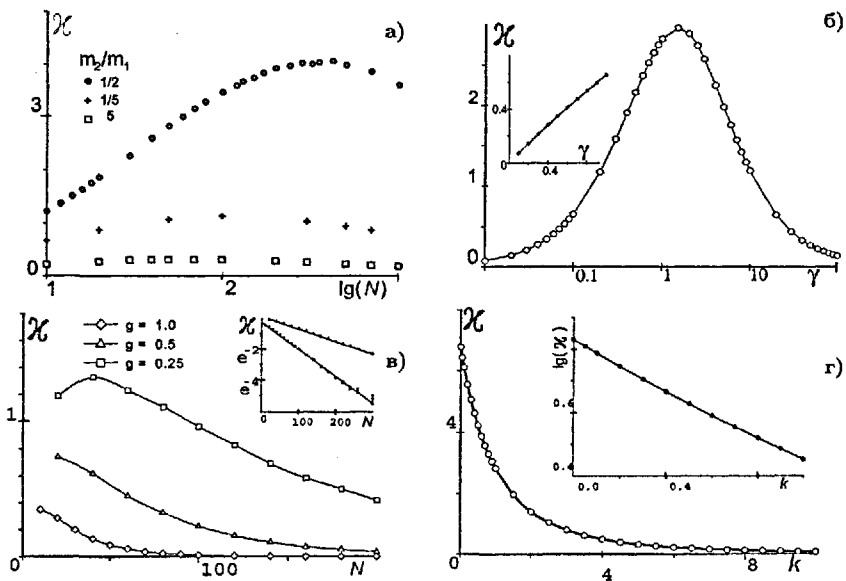


Рис. 8: Зависимости коэффициента теплопроводности от параметров модели: (а) от длины решетки при различных отношениях масс m_2/m_1 . (б) От коэффициента трения γ в Ланжевеновских силах. На вставке показана линейная зависимость $\kappa \propto \gamma$ при $\gamma \leq 1$. (в) От длины решетки N при различных значениях константы связи g с подложкой (значения g показаны на рисунке). На вставке показана линейная зависимость $\kappa \propto a - b \lg g$ и коэффициент b увеличивается с ростом значения g . (г) От константы связи k ($0 \leq k \leq 10$) крайних частиц решетки со "стенкой". На вставке показана линейная зависимость $\kappa \propto c - d \lg k$ при малых k ($k \leq 1$).

Все приведенные выше основные результаты были получены при единственном выборе параметров рассматриваемой системы: – равновероятное и случайное распределение масс $m_1 = 1$ и $m_2 = 1/2$ на решетке; – жесткие граничные условия; – в Ланжевеновских источниках ($F^{L\pm} = \xi - \gamma v$) принято $\gamma = 1$; – в качестве Ланжевеновских источников использовано только по одной частице на правом и левом концах; – пренебрежение влиянием окружения, т.е. отсутствие связи с “подложкой”.

Однако известно [6], что выбор параметров модели и термостата существенным образом влияет на конечные результаты не только количественно, но и качественно. Поэтому был проведен подробный анализ зависимости коэффициента теплопроводности от перечисленных параметров.

Роль выбора масс. Выбор иного отношения масс качественно не сказывается на полученных результатах. Количественное отличие видно из рис. 8а: чем больше отношение масс, тем меньше значение теплопроводности. В пределе $m_1/m_2 \rightarrow 1$ получается известная зависимость $\kappa \propto N$ (на рисунке не показана).

Влияние параметра γ . Зависимость коэффициента теплопроводности от величины параметра γ в Ланжевеновских источниках, моделирующих термостат, и изменяющегося в пределах четырех порядков величины, приведены на рис. 8б. В расчетах было принято оптимальное значение $\gamma \approx 1$, соответствующее максимуму на Рис. 8б.

Влияние ‘подложки’. Взаимодействия с окружением (подложкой) моделируется дополнительным членом в уравнениях движения: $m_i \ddot{x}_i = [x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}] - g_i x_i$, где g_i – константа связи i -ого атома с подложкой. При включении взаимодействия с подложкой модель качественно меняет свои свойства. На Рис. 8в показаны зависимости κ от длины решетки N при различных значениях параметра g . Зависимости κ от N подчиняются закону $\kappa \propto a \exp(-2.3bN)$. Это означает, что в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$ рассматриваемая модель становится идеальным теплоизолятором уже при очень малых значениях параметра взаимодействия с подложкой. Этот результат напоминает общепринятую точку зрения [6] о том, что в модели с сохранением общего импульса (отсутствие взаимодействия с подложкой) теплопроводность имеет расходящееся значение в термодинамическом пределе, и для импульс-несохраняющих моделей – конечное значение κ .

Роль граничных условий. В обзоре [6] на основе качественных рассуждений сделано предположение, что в отличие от жестких границ, где $\kappa \propto 1/\sqrt{N}$, для свободных концов должно наблюдаться расходящееся значение теплопроводности в термодинамическом пределе $\kappa \propto \sqrt{N}$.

В проведенном анализе влияния граничных условий моделировалось введением и изменением упругой константы связи k между 1-й и N -й частицами и “стенкой”, т.е. энергия взаимодействия со стенками принималась равной $k[x_0 - x_1]^2/2$ и $k[x_N - x_{N+1}]^2/2$ и была исследована зависимость результатов от величины параметра k , $0 \leq k \leq 10$. Как и предполагалось, “смягчение” граничных условий приводит к изменению поведения теплопроводности. На Рис. 8 г показана зависимость коэффициента теплопроводности κ от значения k . Однако в отличие от оценок, сделанных в [6], получена иная, экспоненциально затухающая, зависимость.

Дополнительно к влиянию рассмотренных выше параметров было исследовано влияние параметров термостата (размер термостата N_{therm} и величина коэффициента γ). Оказалось, что увеличение размеров термостата приводит к улучшению результатов в том смысле, что достигается асимптотическая сходимость получаемых значений теплопроводности к постоянной величине. Было выяснено, что “правильный” Ланжевеновский термостат должен удовлетворять следующей последовательности предельных переходов: сначала число частиц в термостате $N_{\text{therm}} \rightarrow \infty$, а затем $\gamma \rightarrow 0$. Естественно, что время вычислений при этом будет возрастать весьма существенно. Однако, эта та необходимая цена, которую приходится платить за точность.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Получено аналитическое выражение для солитонов КдФ в неспиральных УНТ. Методами молекулярной динамики изучено взаимодействие солитонов со структурными дефектами УНТ. Получены косвенные свидетельства в пользу солитонного механизма теплопроводности.

- Изучение деструкция ПЭ при растяжении выявило два предельных механизма разрыва связей – обычный термофлуктуационный и динамический. В последнем случае непосредственно перед разрывом происходит димеризация цепи с альтернированием длин связи. Это одно из возможных объяснений образования мономеров этилена при деполимеризации ПЭ. Особенности поведения цепи ПЭ при разрыве объясняются строением поверхности потенциальной энергии.

- Изучена термодинамика конечных одномерных систем в каноническом и микроканоническом ансамблях для решеток с потенциалами Тоды и Морзе. Аналитически получены выражения для статистических сумм. Определены адиабаты растяжения. Дано объяснение причинам охлаждения решеток при адиабатическом растяжении. Установлено, что при высоких температурах решетка Морзе эргодична, решетка Тоды слабо неэргодична.

• Разработан новый эффективный метод вычисления теплопроводности гармонических систем через корреляционные функции. Выигрыш по времени вычислений по сравнению с традиционным МД методом составляет тысячи раз. Для модели Ф. Дайсона установлена немонотонная зависимость теплопроводности от числа частиц. Доказана правомерность исключения локализованных мод при расчете тепловых потоков для таких систем. Проанализировано влияние параметров модели на результаты моделирования.

Список цитированной литературы.

1. T.Yu. Astakhova, O.D. Gurin, M. Menon, G.A. Vinogradov. *Longitudinal solitons in carbon nanotubes.* // Phys.Rev.B. 2001. V. 64. P. 0354181-8.
2. D. W. Brenner. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films.* // Phys.Rev.B. 1990. V. 42. P. 9458-9471.
3. D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, et. al. *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons.* // J.Phys.C: Condens.Matter. 2002. V. 14. P. 783-802.
4. Л.С. Зархин, С.В. Шеберстов, Н.В. Панфилович, Л.И. Маневич. *Механо-деструкция полимеров. Метод молекулярной динамики.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 644-649.
5. F.J. Dyson. *The Dynamics of a Disordered Linear Chain.* // Phys.Rev. 1953. V. 92. P. 1331-1338.
6. S. Lepri, R. Livi, A. Politi. *Thermal conduction in classical low-dimensional lattices.* // Phys.Reports. 2003. V. 377. P. 1-80.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. В.А. Дмитриева, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова. *Моделирование нелинейных динамических процессов в углеродных нанотрубках.* // Труды II ежегодной молодежной конференции ИБХФ РАН – ВУЗЫ. 2002. С. 73-79.
2. В.А. Дмитриева, Г.А. Виноградов. *Взаимодействие солитонов с дефектами нанотруб.* // XIV Симпозиум “Современная химическая физика”. 2002. Россия. Туапсе. С. 78.
3. T.Yu. Astakhova, V.A. Dmitrieva, G.A. Vinogradov. *Inelastic interaction of 3D-solitons with defects in nanotubes.* // International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, 30 June – 4 July 2003. Russia. St. Petersburg. P. 257.

4. Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, В.А. Дмитриева, Л.С. Зархин. *Моделирование механического разрыва макромолекулы полиэтилена методами МД.* // Высокомолекул.Соед.А. 2003. Т. 45. С. 11-23.
5. Дмитриева В.А. *Моделирование механического разрыва макромолекулы полиэтилена методами молекулярной динамики.* // Труды III молодежной конференции ИВХФ РАН – ВУЗЫ. 2003. С. 58-61.
6. В.А. Дмитриева, Г.А. Виноградов, В.Н. Лихачев. *Теплопроводность квази-одномерных систем.* // XV Симпозиум “Современная химическая физика”. 2003. Россия. Туапсе. С. 78
7. В.А. Дмитриева, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова. *Нелинейная динамика углеродных нанотрубок.* // XV Симпозиум “Современная химическая физика”. 2003. Россия. Туапсе. С. 185
8. В.А. Дмитриева, Г.А. Виноградов, Т.Ю. Астахова. *Моделирование нелинейных динамических процессов в углеродных нанотрубках.* // Труды IV ежегодной молодежной конференции ИВХФ РАН – ВУЗЫ. 2004. С. 55-69.
9. T.Yu. Astakhova, V.A. Dmitrieva, G.A. Vinogradov. *Non-linear dynamics in carbon nanotubes and solitons.* // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2004. V. 12. P. 133-138.
10. В.Н. Лихачев, Г.А. Виноградов, В.А. Дмитриева. *Динамика и теплопроводность одномерной неупорядоченной гармонической решетки.* // Хим.Физ. 2006. Т. 25. С. 81-95.
11. В.Н. Лихачев, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, В.А. Дмитриева. *Термодинамика и эргодичность одномерных решеток с потенциалами Тоды и Морзе.* // Хим.Физ. 2006. (в печати).

Принято к исполнению 30/10/2006
Исполнено 31/10/2006

Заказ № 873
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(495) 975-78-56
www.autoreferat.ru

