

Politechnika Wrocławska
Wydział Podstawowych Problemów Techniki
Instytut Fizyki

Rozprawa Doktorska

Entropowe oraz Fotoindukowane Przemiany Fazowe

Jacek Damczyk

Promotor: dr hab. inż. Andrzej Radosz, prof. PWr

Wrocław, 2010

Spis treści

Spis treści	i
Wstęp	3
1 Układy jednowymiarowe: potencjał z podwójną studnią	9
1.1 Model	10
1.2 Klasyfikacja stopnia asymetrii	19
1.2.1 Asymetria typu „przesunięcia”	21
1.2.2 Asymetria typu „kształtu”	26
1.3 Efekty kwantowe oraz efekty dyskretne	35
1.3.1 Zakres kwantowy w granicy ciągłej	35
1.3.2 Efekty dyskretne	36
1.4 Podsumowanie	40
2 Układy jednowymiarowe: potencjał z potrójną studnią	43
2.1 Model	44
2.2 Klasyfikacja stopnia asymetrii	46
2.3 Mała asymetria	49
2.3.1 „Zerowa” asymetria	49
2.3.2 Asymetria typu przesunięcia	52
2.3.3 Asymetria typu <i>M-shape</i>	54
2.4 Duża asymetria	67
2.4.1 Asymetria typu <i>T-shape</i>	67
2.5 Podsumowanie	78
3 Układy trójwymiarowe: potencjał z potrójną studnią	81
3.1 Model 3D	82
3.2 Zasada wariacyjna dla energii swobodnej	86

3.3	Przybliżenie średniego pola	91
3.4	Przybliżenie fononów samouzgodnionych	93
3.5	Sekwencja przejść fazowych	94
3.6	Podsumowanie	98
4	Fotoindukowane transformacje strukturalne w graficie	101
4.1	Grafit i diament	105
4.2	Fotoindukowane transformacje fazowe	110
4.3	Diafit	112
4.4	Transformacja grafit – diament	115
4.5	Własności oddziaływań międzywarstwowych w graficie	120
4.6	Model 2D	124
4.6.1	Harmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe	126
4.6.2	Anharmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe	131
4.7	Losowe, wielowęzłowe wzbudzenia	135
4.8	Podsumowanie	141
	Zakończenie	147
	Bibliografia	157
	A Przybliżenie Feynmana-Kleinerta	163
	B Formalizm Transfer Integral	167
	C Metoda RTCT	171
	D Wartości własne macierzy operatora różniczkowego	175
	E Metoda Monte Carlo	179
	F Relacje dyspersyjne	183
F.1	Przybliżenie średniego pola – MFA	183
F.2	Przybliżenie izotropowe	184
	G Potencjał Brennera	187
	Spis rysunków	191

Podziękowania

Serdecznie dziękuję profesorowi Andrzejowi Radoszowi za opiekę, pomoc i koleżeńską współpracę,

doktor Katarzynie Ostasiewicz za wszelką pomoc, szczególnie w początkowym etapie studiów, oraz

Żonie za cierpliwość.

Wstęp

W ostatnich dekadach dokonano znaczącego postępu w badaniach nad własnościami mocno nieliniowych układów, gdzie spotykamy się z dużą różnorodnością interesujących zjawisk. Sieciowe, jedno-wymiarowe łańcuchy, charakteryzujące się degeneracją stanu podstawowego umożliwiają powstawanie zlokalizowanych wzbudzeń topologicznych, tzw. kinków. Tego typu wzbudzenia odgrywają ważną rolę w zagadnieniach dotyczących fazy skondensowanej, czy też związkach biologicznych. Przykładem niskowymiarowej struktury, wykazującą degenerację stanu podstawowego, jest system sprzężonych wiązań wodorowych. W najprostszym podejściu przyjmuje się obraz, gdzie każdy proton może przemieszczać się pomiędzy sąsiadującymi, ciężkimi jonami, np. tlenu, wytwarzającymi potencjał w kształcie podwójnej, symetrycznej studni. W takim przypadku za transport protonów pomiędzy sąsiadującymi studniami odpowiedzialne są właśnie kinki. Innym przykładem są kryształy ferroelektryczne, gdzie symetria potencjału w kształcie podwójnej studni, prowadzi do ferroelektrycznych, a w ogólnym przypadku, do strukturalnych przejść fazowych drugiego rodzaju, co jest manifestacją zjawiska spontanicznego naruszenia (dyskretnej) symetrii.

Można wyobrazić sobie sytuację, w której symetria dyskretnej podwójnej studni potencjału nie jest ścisłą symetrią. Odwołując się do wspomnianego już idealnego łańcucha wiązań wodorowych, można rozważyć sytuację, gdzie protony (tj. jony wodoru) poruszające się pomiędzy dwoma jonami, z pewnych względów, nie „odczuwają” obecności dwóch w pełni symetrycznych, stabilnych położeń w pobliżu jednego, bądź drugiego sąsiada. Ciekawe zatem wydaje się pytanie, o wpływ jaki na własności wspomnianych układów będzie miało naruszenie symetrii potencjału. Idąc dalej, możemy rozważyć przypadek gdy asymetria nie jest niewielka, i obie studnie potencjału różnią się znacznie. Ostatecznie musimy zapytać, czy potrafimy określić i odróżnić te dwie sytuacje. Podążająca w tym kierunku (asymetrii) dyskusja, zwraca

ca naszą uwagę na układy charakteryzujące się *niezdegenerowanym stanem podstawowym*. Gooding i Morris [1, 2] pokazali, że takie układy doświadczają *przejść fazowych pierwszego rodzaju*, i niektóre spotykane przemiany strukturalne należy rozpatrywać właśnie jako przejścia fazowe pierwszego rodzaju, gdzie lokalny potencjał wykazuje specyficzną asymetrię (nie każdy „rodzaj” asymetrii układu prowadzi do przejść fazowych).

Ostatnie odkrycia i sukcesy w pracach nad opisaniem mechanizmów szeregu zjawisk zebranych pod jednym pojęciem *foto-indukowanych przejść fazowych*, spotęgowały zainteresowanie układami opartymi o niezdegenerowane stany podstawowe. Wyjątkową właściwością tego typu materiałów jest silnie anizotropowy, niemal jedno-wymiarowy charakter przejścia fazowego (pierwszego rodzaju), które może zostać wywołane przy pomocy promieniowania elektromagnetycznego. Innymi własnościami tego typu materiałów są: silne sprzężenie pomiędzy elektronowymi a fononowymi stopniami swobody, daleko-zasięgowe oddziaływanie kulombowskie, i wielo-stabilność. Wielo-stabilność jest szczególnego typu: dwie niezdegenerowane, zwykle odmiennie względem siebie fazy – jedna stabilna, druga metastabilna. Z niższą energetycznie fazą związana jest mniejsza *entropia*, w porównaniu z fazą metastabilną, związaną z wyższym energetycznie stanem. Z tego względu przemiany fazowe występujące w przypadku mocno anizotropowych, prawie jednowymiarowych układów są przykładami tzw. *transformacji indukowanych entropowo* – „entropy-driven phase conversions”. Spośród materiałów wykazujących fotoindukowane przemiany fazowe, do najbardziej znanych należą związki tzw. „charge-transfer” oraz „spin-crossover”. W układach „charge-transfer”, stanem stabilnym jest faza zjonizowana (jednocześnie wykazująca dimeryzację), a faza obojętna odpowiada stanowi metastabilnemu. Tego typu materiały wykazują przejście fazowe z niskotemperaturowego, zjonizowanego stanu do wysokotemperaturowej, obojętnej fazy. W przypadku układów „spin-crossover”, stan stabilny odpowiada konfiguracji sparowanych spinów, a stan metastabilny, wiąże się ze zgodną orientacją spinów; przejście fazowe (1-ego rodzaju) następuje pomiędzy tymi dwoma stanami. Szczególnie interesujące jest ostatnie odkrycie tzw. *diafitu*, kwazi-grafitowej struktury (stabilnej przez wiele dni w warunkach pokojowych) otrzymanej w wyniku naświetlania górnej warstwy kryształu grafitu wiązką światła z zakresu widzialnego. Stanem stabilnym są atomy węgla mocno związane w płaszczyźnie warstw grafitowych, z planarną (trygonalną) strukturą elektronową typu sp^2 . Natomiast stan metastabilny odpowiada „zawieszeniu” atomu węgla w przestrzeni międzywarstwowej grafitu ustabilizowanemu zwiększeniem siły oddziaływania międzywarstwowego, gdzie struktura

elektronowa, jest modyfikacją tetraedrycznej hybrydyzacji typu sp^3 .

Spośród różnych formalizmów stosowanych do opisu i modelowania złożoności zjawisk foto-indukowanych przemian fazowych, dwa zasadniczo różne podejścia można wyszczególnić. W podejściu typu Peierlsa-Hubbarda wzbudzenia elektronowe traktowane są w sposób zdelokalizowany. W innego typu podejściu, które modeluje pewne dynamiczne własności sprzężenia elektron-fonon, oraz termodynamiczne własności foto-indukowanych przejść fazowych obserwowanych w układach typu „charge transfer” i „spin-crossover”, brane są pod uwagę dwa lub trzy stany zlokalizowanych elektronów sprzężonych z systemem fononowym. Taki formalizm może prowadzić do sieciowych układów, lub łańcuchów (w jednym wymiarze) z lokalnym (skoncentrowanym na węzłach), asymetrycznym potencjałem wielostabilnym. Analizie własności takich sieciowym modelów z lokalnym asymetrycznym potencjałem węzłowym w kształcie podwójnej i potrójnej studni poświęcona jest ta praca.

Przedmiotem rozprawy jest dyskusja nad termodynamicznymi własnościami wybranej klasy *wielo-stabilnych* struktur wykazujących *indukowane entropowo transformacje fazowe*, oraz *przejścia fazowe pierwszego rodzaju*. W tych rozważaniach skupimy się na próbie klasyfikacji *stopnia asymetrii* układu, oraz badania specyficznych własności transformacji fazowych. Asymetria rozważanych układów jest traktowana dwojako: w sensie dosłownym jako asymetria jednocząstkowej energii potencjalnej, oraz pośrednio, tj. w sensie „wewnętrznej” asymetrii – czyli względnej asymetrii pomiędzy sąsiadującymi studniami w przypadku trój-stabilnej, jednocząstkowej energii potencjalnej. Zebrana w rozprawie analiza własności termodynamicznych wykonana w pełnym zakresie temperatur, tj. klasycznym (wysokie temperatury) i kwantowym (niskie temperatury), a także w przypadku silnego sprzężenia (tzw. układ ciągły) jak i słabego (tzw. układ „dyskretny”), wskazuje na istotną rolę asymetrii w tej klasie układów.

W dalszej części rozprawy skupimy się na zastosowaniu rozważanej klasy asymetrycznych układów do modelowania własności materiałów wykazujących fotoindukowane przemiany strukturalne – na przykładzie grafitu. Odkrycie i zbadanie własności diafitu wskazuje, że formowanie wiązań międzywarstwowych jest ważnym mechanizmem na drodze hipotetycznej fotoindukowanej transformacji grafitu w diament. Pomimo opracowania doświadczalnej techniki tworzenia tego typu materiałów, nasza wiedza teoretyczna dotycząca mikroskopowych własności tego procesu posiada jeszcze wiele luk. W obliczu rosnącego, w ostatnich latach, zainteresowania własnościami struktur i związków węgla, każda próba pogłębienia wiedzy o fotoin-

dukowanych przemianach strukturalnych grafitu, (w szczególności tworzenia pojedynczych wiązań międzywarstwowych i ich proliferacja) jest uzasadniona.

Rozprawa jest zorganizowana w następujący sposób. W **rozdziale I** przedstawimy własności modelu jednowymiarowego; omówimy w skrócie zastosowane metody badawcze, i przedstawimy wyniki badań nad równowagą termodynamiką zdefiniowanego wcześniej układu sieciowego z zastosowaniem potencjału węzłowym w *postaci podwójnej, asymetrycznej studni*. Termodynamika układu zostanie zbadana w pełnym zakresie temperatur, z rozdzieleniem na reżim tzw. klasyczny – przybliżenie wysokich temperatur, oraz reżim kwantowy, gdzie wpływ fluktuacji kwantowo-mechanicznych nie może zostać pominięty. Rola i wpływ efektów „dyskretności” sieci to dalsze zagadnienie jakie zostało przedyskutowane, z rozdzieleniem na reżim tzw. układu ciągłego, gdzie charakterystyczna energia oddziaływania międzywęzłowego jest większa od charakterystycznej energii potencjału jednocząstkowego, oraz przeciwnie dla tzw. układu „dyskretnego”. Na podstawie tak uzyskanych informacji zostaje podjęta próba klasyfikacji *stopnia asymetrii* układu na przypadek tzw. „małej” i „dużej” asymetrii; odpowiednio, w pierwszym przypadku obserwujemy *jedną*, a w drugim, *dwie* transformacje fazowe. Przedyskutowany zostanie wpływ efektów kwantowych i „dyskretności” na zjawiska transformacyjne. W **rozdziale II** rozpatrzmy przypadek jednocząstkowych potencjałów w kształcie *symetrycznej, potrójnej studni*. Przedstawiamy wyniki badań nad termodynamicznymi własnościami tej klasy układów w przybliżeniu klasycznym. Pokażemy, że „mała” i „duża” asymetria układu jest związana z charakterystycznymi kształtami potencjału węzłowego, nazwanymi przez nas odpowiednio *M-shape* i *T-shape*. Szczególnie interesujący jest ten drugi przypadek, gdzie w przebiegu funkcji termodynamicznych obserwujemy dwie transformacje fazowe. Nasuwa to podejrzenie o istnieniu *sekwencji dwóch przejść fazowych* (pierwszego rodzaju) w układach o wyższym wymiarze. Temu zagadnieniu poświęcony jest **rozdział III**, gdzie rozpatrzmy układ trójwymiarowy. Termodynamiczne własności tego modelu zbadamy w ramach przybliżenia pseudo-harmonicznego. Okazuje się, że zaobserwowana wcześniej sekwencja transformacji dla jednowymiarowych układów o „dużej” asymetrii może się realizować, w przypadku układu trójwymiarowego, jako sekwencja *dwóch przejść fazowych* (pierwszego rodzaju). **Rozdział IV** został poświęcony zagadnieniu fotoindukowanych transformacji strukturalnych w graficie. Na wstępie opiszemy diafit jako przykład struktury stanowiącej stan metastabilny na drodze hipotetycznej fotoindukowanej transformacji grafi-

tu w diament. Korzystając z metody potencjału Brennera przeprowadzimy teoretyczną transformację grafitu w diament na tzw. drodze najniższej energii. Pokażemy, że w procesie tworzenia pojedynczego wiązania międzywarstwowego główną rolę odgrywają dwa mechanizmy: *indukowania naprężeń w wiązaniach wewnątrz-warstwowych*, oraz *zwiększanie siły oddziaływania pomiędzy atomami z sąsiadującymi warstw grafitu*. Okazuje się, że te mechanizmy mają przeciwne znaki, co skutkuje występowaniem *zbioru metastabilnych stanów*. Uwięzienie atomu węgla w przestrzeni międzywarstwowej można traktować jako początkową fazę formowania trwałego wiązania międzywarstwowego. To spostrzeżenie stało się następnie podstawą do konstrukcji prostego układu modelującego podstawowe własności przebiegów tego typu dynamicznych zjawisk. Na podstawie klasycznej dynamiki tego układu prześledzimy kilka scenariuszy zjawiska przemieszczenia pojedynczego atomu węgla ze stanu stabilnego (położenia w płaszczyźnie grafitowej) do stanu metastabilnego (położenia w przestrzeni międzywarstwowej). Na koniec przeanalizujemy bardziej realistyczny przypadek, dynamikę losowych, wielo-węzłowych wzbudzeń z uwzględnieniem analizowanych wcześniej scenariuszy. Pokażemy, że wraz z rosnącą liczbą wzbudzanych atomów (lub inaczej rosnącą gęstością wzbudzeń) wzrasta wpływ kreowanych jednocześnie gwałtownych drgań sieci na liczbę ostatecznie „spułapkowanych” atomów węgla.

Rozdział 1

Układy jednowymiarowe z potencjałem węzłowym w kształcie podwójnej studni

W poniższym rozdziale omówimy własności termodynamiczne jednowymiarowego (1D) układu sieciowego z asymetrycznym potencjałem w kształcie podwójnej studni. Przypadek układu z podwójną, symetryczną studnią potencjału jest najprostszą realizacją spontanicznego naruszenia symetrii. Tego typu układy były intensywnie badane w kontekście strukturalnych (ferroelektrycznych) przemian fazowych [3, 4, 5, 6, 7]. Układy z asymetryczną podwójną studnią odpowiadają idei fotoindukowanych przejść fazowych wykazujących niepełną symetrię (pomiędzy stanem podstawowym oraz stanem metastabilnym). Odwołując się do multistabilności związków wykazujących fotoindukowane przejścia fazowe (FIPF), podstawą naszego modelu jest potencjał węzłowy w postaci asymetrycznej, podwójnej studni potencjału. Analiza funkcji termodynamicznych w przybliżeniu klasycznym może zostać dokonana w sposób ścisły. W szczególności przebieg ciepła właściwego (C_v) odzwierciedla zjawiska zachodzące w badanym układzie. Ze względu na kształt funkcji C_v można wyróżnić dwa charakterystyczne zachowania: pierwsze odpowiada tzw. „małej” asymetrii, gdzie przebieg C_v wskazuje jedną transformację fazową, oraz drugi, związany z „dużą” asymetrią, wskazujący na możliwość występowania dwóch transformacji.

Wychodząc poza przybliżenie klasyczne przeanalizujemy wpływ efektów kwantowych. Zbadamy wpływ efektów dyskretnych: wraz z rosnącym stopniem „dyskretności”, obserwowana dla układów z „dużą” asymetrią,

indukowana entropowo transformacja fazowa obserwowana w tzw. granicy ciągłej, stopniowo słabnie i ostatecznie zanika.

Biorąc pod uwagę wszystkie uzyskane wyniki, okazuje się, że bez względu na przyjęte w rozważaniach kryteria tj. układ traktowany kwantowo/klasycznie, czy też dyskretnie/w granicy ciągłej, zawsze kluczową rolę odgrywa postać potencjału węzłowego definiująca dwa charakterystyczne przypadki: „małej” i „dużej” asymetrii układu.

1.1 Model

Rozpatrzmy jednowymiarowy, jednoskładnikowy łańcuch sprzężonych harmonicznie atomów z jednocząstkowym potencjałem na węźle w postaci podwójnej studni (DW). Hamiltonian takiego układu przyjmujemy w postaci:

$$H = \frac{m\omega_0^2}{\alpha_0^2} \sum_l \left(\frac{1}{2} \dot{x}_l^2 + V(x_l) + \frac{k}{2} (x_l - x_{l+1})^2 \right), \quad (1.1)$$

gdzie stała

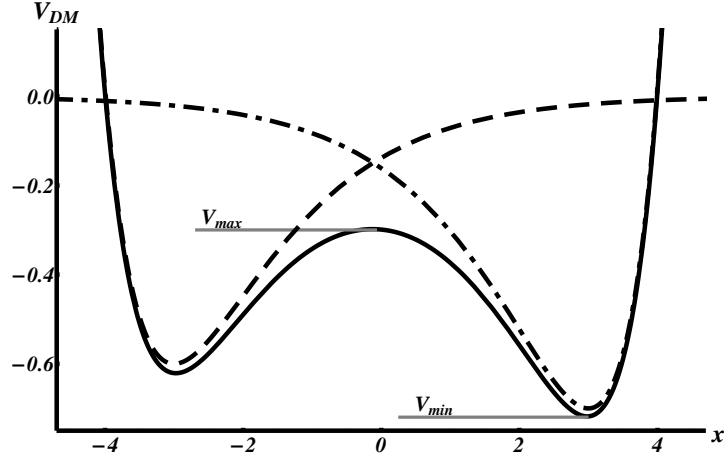
$$\frac{m\omega_0^2}{\alpha_0^2} \quad (1.2)$$

ma wymiar energii, x_l oznacza bezwymiarowe położenie atomu na l -tym węźle sieci, \dot{x}_l bezwymiarową pochodną czasową, $V(x_l)$ jest jednocząstkowym potencjałem węzłowym w postaci DW, a k bezwymiarową stałą harmonicznego sprzężenia z najbliższymi sąsiadami; m jest masą pojedynczego atomu, α_0 odwrotnością charakterystycznej długości w układzie, a ω_0 oznacza charakterystyczną częstotliwość.

Potencjał węzłowy w postaci podwójnej studni przyjmujemy jako sumę dwóch przeciwnie zorientowanych potencjałów Morse'a, patrz Rys. 1.1.

$$V_{DM}(x) = V_1 \left\{ \exp[-2\alpha_1(x+p)] - 2 \exp[-\alpha_1(x+p)] \right\} + V_2 \left\{ \exp[-2\alpha_2(x-p)] - 2 \exp[-\alpha_2(x-p)] \right\}, \quad (1.3)$$

gdzie: V_1 (V_2) - wyznacza głębokość lewej (prawej) studni, α_1 (α_2) - reguluje kształt lewej (prawej) studni, p - reguluje położenie minimum lewej i prawej studni. Podwójny potencjał Morse'a (1.3) umożliwia kształtowanie poszczególnych studni (głębokości i kształtu) i szerokości/wysokości bariery pomiędzy nimi. Takie cechy wyróżniają go spośród innych spotykanych w literaturze bistabilnych potencjałów jak np: symetryczny tzw. potencjał „ ϕ^4 ”



Rysunek 1.1: Przykładowy wykres potencjału węzłowego $V_{DM}(x)$ – linia ciągła. Kształt podwójnej studni uzyskany jest po przez złożenie dwóch przeciwnie skierowanych pojedynczych potencjałów Morse’a – linia kreskowana i kreska-kropka. Dla parametrów: $V_1 = 0.6$, $V_2 = 0.7$, $\alpha_1 = 0.7$, $\alpha_2 = 0.9$, $p = 3.0$.

dany

$$V_{\phi^4}(x) = -\frac{a}{2}x^2 + \frac{b}{4}x^4, \quad (1.4)$$

oraz

$$V_P(x) = \frac{a'}{2}x^2 + \frac{b'}{2c'}e^{(-c'x^2)}, \quad (1.5)$$

lub asymetryczny

$$V_M(x) = \frac{a''}{2}x^2 - \frac{b''}{3}x^3 + \frac{c''}{4}x^4 \quad (1.6)$$

gdzie a , b , i a' , b' , c' , oraz a'' , b'' , c'' są dodatnimi stałymi.

Własności termodynamiczne układu (1.1), (1.3) zostaną zbadane w oparciu o postać sumy statystycznej

$$Z = Tr e^{-\gamma\beta H}, \quad \beta = \frac{1}{\theta}, \quad (1.7)$$

gdzie θ – bezwymiarowa temperatura mierzona w jednostkach $\hbar\omega_0$

$$\theta = \frac{k_B T}{\hbar\omega_0}, \quad (1.8)$$

k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura. Bezwymiarowy parametr γ

$$\gamma = \frac{m\omega_0}{\hbar\alpha_0^2} \quad (1.9)$$

wyraża stosunek energii klasycznej oraz energii kwantowomechanicznej. Wartość parametru γ określa wpływ efektów kwantowych na własności termodynamiczne.

Suma statystyczna może zostać wyrażona w formie całki funkcyjnej [8, 9, 10] (oraz przybliżenie klasyczne patrz [11, 12])

$$\begin{aligned} Z &= \int \cdots \int \prod_l dx'_l \langle \bar{x}' | e^{-\gamma\beta H} | \bar{x}' \rangle \\ &= \int \cdots \int \prod_l \mathfrak{D}[x_l(\tau)] \exp(-A[\bar{x}(\tau)]), \end{aligned} \quad (1.10)$$

gdzie A jest „odpowiednim działaniem” – całką wyrażoną w urojonym czasie τ , a $\bar{x} \equiv x_1, x_2, \dots, x_N$, N – całkowita liczba cząstek w łańcuchu.

Sumę statystyczną (1.10) można wyznaczyć ściśle tylko w wybranych przypadkach. Metodę przybliżoną, uwzględniającą efekty kwantowe, zaproponowali Feynman i Kleinert. Oryginalnie przybliżenie Feynmana-Kleinerta zostało opracowane dla układu zerowymiarowego [8], tj. zagadnienia pojedynczej cząstki. Istotą tej metody jest uśrednienie względem kwantowych fluktuacji przeprowadzone zgodnie z formalizmem wariacyjnym. Zastosowanie tego podejścia do jednowymiarowego układu (1.1), (1.3) prowadzi do pseudoklasycznej postaci sumy statystycznej Z_{pkl} z pewnym efektywnym, zależnym od temperatury Hamiltonianem (Dodatek A)

$$Z_{pkl} = Z_p Z_k, \quad (1.11)$$

gdzie tzw. składniki kinetyczny Z_p wyraża się przez

$$Z_p = \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2}, \quad (1.12)$$

a składnik konfiguracyjny Z_k dany jest przez

$$Z_k = \int \cdots \int \prod_l dx_l \exp(-\gamma\beta H^{eff}(\bar{x}, \theta)). \quad (1.13)$$

Efektywny Hamiltonian dany jest

$$H^{eff}(\bar{x}, \theta) = H_0^{eff} + \frac{1}{2} \sum_q (\omega_q^2 - \omega_q'^2) a_q^2 + \sum_l V_{DM}^{eff}(x_l, \theta) + \sum_l \frac{1}{2} k (x_l - x_{l+1})^2, \quad (1.14)$$

gdzie

$$H_0^{eff} = -\gamma^{-1} \theta \sum_q \ln \left[\frac{\frac{\omega_q'}{2\theta}}{\sinh\left(\frac{\omega_q'}{2\theta}\right)} \right], \quad (1.15)$$

$$\omega_q^2 = 4k \sin^2 \left(\frac{\pi}{N} \cdot q \right), \quad (1.16)$$

$$a_q^2 = \gamma^{-1} \frac{\theta}{\omega_q'^2} \left[\frac{\omega_q'}{2\theta} \operatorname{ctgh} \left(\frac{\omega_q'}{2\theta} \right) - 1 \right]. \quad (1.17)$$

Próbne częstotliwości ω_q' wyznaczone są z warunku minimalizacji energii swobodnej układu, który prowadzi do równań

$$\frac{\partial H^{eff}}{\partial \omega_q'^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \omega_q^2 - \omega_q'^2 = 2 \frac{\partial V_{DM}^{eff}}{\partial a_q^2}. \quad (1.18)$$

Efektywny potencjał jednocząstkowy w granicy $N \rightarrow \infty$ przyjmuje postać

$$V_{DM}^{eff}(x_l, \theta) = V_1 \left(e^{-2\alpha_1(x_l+p)} e^{2\alpha_1^2 D} - 2e^{-\alpha_1(x_l+p)} e^{\frac{1}{2}\alpha_1^2 D} \right) + \\ V_2 \left(e^{2\alpha_2(x_l-p)} e^{2\alpha_2^2 D} - 2e^{-\alpha_2(x_l-p)} e^{\frac{1}{2}\alpha_2^2 D} \right), \quad (1.19)$$

gdzie

$$D = \frac{1}{N} \sum_q a_q^2. \quad (1.20)$$

Suma statystyczna w przybliżeniu klasycznym Z_{Kl} odpowiada zastąpieniu niekomutujących operatorów przez położenia i pędy. W takim przypadku suma statystyczna Z_{Kl} , zgodnie z definicją, jest wyrażona jako całka po wszystkich wartościach pędu i położenia

$$Z_{Kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi} \right]^N \int \cdots \int \prod_l dx_l \prod_{l'} dx_{l'} e^{(-\gamma\beta H)}. \quad (1.21)$$

W ramach formalizmu Feynmana-Kleinerta suma statystyczna przyjmuje klasyczną postać gdy energia wzbudzeń kwantowomechanicznych jest znacząco mniejsza niż charakterystyczna energia klasyczna. W takim przypadku, wpływ efektów kwantowych zostaje ograniczony do zakresu niskich temperatur, $\theta \ll \gamma(V_{max} - V_{min})$, (patrz Rys. 1.1). Zatem rozważając przejście graniczne $\theta \rightarrow \infty$ otrzymujemy

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} H_0^{eff} = 0, \quad (1.22)$$

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} a_q^2 = 0, \quad (1.23)$$

oraz

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} D = \lim_{\theta \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_q a_q^2 = 0, \quad (1.24)$$

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} V_{DM}^{eff}(x_l, \theta) = V_{DM}(x_l), \quad (1.25)$$

co sprowadza H^{eff} do składowej konfiguracyjnej Hamiltonianu

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} H^{eff}(\bar{x}, \theta) = H_k(\bar{x}), \quad (1.26)$$

gdzie $H = H_p + H_k$,

$$H_p = \sum_l \frac{1}{2} \dot{x}_l, \quad H_k = \sum_l \left(V_{DM}(x_l) + \frac{k}{2} (x_l - x_{l+1})^2 \right). \quad (1.27)$$

Zatem przybliżenie wysokotemperaturowe zastosowane do (1.11) prowadzi do klasycznej postaci sumy statystycznej

$$Z_{kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2} \int \cdots \int \prod_l dx_l e^{(-\beta\gamma H_k(\bar{x}))}, \quad (1.28)$$

co odpowiada (1.21) po wykonaniu całkowania po pędach.

Problem wyznaczenia sumy statystycznej Z_{kl} dla jednowymiarowego układu (1.1), (1.3) można sprowadzić, zgodnie z formalizmem *Transfer Integral* (TI), do zagadnienia poszukiwania wartości własnych odpowiedniego operatora całkowego K (Dodatek B):

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv K(u, v) \psi_n(v) = \epsilon_n \psi_n(u), \quad (1.29)$$

zdefiniowanego w następujący sposób

$$K(u, v) = \exp \left[-\gamma\beta \left(\frac{1}{2} V(u) + \frac{k}{2} (u - v)^2 + \frac{1}{2} V(v) \right) \right]. \quad (1.30)$$

Jądro operatora K jest rzeczywiste i nieujemne, zatem jego wartości własne są nieujemnymi liczbami rzeczywistymi, $\epsilon_n \geq 0$, i suma statystyczna przyjmuje postać

$$Z_{kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2} \sum_n \epsilon_n^N \equiv Z_p Z_k. \quad (1.31)$$

W przybliżeniu ciągłym, przyjmuje się dodatkowe założenie $k \gg 1$. Wówczas, zagadnienie (1.29) można sprowadzić do równania różniczkowego na wartości własne, typu równania *Schrödingera*:

$$\left(-\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi_n(x) = \widehat{E}_n \psi_n(x), \quad (1.32)$$

$$m^* = k\gamma^2\theta^{-2}, \quad \widehat{E}_n = \gamma^{-1} \left(E_n + \frac{\theta}{2} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{k\gamma} \right) \right), \quad \epsilon_n = e^{-\beta E_n}. \quad (1.33)$$

Ostatecznie, klasyczna suma statystyczna przyjmuje postać:

$$Z_{kl} \simeq \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2} \sum_n e^{-\beta N E_n}. \quad (1.34)$$

Energia swobodna F (przypadająca na jedną cząstkę) wyraża się jako suma części kinetycznej oraz konfiguracyjnej

$$\begin{aligned} F &= -\frac{\theta}{N} \ln Z_{kl} = -\frac{\theta}{N} \left\{ \ln \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{\frac{N}{2}} + \ln \left(\sum_n e^{-\beta N E_n} \right) \right\} \\ &= -\frac{\theta}{2} \ln \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right] - \frac{\theta}{N} \ln \left(\sum_n e^{-\beta N E_n} \right) = F_p + F_k, \end{aligned} \quad (1.35)$$

gdzie składowa kinetyczna F_p ma postać

$$F_p = -\frac{\theta}{2} \ln \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right], \quad (1.36)$$

a składowa konfiguracyjna F_k wyraża się jako

$$F_k = -\frac{\theta}{N} \ln \left(\sum_n e^{-\beta N E_n} \right). \quad (1.37)$$

Składową F_k można sprowadzić do postaci

$$\begin{aligned} F_k &= -\frac{\theta}{N} \ln \left(\sum_n e^{-\beta N E_n} \right) = -\frac{\theta}{N} \ln \left(e^{-\beta N E_0} \left(1 + \sum_{n \geq 1} e^{-\beta N (E_n - E_0)} \right) \right) = \\ &= -\frac{\theta}{N} \left[-\beta N E_0 + \ln \left(1 + \sum_{n \geq 1} e^{-\beta N (E_n - E_0)} \right) \right] = \\ &= E_0 - \frac{\theta}{N} \ln \left(1 + \sum_{n \geq 1} e^{-\beta N (E_n - E_0)} \right), \end{aligned} \quad (1.38)$$

i ograniczając się w rozważaniach do granicy termodynamicznej $N \rightarrow \infty$, drugi składnik powyższego równania można zaniedbać (jeśli tylko widmo wartości własnych równania (1.32) jest dyskretne)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{\theta}{N} \ln \left(1 + \sum_{n \geq 1} e^{-\theta N (E_n - E_0)} \right) = \left[\frac{0}{\infty} \right] = 0. \quad (1.39)$$

Ostatecznie, energia swobodna w przybliżeniu ciągłym, w granicy termodynamicznej wynosi

$$F = F_p + F_k = -\frac{\theta}{2} \ln \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right] + E_0(\theta). \quad (1.40)$$

Pozostałe funkcje termodynamiczne można uzyskać ze znanych związków termodynamicznych:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (1.41)$$

$$E_W = F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (1.42)$$

$$C_v = \frac{\partial E_W}{\partial \theta} = -\theta \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2}, \quad (1.43)$$

gdzie: S – entropia, E_W – energia wewnętrzna, C_v – ciepło właściwe.

Zatem, własności termodynamiczne jednowymiarowego układu (1.1), (1.3) można wyznaczyć w oparciu o właściwości stanu podstawowego pewnego operatora (1.32). Średnia wartość dowolnej funkcji f położenia cząstki x_j wyraża się przez (patrz [13])

$$\begin{aligned} \langle f(x_j) \rangle &= \frac{1}{Z_k} \int \cdots \int \prod_l dx_l f(x_j) \cdot e^{-\beta \gamma H_k} = \\ &= \frac{1}{Z_k} \sum_n \int dx_j f(x_j) \psi_n(x_j)^2 \epsilon_n^N, \end{aligned} \quad (1.44)$$

co w granicy termodynamicznej

$$\lim_{N \rightarrow \infty} Z_k = \epsilon_0^N \quad (1.45)$$

sprowadza równanie (1.44) do postaci

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle f(x_j) \rangle = \frac{1}{\epsilon_0^N} \int dx_j f(x_j) \psi_0(x_j)^2 \epsilon_0^N = \int dx_j f(x_j) \psi_0(x_j)^2. \quad (1.46)$$

Ze względu na jednorodność sieci, wartości średnie funkcji f nie zależą od numeru węzła, co oznacza, że $\langle f(x_j) \rangle \equiv \langle f(x) \rangle$, gdzie $f(x)$ dotyczy dowolnego węzła. To ukazuje, że prawdopodobieństwo znalezienia dowolnej cząstki w przedziale $(x, x + dx)$ dane jest przez

$$P(x) dx = \psi_0(x)^2 dx, \quad (1.47)$$

wobec czego $\psi_0(x)^2$ jest gęstością prawdopodobieństwa (dalej oznaczana jako *PDF* – ang. **P**robability **D**ensity **F**unction). Na tej podstawie, średnie położenie wszystkich cząstek w sieci

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_l x_l \right\rangle = \langle x_l \rangle \equiv \langle x \rangle \quad (1.48)$$

dane jest

$$\langle x \rangle = \int dx x \psi_0(x)^2. \quad (1.49)$$

Podobnie można otrzymać średni moduł położenia i średnie kwadratowe położenie cząstek w sieci

$$\langle |x| \rangle = \int dx |x| \psi_0(x)^2, \quad (1.50)$$

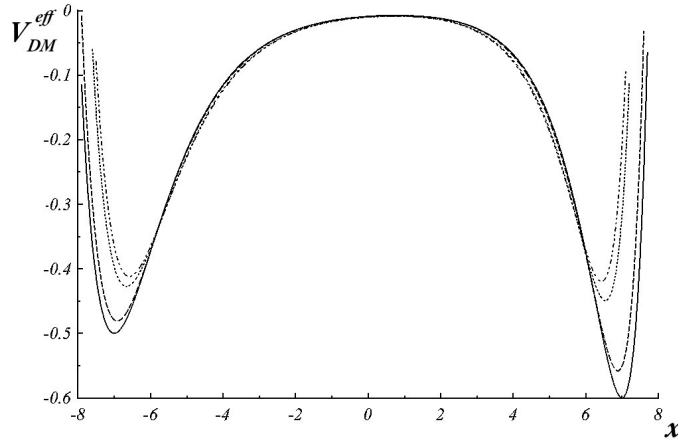
$$\langle x^2 \rangle = \int dx x^2 \psi_0(x)^2. \quad (1.51)$$

Pseudoklasyczna postać sumy statystycznej (1.11) sugeruje stosowanie technik oryginalnie opracowanych do wyznaczania sumy statystycznej w granicy klasycznej, jak opisany powyżej formalizm TI. W granicy klasycznej metoda TI sprowadza zagadnienie wyznaczenia sumy statystycznej układu (1.1), (1.3) do poszukiwania wartości własnych odpowiedniego równania całkowego (1.29)/różniczkowego (1.32) z wykorzystaniem potencjału jednocząstkowego w pierwotnej postaci. Formalizm Feynmana-Kleinerta prowadzi do pseudoklasycznej postaci sumy statystycznej (1.11), gdzie potencjał jednocząstkowy zostaje zastąpiony przez pewien zależny od temperatury potencjał efektywny. W takim przypadku energia swobodna układu (w granicy ciągłej i termodynamicznej), będzie wyznaczana przez najniższą wartość własną równania pseudo-Schrödingera

$$\left(-\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V_{DM}^{eff}(x) \right) \psi_n(x) = \widehat{E}_n \psi_n(x). \quad (1.52)$$

Istotny wpływ efektów kwantowych obserwujemy w zakresie niskich temperatur, tj. $\theta \ll \gamma(V_{max} - V_{min})$. W tym obszarze postać efektywnego potencjału węzłowego stopniowo zmienia się wraz ze wzrostem temperatury, tak by ostatecznie osiągnąć oryginalny kształt w zakresie wysokich temperatur (zgodnie z (1.25)), patrz Rys. 1.2. Mechanizm uśrednienia wykonanego względem kwantowych fluktuacji prowadzi do „wygładzenia” kształtu potencjału efektywnego względem oryginału, tj. obniżenia wysokości bariery potencjału pomiędzy bocznymi studniami, oraz degradację stopnia asymetrii.

Oprócz rozdziału pomiędzy zakresem niskich i wysokich temperatur, można wyodrębnić inne charakterystyczne reżimy parametrów. Podstawowe to: granica klasyczna i kwantowa, oraz granica ciągła i dyskretna. Również stopień asymetrii może zostać sklasyfikowany względem charakterystycznych efektów termodynamicznych. W tym kontekście można wyszczególnić trzy charakterystyczne parametry energetyczne: fluktuacje termiczne, $k_B T$, fluktuacje kwantowe, $\hbar\omega_0$, oraz wysokość bariery potencjału węzłowego. Wzajemne relacje pomiędzy tymi wielkościami wyznaczają granice wymienionych zakresów. Granica klasyczna zostaje osiągnięta, gdy charakterystyczna energia, $k_B T$, jest duża w stosunku do energii fluktuacji kwantowych $\hbar\omega_0$. Należy jednak oczekiwać, że interesujące zjawiska wystąpią w zakresie energii poniżej szczytu bariery potencjału. Stosunek charakterystycznej energii klasycznej ($m\omega_0^2/\alpha_0^2$, która jest tego samego rzędu co wysokość bariery potencjału jednocząstkowego), do energii kwantowych fluktuacji, $\hbar\omega_0$,



Rysunek 1.2: Kształt potencjału efektywnego dla parametrów: $V_1=0.5$, $V_2=0.6$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.95$, $p=7.0$, oraz $k=1.0$, $\gamma=1.0$ wykreślone dla trzech wartości temperatury: $\theta=0.001$ (linia kreska-kropka-kropka); $\theta = 0.1$ (linia kropkowana); $\theta = 1$ (linia kreskowana) — w porównaniu do potencjału klasycznego (linia ciągła).

oznaczony jako γ można traktować jako parametr mierzący wpływ efektów kwantowych. Duża wartość γ odpowiada klasie układów dla których efekty kwantowe są ograniczone tylko do zakresu bardzo niskich temperatur, i z tego względu mogą zostać potraktowane jako mała poprawka kwantowa. Przeciwnie, mała wartość parametru γ odpowiada klasie układów, gdzie interesujące, nieliniowe efekty są obserwowane w obszarze dominacji efektów kwantowych.

Klasyfikacja stopnia asymetrii zostanie zaproponowana na podstawie zaobserwowanych charakterystycznych efektów termodynamicznych, które pozwalają rozróżnić dwa przypadki: „małą” i „dużą” asymetrię. Ten podział nie może być absolutnie ścisły, ale możliwe jest rozróżnienie tych dwóch przypadków poprzez wyraźne kryterium: „przecięcia” lub „nie-przecięcia” poziomów odseparowanych studni potencjału węzłowego, które odnoszą się do tzw. zerowego-przybliżenia rozwiązania równania (1.32) (szczegóły w dalszej części rozprawy).

Rozróżnienie pomiędzy układem dyskretnym a ciągłym wprowadzamy w oparciu o parametr sprzężenia k . Wartość parametru k odzwierciedla stosunek energii harmonicznego oddziaływania między sąsiadującymi cząstkami w sieci, oraz wysokości bariery potencjału jednocząstkowego. Duża wartość parametru k odpowiada granicy ciągłej. Ogólnie, granica klasyczna i kwantowa, ciągła i dyskretna w przypadku małej i dużej asymetrii układu może być potraktowana jako osobny, szczególny przypadek. Jednakże, jak

zobaczymy, jakościowy wpływ na własności termodynamiczne ma przede wszystkim stopień asymetrii. Specyficzne efekty termodynamiczne wynikające z dodatkowego ustalenia rozważań w granicy klasycznej czy kwantowej, ciągłej czy dyskretnej, okazują się łatwe do przewidzenia, i nie prowadzą, w sensie termodynamicznym, do jakościowo nowych zjawisk.

1.2 Klasyfikacja stopnia asymetrii

W granicy klasycznej, formalizm TI sprowadza zadanie wyznaczenia funkcji termodynamicznych układu jednowymiarowego (1.1), (1.3) do zerowymiarowego zagadnienia kwantowomechanicznego, przypadku pojedynczej, bezspinowej cząstki o zmiennej masie w skalarnym potencjale, co wyraża równanie pseudo-Schrödingera (1.32). Masa efektywna m^* w równaniu (1.32) jest proporcjonalna do θ^{-2} . Zakres wysokich temperatur odpowiada więc „lekkiej cząstce” z wartością poziomu podstawowego wyniesioną ponad szczyt bariery bistabilnego potencjału węzłowego. W tym zakresie temperatur funkcja falowa odpowiadająca poziomowi podstawowemu (interpretowana jako PDF) jest wycentrowana względem środka bariery potencjału, a jej kształt praktycznie nie zależy od postaci potencjału węzłowego. Natomiast zakres niskich temperatur odpowiada „ciężkiej cząstce” z poziomem podstawowym znajdującym się głęboko poniżej szczytu bariery potencjału. Tutaj kształt funkcji PDF silnie zależy od wartości temperatury, oraz parametrów potencjału węzłowego.

Równanie pseudo-Schrödingera z asymetrycznym potencjałem typu DW można, w sposób przybliżony, rozwiązać wykorzystując kwaziklasyczne podejście typu WKB – formalizm RTCT (real trajectories in complex time) [14]. Metoda RTCT sprowadza zadanie wyznaczania wartości własnych równania pseudo-Schrödingera do poszukiwania pierwiastków równania

$$\cos[W_1(E)] \cos[W_2(E)] - \frac{1}{4}b^2 \sin[W_1(E)] \sin[W_2(E)] = 0, \quad (1.53)$$

definicje parametrów zostały umieszczone w Dodatku C, gdzie zostało przedyskutowane przybliżenie RTCT. Najniższa wartość własna pseudo równania Schrödingera E_0^{DW} odpowiada energii swobodnej pełnego układu, DW, i jest zależna od temperatury poprzez parametr m^* . Informacje dotyczące ewolucji poziomu E_0^{DW} można uzyskać stosując przybliżenie „nieprzenikalnych barier”, gdzie $b^2 = 0$. Zaniedbujemy w tym przypadku efekty „tunelowania” pomiędzy studniami. Poziomy energetyczne, E_n^i , lewej ($i=1$) i

prawej ($i=2$) studni są, w tym przypadku, rozwiązaniami równań

$$\cos[W_i(E_n^i)] = 0. \quad (1.54)$$

Poziom podstawowy E_0^1 (E_0^2) odpowiada stanowi podstawowemu cząstki, o masie m^* , oscylującej w lewej (prawej) studni, a zgodnie z wyrażeniem (1.40), można go interpretować jako klasyczną energię swobodną układu harmonicznie sprzężonych cząstek oscylujących w lewej (prawej) studni Morse'a.

W tym miejscu warto podkreślić specyficzne własności wyboru postaci potencjału DW jako złożenia dwóch jedno-studniowych potencjałów Morse'a. Ze względu na istnienie analitycznych rozwiązań dla pojedynczego potencjału Morse'a, temperaturowe przebiegi jedno-studniowych poziomów podstawowych (energii swobodnych faz jedno-studniowych) są opisane analitycznie

$$E_0^i \approx -\frac{\alpha_i^2 \theta^2}{8\gamma^2 k} \left(\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{8\gamma^2 k V_i}{\alpha_i^2 \theta^2}} \right)^2, \quad (1.55)$$

Ewolucja poziomów podstawowych zależy od kształtów danej studni potencjału: zmiana $E_0^i(\theta)$ w studni węższej jest szybsza niż w szerszej. Ta własność funkcji $E_0^i(\theta)$ umożliwia klasyfikację stopnia asymetrii potencjału węzłowego na dwie grupy: „małej” asymetrii – typu „przesunięcia”, oraz „dużej” asymetrii – typu „kształtu”. Rozróżnienie pomiędzy tymi dwoma rodzajami asymetrii wywodzi się z różnych scenariuszy przebiegów jedno-studniowych poziomów podstawowych.

Uwagi na temat metod numerycznych

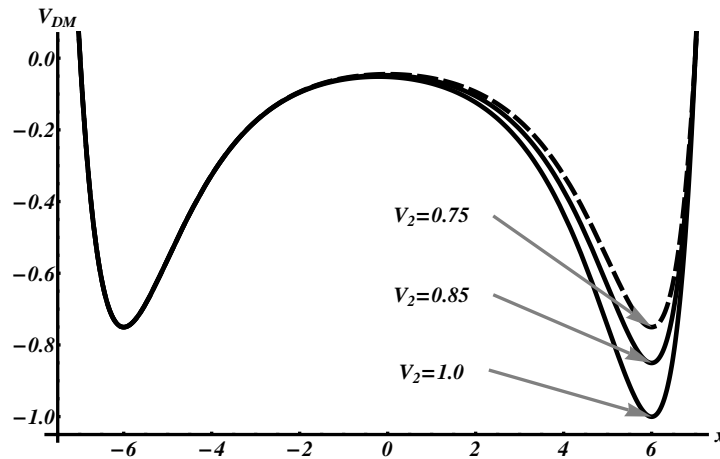
Zagadnienie wyznaczenia funkcji termodynamicznych 1D układu opisanego hamiltonianem (1.1) z potencjałem węzłowym w postaci (1.3) (przy założeniu tzw. modelu ciągłego), sprowadza się do znalezienia najniższej wartości własnej E_0^{DW} równania: (1.32) w granicy klasycznej (metoda TI), lub równania (1.52) przy uwzględnieniu efektów kwantowych (metoda Feynmana-Kleinerta). Nie istnieją analityczne rozwiązania tych równań, z tego względu jesteśmy zmuszeni odwołać się do metod przybliżonych (jak formalizm RTCT), lub numerycznych. Jedną z takich technik jest metoda diagonalizacji macierzy, różniczkowego operatora równania pseudo-Schrödingera. Szczegóły dotyczące tej metody zostały opisane w Dodatku D.

Odmienne podejście stanowią symulacje numeryczne, w szczególności metoda Monte Carlo oparta na algorytmie *Ulama-Metropolis*. Metoda ta

pozwala wyznaczyć standardowe funkcje termodynamiczne, a ponadto dostarcza mikroskopowe obrazy konfiguracji sieci „naśladowujące” rzeczywistą dynamikę układu. Umożliwia to obserwację specyficznych dla danego typu układu wzbudzeń sieci, oraz dynamiki zjawisk transformacji fazowych. Opis tej metody przedstawiono w Dodatku E.

1.2.1 Asymetria typu „przesunięcia”

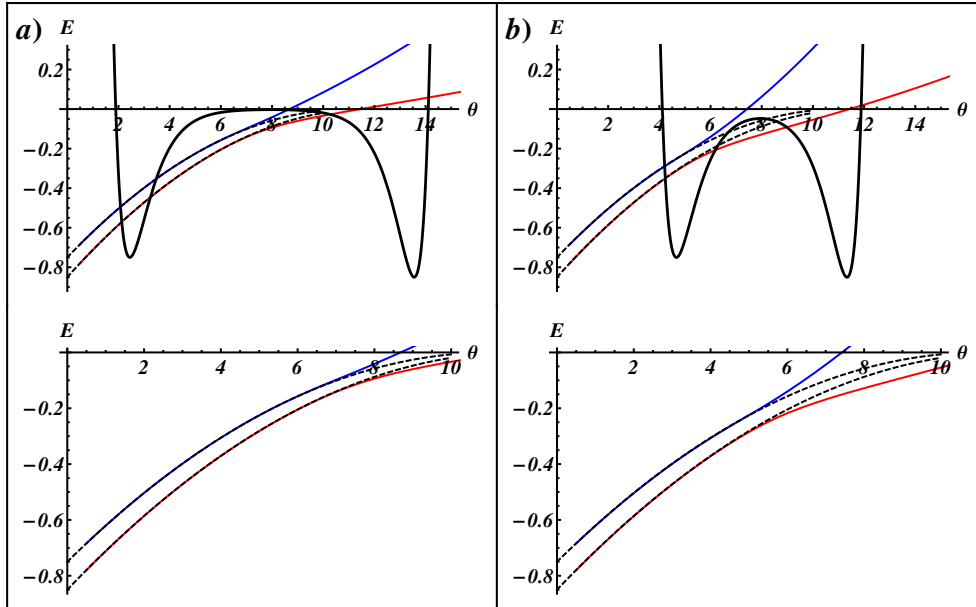
Zacznijmy od przypadku potencjału węzłowego (1.3) złożonego z dwóch identycznych potencjałów Morse’a, nieznacznie przesuniętych względem siebie na osi energetycznej, tj. $\alpha_1 = \alpha_2$, oraz $V_1 \neq V_2$, Rys. 1.3. Układy oparte na potencjałach węzłowych takiego typu będziemy dalej określać jako układy o „małej” asymetrii, (objaśnienie znajduje się poniżej).



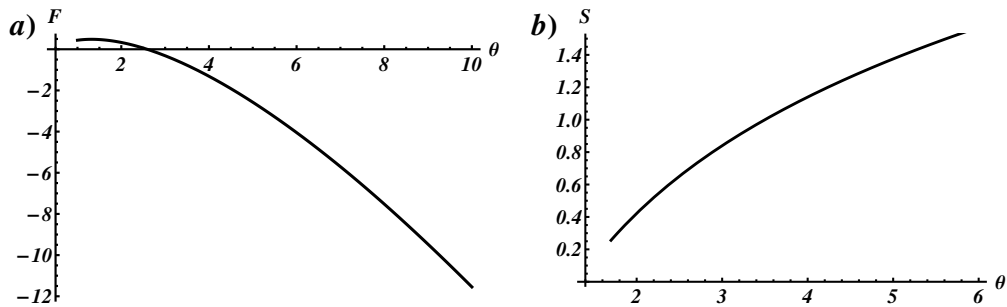
Rysunek 1.3: Wykresy potencjału węzłowego V_{DM} o „małej” asymetrii (linia ciągła), w porównaniu do potencjału symetrycznego (linia kreskowana) dla parametrów: $V_1=0.75$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=6$, oraz $V_2=\{0.75, 0.85, 1.0\}$.

Dla układów o „małej” asymetrii poziomy energetyczne E_0^1 , E_0^2 , odpowiadające niezależnym studniom, ewoluują podobnie wraz ze wzrostem temperatury: odległość pomiędzy nimi, $E_0^2 - E_0^1$ ($V_1 > V_2$) jest (prawie) niezależna od temperatury (Rys. 1.4). Poziom podstawowy, E_0^{DW} , odnoszący się do pełnego układu, tj. zagadnienia podwójnej studni, odpowiada niższemu z poziomów E_0^1 , E_0^2 , tj. $E_0^{DW} = \min(E_0^2, E_0^1)$. W obszarze niskich temperatur, poziomy E_0^1 , E_0^2 nieznacznie tylko różnią się od poziomów DW. Wynika to z zaniedbywalnego efektu tunelowego (dla poziomów osadzonych w pobliżu dna studni). Wzrost bariery potencjału powoduje dalsze tłumienie efektu tunelowego, co prowadzi do poszerzenia przedziału temperatur gdzie można

zaobserwować zgodność przebiegu poziomów, $E_0^{DW} \approx E_0^1$, oraz $E_1^{DW} \approx E_0^2$ (Rys. 1.4 przypadek $p=10$). Wykresy na Rys. 1.5 (F , S) i Rys. 1.6 (E_W)



Rysunek 1.4: Przebiegi poziomów E_0^{DW} (linia czerwona), E_1^{DM} (linia niebieska), oraz poziomów jedno-studniowych E_0^1 , E_0^2 (linie kreskowane) dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=\{10.0$ (a), 6.0 (b)}, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ (wykresy potencjałów umieszczone w tle są schematyczne – tylko skala energetyczna jest zachowana). Dolne wykresy stanowią powiększenie górnych.



Rysunek 1.5: Przebieg energii swobodnej (a), oraz entropii (b) dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

przedstawiają przebiegi funkcji termodynamicznych dla układów należących do klasy „małej” asymetrii. Energia swobodna, energia wewnętrzna, oraz entropia wykazują gładkie zachowanie. Wartość energii wewnętrznej w za-

kresie niskich temperatur dąży do wartości $\approx \min(V_1, V_2)$, co świadczy, o tym że w niskich temperaturach cząstki okupują głębszą studnię.

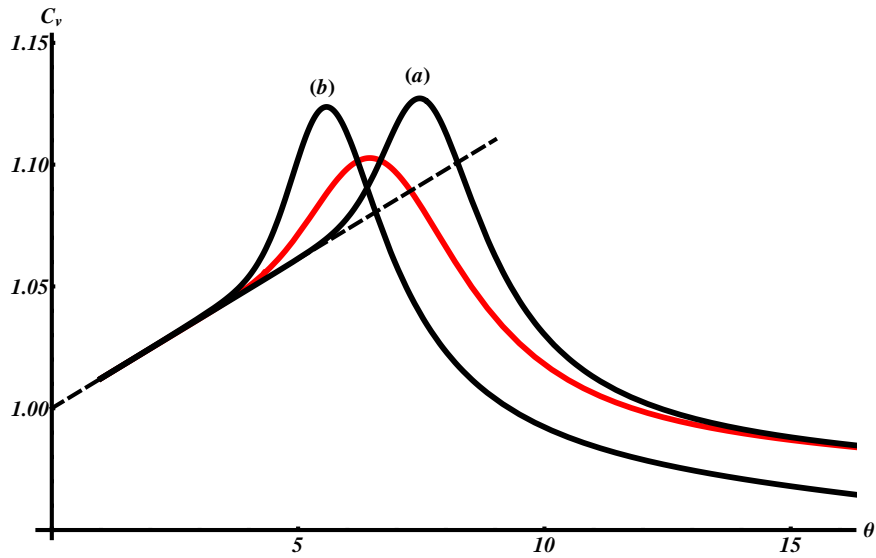


Rysunek 1.6: Przebieg energii wewnętrznej (linia ciągła) dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii, oraz energii wewnętrznej fazy jedno-studniowej (linia przerywana) dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

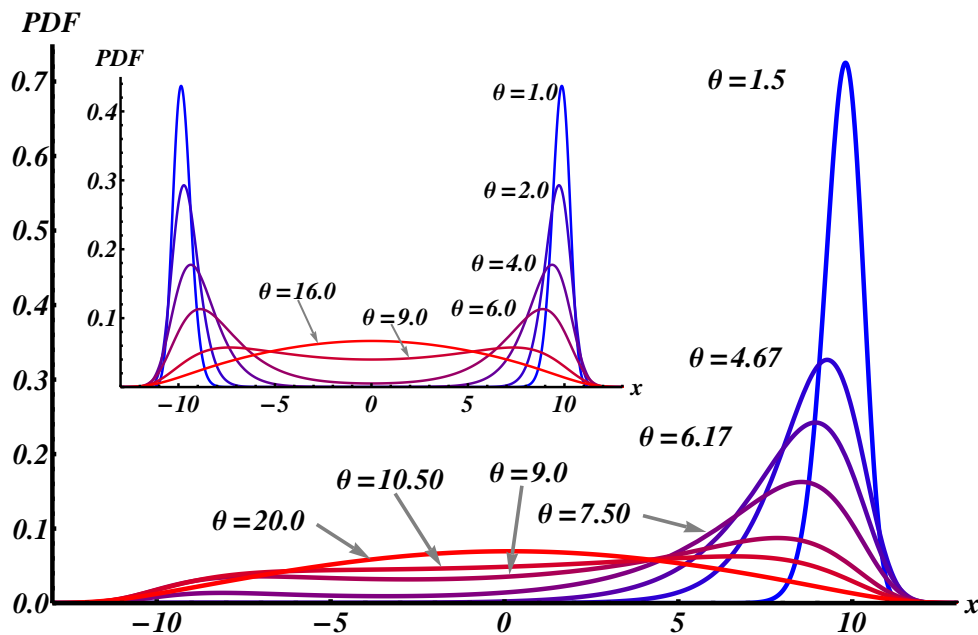
Dopiero przebieg ciepła właściwego ukazuje charakter zmian jakie zachodzą w układzie wraz ze wzrostem temperatury. W niskich temperaturach przebieg funkcji C_v (Rys. 1.7) pokrywa się z przebiegiem C_v dla pojedynczej studni Morse’a (linia przerywana na Rys. 1.7), co dodatkowo potwierdza, że cząstki w niskich temperaturach wykonują małe drgania w głębszej studni. Wraz ze wzrostem temperatury, w przebiegu C_v wyłania się szerokie maksimum. Tego typu zachowanie C_v jest charakterystyczne dla przypadku układu z podwójną, symetryczną studnią potencjału (linia czerwona Rys. 1.7), gdzie za jego obecność odpowiedzialne jest powstawanie i przemieszczanie ścian między-domenowych tzw. kinków [15, 16, 17].

W układach asymetrycznych również występują nieliniowe, zlokalizowane wzbudzenia, tzw. bell shape’y [18, 19]. Chociaż różnią się one zasadniczo od kinków: kinki, jako wzbudzenia topologiczne, są stabilne, natomiast bell shape’y jako wzbudzenia o naturze nietopologicznej, są niestabilne, ta różnica nie ma wpływu na kształt funkcji termodynamicznych. Można postawić tezę, że powyżej pewnej temperatury wzbudzenia nieliniowe zaczynają powstawać w takiej liczbie, że ich niestabilność nie ma wpływu na ich średnią liczbę (zależną od temperatury). Wyjaśniałoby to również niższą temperaturę wyłaniania się maksimum w C_v dla potencjału symetrycznego; kinki są stabilne, i z tego względu ich średnia liczba w układzie rośnie szybciej wraz z temperaturą.

Funkcja PDF (Rys. 1.8) zmienia się łagodnie ze wzrostem temperatury: w niskich temperaturach, jest zlokalizowana w głębszej studni;

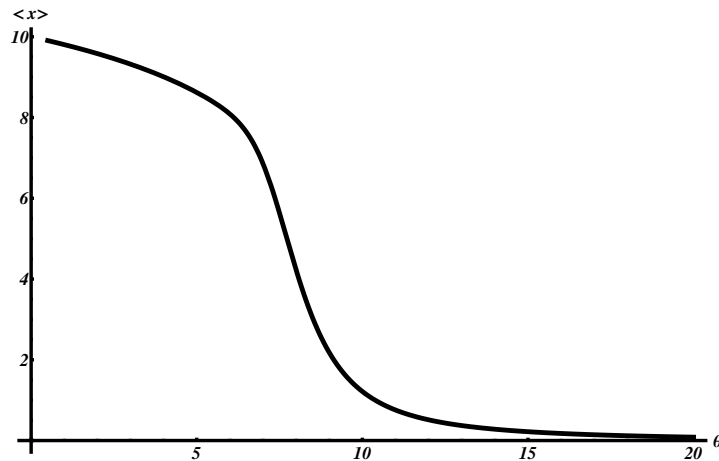


Rysunek 1.7: Przebieg ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii (linia czarna), oraz pełnej symetrii (linia czerwona) dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$ (dla symetrycznego pot. $V_2=0.75$), $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=\{10.0$ (a) i pot. symet., 6.0 (b)}, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Linia przerywana – ciepło właściwe fazy jedno-studniowej. Zmniejszenie szerokości bariery z $p=10.0$ (a) do $p=6.0$ (b) powoduje obniżenie temperatury aktywacji nieliniowych wzbudzeń typu bell shape.



Rysunek 1.8: Wykresy funkcji PDF, wykreślone dla kilku temperatur, dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, oraz $p=10.0$, oraz $k=10$, $\gamma=1.0$. Wstawka: Funkcje PDF dla układu z symetrycznym potencjałem, parametry jak wyżej ale z $V_2=0.75$.

ze wzrostem temperatury stopniowo „wylewa” się na obszar odpowiadający barierze potencjału, a następnie dalej do sąsiedniej studni. Oznacza to, że amplituda oscylacji cząstek, początkowo (w niskich temperaturach) ograniczona do głębszej studni, stopniowo wzrasta i pokrywa coraz odleglejsze obszary bariery potencjału. W wysokich temperaturach funkcja PDF pokrywa obie studnie: cząstki wykonują oscylacje ponad barierą potencjału. Stopniowe wkraczanie funkcji PDF na obszar płytszej studni odzwierciedla mechanizm powstawania bell shape’ów. Cząstki generalnie okupują obszar wokół głębszego minimum (wysokie maksimum w PDF zlokalizowane w prawej studni), ale funkcja PDF „wylewa” się do sąsiedniej studni – istnieje zatem pewne skończone prawdopodobieństwo, że cząstki mogą przeskoczyć do sąsiedniej studni. Drgania w płytszej studni są niestabilne, więc cząstki zostaną z powrotem ściągnięte do głębszej studni. Dla porównania, proces powstawania wzbudzeń nieliniowych w przypadku układów symetrycznych różni się tym, że funkcja PDF jest symetryczna – dwa równorzędne maksima w obszarach sąsiadujących studni, patrz wstawka na Rys.1.8. Zatem drgania cząstek w lewej, jak i prawej studni są równie prawdopodobne. Typowy



Rysunek 1.9: Wykresy średniego położenia dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, oraz $p=10.0$, oraz $k=10$, $\gamma=1.0$.

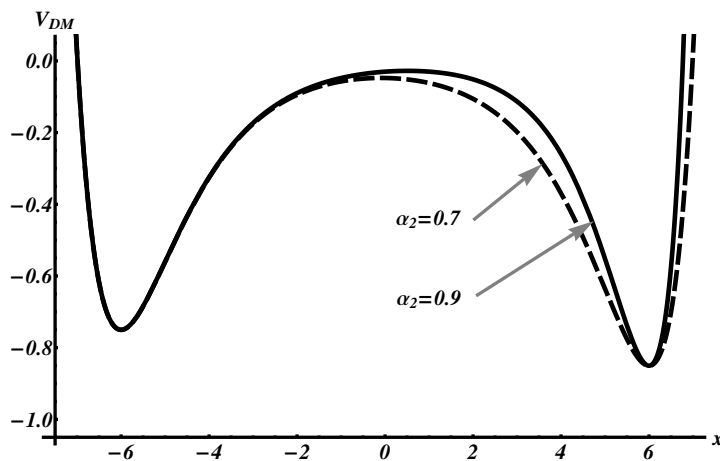
wykres średniego położenia (równanie (1.49)) dla układów z klasy „małej” asymetrii przedstawia Rys. 1.9. Przebieg funkcji $\langle x \rangle$ potwierdza analizę zmian PDF. W niskich temperaturach cząstki koncentrują się w obszarze głębszego minimum potencjału $\langle x \rangle \sim p$, a ze wzrostem temperatury ich amplituda drgań stopniowo wzrasta, aż do oscylacji ponad barierą potencjału, $\langle x \rangle \sim 0$. Taki przebieg zmian średniego położenia – z wartości $\langle x \rangle \sim p$ do

$\langle x \rangle \sim 0$, przedstawia zachodzącą w układzie *transformację fazową* ze stanu nisko do wysokotemperaturowego.

Reasumując, jeden gładki i szeroki pik w przebiegu C_v , oraz gładkie przebiegi innych funkcji termodynamicznych dotyczą układów dla których występuje (prawie) jednorodna ewolucja poziomów energetycznych. Układy dla których funkcje termodynamiczne wykazują takie zachowanie nazywamy układami o „małej” asymetrii, lub asymetrii typu „przesunięcia”. W układach typu „małej” asymetrii *poziomy* E_0^1 i E_0^2 *nie przecinają się*.

1.2.2 Asymetria typu „kształtu”

Jeżeli jedno-studniowe poziomy energetyczne, E_0^1 i E_0^2 przecinają się, to układy tego typu nazywamy układami o „dużej” asymetrii, lub asymetrii „kształtu”. Przecięcie poziomów jedno-studniowych może mieć miejsce w przypadku asymetrycznej podwójnej studni potencjału jednocząstkowego, gdzie głębsza studnia potencjału jest węższa niż studnia płytsza; wartości poziomów energetycznych w pojedynczych studniach rosną szybciej dla studni *węższych*, niż dla studni *szerszych*. Rys. 1.10 przedstawia przykładowy wykres potencjału węzłowego dla przypadku „dużej” asymetrii. Warunkiem wystarczającym jest to by przecięcie tych poziomów miało



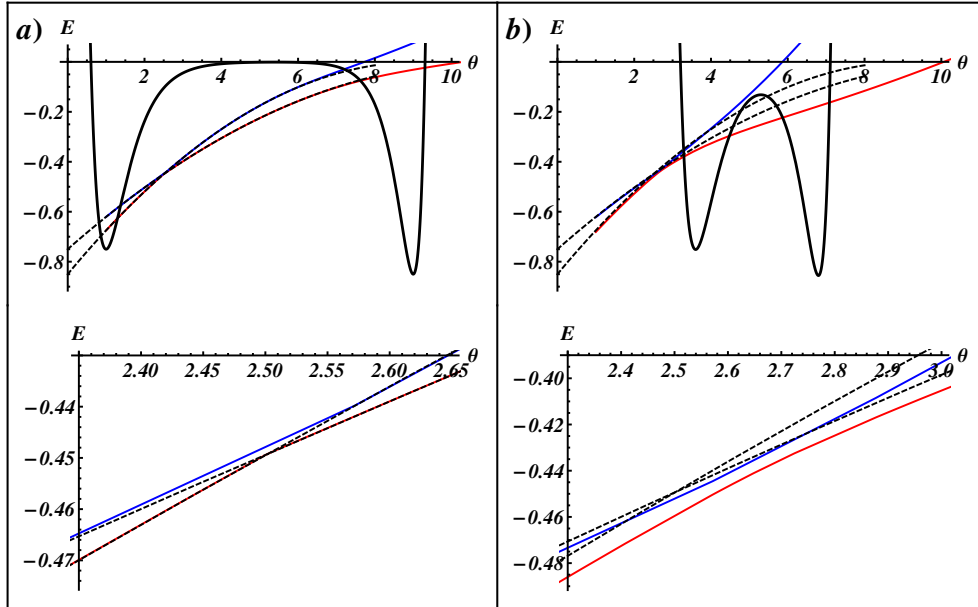
Rysunek 1.10: Przykładowy wykres potencjału węzłowego V_{DM} o „dużej” asymetrii (linia ciągła), w porównaniu z potencjałem o „małej” asymetrii (linia kreskowana) dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $p=6$, oraz $\alpha_2=\{0.7, 0.9\}$.

miejsce zanim ich wartości sięgną szczytu bariery. Korzystając z (1.55) temperatura θ^* przecięcia jedno-studniowych poziomów podstawowych E_0^1 i E_0^2

wynosi

$$\theta^* = \frac{2\gamma\sqrt{2k}}{\alpha_2 - \alpha_1} \left(\sqrt{V_2} - \sqrt{V_1} \right). \quad (1.56)$$

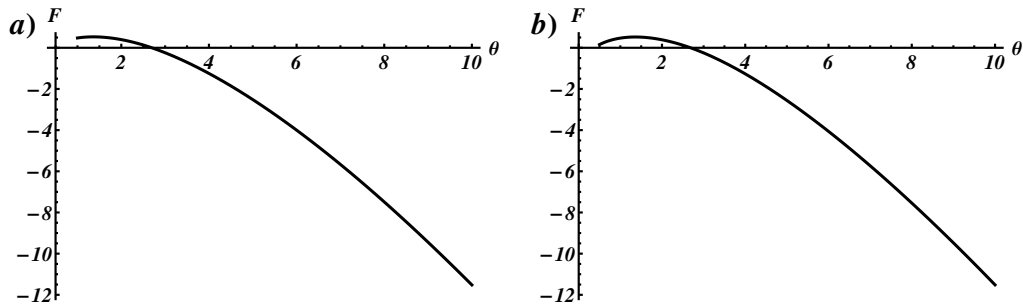
Przecięcie się poziomów E_0^1 i E_0^2 znajduje odbicie w postaci zjawiska „odpychania się poziomów” (ALC) (ang. avoided level crossing), i ma miejsce w okolicy temperatury θ^* , Rys. 1.11, gdzie różnica $E_1^{DM} - E_0^{DW}$ wartości poziomów zbliża się do zera, ale ostatecznie degeneracja nie zachodzi. Podobnie jak w przypadku „małej” asymetrii zachowanie poziomów jedno-studniowych i pełnego potencjału DW jest identyczne gdy tunelowanie pomiędzy sąsiednimi studniami jest słabe. Efekt „odpychania się” poziomów zostaje wzmocniony (tj. rosnąca minimalna wartość $E_1^{DM} - E_0^{DW}$) wraz z malejącą wielkością bariery potencjału, jak ukazują to wykresy dla wartości parametru $p=4.0$ i $p=10.0$ na Rys. 1.11. Mimo, że nie obserwujemy rzeczy-



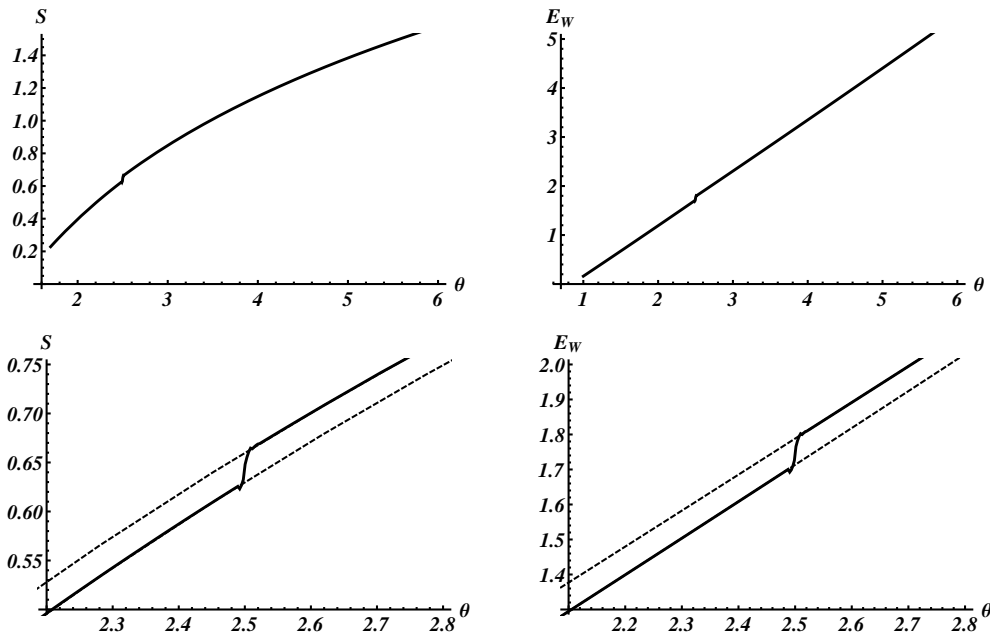
Rysunek 1.11: Przebiegi poziomów E_0^{DW} (linia czerwona), E_1^{DM} (linia niebieska), oraz poziomów jedno-studniowych E_0^1 , E_0^2 (linie kreskowane) w funkcji temperatury dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, $p=\{10.0$ (a), 4.0 (b)}, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ (wykresy potencjałów umieszczone w tle są schematyczne – tylko skala energetyczna jest zachowana). Dolne wykresy stanowią powiększenie górnych w okolicy temperatury θ^* .

wistego przecięcia poziomów E_0^{DM} z E_1^{DW} , co oznaczałoby faktyczne zrównanie energii swobodnej faz, to zjawisko ALC, w porównaniu z przypadkiem układów o „małej” asymetrii, prowadzi do ciekawych efektów widocznych w

zachowaniu funkcji termodynamicznych. W pobliżu temperatury θ^* , funkcja E_0^{DM} zmienia tempo wzrostu, co oznacza, że funkcje termodynamiczne, które wyrażają się po przez pochodne funkcji E_0^{DM} (równia (1.41), (1.42), (1.43)), powinny odnotować ten efekt. Przebieg energii swobodnej (F) jest gładki i w otoczeniu temperatury θ^* nie obserwujemy żadnych gwałtownych (tj. w wąskim zakresie temperatur) zmian przebiegu tej funkcji, patrz Rys. 1.12.



Rysunek 1.12: Przebiegi energii swobodnej dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, oraz $p=\{10.0$ (a), 4.0 (b)}.



Rysunek 1.13: Przebiegi entropii i energii wewnętrznej dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, oraz $p=10.0$. Dolne wykresy stanowią powiększenie górnych w okolicy temperatury ALC.

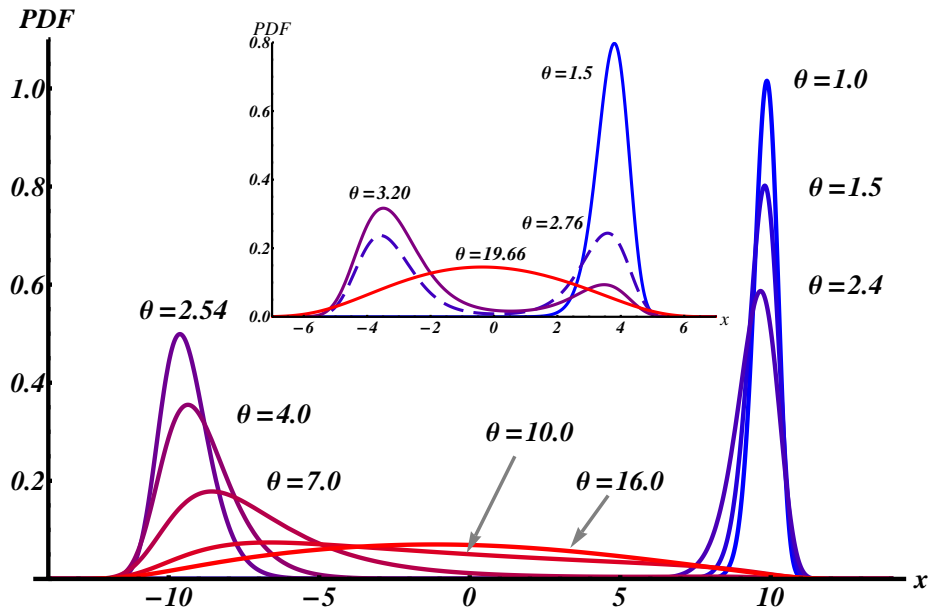
Jednak, przebiegi entropii (S) i energii wewnętrznej (E_W) wykazują zauważalne zmiany w okolicach temp. θ^* , patrz Rys. 1.13. Wykresy entropii i ener-

gii wewnętrznej dla faz jedno-studniowych (linie przerywane na Rys. 1.13.), ujawniają charakter tej zmiany – entropia i energia wewnętrzna układu DW zmieniają swój przebieg ze zgodnego z jedno-studniową fazą studni głębszej i węższej do jedno-studniowej fazy związanej z sąsiednią studnią, pływają i szerszą. Zachowanie S i E_W wskazuje na występowanie transformacji fazowej, związanej z koherentnym przeskokiem cząstek pomiędzy sąsiadującymi studniami. Jednoczesny wzrost wartości entropii i energii wewnętrznej wskazuje na entropowy charakter tej transformacji – zamiana położeń cząstek ze studni głębszej do płytszej powoduje wzrost energii wewnętrznej, który jest skompensowany poprzez jednoczesny wzrost entropii (studnia płytsza jest szersza), tak że energia swobodna układu, $F = E_W - \theta S$, maleje.

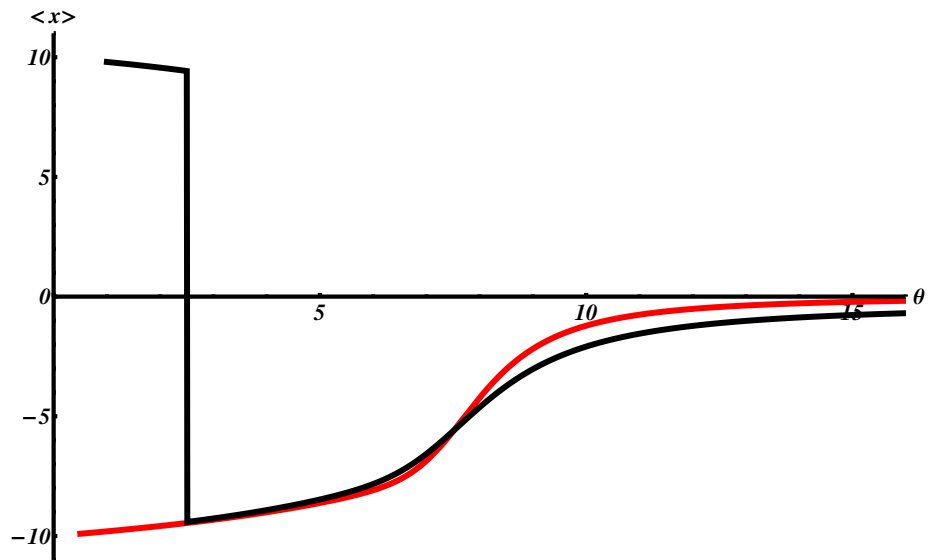
Funkcje PDF (Rys. 1.14) potwierdzają występowanie transformacji fazowej – wykazują „gwałtowny przeskok” położenia maksimum pomiędzy sąsiadującymi studniami, co przedstawiają wykresy dla $\theta=2.4$ i 2.54 na Rys. 1.14. W wąskim obszarze temperatur, gdzie ma miejsce transformacja, funkcja PDF staje się bistabilna w obszarach obu studni potencjału węzłowego, Rys. 1.14. Taki kształt funkcji PDF przypomina przypadek układu opartego na potencjale symetrycznym (patrz wstawka na Rys. 1.8), gdzie wzbudzenia nieliniowe (kinki) są stabilne w przypadku układów ciągłych. W ogólności dla układów z klasy „dużej” asymetrii (jak i „małej”) w przypadku ciągłym wzbudzenia nieliniowe typu bell shape są niestabilne. Jednakże, zaobserwowane podobieństwo funkcji PDF sugeruje, że w tym wąskim przedziale temperatur, bell shape’y „stabilizują się”, przez co możliwy staje się gwałtowny przeskok cząstek pomiędzy studniami.

Gwałtowna zmiana zachodząca w przebiegach PDF znajduje odbicie w niemal nieciągłej zmianie wartości funkcji średniego położenia $\langle x \rangle$ – z początkowej wartości $\langle x \rangle \sim p$ do $\langle x \rangle \sim -p$, Rys. 1.15. Dodatkowo, przebieg średniego położenia w wyższym zakresie temperatur (po „skoku”) jakościowo niczym nie różni się od przebiegu średniego położenia w przypadku „małej” asymetrii – funkcja $\langle x \rangle$ startując z wartości odpowiadających okolicy minimum płytszej studni gładko dryfuje ku zeru. Zatem w przypadku układów z klasy *dużej asymetrii* obserwujemy sekwencję *dwóch* następujących po sobie *transformacji fazowych*.

Kolektywnemu przejściu pomiędzy dwiema jedno-studniowymi fazami towarzyszy wąski lecz wysoki pik w przebiegu funkcji C_v , Rys. 1.16, a ponadto w wyższych temperaturach występuje drugie znacznie niższe i szersze maksimum, o podobnym kształcie jak w przypadku układów opartych na potencjale węzłowym z klasy „małej” asymetrii, lub pełnej symetrii. Niskotemperaturowe maksimum w C_v może osiągnąć duże wartości w



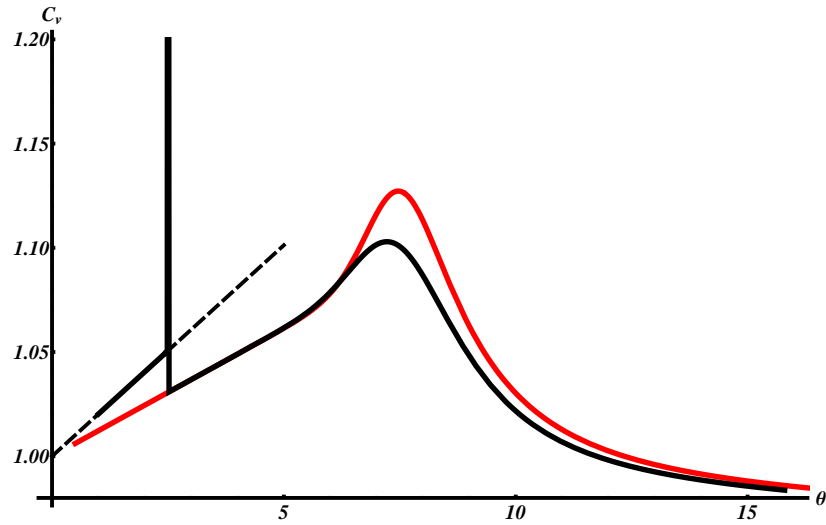
Rysunek 1.14: Wykresy funkcji PDF, wykreślone dla kilku temperatur, dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, oraz $p=10.0$, $\gamma=1.0$. Wstawka: Funkcje PDF dla układu o tych samych parametrach za wyjątkiem $p=4.0$. Wykres podkreślony kreskowaną linią przedstawia rozkład bistabilny.



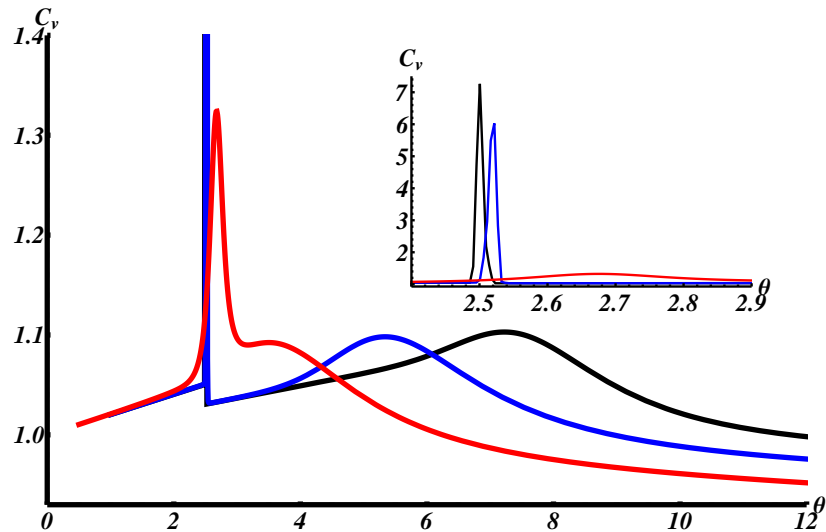
Rysunek 1.15: Wykres średniego położenia $\langle x \rangle$ dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” (linia czarna), oraz „małej” asymetrii (linia czerwona – lustrzane odbicie względem $\langle x \rangle = 0$ wykresu z Rys. 1.9) dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$ (0.7 dla małej asym.), $p=10.0$, oraz $k=10$, $\gamma=1.0$.

zależności od kształtu bariery potencjału (Rys. 1.17). Jak pokazuje dokładna analiza [10, 20, 21] dla skończonych wartości parametrów układu, obserwowane maksimum nigdy nie staje się osobliwe. Wykresy C_v dla „topniejącej” szerokości bariery potencjału (Rys. 1.17) ukazują, że „duża” asymetria układu w 1D nie prowadzi jednoznacznie do prawie osobliwych zjawisk w przebiegach funkcji termodynamicznych, szczególnie w C_v i PDF. Obserwowane tutaj dramatyczne zjawiska są zdecydowanie zarezerwowane dla układów opartych na potencjale węzłowym z wykładniczo dużą barierą pomiędzy studniami. Ostatecznie przebieg C_v w przypadku „dużej” asymetrii jest odbiciem sekwencji dwóch transformacji fazowych. Pierwsza z tych entropowo indukowanych transformacji, niskotemperaturowa, jest gwałtowną zmianą ze stanu stabilnego do metastabilnego. Druga transformacja, wysokotemperaturowa, jest znacznie mniej gwałtowna i odnosi się do przejścia układu ze stanu metastabilnego do stanu wysokotemperaturowego.

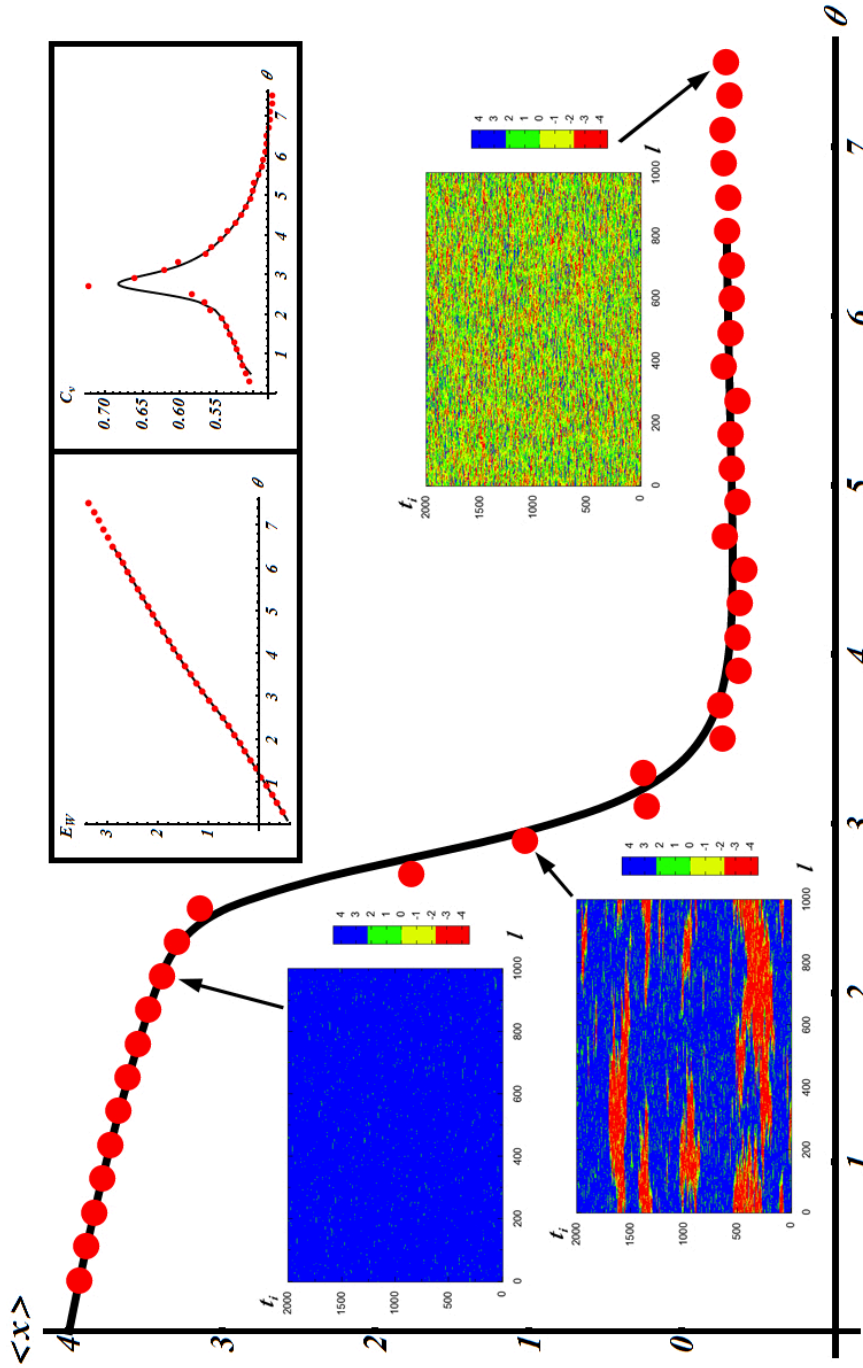
Przecięcie jedno-studniowych poziomów powinno wywołać dodatkowe, ciekawe efekty. Wyniki przeprowadzonych symulacji metodą Monte Carlo ukazują jednoczesne wymieszanie faz jedno-studniowych w pobliżu temperatury przecięcia poziomów, patrz Rys. 1.18. W przypadku układów z klasy „dużej” asymetrii analiza konfiguracji równowagowych pozwala zaobserwować formowanie struktur „bąbli” lub „wyłomów”: łańcuchów o skończonej długości zakotwiczonych w obszarze mniej stabilnej fazy, i otoczonych obszarami bardziej stabilnej fazy, patrz Rys. 1.19. Te statyczne „zdjęcia” równowagowych konfiguracji odzwierciedlają dynamiczne własności układu, czyli obecności kolektywnych wzbudzeń typu bell shape w otoczeniu temperatury transformacji ((c) na Rys. 1.19). Koegzystencja skończonych łańcuchów fazy niestabilnej zanurzonych w „morzu” fazy stabilnej jest charakterystyczną własnością układów z klasy „dużej” asymetrii. Ten aspekt jest szczególnie interesujący w kontekście eksperymentalnych wyników dotyczących powstawania podobnego rodzaju skończonych domen w ramach zjawiska fotoindukowanych przejść fazowych.



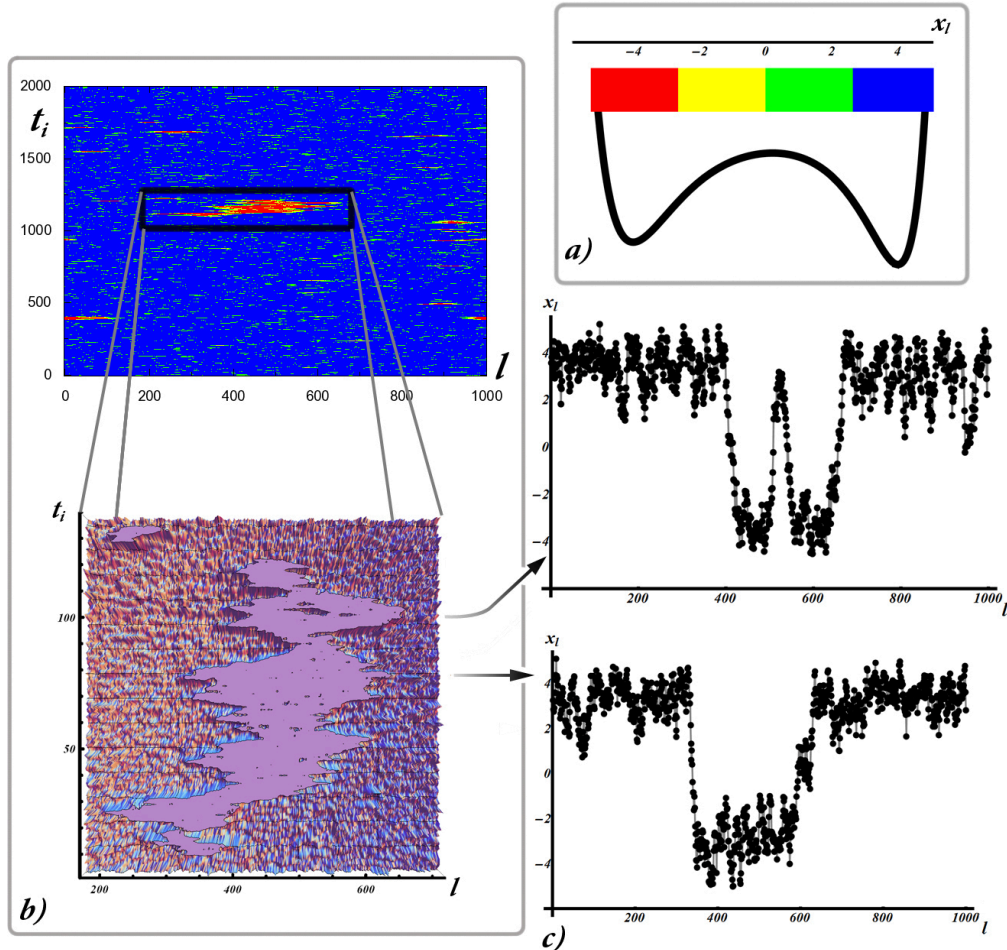
Rysunek 1.16: Wykresy ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” (linia czarna) i „małej” asymetrii (linia czerwona), oraz ciepło właściwe fazy jedno-studniowej (linia przerywana) dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $p=10.0$, $\alpha_2=\{0.9$ („duża” asymetria), 0.7 („mała” asymetria) $\}$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.



Rysunek 1.17: Rysunek ukazujący zmiany przebiegu ciepła właściwego dla układów z różnymi szerokościami bariery potencjału V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.75$, $V_2=0.85$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, $p=\{4.0$ (czerwony), 6.0 (niebieski), 10.0 (czarny) $\}$ oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Wstawka: Powiększenie wykresu głównego w okolicy występowania wysokich pików.



Rysunek 1.18: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo układu 1000-a cząstek, z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.5$, $V_2=0.6$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, $p=4.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Wykresy przedstawiają porównanie wyników otrzymanych na drodze symulacji MC (czerwone punkty) z wynikami analitycznymi (linie ciągłe). Wykres główny przedstawia porównanie średniego położenia $\langle x \rangle$, wstawka w ramce: energię wewnętrzną (E_W) oraz ciepło właściwe (C_v). Dodatkowo zamieszczone zostały typowe obrazy konfiguracji cząstek otrzymanych w symulacji (strzałki wskazują temperaturę jakiej dotyczą) zakodowane względem kolorowej mapy położen (szczegóły patrz opis do Rys. 1.19).

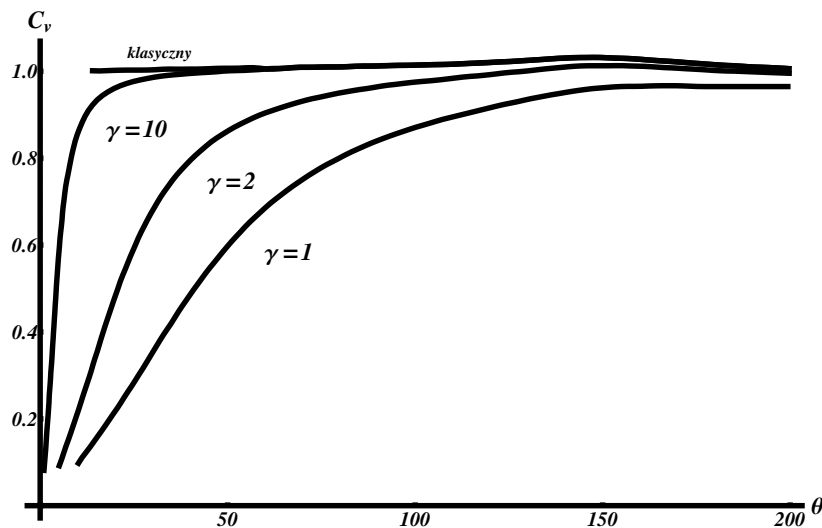


Rysunek 1.19: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo układu 1000-a cząstek, z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.5$, $V_2=0.6$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, $p=4.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$; układ składał się z 1000-a cząstek. (a) – kolorowa mapa położenia cząstek względem potencjału węzłowego. (b) (górny) – „trajektorie” cząstek w temperaturze $\theta=2.5$ (tj. okolica temp. transformacji, patrz Rys. 1.18), l – numer cząstki w sieci (od 1 do 1000), t_i – liczba porządkowa konfiguracji (tzw. „czas” Monte Carlo); (b) (dolny) – powiększenie domeny („bąbla”) fazy metastabilnej otoczonej fazą stabilną, (c) – konfiguracje układu przedstawiające nieliniowe wzbudzenie typu bell shape (układ dwóch, nieznacznie rozsuniętych bell shape’ów). Wykresy przedstawiają „przekroje” domeny z (b) dla $t_i=80$ oraz $t_i=102$ (względem lokalnego układu współrzędnych powiększonej domeny z rysunku (b)).

1.3 Efekty kwantowe oraz efekty dyskretnie

1.3.1 Zakres kwantowy w granicy ciągłej

Fluktuacje kwantowe nabierają znaczenia gdy energia drgań zerowych jest porównywalna z energią termiczną. W granicy ciągłej, własności termodynamiczne są określane przez funkcje własne i odpowiadające im wartości własne równania pseudo-Schrödingera (1.52). W zakresie dużych wartości parametru γ ($\gamma \gg 1$, granica klasyczna), potencjał efektywny (1.19) ewoluujący wraz z temperaturą, przybiera pierwotną postać (osiąga granicę klasyczną, patrz równanie (1.25)); funkcje C_v , w takim przypadku, mają zwyczajny przebieg: zaczynając od zera, funkcja rośnie aż osiągnie wartości zgodne z przybliżeniem wysokotemperaturowym, a następnie występuje układ dwóch lub jednego piku (na Rys. 1.20 i 1.21, patrz krzywe odpowiadające wartości $\gamma = 10$). W tym zakresie, kwantowe fluktuacje mogą być potraktowane jako mała poprawka.

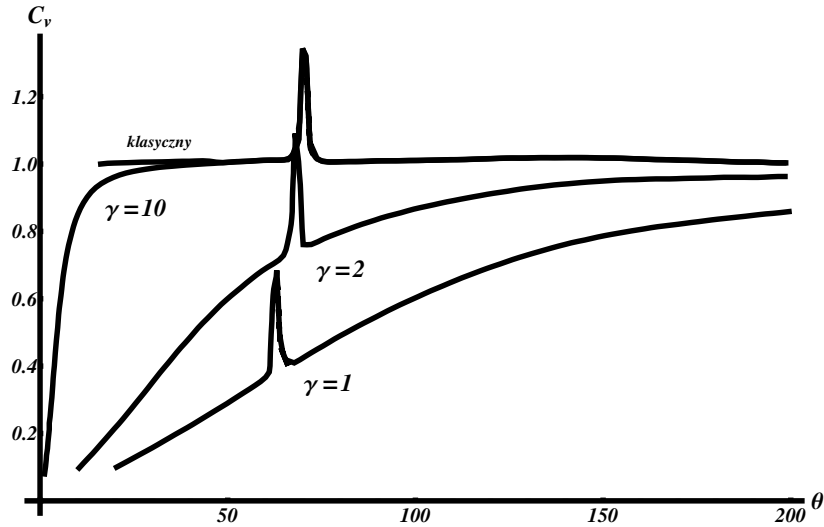


Rysunek 1.20: Wpływ kwantowych fluktuacji na przebieg ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.4$, $V_2=0.5$, $\alpha_1=0.8$, $\alpha_2=0.8$, $p=7.0$, oraz $k=100.0$, dla kilku wartości parametru γ .

Efekty kwantowe nabierają dużego znaczenia, gdy wartości parametru γ stają się małe i kwantowe fluktuacje mają znaczący wpływ na postać potencjału efektywnego (1.19) jeszcze w przedziale temperatur gdzie zachodzi transformacja fazowa. W przypadku układów z klasy „małej” asymetrii, obniżenie wartości parametru γ powoduje poszerzenie przedziału temperatur, gdzie wyraźny jest wpływ efektów kwantowych. Wysokość maksimum

w C_v , w tym obszarze, maleje, patrz Rys. 1.20. Dalszy wzrost fluktuacji kwantowych powoduje całkowity zanik piku, Rys. 1.20 ($\gamma = 1$).

Układy o „dużej” asymetrii okazują się być bardziej czułe na wpływ efektów kwantowych dla małych wartości parametru γ . Jeżeli pierwszy, wyższy pik w C_v , odpowiadający „przecięciu poziomów”, znajdzie się w przedziale temperatur gdzie wpływ fluktuacji kwantowych jest wyraźny, to jego wysokość zostaje obniżona, patrz Rys. 1.21.



Rysunek 1.21: Wpływ kwantowych fluktuacji na przebieg ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.4$, $V_2=0.5$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=1.0$, $p=7.0$, oraz $k=100.0$, dla kilku wartości parametru γ .

1.3.2 Efekty dyskretne

Efekty dyskretności stają się znaczące dla układów słabo sprzężonych, $k \ll 1$. Ich wpływ jest szczególnie istotny z punktu widzenia dynamiki cząstek w sieci, gdzie bell shape’y są stabilizowane w dyskretnej sieci. Stabilizowanie wzbudzeń typu bell shape nie prowadzi do jakościowo nowych zjawisk z punktu widzenia termodynamiki układu, ani też, jak można oczekiwać, wzmocnienia efektów wynikających z asymetrii potencjału węzłowego. Okazuje się, że dyskretne układy oparte na asymetrycznym potencjale węzłowym wykazują przebiegi funkcji termodynamicznych podobne do tych otrzymanych dla układów z symetrycznym potencjałem węzłowym, gdzie kinki są stabilne w granicy silnego sprzężenia. Mimo zasadniczych różnic we własnościach dynamicznych układów symetrycznych i asymetrycznych, właściwości termodynamiczne są podobne.

W kontekście naszych rozważań nad termodynamiką 1D układu (1.1), (1.3), efekty dyskretne (w granicy klasycznej) wymagają modyfikacji metody wyznaczania energii swobodnej. W granicy ciągłej, problem wyznaczenia energii swobodnej w ramach formalizmu TI sprowadzony został do zagadnienia, poszukiwania najniższej wartości własnej i odpowiadającej jej funkcji własnej równania różniczkowego (1.32). Postać równania (1.32) odpowiada kwantowomechanicznemu zagadnieniu „zero wymiarowemu” – ruchu bezspinowej cząstki o masie $m^* = \gamma^2 \beta^2 k$ w skalarnym potencjale. W przypadku układów dyskretnych należy powrócić do bardziej ogólnego sformułowania zagadnienia wyznaczenia energii swobodnej: całkowego równania (1.29):

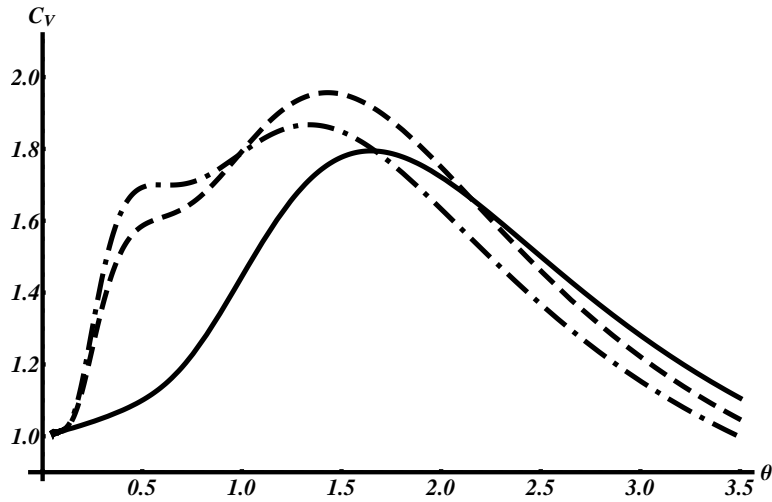
$$\int_{-\infty}^{\infty} dy K(x, y) \psi_n(y) = \epsilon_n \psi_n(x), \quad (1.57)$$

gdzie operator K dany jest (1.30). Jak można się spodziewać dla coraz mniejszych wartości parametru sprzężenia k wyniki otrzymane na podstawie równania (1.32) dla układów ciągłych, stają się stopniowo niewiarygodne, co ukazują wykresy dla przypadku układu o „małej” asymetrii, Rys. 1.23, wykreślone dla kilku wartości k z zakresu dyskretnego i ciągłego. Generalnie obserwujemy, że uwzględnienie efektów dyskretnych powoduje tłumienie pików w C_v . Przypuszczalnie jest to odzwierciedleniem mniejszej energii wzbudzeń nieliniowych w podejściu dyskretnym niż ciągłym. Skrajnym przypadkiem układu dyskretnego jest sieć niesprężoną, tj. $k = 0$. Dla takiego układu suma statystyczna w pełni się faktoryzuje (poszczególne węzły stają się zupełnie niezależne), a więc zagadnienie wyznaczenia funkcji termodynamicznych sprowadza się do znalezienia sumy statystycznej pojedynczej cząstki w studni potencjału:

$$\begin{aligned} Z_{kl} &= \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2} \int \cdots \int \prod_l dx_l e^{(-\beta\gamma \sum_l V_{DM}(x_l))} \\ &= \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{N/2} \prod_l \int dx_l e^{(-\beta\gamma V_{DM}(x_l))} \\ &= \left[\sqrt{\frac{\gamma}{2\pi\beta}} \int dx e^{(-\beta\gamma V_{DM}(x))} \right]^N. \end{aligned} \quad (1.58)$$

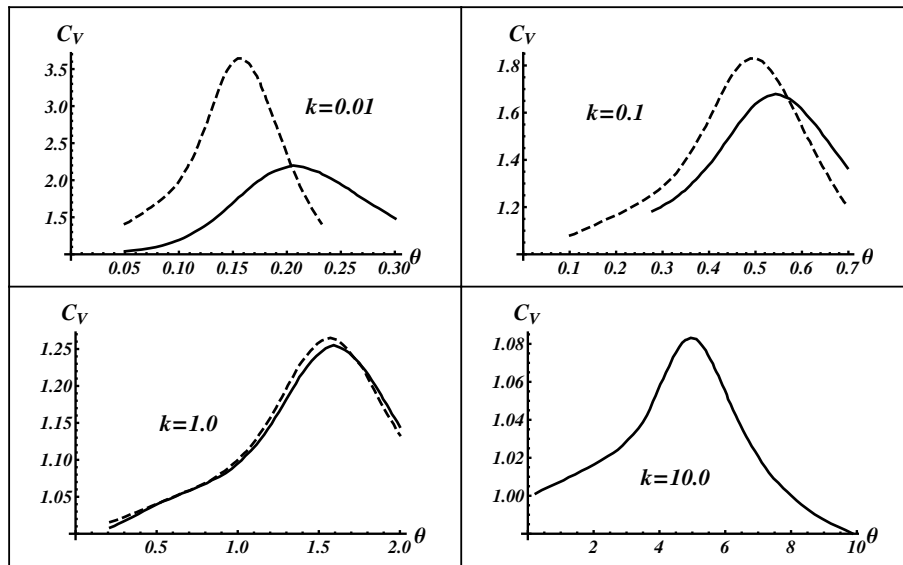
Funkcja C_v dla układu niesprężonego posiada jedno łagodne maksimum, Rys. 1.22, wynikające ze stopniowej zmiany charakteru oscylacji termicznych cząstek – z „małych drgań” wkoło minimum głębszej studni do wielkoamplitudowych przeskoków ponad barierą potencjału. Kształt tego pików

przypomina swoim charakterem wysokotemperaturowy pik w C_V układów oddziałujących ($k > 0$), co sugeruje, że w obu przypadkach mamy do czynienia z efektem zmiany charakteru drgań cząstek. W przypadku układu o

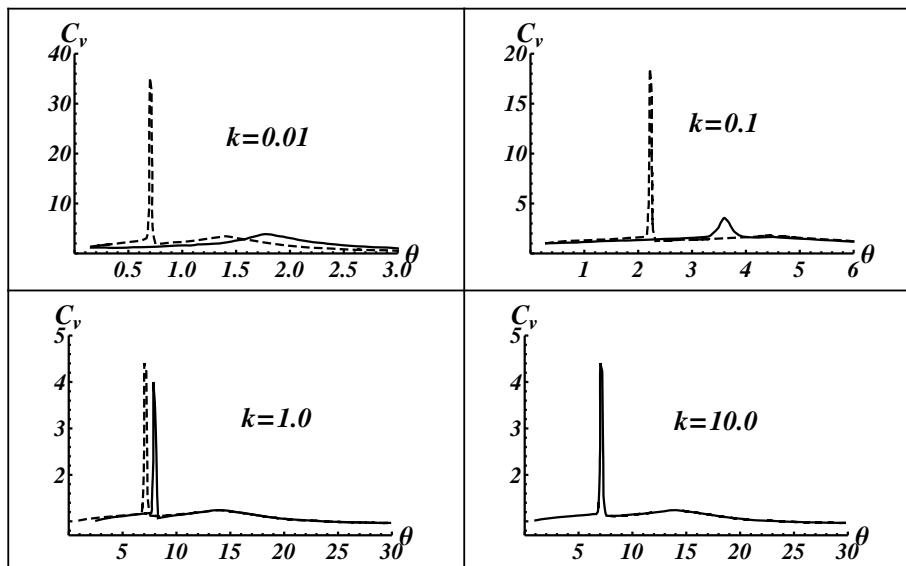


Rysunek 1.22: Przebiegi ciepła właściwego w przypadku niesprężonej sieci $k = 0$, dla układu z potencjałem V_{DM} w postaci: symetrycznej – linia czarna, dla parametrów $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.9$, $p=7$; „małej” asymetrii – linia przerywana, dla parametrów $V_1=0.5, V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.9$, $p=7$; „dużej” asymetrii – linia kreska-kropka, dla parametrów $V_1=0.5, V_2=0.6$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=0.9$, $p=7$, i $\gamma = 12$.

„dużej” asymetrii, Rys. 1.24, efekty dyskretności powodują tłumienie niskotemperaturowego piku, w przebiegu funkcji C_V , odpowiadającemu „gwałtownej” transformacji pomiędzy fazami jedno-studniowymi. Wysoki i ostry pik, zupełnie zanika dla układów słabo sprężonych, a drugie łagodne maksimum zwiększa swoją wartość w stosunku do przybliżenia ciągłego, co byłoby zjawiskiem odmiennym w stosunku do układu o „małej” asymetrii. Dokładne prześledzenie ewolucji struktury maksimum w C_V sugeruje jednak, że łagodne maksimum nie wzrasta, a raczej zlewa się z drugim, ostrym maksimum, które wraz ze wzrostem dyskretności układu staje się coraz bardziej rozmyte i zbliża się do łagodnego maksimum. Zmniejszanie wartości parametru k powoduje zatem przesunięcie temperatury występowania: indukowanej entropowo transformacji oraz termicznych wzbudzeń wysokoamplitudowych, ku niższym temperaturom, przez co różnica temperatur, przy których oba te procesy aktywują się, maleje.



Rysunek 1.23: Wpływ efektu dyskretności układu na przebieg ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{DM} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=0.7$, $V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=0.55$, $p=4.5$, oraz $\gamma=1.0$ dla kilku wartości parametru k . Wykresy przedstawiają porównanie wyników „dyskretnych” (linie ciągłe) opartych na rozwiązywaniu równania całkowego (1.29), z wynikami otrzymanymi na podstawie przybliżenia ciągłego (linie przerywane).



Rysunek 1.24: To samo co na Rys. 1.23, ale dla układu z potencjałem V_{DM} o „dużej” asymetrii, i parametrach: $V_1=0.4$, $V_2=0.5$, $\alpha_1=0.7$, $\alpha_2=1.0$, $p=7.0$, oraz $\gamma=10.0$.

Generalnie, efekty dyskretne układu mają podobny wpływ na własności termodynamiczne, co efekty kwantowe – oba te mechanizmy zasadniczo dotyczą własności układów o „dużej” asymetrii, i modyfikują przede wszystkim kształt niskotemperaturowego maksimum. Efekty kwantowe wpływają przede wszystkim na obniżenie wartości maksymalnej niskotemperaturowego pików, a efekty dyskretne dotyczą (w różnym stopniu) obu pików.

1.4 Podsumowanie

Wspólną cechą układów o „małej” i „dużej” asymetrii jest gładkie i szerokie maksimum w funkcji ciepła właściwego. W przypadku układów z symetrycznym potencjałem węzłowym takie zachowanie odzwierciedla rosnącą liczbę wzbudzeń typu kink. Taka własność ewolucji ciepła właściwego jest zatem charakterystyczna w szerokiej klasie układów wykazujących silną nieliniowość, multistabilnych potencjałów, symetrycznych jak i asymetrycznych. Niemal osobliwe (wąski i wysoki pik) zachowanie C_v okazuje się szczególną cechą układów z klasy „dużej” asymetrii. Ten ostry (ale zawsze skończony) pik jest podatny na wpływ efektów kwantowych, oraz efektów dyskretnych. Oba maksima w C_v wskazują na zmianę charakteru wzbudzeń sieci w okolicy temperatur transformacji:

- w przypadku układu o „małej” asymetrii obserwujemy *jedną* transformację fazową – z małych oscylacji wkoło minimum głębszej studni, do wysoko amplitudowych wzbudzeń pokrywających zasięgiem całą szerokość potencjału węzłowego,
- w przypadku układu o „dużej” asymetrii obserwujemy *dwie* transformacje fazowe. Pierwsza, niskotemperaturowa (ostrzy pik w C_v), dotyczy „koherentnego” przeskoku cząstek ze studni głębszej i węższej do szerszej i płytszej, gdzie cząstki, przed i po transformacji, wykonują małe oscylacje wkoło odpowiedniego punktu równowagi. Druga transformacja, wysokotemperaturowa (niski i szeroki pik w C_v), ma charakter podobny do obserwowanej w przypadku „małej” asymetrii. Cząstki zmieniają charakter wzbudzeń, z małych oscylacji wykonywanych wkoło minimum płytszej i szerszej studni, do wysoko amplitudowych wzbudzeń pokrywających zasięgiem całą szerokość potencjału węzłowego.

Obserwowane transformacje fazowe powinny być określane jako *transformacje fazowe indukowane entropowo*; sekwencja dwóch następujących po sobie

transformacji fazowych jest najlepiej widoczna w zachowaniu średniego położenia $\langle x \rangle$.

Interesujące jest postawienie pytania czy *indukowane entropowo transformacje fazowe* obserwowane w 1D wskazują na istnienie *indukowanych entropowo przejść fazowych* (pierwszego rodzaju) dla układów o wyższych wymiarach? Powyższe pytanie jest interesujące z jeszcze innych powodów. Boukhedadden [22] zaobserwował możliwość transformacji typu „low-spin”–„high-spin” w 1D układzie konwersji spinów, wykazującą ostry pik w przebiegu C_v . Jednakże, zdecydowane wyostrenie obserwowanego piku było raczej rezultatem anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego, niż asymetrią potencjału węzłowego. Podobne rezultaty otrzymali Morris i Gooding [2], gdzie gwałtowny wzrost różnicy entropii w przebiegu przejścia fazowego pierwszego rodzaju, w 2D układzie opartym na potencjale węzłowym w postaci symetrycznej potrójnej studni, również wywołany jest anharmonicznym oddziaływaniem międzywęzłowym. W obliczu powyższych rozważań interesującym zdaje się być postawienie kolejnego pytania, czy wprowadzenie anharmonicznego oddziaływania jest równoważne „dużej” asymetrii potencjału węzłowego jako głównego czynnika wywołującego niemal osobliwe zachowanie C_v w układach 1D? Inaczej mówiąc, czy w klasie 1D układów istnieje alternatywa – „duża” asymetria potencjału węzłowego, lub anharmoniczność oddziaływania międzywęzłowego – jako głównych mechanizmów napędzających proces transformacji fazowej pierwszego rodzaju w wyższych wymiarach?

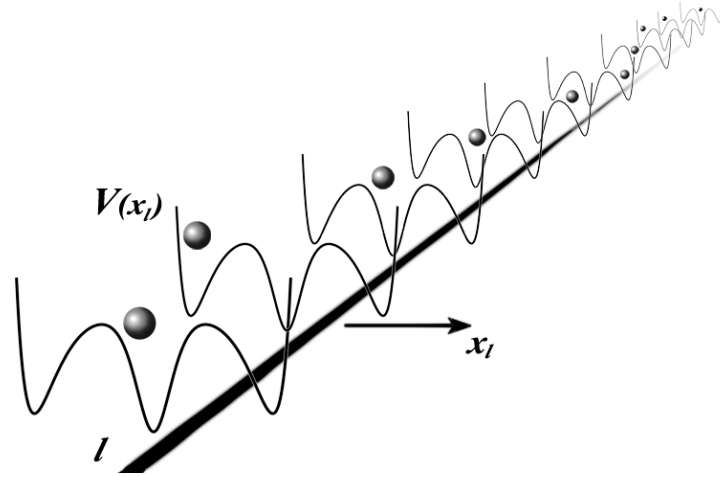
Rozdział 2

Układy jednowymiarowe z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni

W tym rozdziale poszerzymy zakres naszych rozważań nad termodynamiką jednowymiarowych układów sieciowych na przypadek potencjału węzłowego w kształcie potrójnej studni. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, dla potencjału w kształcie podwójnej studni, podejmiemy próbę klasyfikacji stopnia asymetrii układu, na podstawie charakterystycznych cech funkcji termodynamicznych. Pokażemy, że dla pewnych kształtów potencjału z potrójną studnią, w układzie zachodzą transformacje fazowe podobne do tych jak w przypadku asymetrycznej podwójnej studni. Pozwala to postawić tezę, że charakterystyka wzbudzeń sieci i ich wpływ na termodynamiczne własności są określone stopniem „wewnętrznej” asymetrii – względnej różnicy kształtów sąsiadujących studni. Przyjęty dla układów opartych o potencjał w kształcie podwójnej studni rozdział na „małą” i „dużą” asymetrię układu, znajduje również zastosowanie i w tym przypadku, układów z potencjałem w kształcie potrójnej studni. Jak pokażemy, funkcje termodynamiczne układów opartych na pewnej klasie potencjałów trój-stabilnych ukazują sekwencję dwóch *transformacji fazowych*, które mogą prowadzić do sekwencji dwóch *przejsć fazowych* (pierwszego rodzaju) w wyższych wymiarach.

2.1 Model

Hamiltonian układu dany jest przez (1.1), gdzie kształt potencjału węzłowego ma postać potrójnej studni V_{TW} , patrz Rys. 2.1. Własności termodynamiczne takich układów odnajdowane są w rzeczywistych materiałach jak wskazują doniesienia [2, 13, 23, 24]; w szczególności, znajdują zastosowanie w zagadnieniach fotoindukowanych transformacji fazowych [25].



Rysunek 2.1: Układ jednowymiarowy z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni.

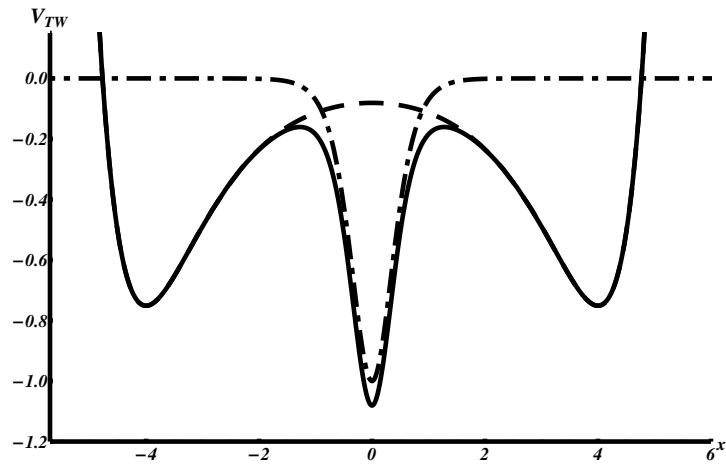
Do dalszych rozważań potencjał V_{TW} przyjmujemy jako złożenie symetrycznego potencjału Morse'a – V_{DM} (zgodnie z definicją z poprzedniego rozdziału, patrz (1.3)), oraz pojedynczej, centralnej studni (CW) w postaci potencjału *Pöshla-Tellera* – V_{P-T} :

$$V_{TW}(x) = V_{DM}(x) + V_{P-T}(x), \quad (2.1)$$

gdzie

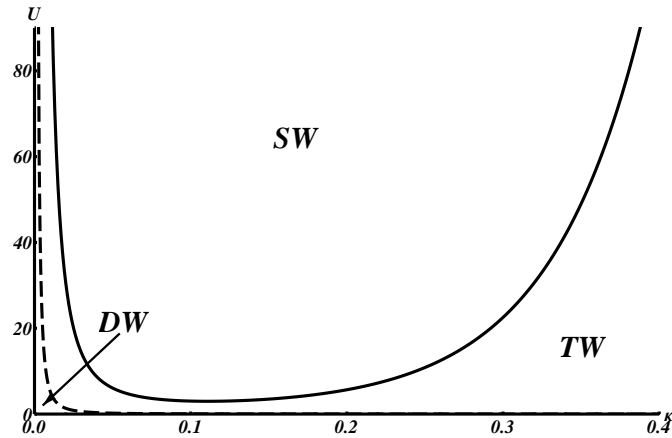
$$V_{P-T}(x) = \frac{-U}{\cosh^2(\kappa x)}. \quad (2.2)$$

U jest parametrem głębokości studni, a κ kształtu. Przyjmujemy, że parametry podwójnej studni Morse'a, $V_{DM}(x)$, spełniają warunki: $V_1=V_2$ oraz $\alpha_1=\alpha_2$. Na Rys.2.2 przedstawiony jest przykładowy wykres potencjału V_{TW} . Analizę zmian kształtu potencjału jednocząstkowego, przeprowadzimy w przypadku „zamrożonych” parametrów podwójnej studni, V_{DM} , i zbadamy wpływ parametrów: U i κ -y na kształt V_{TW} . Rys. 2.3 przedstawia przykładowy przebieg zmian kształtu potencjału węzłowego V_{TW} dla ustalonych parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$. Płaszczyzna U - κ dzieli się na



Rysunek 2.2: Wykres potencjału węzłowego V_{TW} (linia ciągła), oraz wykresy jego składowych: V_{DM} (linia kreskowana) i V_{P-T} (linia kreska-kropka) dla parametrów: $V_1=V_2=0.75$, $\alpha_1=\alpha_2=0.9$, $p=4.0$, oraz $U=100$, $\kappa=2.0$

trzy obszary, możliwych kształtów potencjału węzłowego: *SW*-pojedyncza studnia, *DW*-podwójna studnia i *TW*-potrójna studnia. Dla dużych wartości parametru κ , w tym szczególnym przypadku np. $\kappa > 0.25$ gdzie studnia centralna jest bardzo wąska, oczywiście znacząco dominuje klasa potrójnej studni. Dla $U \gg V_{1,2} = 0.6$, osiągalna jest klasa pojedynczej studni. Dla wartości parametru κ w przedziale $0 \leq \kappa < 0.05$, i niewielkich wartości parametru U , osiągalna jest także klasa podwójnej studni. Termodynamikę



Rysunek 2.3: Płaszczyzna U - κ , parametrów potencjału węzłowego V_{TW} podzielona na obszary występowania charakterystycznych konfiguracji: *SW*-pojedyncza studnia, *DW*-podwójna studnia, *TW*-potrójna studnia. Stałe parametry: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$. Opis w tekście.

badanego 1D układu opisanego przy pomocy hamiltonianu (1.1) z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej, symetrycznej studni (2.1) przeprowadzimy w granicy klasycznej, zgodnie z założeniami modelu ciągłego – formalizm TI. Wynika to z wcześniejszych doświadczeń związanych z badaniem własności układów opartych na asymetrycznym potencjale w kształcie DW. Zmiana postaci potencjału z podwójnej na potrójną studnię nie powinna prowadzić do zasadniczo nowych zjawisk przy uwzględnieniu efektów kwantowych. Należy się spodziewać, że znaczenie efektów kwantowych ograniczone jest do zakresu niskich temperatur, a ich wpływ powoduje obniżenie asymetrii układu, co przekłada się na tłumienie ewentualnych pików w Cv. W przypadku efektów dyskretności układu również nie należy oczekiwać zjawisk nieznanych z analizy przypadku podwójnej studni.

2.2 Klasyfikacja stopnia asymetrii

Zgodnie z formalizmem TI, termodynamiczne własności układu (1.1), (2.1) wyznaczane są przez najmniejszą wartość własną równania pseudo-Schrödingera (1.32) – E_0^{TW} . Podobnie jak w poprzednim przypadku zastosujemy metodę RTCT (patrz Dodatek (C)). Wartości własne równania (1.32) dla potencjału w kształcie potrójnej studni otrzymujemy wyznaczając pierwiastki równania

$$\begin{aligned} \cos[W_1(E)] \cos[W_2(E)] \cos[W_3(E)] &= \\ &= \frac{1}{4} b_{II}^2 \cos[W_1(E)] \sin[W_2(E)] \sin[W_3(E)] + \\ &\quad + \frac{1}{4} b_I^2 \cos[W_3(E)] \sin[W_1(E)] \sin[W_2(E)] + \\ &\quad + \frac{1}{16} b_I^2 b_{II}^2 \cos[W_2(E)] \sin[W_1(E)] \sin[W_3(E)]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Pomijając całkowicie tunelowanie, tj ustalając $b_I = b_{II} = 0$, oraz wykorzystując warunki symetrii potencjału ($W_1 = W_3$) otrzymujemy równania na dwie serie rozwiązań

$$\begin{aligned} \cos[W_2(E_n^{P-T})] &= 0, \\ (\cos[W_{1,3}(E_n^{SM})])^2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

odpowiadających poziomom w pojedynczych studniach: E_n^{P-T} – dla centralnej studni Pöshla-Tellera, oraz E_n^{SM} – dla pojedynczej studnie Morse'a (pominięcie tunelowania powoduje degenerację poziomów dla studni

bocznych). Podobnie jak w przypadku układów z potencjałem DW, najniższe poziomy, E_0^{SM} i E_0^{P-T} , zgodnie z (1.40) wyznaczają energię swobodną faz jedno-studniowych. Korzystając z analitycznych rozwiązań równania Schrödingera z pojedynczym potencjałem Morse'a, rozpoznajemy w E_0^{SM} znane z poprzedniego rozdziału funkcje $E_0^{I,II}$

$$E_0^{SM} \approx -\frac{\alpha_i^2 \theta^2}{8\gamma^2 k} \left(1 - \sqrt{\frac{8\gamma^2 k V_i}{\alpha_i^2 \theta^2}} \right)^2. \quad (2.5)$$

Ponadto, wybór potencjału Pöschla-Tellera jako studni centralnej też nie jest przypadkowy, gdyż podobnie jak dla pojedynczego potencjału Morse'a, znane są analityczne rozwiązania równania Schrödingera

$$E_0^{P-T} \approx -\frac{\kappa^2 \theta^2}{8\gamma^2 k} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8\gamma^2 k U}{\kappa^2 \theta^2}} \right)^2. \quad (2.6)$$

Ostatecznie, w przypadku układów z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni obserwujemy podobną sytuację jak dla DW. Przybliżenie RTCT „zerowego” rzędu wprowadza pojęcie faz jedno-studniowych związanych z drganiami cząstek w: studni centralnej (2.6), oraz symetrycznych, bocznych (2.5). Podobnie jak dla asymetrycznej DW wzajemna relacja poziomów E_0^{P-T} i E_0^{SM} pozwoli dokonać rozdziału na „małą” i „dużą” asymetrię, ale z pewną różnicą w stosunku do podziału wprowadzonego dla DW.

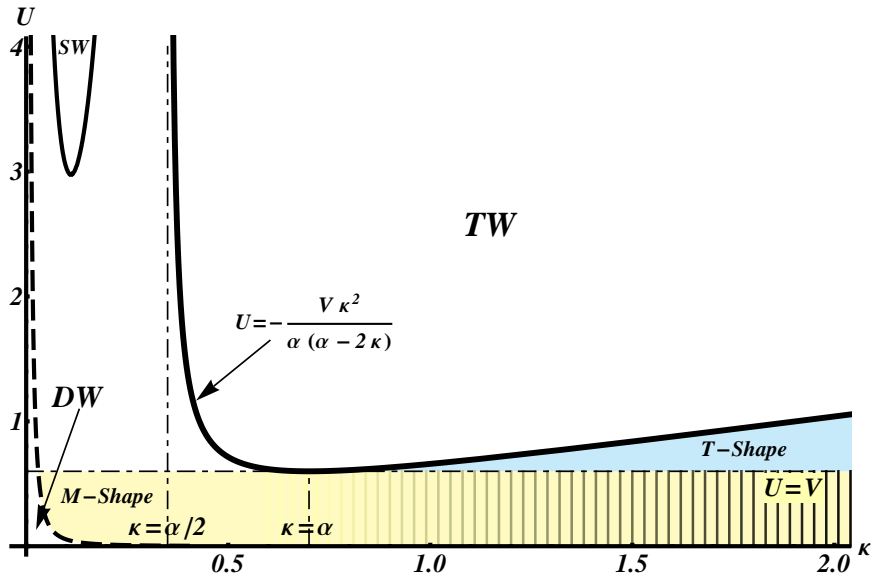
Sprawdźmy zatem dla jakich wartości parametrów symetrycznego potencjału w kształcie potrójnej studni, (2.1), poziomy E_0^{P-T} i E_0^{SM} przetną się (w temperaturze θ^*). Po kilku elementarnych przekształceniach równanie $E_0^{P-T}(\theta^*) = E_0^{SM}(\theta^*)$ sprowadza się do równania kwadratowego

$$\alpha_1(\alpha_1 - 2\kappa)\gamma^{-2}\theta^{*2} + 4\sqrt{2}\sqrt{kV_1}(\kappa - \alpha_1)\gamma^{-1}\theta^* + 8k(V_1 - U) = 0, \quad (2.7)$$

co ostatecznie prowadzi do dwóch rozwiązań na θ^*

$$\theta_{1,2}^* = \frac{2\gamma\sqrt{2k} \left(\sqrt{V}(\alpha_1 - \kappa) \pm \sqrt{U\alpha_1(\alpha_1 - 2\kappa) + V\kappa^2} \right)}{\alpha_1(\alpha_1 - 2\kappa)}. \quad (2.8)$$

Istnienie pary rozwiązań dla θ^* odzwierciedla możliwe dwa punkty przecięcia funkcji E_0^{P-T} i E_0^{SM} . „Odpychaniu” poziomów odpowiada niższa z temperatur $\theta_{1,2}^*$. Rysunek 2.4 przedstawia przykładową płaszczyznę $U-\kappa$ (tą samą co na Rys. 2.3), z naniesionymi dodatkowo obszarami, gdzie występuje przecięcie poziomów E_0^{P-T} i E_0^{SM} (tj. $\theta_{1,2}^*$ jest rzeczywiste i większe od

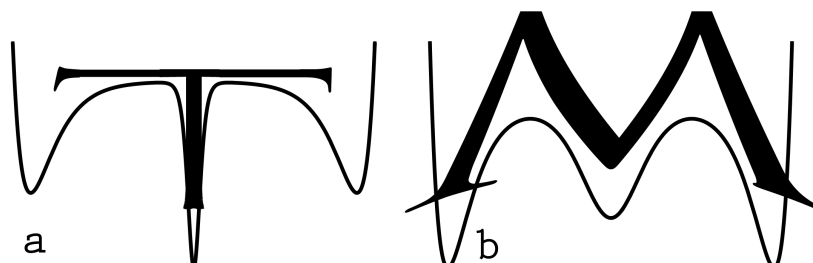


Rysunek 2.4: Płaszczyzna U - κ , parametrów symetrycznego potencjału węzłowego V_{TW} , podzielona na obszary występowania charakterystycznych konfiguracji: SW -pojedyncza studnia, DW -podwójna studnia, TW -potrójna studnia (przedruk Rys. 2.3) Dodatkowo, wyszczególniony jest podzbiór wartości parametrów U - κ dla których występuje przecięcie funkcji E_0^{P-T} z E_0^{S-M} (obszar łączony z kolorów cyjanu i żółci), podzielony na obszary dwóch szczególnych konfiguracji potencjału: T -shape (cyjan), i M -shape (żółty). Dla $U < V_{1,2}$ (studnia centralna płytsza niż boczne) przecięcie poziomów zachodzi dla wszystkich wartości κ – żółty obszar. Jednakże, dla dużych wartości parametru κ przecięcie poziomów jedno-studniowych wypada w wysokich temperaturach gdzie ich wartości zbliżają się do szczytu bariery – obszar zakreślony. W takim przypadku „zerowe” przybliżenie staje się błędne i ewentualne przecięcie poziomów jedno-studniowych nie odzwierciedla faktycznego efektu „odpychania” poziomów $E_{0,1}^{TW}$. Z tego względu obszar rzeczywistej konfiguracji M -shape ogranicza się do początkowych wartości κ . Wykres $U = \frac{V_{1,2}\kappa}{\alpha_{1,2}(\alpha_{1,2} - 2\kappa)}$ wykreśla wartości parametrów, dla których $\theta_1^* = \theta_2^*$, i od punktu $\alpha_{1,2} = \kappa$, $U = V_{1,2}$ wyznacza granicę obszaru T -shape. Stałe parametry potencjału węzłowego takie jak na Rys. 2.3.

zera). Podobnie jak w przypadku układów z asymetrycznym potencjałem w kształcie podwójnej studni, obserwujemy konfiguracje potencjału w kształcie potrójnej studni, dla których poziomy jedno-studniowe się nie przecinają, oraz takie gdzie przecięcie występuje. Ten drugi przypadek można rozdzielić na dwie specyficzne klasy ze względu na charakterystyczny kształt potencjału, patrz Rys. 2.5:

- M -shape – studnia centralna jest szersza i płytsza niż boczne.
- T -shape – studnia centralna jest węższa i głębsza niż boczne.

Zatem przecięcie poziomów jedno-studniowych dotyczy potencjałów o szczególnej asymetrii. W dalszym ciągu utrzymujemy ogólny rozdział na: „małą” i „dużą” asymetrię w przypadku układów z potencjałem w kształcie potrójnej studni.



Rysunek 2.5: Obrazowa etymologia nazw potencjału węzłowego V_{TW} typu: a) *T-shape*, i b) *M-shape*.

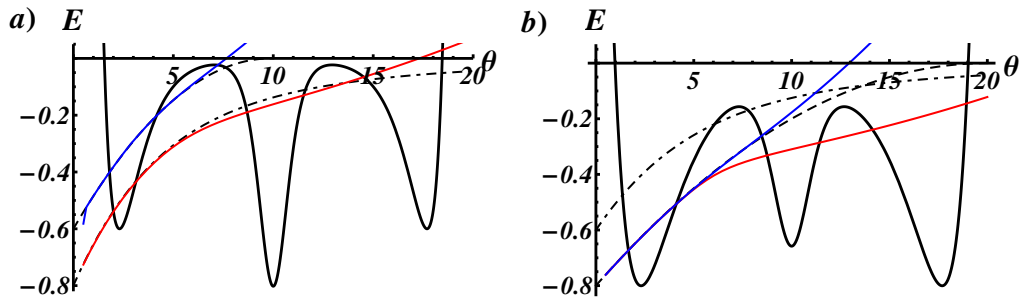
2.3 Mała asymetria

W tym przypadku przecięcie poziomów jedno-studniowych nie zachodzi, tj. $|E_0^{P-T} - E_0^{SM}| > 0$, lub ma ono miejsce dla energii ponad szczytem bariery potencjału. Ewolucja najniższego poziomu układu, E_0^{TW} , odpowiada $\min(E_0^{P-T}, E_0^{SM})$. Do tej klasy, należą konfiguracje potencjału w kształcie potrójnej studni, dla których studnia centralna jest płytsza i węższa niż boczne (żółty, zakreskowany obszar na Rys. 2.4), lub przeciwnie, gdy studnie boczne są płytsze i węższe niż studnia centralna (obszar oznaczony na biało na Rys. 2.4, oczywiście za wyjątkiem konfiguracji SW i DW).

Termodynamika tego typu układów, określona jest zatem przez własności pojedynczej fazy, gdzie cząstki przechodzą ze stanu stabilnego (małe drgania w najgłębszej/szych studni) w niskich temperaturach do stanu wysokotemperaturowego (wielko-amplitudowe drgania ponad barierami potencjału). Rys. 2.6 przedstawia zachowanie poziomów $E_{0,1}^{TW}$, oraz poziomów jedno-studniowych dla przykładowych kształtów potencjału węzłowego w kształcie potrójnej studni o „małej” asymetrii.

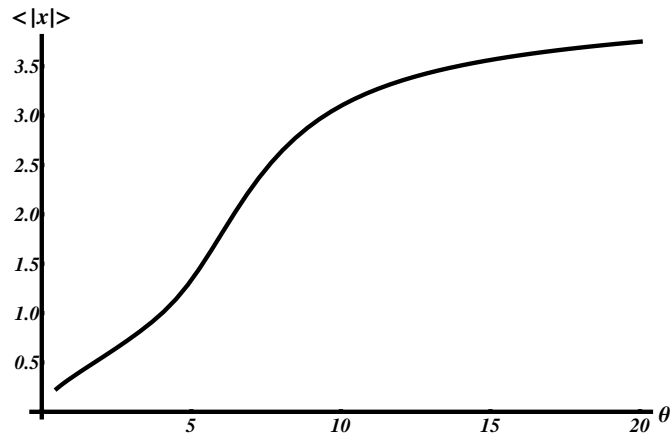
2.3.1 „Zerowa” asymetria

Jeżeli studnia centralna jest głębsza i szersza w stosunku do bocznych studni to stan stabilny i wysokotemperaturowy mają jednakowe własności – oscylacje wkoło centrum studni centralnej. Zatem ewolucja układu ze stanu stabilnego do wysokotemperaturowego nie jest transformacją



Rysunek 2.6: Przebiegi poziomów E_0^{TW} (linia czerwona), E_1^{TW} (linia niebieska), oraz poziomów jedno-studniowych: E_0^{SM} (linia kreskowana), E_0^{P-T} (linia kreska-kropka) dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii dla parametrów: (a) – $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, (b) – $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ dla (a) i (b) (wykresy potencjałów umieszczone w tle są schematyczne – tylko skala energetyczna jest zachowana).

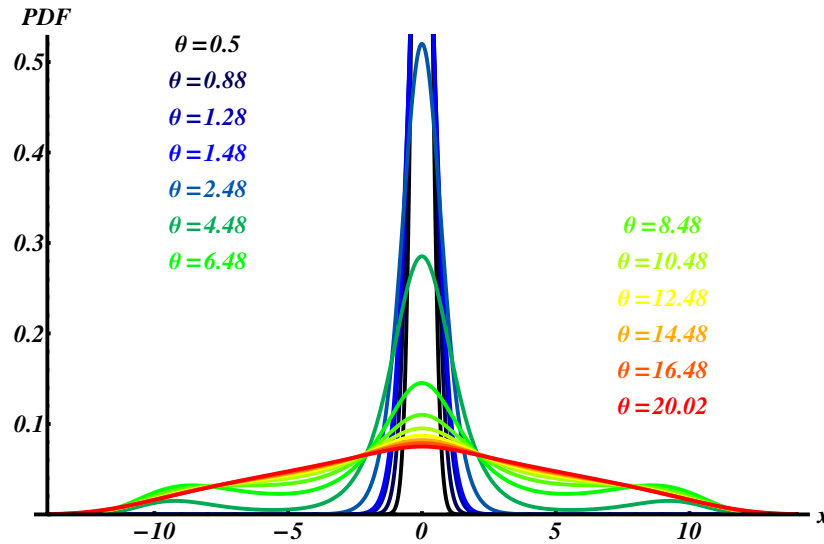
fazową. Nie obserwujemy zdecydowanego przyrostu wartości w przebiegu $\langle|x|\rangle$, patrz Rys. 2.7, ($\langle x \rangle \equiv 0$ dla potencjałów symetrycznych), a powolny wzrost tej funkcji jest efektem wzrostu amplitudy drgań cząstek. W wysokich temperaturach przyrost funkcji $\langle|x|\rangle$ zwalnia, co odzwierciedla ograniczenie drgań cząstek przez strome, zewnętrzne bariery potencjału. Funkcje



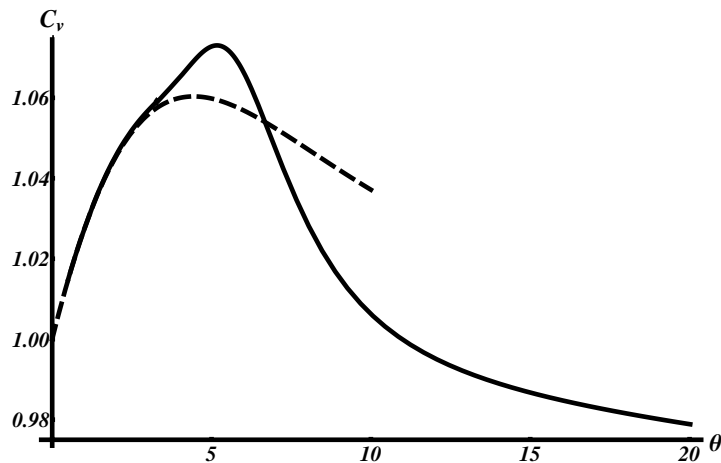
Rysunek 2.7: Wykres funkcji $\langle|x|\rangle$ dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

PDF (Rys. 2.8) w całym zakresie temperatur ulegają poszerzeniu wraz ze wzrostem temperatury, co odzwierciedla wzrost amplitudy drgań. Przebieg ciepła właściwego, Rys. 2.9, w niskich temperaturach pokrywa się z funkcją C_v dla fazy jedno-studniowej – małe oscylacje w centralnej studni potencjału. W wyższych temperaturach występuje pojedyncze maksimum przypomi-

nające obserwowane w przypadku układów z podwójną studnią potencjału.



Rysunek 2.8: Wykresy funkcji PDF wykreślone w kilku temperaturach, dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.



Rysunek 2.9: Wykres funkcji ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Linia przerywana przedstawia wykres ciepła właściwego dla fazy jedno-studniowej skojarzonej z drganiami cząstek w centralnej studni.

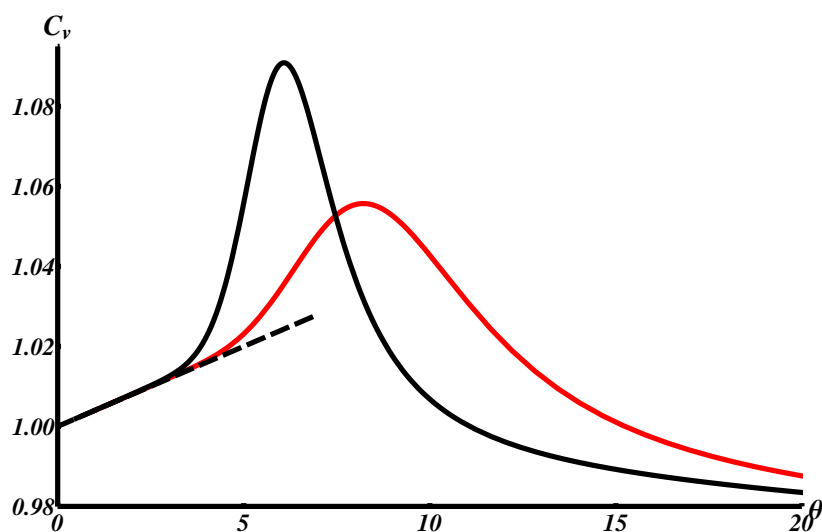
2.3.2 Asymetria typu przesunięcia

Okazuje się, że podklasa „zerowej” asymetrii jest pewnym szczególnym przypadkiem asymetrii typu *przesunięcia* dla układów z potencjałem w kształcie potrójnej studni, gdzie, w ogólności, średnie położenie drgań cząstek dla stanu stabilnego i wysokotemperaturowego są różne. Własności termodynamiczne układów z potrójną studnią o asymetrii przesunięcia posiadają wiele cech wspólnych z tymi zaobserwowanymi w przypadku układów z DW o „małej” asymetrii.

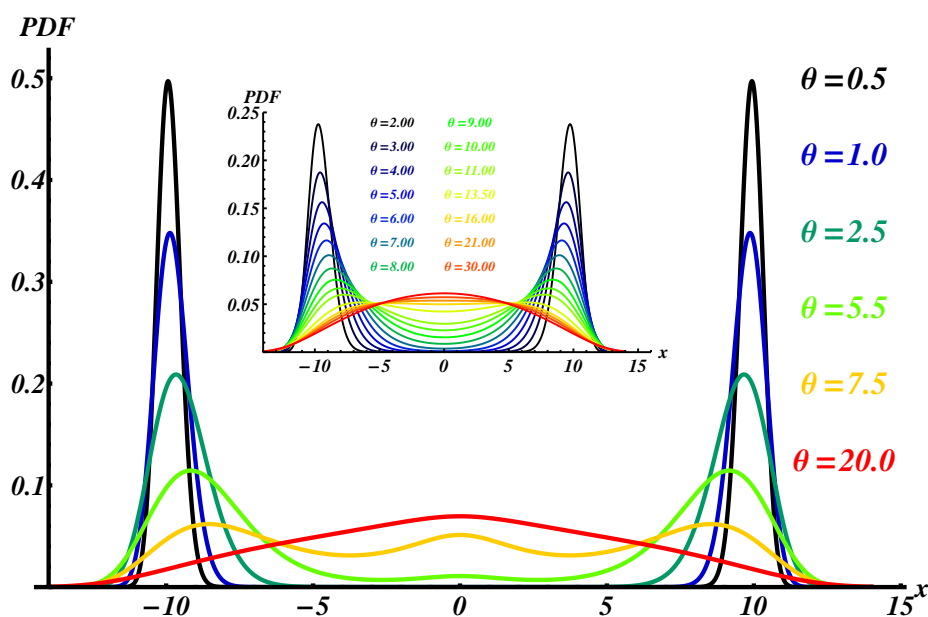
Dla przypadku potencjału węzłowego, gdzie stan stabilny w niskich temperaturach, skojarzony jest z drganiami cząstek w bocznych studniach, i zjawisko przecięcia poziomów jedno-studniowych występuje, ale już ponad szczytem barier potencjału, co nie prowadzi do zjawiska „odpychania” poziomów, patrz Rys. 2.6 – (b), obserwujemy jedną transformację fazową, o podobnym charakterze jak w przypadku układów z asymetryczną podwójną studnią o „małej” asymetrii. W niskich temperaturach oba najniższe poziomy E_0^{TW} , E_1^{TW} odpowiadają bocznym studniom; efekt tunelowy znosi degenerację poziomów jedno-studniowych.

Przebieg C_v , Rys. 2.10, bardzo przypomina te obserwowane dla układów z DW o „małej” asymetrii: w niskich temperaturach funkcja C_v pokrywa się z przebiegiem tej funkcji dla fazy jedno-studniowej skojarzonej z drganiami w studniach bocznych, a następnie, wyższych temperaturach, występuje szerokie maksimum.

Funkcje PDF, Rys. 2.11, ukazują stopniową zmianę położenia drgań cząstek w sieci od małych oscylacji wokół minimum lewej/prawej studni bocznej (stan stabilny) do wielko-amplitudowych drgań ponad barierą potencjału (stan wysokotemperaturowy). Na Rys. 2.11 przedstawione są dodatkowo funkcje PDF dla układu z symetryczną DW, gdzie nie obserwujemy procesu stopniowego wyłaniania lokalnego maksimum wkoło punktu $x=0$. Ewolucja funkcji PDF jest podobna do przypadku układów z potencjałem w kształcie DW o „małej” asymetrii, porównaj Rys. 1.8: w niskich temperaturach cząstki oscylują w głębszych, bocznych studniach, i dalej, ze wzrostem temperatury, drgania zwiększają swoją amplitudę tak, że możliwy jest przeskok nad barierą potencjału do oscylacji w płytszej studni centralnej (lokalne maksimum w przebiegach PDF); wielko-amplitudowe drgania ponad barierą potencjału w wysokich temperaturach.

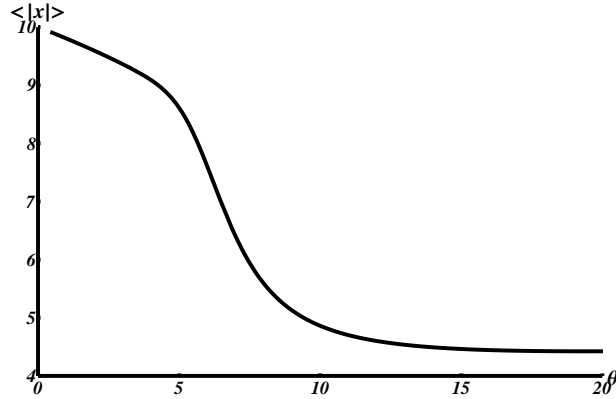


Rysunek 2.10: Wykres funkcji ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii typu przesunięcia dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$. Dodatkowo dla porównania został naniesiony wykres ciepła właściwego dla układu z symetrycznym potencjałem w kształcie DW dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$. Linia przerywana przedstawia wykres ciepła właściwego dla fazy jedno-studniowej skojarzonej z drganiami cząstek w lewej/prawej studni bocznej. Parametry: $k=10.0$, $\gamma=1.0$ jednakowe dla wszystkich przedstawionych wykresów.



Rysunek 2.11: Wykresy funkcji PDF, wykreślone w kilku temperaturach, dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii typu przesunięcia dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$. Wstawka: Wykresy funkcji PDF dla układu z potencjałem w kształcie symetrycznej DW dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$. Parametry: $k=10.0$, $\gamma=1.0$ jednakowe dla wszystkich przedstawionych wykresów.

Zmiana kształtu funkcji PDF odzwierciedla stopniowy spadek wartości funkcji $\langle |x| \rangle$, Rys. 2.12. W przypadku tego typu układów obserwujemy jedną transformację fazową ze stany stabilnego (drżania cząstek w bocznych studniach potencjału) do stanu wysokotemperaturowego, której towarzyszy szerokie maksimum C_v .



Rysunek 2.12: Wykres funkcji $\langle |x| \rangle$ dla układu z potencjałem V_{TW} o „małej” asymetrii typu przesunięcia dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=10.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

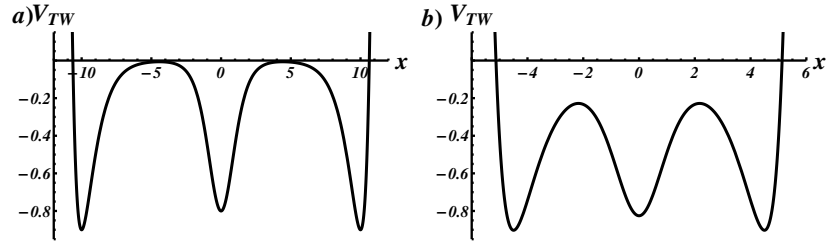
Własności termodynamiczne opisanych powyżej układów (1.1), (2.1), w znacznym stopniu przypominają te obserwowane w przypadku układów z podwójną studnią o „małej” asymetrii. Obserwujemy charakterystyczne szerokie maksimum w funkcji C_v . W przypadku DW, to maksimum odpowiadało aktywacji nieliniowych, kolektywnych wzbudzeń – kinków lub bell-shape’ów. W tym przypadku, podobne maksimum jest odbiciem aktywacji podobnych, nieliniowych wzbudzeń, charakterystycznych dla tego typu potencjałów.

Dla układów z potrójną studnią potencjału występuje konfiguracja typu *M-shape*, gdzie mimo *przecięcia poziomych* jedno-studniowych, mamy do czynienia z *jedną* transformacją fazową.

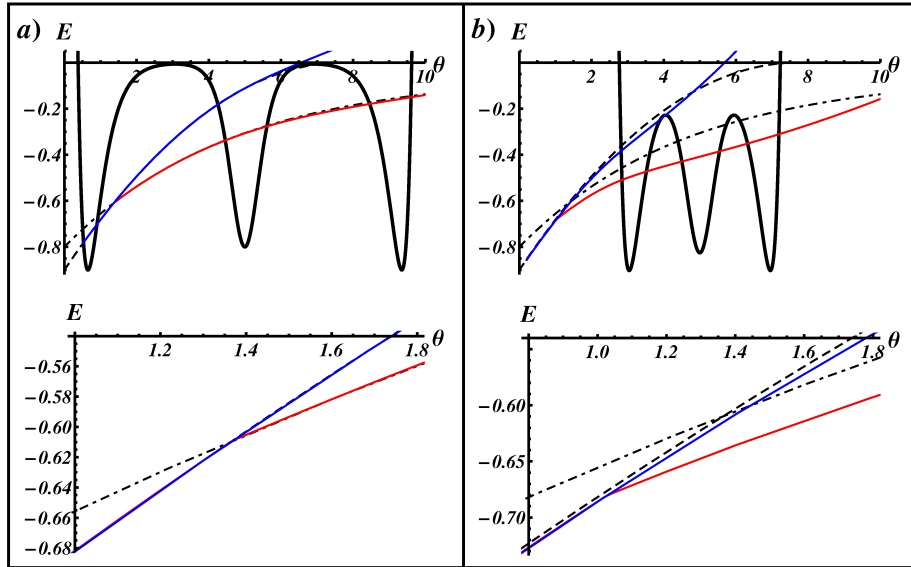
2.3.3 Asymetria typu *M-shape*

Przykładowy zakres parametrów potencjału V_{TW} odpowiadających konfiguracji typu M-shape obejmuje obszar zaznaczony kolorem żółtym na Rys. 2.4 ($U < V$ i $\kappa < \alpha_{1,2}$); rysunek 2.13 przedstawia przykładowy wykres potencjału V_{TW} . Kształt tego potencjału węzłowego nie wyróżnia się niczym szczególnym, ale zasadniczy wpływ na efekty termodynamiczne mają relacje $\frac{\alpha_{1,2}}{\kappa}$ i $\frac{V_{1,2}}{U}$.

Rys. 2.14 przedstawia przebiegi dwóch najniższych poziomów $E_{0,1}^{TW}$ dla układów z potencjałem z Rys. 2.13, z zaznaczonymi przebiegami poziomów jedno-studniowych – E_0^{P-T} , E_0^{SM} . W niskich temperaturach funkcje $E_{0,1}^{TW}$ są prawie zdegenerowane, a różnica $E_0^{P-T} - E_0^{SM}$ jest duża. Jednak, poziomy E_0^{SM} , i $E_{0,1}^{TW}$ rosną nierównomiernie wraz ze wzrostem temperatury i przecinają się w temperaturze θ^* , gdzie przebiegi $E_{0,1}^{TW}$ gwałtownie się rozbiegają – E_0^{TW} zmienia kierunek na zgodny z E_0^{P-T} , a E_1^{TW} kontynuuje swoją ewolucję zgodnie z E_0^{SM} , patrz Rys. 2.14 (a)-dolny. Wzmocniony efekt

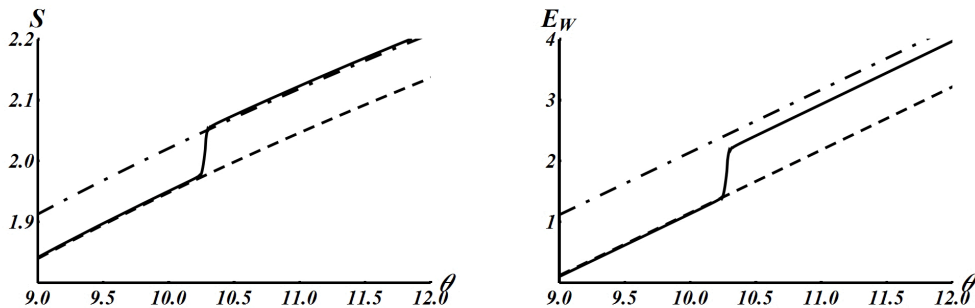


Rysunek 2.13: Przykładowe wykresy potencjału węzłowego V_{TW} typu *M-shape* dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=\{10.0$ (a), 4.5 (b)}, oraz $U=0.8$, $\kappa=0.8$, $\gamma=1.0$.



Rysunek 2.14: Przebiegi poziomów E_0^{TW} (linia czerwona), E_1^{TW} (linia niebieska), oraz poziomów jedno-studniowych: E_0^{SM} (linia kreskowana), E_0^{P-T} (linia kreska-kropka) dla układów z potencjałem V_{TW} typu *M-shape* dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=\{10.0$ (a), 4.5 (b)}, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ (wykresy potencjałów umieszczone w tle są schematyczne – tylko skala energetyczna jest zachowana) . Dolne wykresy stanowią powiększenie górnych w okolicy temperatury przecięcia poziomów jedno-studniowych.

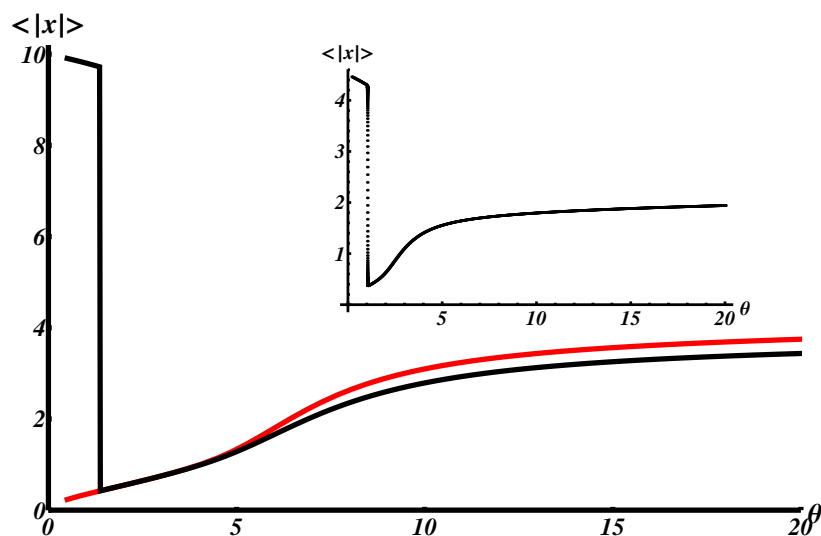
tunelowy powoduje przesunięcie temperatury przecięcia poziomów ku niższym wartościom, względem szacowanej θ^* , porównaj Rys. 2.14 (a)-dolny i (b)-dolny. Zmiana przebiegu E_0^{TW} odpowiada gwałtownej zmianie wartości funkcji termodynamicznych – entropii i energii wewnętrznej, Rys. 2.15; energia swobodna ma natomiast gładki przebieg. Porównanie tych funkcji z przebiegami odpowiednimi dla faz jedno-studniowych (linie przerywane na Rys. 2.15) ukazuje, że obserwowany „skok” odpowiada różnicy między wartościami wyznaczonymi przez fazy jedno-studniowe. Podobne zachowanie tych funkcji obserwowaliśmy w przypadku układów z DW o „dużej” asymetrii, co sugeruje, że i w tym przypadku, układu z potencjałem typu M-shape, zaobserwujemy indukowaną entropowo transformację fazową. Funkcja $\langle|x|\rangle$,



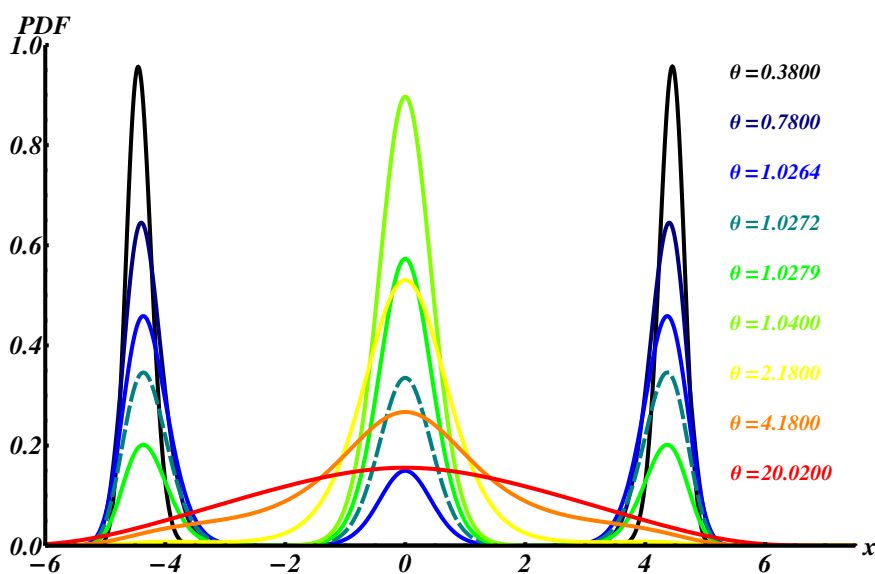
Rysunek 2.15: Przebiegi entropii (S) i energii wewnętrznej (E_W) dla z potencjałem V_{TW} typu M-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=4.5$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=10.0$. Linie przerywane odnoszą się do entropii i energii wewnętrznych skojarzonych z fazami jedno-studniowymi: studni centralnej – linia kreska-kropka, oraz lewej/prawej studni bocznej – linia kreskowana.

Rys. 2.16 doznaje niemal skokowej zmiany wartości w okolicy temperatury „odepchnięcia” poziomów. Porównanie tego przebiegu do przypadku „zerowej” asymetrii (linia czerwona na Rys. 2.16) ukazuje, że obserwujemy tutaj koherentny przeskok cząstek ze studni bocznych ($\langle|x|\rangle \approx p$) do centralnej ($\langle|x|\rangle \approx 0$), skąd ewolucja funkcji $\langle|x|\rangle$ (po skoku) przypomina przypadek „zerowej” asymetrii. Oznacza to, że własności termodynamiczne układu o asymetrii M-shape, w wyższych temperaturach, determinowane są głównie przez własności fazy związanej ze studnią centralną.

Funkcje PDF, Rys. 2.17, wykazują, wraz ze wzrostem temperatury, stopniową przemianę z rozkładu bistabilnego do rozkładu z pojedynczym, centralnym maksimum. Odpowiada to zmianie średniego położenia cząstek, zachodzącej podczas transformacji fazowej. W wąskim zakresie temperatur, gdzie dokonuje się transformacja, obserwujemy rozkłady trój-stabilne,



Rysunek 2.16: Wykres funkcji $\langle |x| \rangle$ dla układu z potencjałem V_{TW} typu M-shape (linia czarna) dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Dla porównania wykreślona jest dodatkowo funkcja $\langle |x| \rangle$ dla układu o „zerowej” asymetrii (linia czerwona) dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ – dane z Rys. 2.7. Wstawka: Wykres funkcji $\langle |x| \rangle$ (czarne punkty) dla układu o parametrach jak na rysunku głównym za wyjątkiem $p=4.5$.



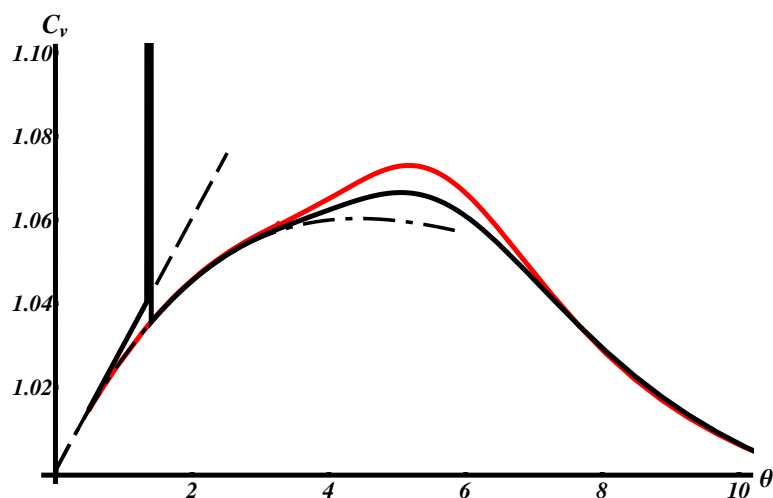
Rysunek 2.17: Wykresy funkcji PDF, wykreślone w kilku temperaturach, dla układu z potencjałem V_{TW} typu M-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=4.5$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Wykres kreskowany (dla $\theta = 1.0272$) przedstawia przejściowy rozkład trój-stabilny funkcji PDF, jakie realizują się w transformacji między rozkładem bistabilnym (niskie temperatury) a monostabilnym (wysokie temperatury).

(patrz Rys. 2.17). Można to interpretować jako „chwilową” (w sensie wąskiego zakresu temperatur) stabilizację nieliniowych wzbudzeń. Po zakończeniu transformacji obserwujemy stopniowe „topnienie” rozkładu monostabilnego, porównaj Rys. 2.8.

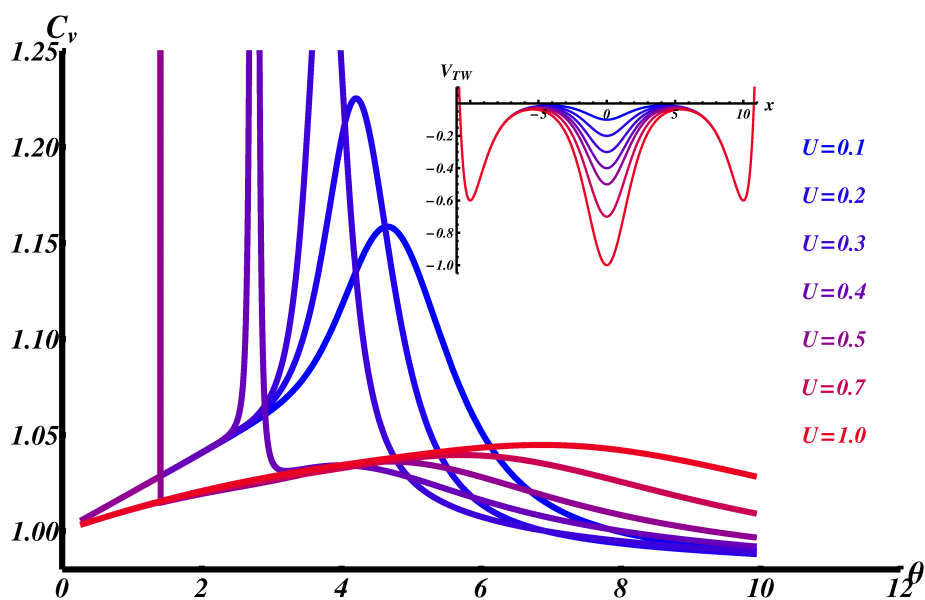
W przypadku układu o asymetrii *M-shape* obserwujemy *jedną* transformację fazową w okolicy temperatury θ^* (tj. przecięcia poziomów jedno-studniowych): ze stanu stabilnego (małe oscylacje cząstek wkoło minimów bocznych studni) do stanu metastabilnego (małe oscylacje wokół centralnej studni). Następnie, z dalszym wzrostem temperatury, układ przechodzi płynnie ze stanu metastabilnego do stanu wysokotemperaturowego. Wysokotemperaturowa przemiana nie jest transformacją fazową, gdyż, podobnie jak dla przypadku „zerowej” asymetrii, nie wiąże się ona ze zmianą średniego położenia drgań cząstek.

Wykresy ciepła właściwego, Rys. 2.18, otrzymane w tym przypadku bardzo przypominają te uzyskane dla układów z DW o „dużej” asymetrii. Podobnie, obserwujemy dwa charakterystyczne maksima: pierwsze, przypadające w temperaturze θ^* , wąski i wysoki pik, oraz dalej w wyższych temperaturach łagodne maksimum. W niskich temperaturach funkcja C_v odpowiada małym oscylacjom w lewej/prawej studni (patrz linia przerywana na Rys. 2.18), a w wyższych temperaturach (po transformacji) przebieg C_v , jakościowo, nie różni się od przypadku układu o „zerowej” asymetrii (patrz linia czerwona na Rys. 2.18).

Rysunek 2.19 przedstawia ewolucję funkcji C_v wraz ze zmianą głębokości centralnej studni (tj. rosnące wartości U) dla potencjału V_{TW} dla parametrów odpowiadających asymetrii *M-shape* w pewnym przedziale wartości U . Początkowe pogłębianie studni centralnej stabilizuje stan wysokotemperaturowy, wzbudzenia nieliniowe aktywują się w niższych temperaturach, oraz w większej liczbie (wyostrzenie pik). Wraz z dalszym wzrostem U , gdzie obserwowane maksimum w C_v staje się wąskim i wysokim pikiem, wyodrębnia się (ze stanu wysokotemperaturowego) jedno-studniowa faza związana z centralną studnią. W rzeczywistości, obserwowane ekstremum C_v , rozszczepia się na dwa maksima: wysoki i wąski pik (odpowiadający transformacji pomiędzy fazami jedno-studniowymi), oraz niskie maksimum umiejscowione w wyższych temperaturach, patrz $U=0.4$ na Rys. 2.19. Dalsze pogłębianie centralnej studni powoduje rozsuniecie maksimów C_v – niskotemperaturowe maksimum przemieszcza się w kierunku niższych temperatur (stopniowe zmniejszanie różnicy energii swobodnych pomiędzy fazami jedno-studniowymi). Ostatecznie, dla wartości $U > V_{1,2}$ układ osiąga klasę „zerowej” asymetrii – położenie niskotemperaturowego maksimum osiąga



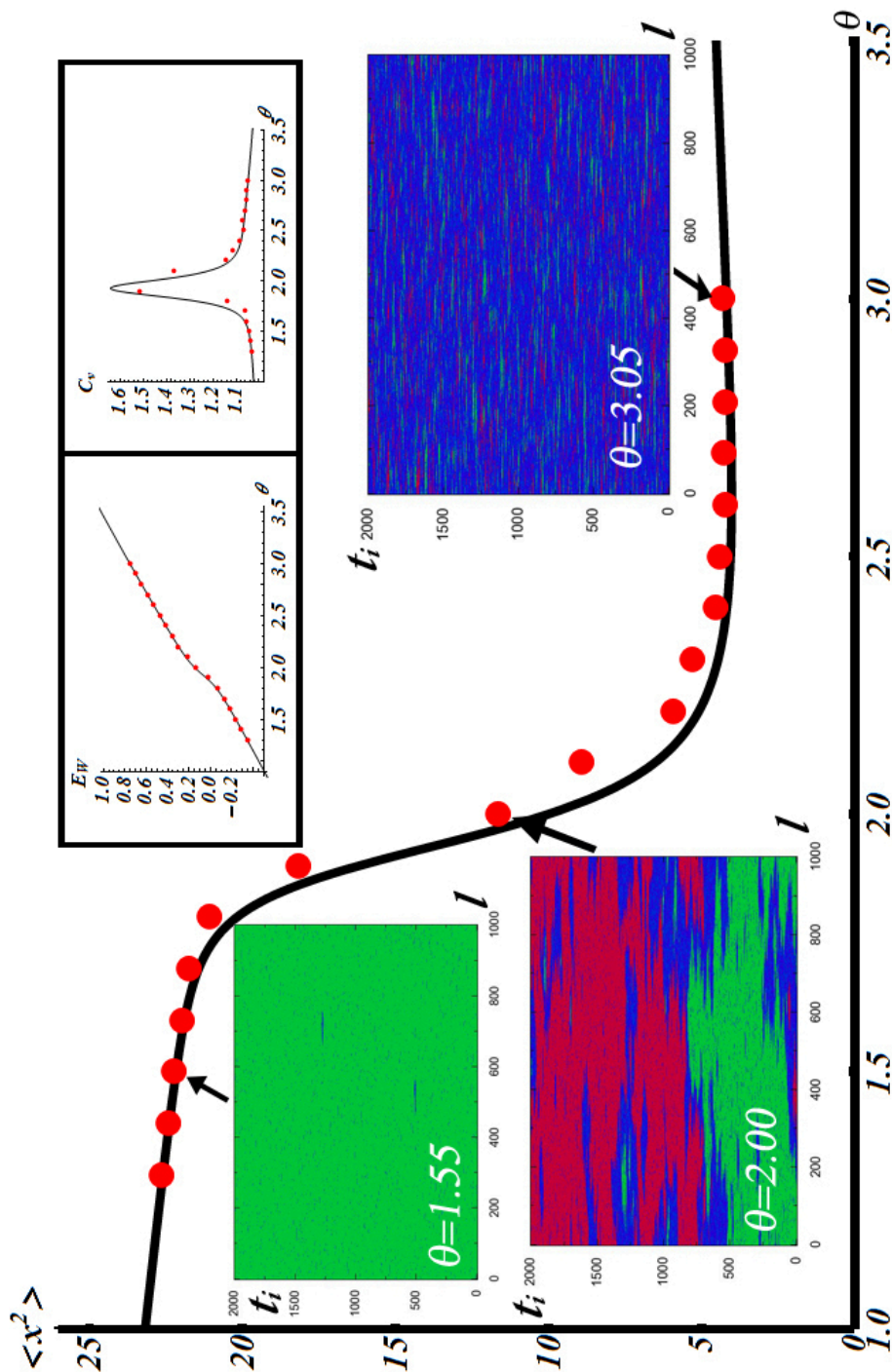
Rysunek 2.18: Wykres ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} typu M-shape (linia czarna) dla parametrów: $V_1=V_2=0.9$, $\alpha_1=\alpha_2=1.1$, $p=10.0$, $U=0.8$, $\kappa=0.8$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Dodatkowo dla porównania wykreślone są funkcje ciepła właściwego dla: układu o „zerowej” asymetrii (linia czerwona) dla parametrów z Rys. 2.9, oraz fazy jedno-studniowej związanej z małymi oscylacjami w lewej/prawej studni bocznej (linia przerywana), i studni centralnej (linia kreska-kropka).



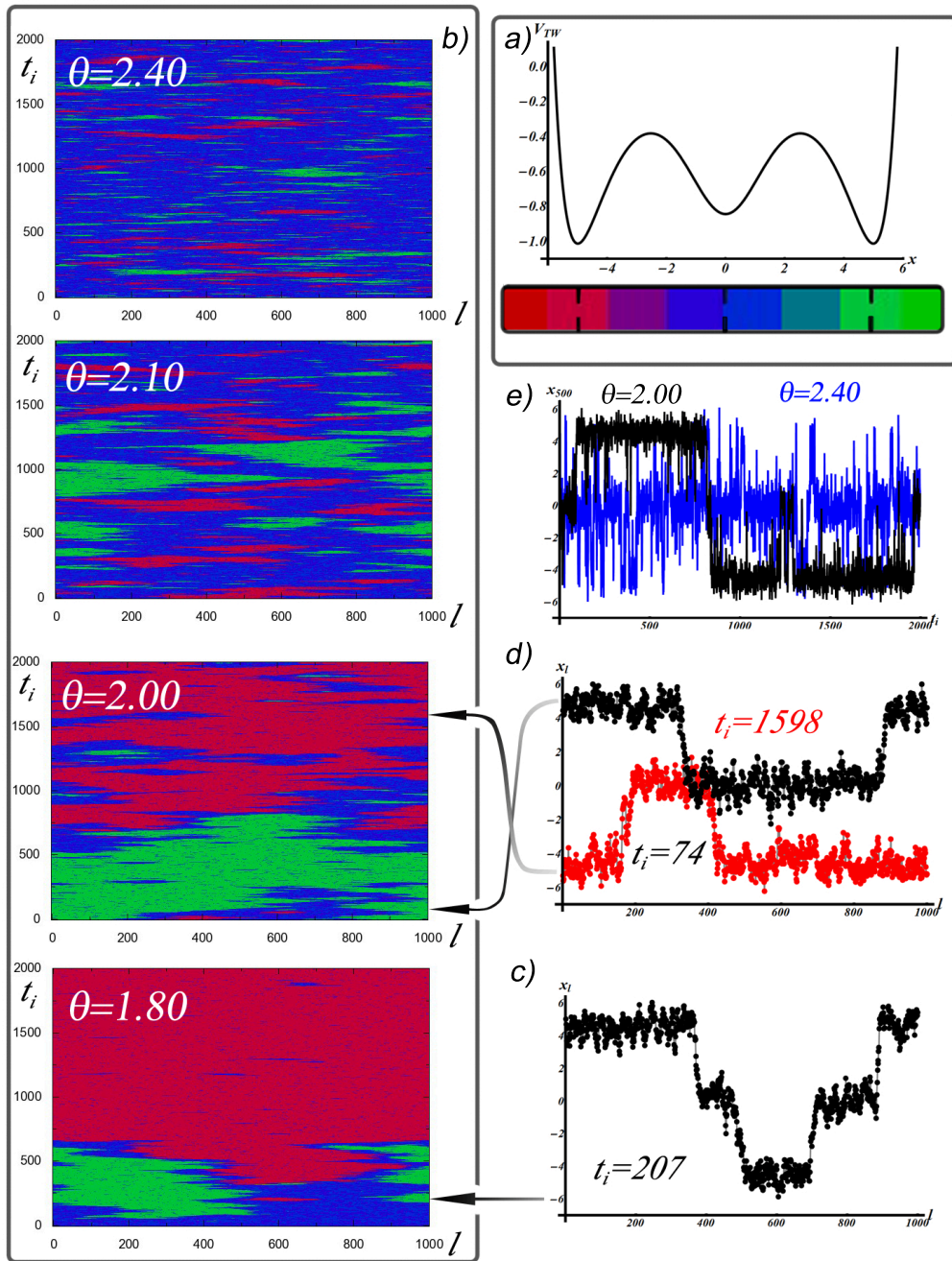
Rysunek 2.19: Wykresy ciepła właściwego dla układów z potencjałem V_{TW} wykreślone dla różnych głębokości centralnej studni – U . Stałe parametry potencjału: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.9$, $p=10.0$, $\kappa=0.5$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

zerową temperaturę i znika.

Podobnie jak w przypadku układów z potencjałem w kształcie DW o „dużej” asymetrii, w okolicach transformacji spodziewamy się zaobserwować efekty współistnienia faz. Symulacje przeprowadzone metodą Monte Carlo umożliwiają wgląd w takie dynamiczne własności układu, Rys 2.20. Jednakże, ze względu na ograniczenia techniczne (patrz dodatek E) nie udało się nam symulować układów o parametrach, które umożliwiałyby obserwację struktury C_v z dwoma maksimumami. Z tego względu zmuszeni byliśmy skupić się na układach, gdzie obie transformacje (stan stabilny – metastabilny, oraz przejście stan metastabilny – wysokotemperaturowy) przypadają w jednym przedziale temperatur – obserwujemy w takim przypadku jedno, stosunkowo wysokie maksimum w C_v , a „skok” wartości funkcji $\langle x^2 \rangle$ nie jest gwałtowny, patrz Rys. 2.20. Pomimo tych ograniczeń wyniki przeprowadzonych symulacji ukazują zmianę charakteru drgań cząstek w okolicach temperatury transformacji. W tym zakresie temperatur pojawiają się coraz liczniejsze i rozleglejsze wzbudzenia nieliniowe, podobnego typu jak bell shape’y obserwowane dla układów z DW, Rys. 2.21. Obrazują się one przejściami typu: czerwien(zieleń) – błękit – czerwien(zieleń) przy stałym t_i – (b) na Rys. 2.21 (porównaj z przypadkiem DW o „dużej” asymetrii Rys. 1.19). Wzbudzenia tego typu tworzą stabilne i rozległe domeny, tj. skończone łańcuchy cząstek („bąble”) fazy metastabilnej otoczone z obu stron „morzem” fazy stabilnej. Własności tych „dwu-studniowych” wzbudzeń, (d), wskazują iż leżą one u podstaw zjawisk transformacyjnych – stanowią mechanizm „przerzucania” cząstek pomiędzy sąsiadującymi studniami. W wyższych temperaturach coraz liczniejsze wzbudzenia nieliniowe zakotwiczone w przeciwnych studniach zaczynają tworzyć układy kaskadowe, tutaj ilustrowane przejściami typu: czerwien(zieleń) – błękit – zieleń(czerwien) przy stałym t_i – patrz (c). Przedział temperatur w których liczba tego typu wzbudzeń znacząco rośnie wskazuje, że stanowią one przejściowy typ drgań cząstek pomiędzy drganiami w studni centralnej, a wysoko-amplitudowymi oscylacjami wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego. Rysunek (e) przedstawia wykresy „trajektorii” pojedynczej cząstki (na węźle $l=500$) w temperaturze $\theta=2.0$ i 2.40 – przedstawia to ogólną zmianę charakteru drgań cząstek jaka zachodzi w zakresie od niskich do wysokich temperatur.



Rysunek 2.20: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo dla układu (1000-a cząstek) z potencjałem węzłowym V_{TW} typu M-shape dla parametrów: $V_1 = V_2 = 1.0$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.9$, $p = 5.0$, $U = 0.8$, $\kappa = 0.55$ oraz $k = 10.0$, $\gamma = 1.0$. Wykresy przedstawiają porównanie wyników otrzymanych na drodze symulacji MC (czerwone punkty) z wynikami analitycznymi (linie ciągłe). Wykres główny przedstawia porównanie średniego kwadratu położenia $\langle x^2 \rangle$; Wstawka w ramce: energię wewnętrzną (E_W) oraz ciepło właściwe (C_v). Dodatkowo zamieszczone zostały przykładowe przebiegi symulacji dla kilku temperatur (strzałki wskazują temperaturę jakiej dotyczą) zakodowane względem kolorowej mapy położeń (patrz (a) na Rys. 2.21).



Rysunek 2.21: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo dla układu (1000-a cząstek) z potencjałem węzłowym V_{TW} typu M-shape dla parametrów jak na Rys. 2.20: (a) – kolorowa mapa położenia cząstek względem potencjału węzłowego. (b) – przebiegi symulacji dla kilku temperatur, położenia cząstek zakodowane względem mapy położenia (a); t_i – liczba porządkowa losowej konfiguracji, l – numer cząstki w łańcuchu, (c) – konfiguracja układu przedstawiająca kaskadowe, nieliniowe wzbudzenie, (d) – konfiguracje układu przedstawiające nieliniowe wzbudzenia typu „dwu-studniowego”, (e) – wykres funkcji x_{500} – „trajektorii” Monte Carlo pojedynczej cząstki na węzle $l=500$ dla temperatur: $\theta=2.00$ (linia czarna), $\theta=2.40$ (linia błękitna).

Potencjał „ ϕ^6 ” typu *M-shape*

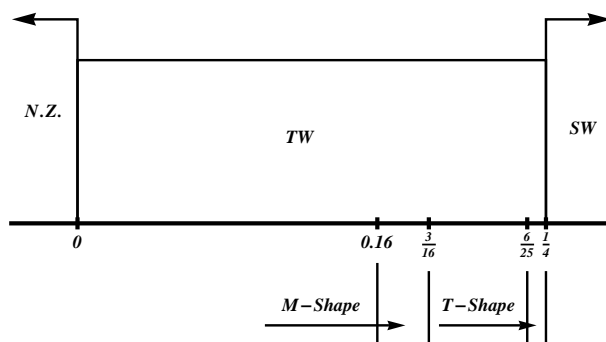
Potencjał typu M-shape można także przedstawić jako potencjał „ ϕ^6 ”:

$$V_{\phi^6}(x) = \frac{m\omega_0^2}{\xi^2} \left(\frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{4}x^4 + \frac{A_0}{6}x^6 \right). \quad (2.9)$$

Dobór jednostek bezwymiarowych ogranicza liczbę swobodnych parametrów tego potencjału tylko do A_0 . Potencjał (2.9) może przyjmować kształt: *nie związany* (N.Z.) – dla $-\infty < A_0 \leq 0$, TW – dla $0 < A_0 < 0.25$, oraz SW – dla $A_0 \geq 0.25$, patrz Rys. 2.22. „Potencjał” w obszarze *nie związanym* odpowiada warunkom

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V_{\phi^6}(x) = -\infty.$$

zatem jest niefizyczny.



Rysunek 2.22: Oś parametru A_0 determinującego kształt potencjału V_{ϕ^6} , podzielona na obszary typowych konfiguracji: SW – pojedyncza studnia, TW – potrójna studnia, N.Z. – „nie związany”. Dodatkowo naniesione są hipotetyczne obszary, gdzie potencjał ten odpowiada kształtom: M-shape, oraz T-shape, otrzymane na drodze przybliżenia harmonicznego dla składowych studni. Okazuje się jednak, że klasa T-shape jest całkowicie poza zasięgiem możliwych kształtów potencjału „ ϕ^6 ” (nie spełnia rzeczywistych warunków stawianych przez własności potencjałów tego typu).

Możliwość kontroli kształtu potencjału (2.9) poprzez zmianę wartości tylko jednego parametru, w wielu aplikacjach można uznać za zaletę. Jednakże, jakkolwiek zmiana wartości parametru A_0 pociąga za sobą modyfikację własności wszystkich trzech studni jednocześnie, co nie pozwala swobodnie dostrajać kształtów składowych studni, w przypadku potrójnej studni. Postać tego potencjału nie pozwala na analizę przebiegów faz jedno-studniowych, i oszacowania stopnia asymetrii potencjału w zależności od wartości parametru A_0 . W takim wypadku możemy posłużyć się, dość słabym przybliżeniem harmonicznym dla składowych studni, tj.

$$V_{\phi^6}^C = V_{\phi^6}''(0) \cdot x^2, \quad (2.10)$$

dla centralnej studni (C – centralna), oraz w przypadku studni bocznych (B – boczna)

$$V_{\phi^6}^B = V_{\phi^6}''(x_{1,2}) \cdot x^2 + V_{\phi^6}(x_{1,2}). \quad (2.11)$$

gdzie punkty $x_{1,2}$ wyznaczają położenie minimów bocznych studni

$$x_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{1-4A_0}}{2A_0} + \frac{1}{2A_0}}. \quad (2.12)$$

Współczynniki potencjałów harmonicznycch wynoszą

$$V_{\phi^6}''(0) = 1, \quad (2.13)$$

$$V_{\phi^6}''(x_{1,2}) = \frac{-4A_0 + \sqrt{1-4A_0} + 1}{A_0}, \quad (2.14)$$

oraz

$$V_{\phi^6}(x_{1,2}) = -\frac{-6A_0 - \sqrt{1-4A_0}(4A_0 - 1) + 1}{24A_0^2}. \quad (2.15)$$

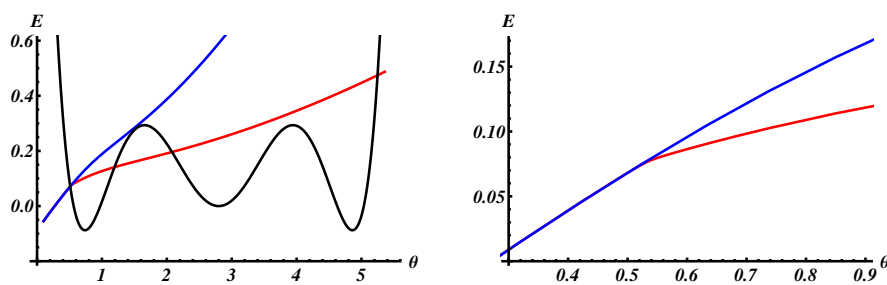
Powyższe parametry pozwalają zapisać wyrażenie dla najniższych poziomów energetycznych, odpowiadających harmonicznemu potencjałom $V_{\phi^6}^C$, $V_{\phi^6}^B$, odpowiednio:

$$E_0^C(\theta) = \frac{\theta}{2\gamma\sqrt{k}}, \quad (2.16)$$

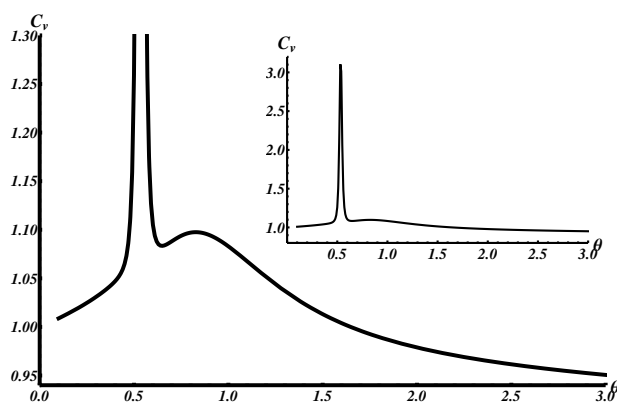
$$E_0^B(\theta) = \sqrt{\frac{-4A_0 + \sqrt{1-4A_0} + 1}{A_0}} \cdot \frac{\theta}{2\gamma\sqrt{k}} + V_{\phi^6}(x_{1,2}), \quad (2.17)$$

Wyniki analizy (ograniczone do najciekawszych konfiguracji M-shape i T-shape) na podstawie harmonicznego przybliżenia dla składowych studni zostały przedstawione na Rys. 2.22.

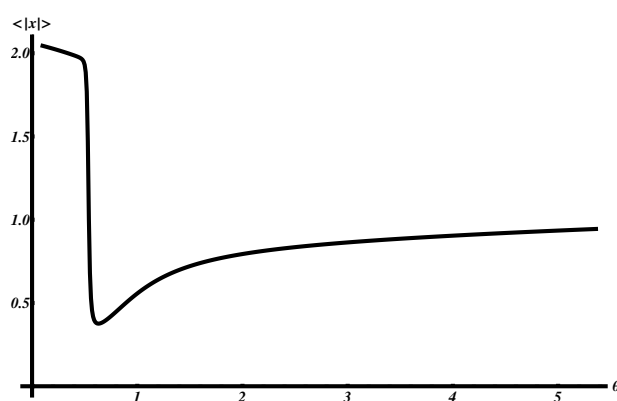
Przykładowe przebiegi dwóch najniższych poziomów równania pseudo-Schrödingera dla jednowymiarowego układu opisanego hamiltonianem (1.1) z potencjałem węzłowym V_{ϕ^6} o asymetrii typu M-shape, przedstawia Rys. 2.23. Podobnie jak w poprzednim przypadku, potencjału V_{TW} , zjawisko „odepchnięcia” poziomów prowadzi do szczególnego zachowania funkcji termodynamicznych układu. W szczególności Cv, Rys. 2.24, gdzie obserwujemy dwa typowe piki: pierwszy, wysoki i wąski, któremu towarzyszy gwałtowny „skok” wartości w przebiegu średniego modułu położenia cząstek $\langle |x| \rangle$, Rys. 2.25, oraz, w nieco wyższych temperaturach, drugie – łagodne i szerokie maksimum, które odzwierciedla termiczną aktywację nieliniowych wzbudzeń. Rosnąca liczba wzbudzeń nieliniowych odzwierciedla się w stopniowym „topnieniu” i „wlewaniu” funkcji PDF, Rys. 2.26, na obszary studni bocznych.



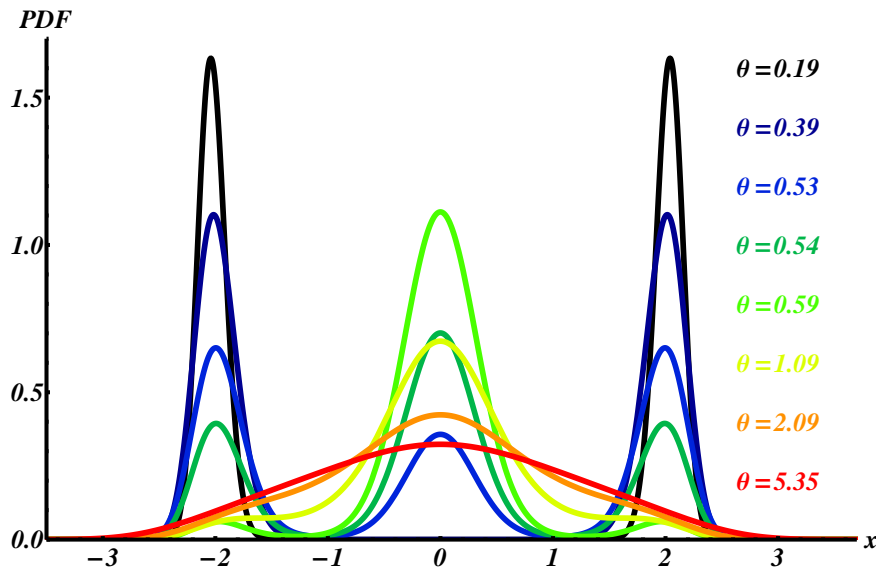
Rysunek 2.23: Wykres dwóch najniższych poziomów równania (1.32) dla układu z potencjałem V_{ϕ^6} typu M-shape dla parametru $A_0=0.18$. Linia czerwona – poziom zerowy, linia niebieska – poziom pierwszy. Rysunek po prawej stronie stanowi zbliżenie lewego w okolicy temperatur „odepchnięcia” poziomów. (Wykres potencjału umieszczony w tle jest schematyczny – tylko skala energetyczna jest zachowana).



Rysunek 2.24: Wykres ciepła właściwego dla układu z potencjałem węzłowym V_{ϕ^6} typu M-shape dla parametru $A_0=0.18$. Wstawka: ten sam wykres w innej skali.



Rysunek 2.25: Wykres funkcji $\langle |x| \rangle$ dla układu z potencjałem węzłowym V_{ϕ^6} typu M-shape dla parametru $A_0=0.18$.



Rysunek 2.26: Wykresy funkcji PDF wykreślone w kilku temperaturach dla układu z potencjałem węzłowym V_{ϕ^6} typu M-shape dla parametru $A_0=0.18$.

Podsumujmy. Funkcje termodynamiczne *jednowymiarowej* sieci z potencjałem węzłowym w kształcie *potrójnej* studni o asymetrii typu *M-shape*, oraz *harmonicznym* sprzężeniu między węzłowym, ukazują *jedną* transformację fazową ze stanu stabilnego (oscylacji w bocznych studniach) do stanu metastabilnego (oscylacji w studni centralnej); przejście ze stanu stabilnego do wysokotemperaturowego nie jest transformacją – nie zachodzi zmiana średniego położenia cząstek. Klasa asymetrii tego typu możliwa jest do osiągnięcia także dla tzw. potencjału „ ϕ^6 ” (2.9). Tej indukowanej entropowo transformacji towarzyszy, wyraźnie zaznaczone w funkcji Cv, ostre maksimum. Podobny ostry pik w funkcji Cv obserwowali Gooding i Morris w swoich badaniach [13] nad jednowymiarową siecią z zastosowaniem potencjału „ ϕ^6 ” w kształcie potrójnej studni z bocznymi studniami głębszymi niż centralną. Gooding i Morris pokazali, że wprowadzając do układu dodatkowe *anharmoniczne* oddziaływanie międzywęzłowe (o specyficznym charakterze) temperatura transformacji fazowej ulega przesunięciu ku niższym wartościom, oraz jej przebieg staje się znacznie gwałtowniejszy. Zastosowany anharmonizm oddziaływania został tak dobrany, że efektywna stała sprzężenia jest mniejsza w wysokich temperaturach niż w niskich: w niskich temperaturach cząstki są mocniej ze sobą związane. Ten nowy składnik powoduje obniżenie entropii (wzrost energii swobodnej), co przekłada się na stabilizację fazy wysokotemperaturowej. Gooding i Morris w swojej pracy przyjęli potencjał „ ϕ^6 ” (jedno szerokie maksimum w Cv), taki by transfor-

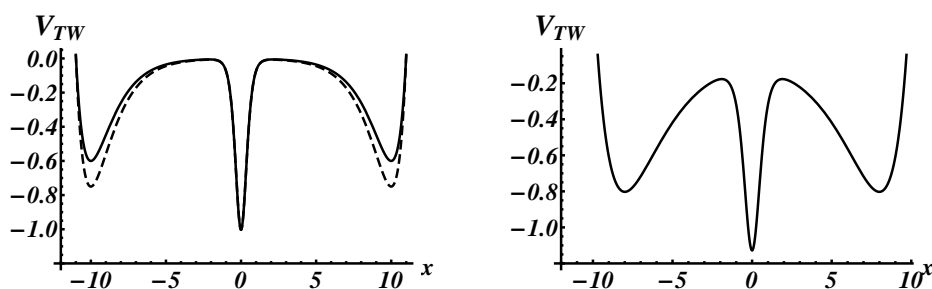
macja fazowa nastąpiła w zakresie temperatur, gdzie wzbudzenia nieliniowe są jeszcze nieliczne. Nasze rozważania opierają się na podobnym efekcie: manipulowanie szerokościami studni potencjału węzłowego (tj. pogłębianie asymetrii kształtu) powoduje zmianę entropii oscylacyjnej fazy z nią powiązanej. Odpowiednio dobrany stopień asymetrii (tj. konfiguracje z klasy M-shape) prowadzi do zrównania energii swobodnych faz odpowiadających pojedynczym studniom potencjału w temperaturze, gdzie wzbudzenia nieliniowe są jeszcze nieliczne.

Obserwujemy zatem dwa mechanizmy prowadzące do transformacji fazowej w jednowymiarowej sieci. Gooding i Morris pokazali [2], że zaobserwowana przez nich transformacja w *jednowymiarowym* układzie prowadzi do przejścia fazowego (pierwszego rodzaju) w *dwuwymiarowym* wariacie swojego modelu. Interesujące jest zatem postawienie pytania, czy w wyższych wymiarach, dla układów o potencjale węzłowym typu *asymetrii kształtu*, M-shape, i przy *harmonicznym* sprzężeniu międzywęzłowym, zaobserwujemy podobne przejście fazowe?

2.4 Duża asymetria

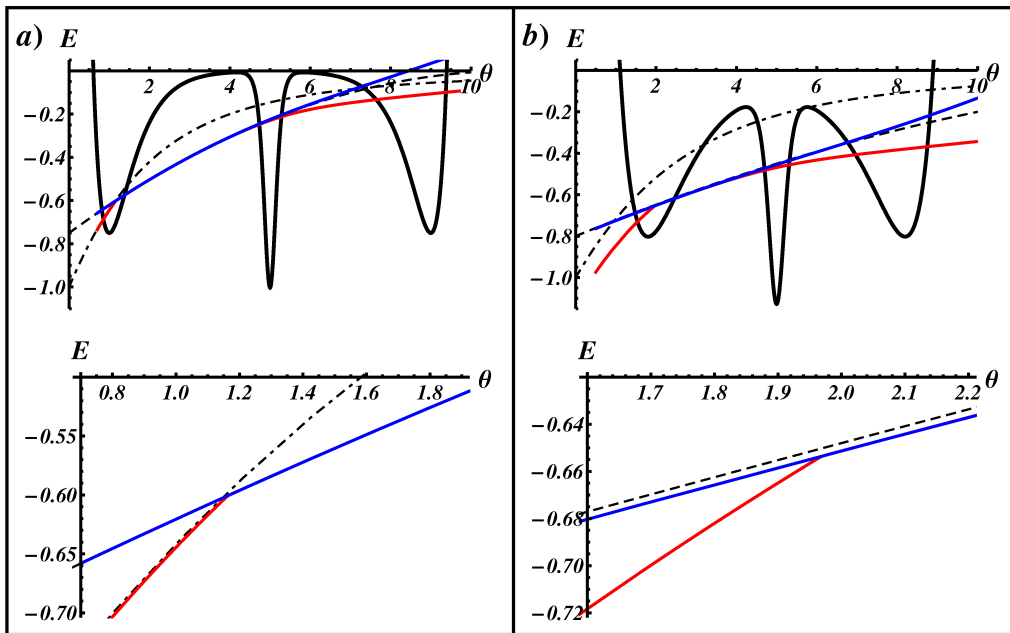
2.4.1 Asymetria typu *T-shape*

Potencjał w kształcie potrójnej studni typu T-shape charakteryzuje się, w ogólności, węższą i głębszą studnią centralną w stosunku do symetrycznych bocznych (Rys. 2.27). Zachowanie dwóch najniższych wartości własnych równia (1.32), dla tego przypadku przedstawiono na Rys. 2.28 (E_0^{TW} – linia czerwona, E_1^{TW} – linia błękitna). W niskich temperaturach rozmiesz-



Rysunek 2.27: Przykładowe wykresy potencjału V_{TW} typu T-shape dla parametrów (a): $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$ (linia ciągłą), $V_1=V_2=0.75$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$ (linia kreskowana), (b): $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=1.0$, $\kappa=1.5$.

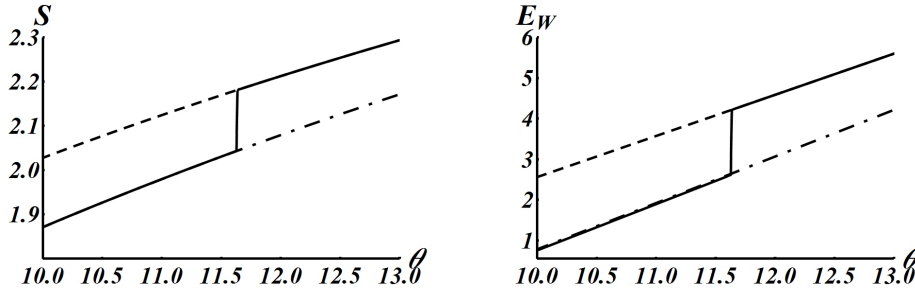
czenie poziomów przypomina przypadek „zerowej” asymetrii: przebieg E_0^{TW} pokrywa się z E_0^{PT} , a E_1^{TW} z E_0^{SM} : różnica wartości $E_1^{TW} - E_0^{TW}$ jest duża. Jednak, poziom E_0^{PT} wzrasta szybciej wraz z temperaturą, niż E_0^{SW} , i w temperaturze θ^* następuje ich przecięcie. Prowadzi to do „odepchnięcia” poziomów E_0^{TW} i E_1^{TW} (patrz (a) na Rys. 2.28). Wykres (b) na Rys. 2.28 przedstawia przykładowe zachowanie poziomów w obecności niższej i węższej bariery potencjału między studniami. Podobnie obserwujemy zjawisko „odepchnięcia” poziomów o gwałtownym przebiegu, podobnie jak dla (a).



Rysunek 2.28: Przebiegi poziomów E_0^{TW} (linia czerwona), E_1^{TW} (linia niebieska), oraz poziomów jedno-studniowych: E_0^{SM} (linia kreskowana), E_0^{P-T} (linia kreska-kropka) dla układów z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: (a) – $V_1=V_2=0.75$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$, (b) – $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=1.0$, $\kappa=1.5$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$ dla (a) i (b) (wykresy potencjałów umieszczone w tle są schematyczne – tylko skala energetyczna jest zachowana). Dolne wykresy stanowią powiększenie górnych w okolicy temperatury przecięcia poziomów jedno-studniowych.

Zachowanie funkcji termodynamicznych przypomina przypadek M-shape. Energia swobodna ma gładki przebieg, a energia wewnętrzna i entropia doznają skoku wartości w okolicach temperatury θ^* (Rys. 2.29). Porównanie tych funkcji termodynamicznych do odpowiednich przebiegów jedno-studniowych wskazuje, że w układzie, w okolicy θ^* , zachodzi indukowana entropowo transformacja fazowa.

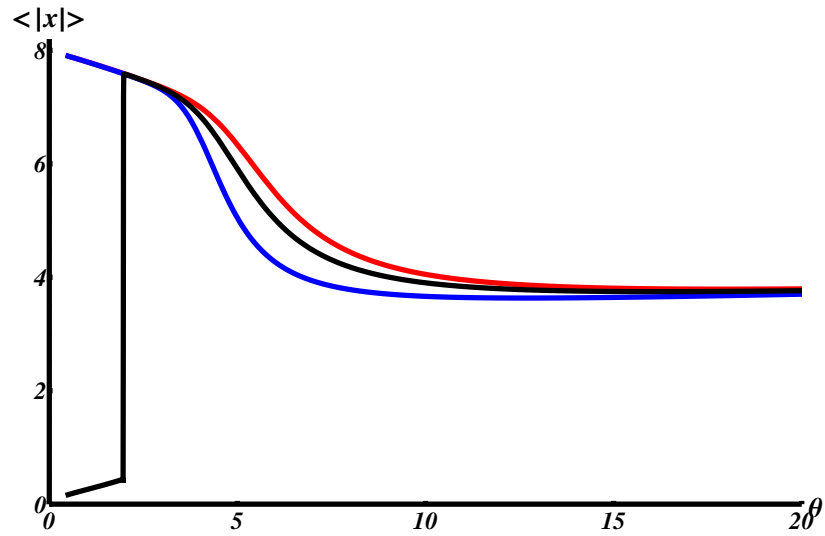
Przebieg funkcji $\langle |x| \rangle$, Rys. 2.30, wykazuje „skok” w pobliżu temperatury θ^* od $\langle |x| \rangle \approx 0$ do $\langle |x| \rangle \approx p$, skąd następnie wykres $\langle |x| \rangle$ przypomina



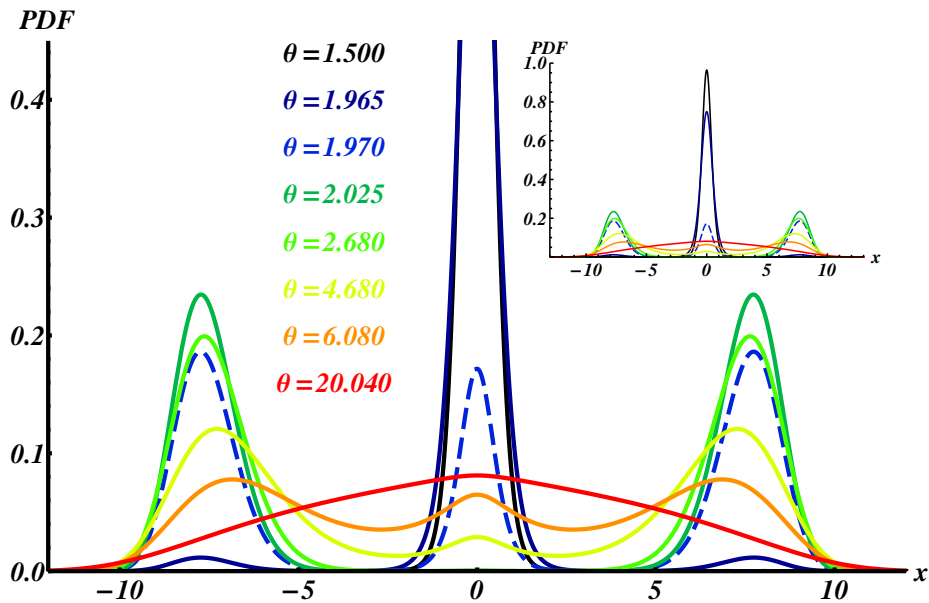
Rysunek 2.29: Przebiegi entropii S i energii wewnętrznej E_W dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.75$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$. Linie przerywane przedstawiają przebiegi entropii i energii wewnętrznej dla faz jedno-studniowych: studni centralnej (linia kreska-kropka), oraz lewej/prawej studni bocznej (linia kreskowana). Parametry $k=10.0$, $\gamma=10.0$ dla wszystkich przebiegów.

ten otrzymany w przypadku asymetrii przesunięcia, patrz linia czerwona i błękitna (dwa różne kształty centralnej studni) na Rys. 2.30. Dla układów o asymetrii przesunięcia, dryf wartości $\langle |x| \rangle$ odzwierciedlał proces transformacji fazowej ze stanu stabilnego (małych oscylacji cząstek w bocznych studniach) do stanu wysokotemperaturowego (wielko-amplitudowe oscylacje wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego). W przypadku układów T -shape mamy do czynienia z *sekwencją dwóch* transformacji fazowych (podobnie jak dla układów z DW o „dużej” asymetrii): niskotemperaturowa – ze stanu małych oscylacji w centralnej studni, do stanu małych oscylacji w lewej/prawej studni bocznej, oraz wysokotemperaturowa do stanu wielko-amplitudowych oscylacji wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego.

Zachowanie funkcji PDF przedstawiono na Rys. 2.31. W niskich temperaturach funkcje PDF mają rozkład skoncentrowany w centralnej studni. W okolicach temperatury θ^* obserwujemy przejście do rozkładu bistabilnego skoncentrowanego w bocznych studniach. Podobnie jak we wszystkich poprzednich przypadkach (z potencjałem podwójnym czy potrójnym), gdzie mieliśmy do czynienia z transformacją fazową towarzyszącą efektowi „odpychania” poziomów, obserwujemy tutaj tymczasową stabilizację wzbudzeń nieliniowych – występowanie rozkładu trój-stabilnego jako stanu przejściowego między monostabilnymi a bistabilnymi funkcjami PDF, patrz kreskowany wykres dla $\theta=1.970$ na Rys. 2.31. Z dalszym wzrostem temperatury zmiana kształtu funkcji PDF ma podobny charakter jak w przypadku asymetrii przesunięcia (porównaj Rys. 2.11): stopniowe „topnienie” funkcji w maksimach skoncentrowanych w bocznych studniach, z jednoczesnym wzrostem wartości w okolicy obszaru centralnej studni – przejście do



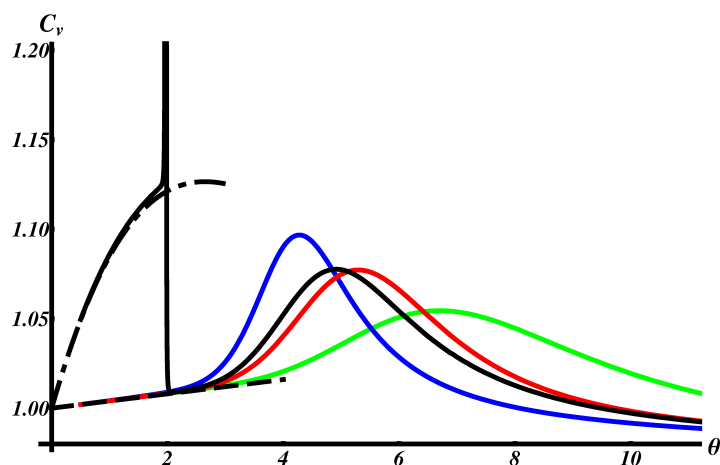
Rysunek 2.30: Wykres funkcji $\langle |x| \rangle$ dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=1.0$, $\kappa=1.5$ – linia czarna. Dodatkowo zamieszczone są wykresy $\langle |x| \rangle$ dla dwóch układów z potencjałem V_{TW} o asymetrii przesunięcia dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=0.6$, $\kappa=1.0$ – linia czerwona, $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$ – linia błękitna, ($k=10.0$, oraz $\gamma=1.0$ dla wszystkich przebiegów).



Rysunek 2.31: Wykresy funkcji PDF, wykreślone w kilku temperaturach, dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=1.0$, $\kappa=1.5$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Wstawka: to samo ale w pełnym zakresie wartości.

rozkładu trój-stabilnego. Ostatecznie, w wysokich temperaturach funkcje PDF przyjmują „gaussowski” kształt – szeroki i niski rozkład monostabilny wycentrowany w centralnej studni.

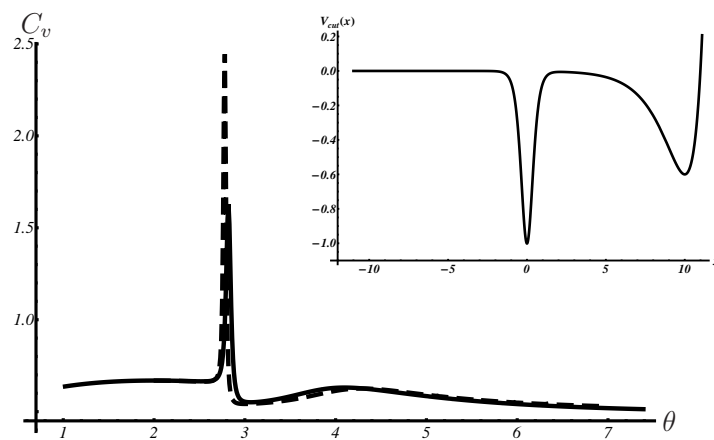
Funkcja C_v , Rys. 2.32, nie różni się od tej z przypadku M-shape. Obserwujemy dwa charakterystyczne maksima: niskotemperaturowe – wysoki i wąski pik (w okolicy θ^*), oraz wysokotemperaturowe – łagodne maksimum. Podobnie jak w przypadku M-shape możemy dokonać analizy poprzez identyfikację głównych wkładów. W przedziale niskich temperatur funkcja ta pokrywa się z przebiegiem fazy związanej ze studnią centralną (linia kreska-kropka), a dla wyższych zaś temperatur z wykresem otrzymanym w przypadku asymetrii przesunięcia (linia czerwona i błękitna). Kształt i położenie maksimum funkcji C_v dla układu z DW (linia zielona) i układu T-shape wskazują na wspólną ich genezę – rosnącą liczbę wzbudzeń nieliniowych.



Rysunek 2.32: Wykres funkcji ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=1.0$, $\kappa=1.5$ – linia czarna. Dodatkowo naniesione zostały wykresy ciepła właściwego dla układów z: potencjałem o asymetrii przesunięcia – $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=0.6$, $\kappa=1.0$ – linia czerwona, $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.4$, $p=8.0$, $U=0.6$, $\kappa=0.6$ – linia błękitna, oraz symetrycznym potencjałem DW (linia zielona) dla parametrów jak dla wykresu głównego, ale z $U=0.0$; przebiegi C_v dla faz jedno-studniowych: linia kreskowana – faza studni bocznych, linia kreska-kropka – faza studni centralnej. Pozostałe parametry $k=10.0$, i $\gamma=1.0$ dla wszystkich przebiegów.

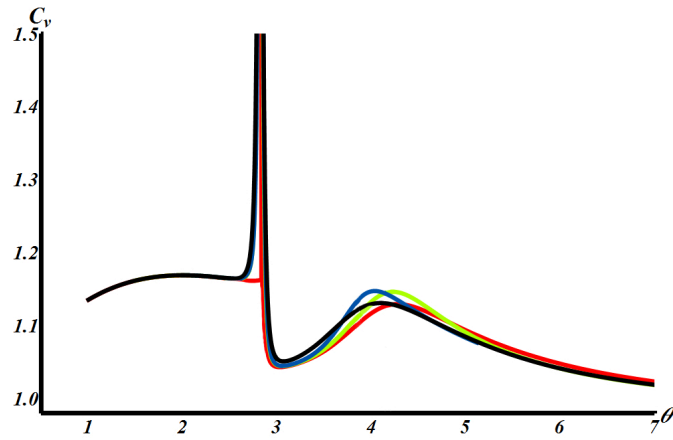
Rysunek 2.33 przedstawia zależność C_v od temperatury dla dwóch układów: typu T-shape (linia czarna), i T-shape z „odciętą” lewą studnią, tj. $V_1=0$, w zakresie temperatur gdzie najniższy poziom równania (1.32) znajduje się poniżej szczytu bariery potencjału. Podobieństwo obu tych wykresów w sensie jakościowym i, co zaskakujące, ilościowym, świadczy o uniwer-

salności wzbudzeń w rozważanych przez nas jednowymiarowych układach. Okazuje się, że nawet złamanie symetrii potencjału węzłowego w układach z potrójną studnią w relacji $V_1 > V_2$ (Rys. 2.34), lub $V_1 > V_2$ i $\alpha_1 > \alpha_2$ (Rys. 2.35), tj. wprowadzenie dodatkowej fazy metastabilnej o wyższej energii swobodnej, ostatecznie nie prowadzi do jakościowych zmian funkcji C_v . Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że kluczową rolę, w termodynamice jednowymiarowych układów z multi-stabilnym potencjałem węzłowym i harmonicznym sprzężeniem, odgrywa stopień „wewnętrznej” asymetrii potencjału – względnej różnicy kształtów pomiędzy składowymi studniami potencjału jednocząstkowego.

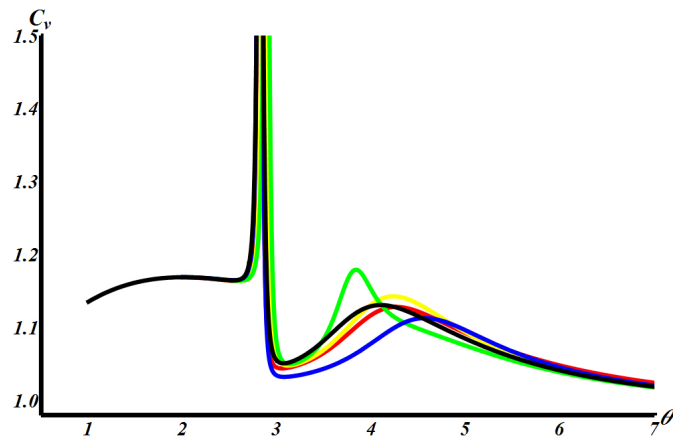


Rysunek 2.33: Porównanie przebiegu ciepła właściwego dla układu z potencjałem węzłowym V_{TW} typu T-shape, z lewostronnie otwartym potencjałem w kształcie asymetrycznej DW, otrzymanym po usunięciu lewej studni. Parametry: pełny T-shape – $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$ – linia czarna, „ucięty” T-shape – jak wyżej ale $V_1=0.0$ – linia kreskowana. Wstawka: wykres „uciętego” potencjału T-shape – V_{cut} . Pozostałe parametry $k=10.0$, i $\gamma=1.0$ dla obu przebiegów.

Jednowymiarowe układy (1.1) z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni typu T-shape, można nazwać układami o asymetrii typu „kształtu”. Obserwujemy sekwencję dwóch transformacji fazowych: niskotemperaturowa – pomiędzy fazami jedno-studniowymi, oraz wysokotemperaturowa – pomiędzy tą fazą a stanem wysokotemperaturowym, obie indukowane entropowo. Przebiegi funkcji termodynamicznych dla tego przypadku wykazują jakościowe podobieństwo do tych obserwowanych dla układów typu M-shape, czy też DW o „dużej” asymetrii. Szczególnie wyraźne jest podobieństwo funkcji ciepła właściwego, gdzie obserwujemy dwa charakterystyczne maksima, towarzyszące transformacjom fazowym.

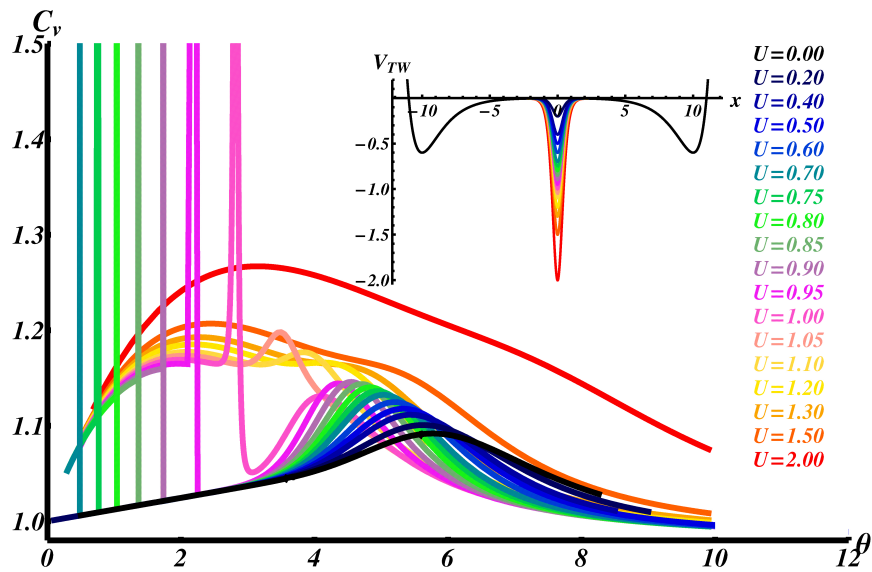


Rysunek 2.34: Porównanie przebiegu ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$ – linia czarna, z wykresami funkcjami C_v otrzymanymi dla układów z asymetrycznym ($V_1 \neq V_2$) potencjałem V_{TW} dla parametrów: $V_2=0.59$ – linia niebieska, $V_2=0.55$ – linia zielona, $V_2=0.3$ – linia czerwona. Parametry $k=10.0$ i $\gamma=1.0$ dla wszystkich przebiegów.



Rysunek 2.35: Porównanie przebiegu ciepła właściwego dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$ – linia czarna, z wykresami funkcji C_v otrzymanymi dla układów z asymetrycznym ($V_1 \neq V_2$ i $\alpha_1 \neq \alpha_2$) potencjałem V_{TW} dla parametrów: $V_2=0.555$, $\alpha_2=0.6$ – linia niebieska, $V_2=0.53$, $\alpha_2=0.6$ – linia zielona, $V_2=0.45$, $\alpha_2=0.6$ – linia żółta, $V_2=0.2$, $\alpha_2=0.6$ – linia czerwona. Parametry $k=10.0$ i $\gamma=1.0$ dla wszystkich przebiegów.

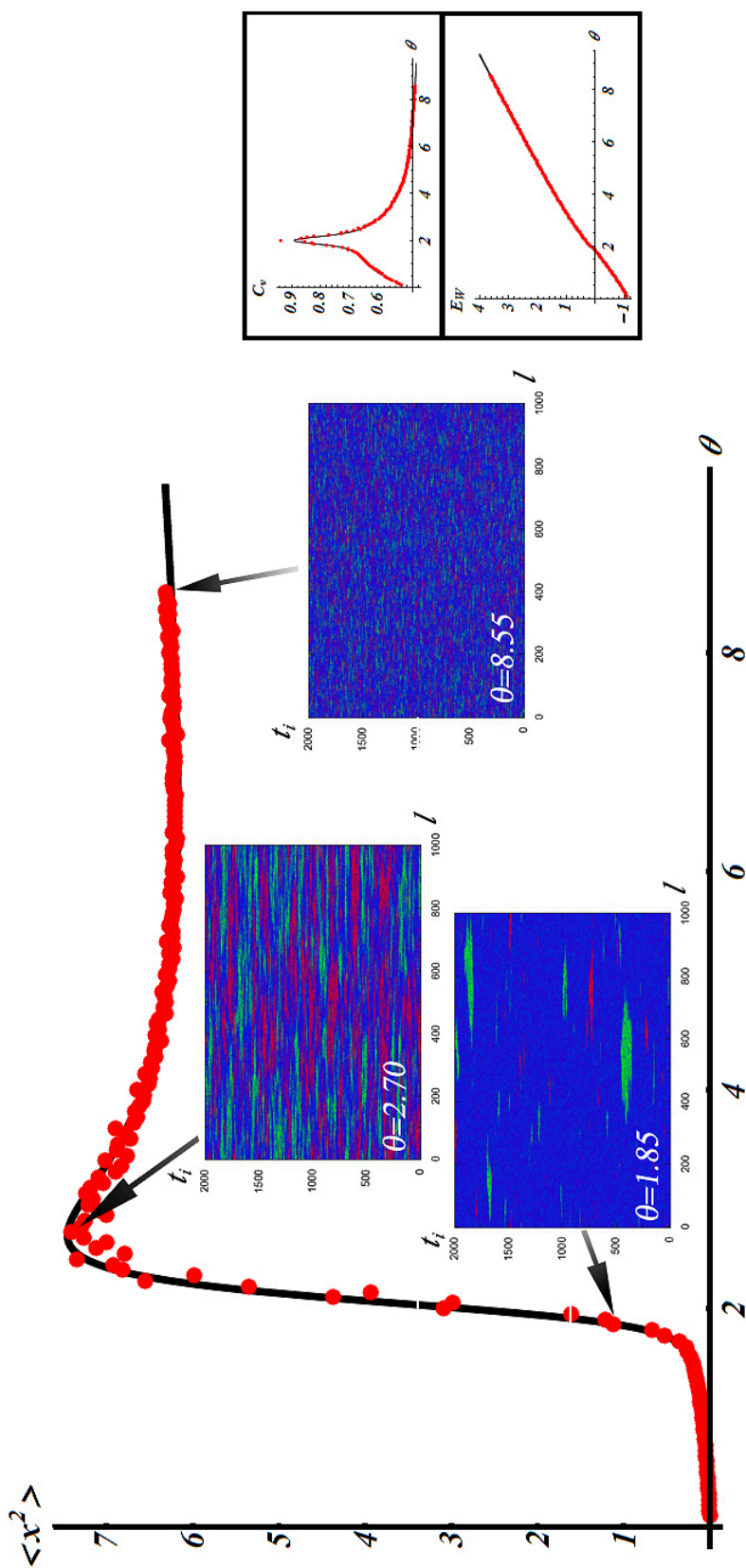
Analizując rozmieszczenie dostępnych konfiguracji potencjału V_{TW} na płaszczyźnie parametrów U - κ , przypadek T-shape leży pomiędzy układami typu przesunięcia i „zerowej” asymetrii. Rysunek 2.36 przedstawia zmianę przebiegu funkcji ciepła właściwego dla różnych wartości parametru U (reszta parametrów jest „zamrożona”). Dla $U=0$, przebieg odpowiada oczywiście symetrycznej DW – linia czarna. Wzrost wartości parametru U powoduje przejście do przypadku asymetrii przesunięcia, gdzie obserwujemy stopniowe przemieszczanie położenia maksimum ku niższym temperaturom i jednocześnie jego wyostrowanie. Zachowanie funkcji w tym zakresie wartości parametru U można zinterpretować jako efekt zmniejszenia energii konfiguracyjnej wzbudzeń nieliniowych, w skutek „przełamania” bariery potencjału, porównaj Rys. 2.32. Następnie, po zrównaniu się energii swobodnych faz jedno-studniowych obserwujemy: wyłonienie się niskotemperaturowego piku, oraz zmianę przebiegu w niskich temperaturach na zgodną z fazą centralnej studni (patrz Rys. 2.36 dla $U=0.7$). Dalsze pogłębianie centralnej studni powoduje systematyczną stabilizację fazy z nią powiązanej, co odpowiada przemieszczaniu położenia ostrego piku ku coraz wyższym temperaturom, aż do momentu gdy oba piki, nisko i wysokotemperaturowy, zachodzą na siebie.



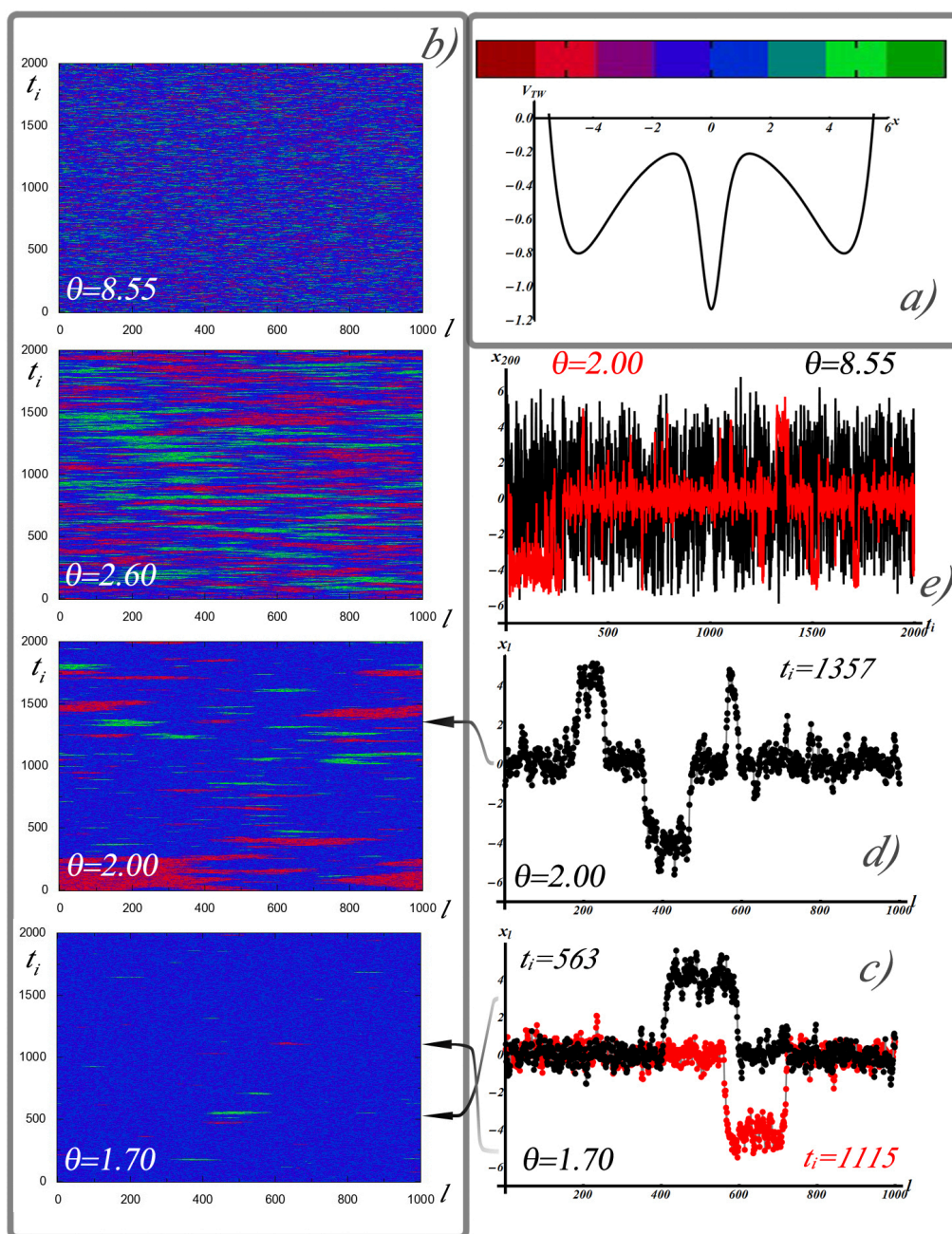
Rysunek 2.36: Wykresy ciepła właściwego wykreślone dla układów z potencjałem V_{TW} i różnych głębokości centralnej studni – U . Stałe parametry potencjału: $V_1=V_2=0.6$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=10.0$, $\kappa=2.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$.

Wyniki symulacji numerycznych metodą Monte Carlo, Rys. 2.37, przeprowadzone dla układów typu T-shape, nie różnią się jakościowo o tych

otrzymanych dla układów typu M-shape. Wszystkie poczynione wtedy uwagi dotyczące szczegółowych własności układów poddanych symulacji tutaj też trzymają w mocy. W niskich temperaturach cząstki generalnie wykonują małe oscylacje wkoło minimum studni centralnej – dominacja koloru błękitnego dla $\theta=1.70$ oraz 2.00 na Rys. 2.38. W okolicach temperatury transformacji pojawiają się coraz bardziej liczne i rozleglejsze wzbudzenia nieliniowe, patrz (c) na Rys. 2.38, przejścia typu: błękit – zieleń(czerwień) – błękit, przy stałym t_i . Mają one identyczne własności jak w przypadku M-shape, z tą różnicą, że są osadzone w centralnej a nie w lewej/prawej bocznej studni. Podobnie jak dla układów typu M-shape, i DW o „dużej” asymetrii, w tym zakresie temperatur (okolice transformacji) wzbudzenia nieliniowe mogą tworzyć stabilne i rozległe domeny, tj. skończone łańcuchy cząstek („bąble”) fazy metastabilnej otoczone z obu stron „morzem” fazy stabilnej. W nieco wyższych temperaturach, patrz $\theta=2.60$ (Rys. 2.38) i 2.70 (Rys. 2.37), cząstki przebywają w studniach bocznych; dominacja kolorów zielonego i czerwonego, oraz maksimum funkcji $\langle x^2 \rangle$ tam przypadające, patrz Rys. 2.37, świadczy, że układ przeszedł do stanu metastabilnego. W tym zakresie temperatur dominują układy kaskadowe, patrz (d) na Rys. 2.38. Dalszy wzrost temperatury powoduje wzrost liczby układów kaskadowych, które stają się coraz mniej stabilne ze względu na destruktywny charakter ich wzajemnego oddziaływania – duża liczba małych „plam” koloru czerwonego i zielonego. Ostatecznie układ osiąga stan wysokotemperaturowy, tj. wysoko-amplitudowych oscylacji wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego – dominacja koloru błękitnego dla $\theta=8.55$ na Rys. 2.38. Rys. (e) przedstawia wykresy „trajektorii” pojedynczej cząstki (na węźle $l=200$) w temperaturze $\theta=2.0$ i 8.55 . Przedstawiają one ogólną zmianę charakteru drgań cząstek jaka zachodzi w zakresie od niskich do wysokich temperatur.



Rysunek 2.37: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo dla układu (1000-a cząstek) z potencjałem węzłowym V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=4.5$, $U=10.0$, $\kappa=2.0$ oraz $k=1.0$, $\gamma=1.0$. Wykresy przedstawiają porównanie wyników otrzymanych na drodze symulacji MC (czerwone punkty) z wynikami analitycznymi (linie czarne). Wykres główny przedstawia porównanie średniego kwadratu położenia $\langle x^2 \rangle$. Wstawka w ramce: energię wewnętrzną (E_W) oraz ciepło właściwe (C_v). Dodatkowo zamieszczone zostały przebiegi symulacji dla kilku charakterystycznych temperatur (strzałki wskazują punkty jakich dotyczy) zakodowane względem kolorowej mapy położeni – (a) na Rys. 2.38.



Rysunek 2.38: Wyniki uzyskane w ramach symulacji Monte Carlo dla układu (1000-a cząstek) z potencjałem węzłowym V_{TW} typu T-shape dla parametrów jak na Rys. 2.37. (a) – kolorowa mapa położenia cząstek względem potencjału węzłowego. (b) – przebiegi symulacji dla kilku temperatur, położenia cząstek zakodowane względem mapy położenia (a); t_i – liczba porządkowa losowej konfiguracji, l – numer cząstki w łańcuchu, (c) – konfiguracje układu przedstawiające nieliniowe wzbudzenia typu dwu-studniowego, (d) – konfiguracja układu przedstawiająca kaskadowy układ wzbudzeń nieliniowych, (e) – wykres funkcji x_{200} – „trajektorii” Monte Carlo pojedynczej cząstki na węzle $l=200$ dla temperatur: $\theta=2.00$ (linia czerwona), $\theta=8.55$ (linia czarna).

2.5 Podsumowanie

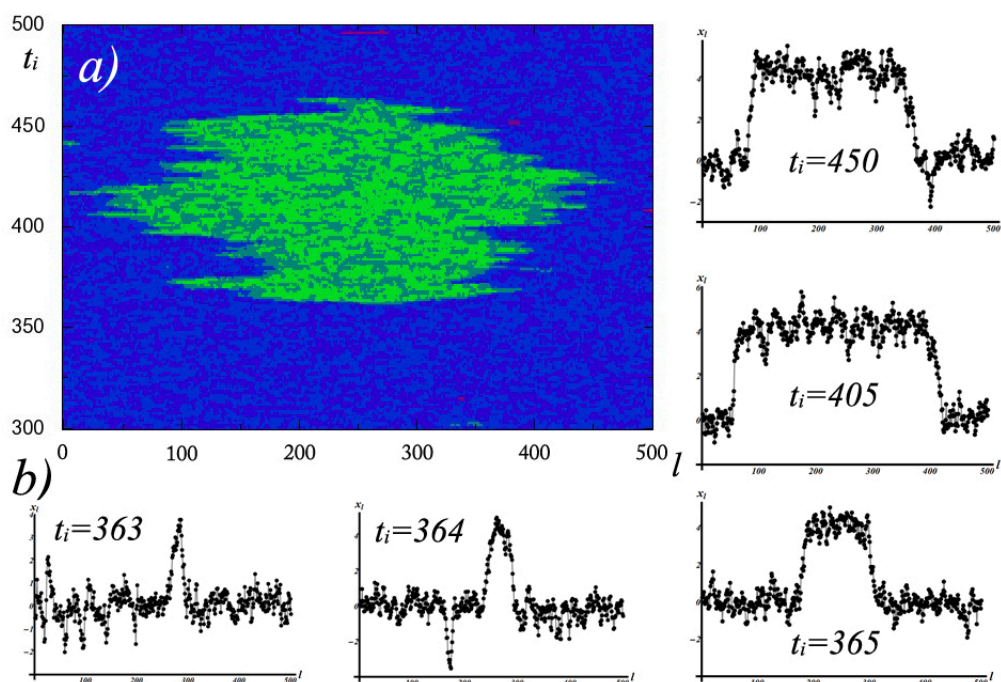
Rozszerzenie zakresu badań nad własnościami termodynamicznymi jednowymiarowych układów multi-stabilnych na przypadek symetrycznych, trój-stabilnych potencjałów węzłowych, nie wprowadza zasadniczych zmian w pierwotnej klasyfikacji stopnia wewnętrznej asymetrii. W układach o „małej” asymetrii wyróżnić można:

- „zerową” asymetrię,
- asymetrię przesunięcia,
- asymetrię typu *M-shape*.

Układy o „dużej” asymetrii (typu „kształtu”) zawierają potencjał typu *T-shape*.

Układy o „małej” asymetrii wykazują jedną transformację fazową – w przypadku asymetrii przesunięcia ze stanu stabilnego do wysokotemperaturowego, a dla asymetrii *M-shape* ze stanu stabilnego do metastabilnego. Układy typu *T-shape* wykazują przecięcie poziomów jedno-studniowych i sekwencją dwóch transformacji fazowych (pierwsza, ze stanu stabilnego do metastabilnego i druga, w wyższych temperaturach, ze stanu metastabilnego do wysokotemperaturowego), gdzie obu transformacjom towarzyszy maksimum w funkcji C_v .

Przeprowadzone symulacje metodą Monte Carlo pozwoliły uzyskać interesujące informacje dotyczące własności wzbudzeń nieliniowych. Wzbudzenia tego typu prowadzą do „przerzucania” cząstek pomiędzy studniami potencjału – stanowią podstawę zjawisk transformacyjnych. Analiza funkcji PDF, występowanie rozkładów trój-stabilnych dla układów z potrójną studnią potencjału, ukazuje, że podobnie jak dla asymetrycznej DW, wzbudzenia nieliniowe powszechnie występują w zakresie temperatur odpowiadających transformacji (przejścia) ze stanu metastabilnego do wysokotemperaturowego. Wzbudzenia te mogą ulec „tymczasowej” (tj. w stosunkowo wąskim zakresie temperatur w porównaniu do poprzedniego przypadku), stabilizacji w okolicach transformacji będącej efektem zrównania energii swobodnych faz jedno-studniowych. Towarzyszy temu wysoki pik w C_v , co odzwierciedla nagły i szybki wzrost energii wewnętrznej w wąskim zakresie temperatur, który można wytłumaczyć rosnącą średnią liczbą wzbudzeń nieliniowych. Wyniki symulacji MC wykazują, że w otoczeniu niskotemperaturowej transformacji, wzbudzenia nieliniowe tworzą duże i stabilne, tj. trwałe w czasie



Rysunek 2.39: Powiększenie obrazu stabilnej domeny, skończonego łańcucha cząstek (<500) znajdujących się w obszarze fazy metastabilnej, otoczonej z obu stron łańcuchami cząstek znajdującymi się w stanie stabilnym – (a). Obraz otrzymany w ramach symulacji metodą Monte Carlo przy temperaturze $\theta=1.85$, dla układu z potencjałem V_{TW} typu T-shape dla parametrów: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=0.7$, $p=4.5$, $U=1.0$, $\kappa=2.0$, oraz $k=10.0$, $\gamma=1.0$. Położenia cząstek zakodowane względem mapy kolorów (a) z Rys. 2.38. (b) – przekroje domeny, tj. położenia cząstek x_l dla różnych t_i , ukazujące proces jej powstawania od małego „założka” powstałego w wyniku konstruktywnego złożenia fal sieciowych.

domeny. Własności takich metastabilnych domen, jak: powstawanie w wyniku konstruktywnego złożenia fal sieciowych, i możliwość nieorganicznego wzrostu począwszy od kilkucząstkowego „założka”, stanowią podstawę możliwej aplikacji tego typu układów w dziedzinie fotoindukowanych transformacji fazowych, patrz Rys. 2.39. Możliwe jest występowanie nieliniowych wzbudzeń w ciągu tworzącym kaskadę, łączącą swym zasięgiem wszystkie trzy studnie trój-stabilnego potencjału.

Rozdział 3

Układy trójwymiarowe z potencjałem w kształcie potrójnej studni

W poprzednich rozdziałach pokazaliśmy, że w jednowymiarowych, multistabilnych układach mogą zachodzić indukowane entropowo transformacje fazowe. Procesy transformacyjne znajdują swoje odbicie w przebiegach funkcji termodynamicznych.

Znane są dwa mechanizmy stabilizujące procesy transformacji w takich jednowymiarowych układach. Pierwszy, opierający się na implementacji anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego, prowadzi do modulacji entropii oscylacyjnej i tym samym umożliwia stabilizację fazy metastabilnej. Wyniki przeprowadzonych badań nad układami z: pojedynczą studnią Morse'a [26], podwójną, asymetryczną studnią [22], czy też potrójną symetryczną studnią potencjału [13, 23] ukazują, że powoduje to obniżenie temperatury transformacji, oraz intensyfikację towarzyszących jej procesów dynamicznych – wyostrenie stowarzyszonego z nią maksimum w cieple właściwym. Drugi mechanizm, opiera się na modulacji entropii oscylacyjnej aktywnych w układzie faz, poprzez wewnętrzną asymetrię potencjału węzłowego – analizowana przez nas „mała” i „duża” asymetria dla podwójnej i potrójnej studni potencjału.

Gooding i Morris pokazali [2], że zaobserwowana przez nich, w układzie z anharmonicznym składnikiem oddziaływania (1D), indukowana entropowo transformacja fazowa przekłada się na przejście fazowe 1-go rodzaju w dwuwymiarowym przypadku rozważanego przez nich modelu. Czy obserwowane

przez nas transformacje fazowe w jednowymiarowych układach z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni o asymetrii typu M- i T-shape wskazują na występowanie przejść fazowych (1-ego rodzaju) w wyższych wymiarach? I ostatecznie, czy sekwencja dwóch transformacji fazowych dla układu z potencjałem węzłowym w konfiguracji T-shape odzwierciedla sekwencję dwóch przejść fazowych?

Na te pytania postaramy się odpowiedzieć poniżej. W tym celu dokonamy uogólnienia stosowanego dotychczas jednowymiarowego modelu na przypadek trójwymiarowej sieci. Następnie przedstawimy własności termodynamiczne tego rozszerzonego układu korzystając z *samouzgodnionego przybliżenia pseudo-harmonicznego* (dalej SCPA z ang. **S**elf-**C**onsistent **P**honon **A**pproximation), koncentrując się na najciekawszym dla nas przypadku T-shape. Ostatecznie pokażemy, że przebiegi funkcji termodynamicznych (z zastosowaniem przybliżenia średniego pola, oraz SCPA) ukazują sekwencję dwóch, nieciągłych przejść fazowych dla potencjałów, których specyficzny kształt pokrywa się z ogólnymi własnościami klasy T-shape układów jednowymiarowych.

3.1 Model 3D

Uogólniony na przypadek układów trójwymiarowych, hamiltonian przyjmujemy w postaci (jednostki bezwymiarowe zdefiniowane w (2.9), oraz $\gamma=1$)

$$H = \sum_l \left(\frac{\dot{x}_l^2}{2} + V(x_l) \right) + \frac{1}{4} \sum_{l,l'} \varphi_{ll'} (x_l - x_{l'})^2, \quad (3.1)$$

gdzie wektory $\mathbf{l} = [l_x, l_y, l_z]$ numerują węzły sieci krystalicznej, a $\varphi_{ll'}$ jest stałą sprzężenia harmonicznego między \mathbf{l} -tym a \mathbf{l}' -tym węzłem.

Ze względów rachunkowych potencjał węzłowy (2.1) zastąpimy odmiennym potencjałem w kształcie potrójnej studni. Wcześniejsze badania ukazują, że potencjał typu „ ϕ^6 ” nie spełnia wymagań stawianych przez konfigurację typu T-shape, co wyklucza jego zastosowanie. Podobną do poprzedniej konstrukcję trój-stabilnego potencjału, nazwijmy ją $V_{TW'}$, można uzyskać po przez złożenie potencjałów: „ ϕ^4 ” - w kształcie symetrycznej, podwójnej studni, oraz centralnej studni typu Gaussa

$$V_{TW'}(x) = V_{\phi^4}(x) + V(x), \quad (3.2)$$

$$V_{\phi^4}(x) = -\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{4}x^4, \quad (3.3)$$

$$V(x) = -U_G \exp\left(\frac{-x^2}{2\delta^2}\right), \quad (3.4)$$

gdzie parametr $U_G > 0$ ustala głębokość ($V(0) = -U_G$), a $\delta > 0$ szerokość centralnej studni. Otrzymany w ten sposób potencjał posiada podobne własności jak stosowana wcześniej konstrukcja (2.1). Pozwala ona regulować własnościami centralnej studni, i posiada ustalone dwa symetryczne, boczne minima w $x = \pm 1$, o głębokości $V_{\phi^4}(\pm 1) = -1/4$. W $x = 0$ znajduje się maksimum bariery oddzielającej studnie boczne, o wartości $V_{\phi^4}(0) = 0$.

Podobnie jak (2.1), potencjał (3.2) może przyjmować trzy charakterystyczne konfiguracje: SW – (pojedyncza symetryczna studnia), DW – (podwójna, symetryczna studnia) i TW – (potrójna, symetryczna studnia). Okazuje się, że możemy w tym przypadku dokonać pełnej analizy kształtu.

Analiza kształtu potencjału $V_{TW'}$

Ekstrema potencjału (3.2) dane są równaniem

$$x \left[-1 + x^2 - \frac{U_G}{\delta^2} \exp\left(\frac{-x^2}{2\delta^2}\right) \right] = 0. \quad (3.5)$$

Otrzymujemy stąd: $x_{cen} = 0$, odpowiadające minimum dla

$$\frac{U_G}{\delta^2} > 1, \quad (3.6)$$

oraz położenia bocznych, lokalnych maksimów

$$x_{max}^2 = 1 + 2\delta^2 W_{-1} \left[-\frac{U_G}{2\delta^4} \exp\left(\frac{-1}{2\delta^2}\right) \right], \quad (3.7)$$

i lokalnych minimów

$$x_{min}^2 = 1 + 2\delta^2 W_0 \left[-\frac{U_G}{2\delta^4} \exp\left(\frac{-1}{2\delta^2}\right) \right]. \quad (3.8)$$

Wartości x_{min} , oraz x_{max} wyrażają się przez nieanalityczną funkcję *W-Lamberta* – $W_j(z)$, która jest rzeczywista w przypadku: $j = 0$ dla argumentów z przedziału $z \geq -1/e$, a w przypadku $j = -1$ dla $0 > z \geq -1/e$. Otrzymujemy z tego warunek

$$\frac{U_G}{2\delta^4} \exp\left(\frac{-1}{2\delta^2}\right) \leq \frac{1}{e}, \quad (3.9)$$

tak by x_{min}^2 , oraz x_{max}^2 przyjmowały rzeczywiste wartości, co łącznie z warunkami $x_{min}^2 > 0$, oraz $x_{max}^2 > 0$ ustala zbiór parametrów gdzie potencjał (3.2) przyjmuje interesujący nas kształt potrójnej studni.

Z nierówności (3.9) otrzymujemy

$$U_G \leq 2\delta^4 \exp\left(\frac{1}{2\delta^2} - 1\right), \quad (3.10)$$

gdzie, w przypadku równości występuje punkt przegięcia, tj. $x_{min}^2 = x_{max}^2$. Oznacza to, że dla

$$U_G \geq 2\delta^4 \exp\left(\frac{1}{2\delta^2} - 1\right), \quad (3.11)$$

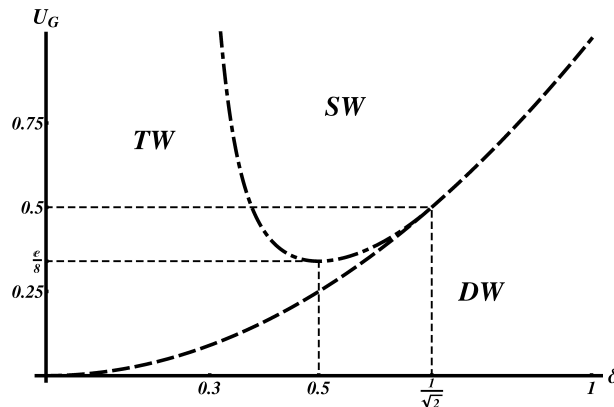
potencjał (3.2) przyjmuje kształt pojedynczej studni. Granicę pomiędzy obszarem podwójnej i potrójnej, oraz podwójnej i pojedynczej studni wyznacza krzywa

$$U_G = \delta^2, \quad (3.12)$$

dla $U_G < \delta^2$ występuje obszar podwójnej studni. Zbór parametrów wyznaczony warunkami

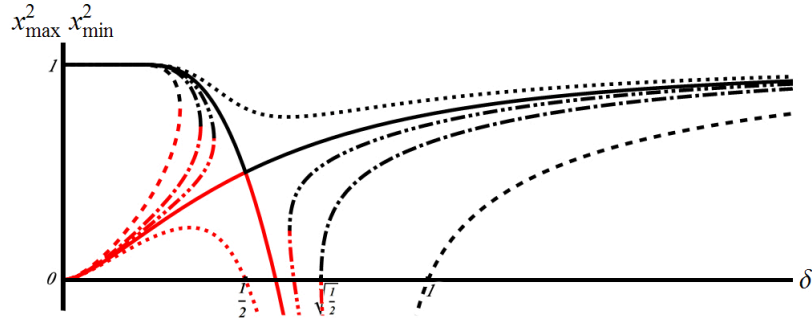
$$2\delta^4 \exp\left(\frac{1}{2\delta^2} - 1\right) > U_G > \delta^2 \quad \text{i} \quad \delta > \sqrt{\frac{1}{2}}, \quad (3.13)$$

należy dodatkowo do obszaru pojedynczej studni. Rysunek 3.1 przedstawia



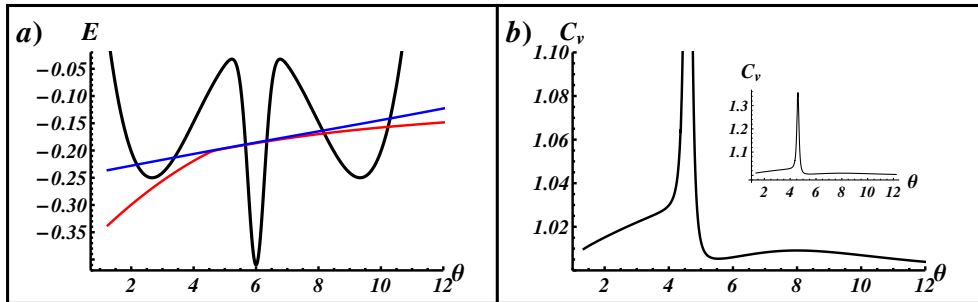
Rysunek 3.1: Płaszczyzna U_G - δ parametrów potencjału węzłowego $V_{TW'}$ podzielona na obszary występowania charakterystycznych konfiguracji: SW -pojedyncza studnia, DW -podwójna studnia, TW -potrójna studnia. Linia kreskowana – $U_G = \delta^2$, linia kreska-kropka – $U_G = 2\delta^4 \exp\left(-1 + \frac{1}{2\delta^2}\right)$ w przedziale $\delta < \sqrt{1/2}$.

podział płaszczyzny U_G - δ na obszary występowania możliwych konfiguracji potencjału (3.2), zgodnie z powyżej sformułowanymi warunkami, a Rys. 3.2 przedstawia przebiegi $x_{min}^2(\delta)$, oraz $x_{max}^2(\delta)$ dla kilku charakterystycznych wartości U_G . Rysunki, 3.1 i 3.2, wzajemnie się uzupełniają, dając pełną informację o ewolucji kształtu potencjału (3.2) względem zmian wartości jego parametrów.



Rysunek 3.2: Przebiegi x_{max}^2 (czerwone wykresy), oraz x_{min}^2 (czarne wykresy) w funkcji δ wykreślone dla kilku wartości U_G : 0.25 – linia kropkowana, $e/8$ – linia ciągła, 0.4 – linia kropka-kropka-kreska, 0.5 – linia kropka-kreska, 1.0 – linia kreskowana. Ujemne wartości zaznaczone są tylko dla orientacji.

Potencjał (3.2) może przyjąć kształt typu T-shape. Rysunek 3.3 przedstawia przebiegi dwóch najniższych poziomów równania pseudo-Schrödingera (1.32), gdzie można zaobserwować zjawisko ich „odpychania” – (a). Podobnie jak w przypadku zastosowania potencjału (2.1) w konfiguracji T-shape, zjawisko „odepchnięcia” poziomów prowadzi do funkcji ciepła właściwego o znanym zachowaniu – (b).



Rysunek 3.3: Własności termodynamiczne jednowymiarowego układu (1.1) z potencjałem V_{TW} typu T-shape, wyznaczone zgodnie z formalizmem TI: (a) – przebiegi dwóch najniższych poziomów równania pseudo-Schrödingera (1.32) (wykres potencjału umieszczony w tle jest schematyczny – tylko skala energetyczna jest zachowana), (b) – wykres ciepła właściwego. Parametry układu: $U_G=0.41$, $\delta=0.8$, $k=10$, $\gamma=20$.

W dalszej części rozdziału wprowadzimy formalizm przybliżenia fononów samouzgodnionych w celu wyznaczenia własności termodynamicznych trójwymiarowego układu (3.1), (3.2). Następnie pokażemy, że dla szczególnych konfiguracji potencjału (3.2), układ (3.1) wykazuje dwa nieciągłe przejścia fazowe, co odpowiada transformacjom fazowym w układach jednowymiarowych. Szczególne konfiguracje potencjału węzłowego, dla których występuje

sekwencja przejść fazowych, mają kształty odpowiadające ogólnym własnościom konfiguracji T-shape (w 1D wersji), gdzie studnia centralna jest głębsza i węższa niż boczne.

3.2 Zasada wariacyjna dla energii swobodnej – układ równań samouzgodnionych

W celu wyznaczenia własności termodynamicznych układu opisanego przy pomocy hamiltonianu (3.1), (3.2), zastosujemy zasadę wariacyjną Bogolubova dla energii swobodnej [2, 5, 9, 27]. Na wstępie założymy, że energetyczne własności układu utrzymane są w tzw. granicy silnego sprzężenia

$$\frac{\Delta V}{f_0} \ll 1, \quad (3.14)$$

gdzie ΔV jest charakterystyczną energią potencjału

$$\Delta V = V(x_{max}) - V(x_{min}),$$

a współczynnik oddziaływania f_0 dany jest

$$f_0 = \sum_{l'} \varphi_{ll'}. \quad (3.15)$$

W takim przypadku cząstki w układzie doznają tylko małych wychyleń z punktu równowagi. Definiując średnie położenie jako $\eta = \langle x_l \rangle$, oraz zmienną dynamiczną u_l opisującą oscylacje otrzymujemy

$$x_l = \langle x_l \rangle + u_l = \eta + u_l, \quad (3.16)$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią termodynamiczną względem hamiltonianu (3.1).

Hamiltonian próbny wybieramy w postaci

$$H_0 = \sum_l \left(\frac{p_l^2}{2} + \frac{\Delta}{2} u_l^2 \right) + \frac{1}{4} \sum_{l,l'} \varphi_{ll'} (u_l - u_{l'})^2, \quad (3.17)$$

gdzie Δ , oraz η są parametrami wariacyjnymi. Próbna energia swobodna F_t (na jedną cząstkę) spełnia warunek

$$F_t = F_0 + N^{-1} \langle H - H_0 \rangle_0 \geq F, \quad (3.18)$$

gdzie F jest energią swobodną układu, a F_0 energia swobodna sieci harmoniczej (3.17)

$$F_0 = -\frac{\theta}{N} \ln \left\{ Tr \left[\exp \left(-\frac{H_0}{\theta} \right) \right] \right\}, \quad (3.19)$$

gdzie

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{\text{Tr} \left[\dots \exp \left(-\frac{H_0}{\theta} \right) \right]}{\text{Tr} \left[\exp \left(-\frac{H_0}{\theta} \right) \right]}. \quad (3.20)$$

Ostatecznie F_0 można sprowadzić do postaci [9]

$$F_0 = \frac{\theta}{N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\lambda \omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \right], \quad (3.21)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \omega^2(\mathbf{q}) &= \Delta + f_0 - f_{\mathbf{q}}, \\ f_{\mathbf{q}} &= \sum_{l-l'} \varphi_{l-l'} e^{i\mathbf{q}(l-l')}, \\ \lambda &= \frac{\alpha_0^2 \hbar}{m\omega_0}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Drugi składnik próbnej energii swobodnej przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 &= \left\langle \sum_l \left(V(u_l + \eta) - \frac{\Delta}{2} u_l^2 \right) \right\rangle_0 = \\ &= \left\langle \sum_l \left(-\frac{1}{2} (u_l + \eta)^2 + \frac{1}{4} (u_l + \eta)^4 - U_G \exp \left(\frac{-(u_l + \eta)^2}{2\delta^2} \right) - \frac{\Delta}{2} u_l^2 \right) \right\rangle_0, \end{aligned} \quad (3.23)$$

gdzie stosując przybliżenie [2, 5]

$$\langle u_l \rangle_0 = 0, \quad \langle u_l^3 \rangle_0 = 0, \quad \langle u_l^4 \rangle_0 \approx 3 \langle u_l^2 \rangle_0^2, \quad (3.24)$$

oraz ogólniej dla dowolnej funkcji Θ

$$\begin{aligned} \langle \Theta(u_l + \eta) \rangle_0 &= \exp \left(\frac{1}{2} \langle u_l^2 \rangle_0 \frac{d}{du_l} \Big|_{u_l=0} \right) \Theta(u_l + \eta) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dz \Theta \left(z \sqrt{\langle u_l^2 \rangle_0} + \eta \right) \exp \left(\frac{-z^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.25)$$

co w naszym przypadku daje

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left(\frac{-(u_l + \eta)^2}{2\delta^2} \right) \right\rangle_0 &= \\ &= \left(1 + \frac{\langle u_l \rangle_0^2}{\delta^2} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{\langle u_l \rangle_0^2}{\delta^2} \right)} \right). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 = N \left[\frac{3y^2}{4} + \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\eta^2 - \frac{\Delta}{2} \right) y - \frac{\eta^2}{2} + \frac{\eta^4}{4} + \right. \\ \left. - U_G \left(1 + \frac{y}{\delta^2} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y^2}{\delta^2} \right)} \right) \right], \end{aligned} \quad (3.27)$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$\langle u_i^2 \rangle_0 = \langle u_i'^2 \rangle_0 \equiv y. \quad (3.28)$$

Parametry wariacyjne $\Delta(\theta)$, $\eta(\theta)$ spełniają układ równań

$$\begin{cases} \frac{\partial F_t}{\partial \eta} = \eta \left(-1 + \eta^2 + 3y + \frac{U_G}{\delta^2} \left(1 + \frac{y}{\delta^2} \right)^{-3/2} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y^2}{\delta^2} \right)} \right) \right) = 0 \\ \frac{\partial F_t}{\partial \Delta} = \\ -\frac{1}{2} - \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{2}(\eta^2 + y) + U_G \frac{(\delta^2 + y - \eta^2)}{2\delta^4 \left(1 + \frac{y}{\delta^2} \right)^{5/2}} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y^2}{\delta^2} \right)} \right) = 0 \end{cases} \quad (3.29)$$

Równania (3.29) wraz z zależnością na średnie kwadratowe wychylenie y [9]

$$y = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\lambda}{2\omega(\mathbf{q})} \operatorname{ctgh} \left(\frac{\lambda\omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \quad (3.30)$$

tworzą układ równań samouzgodnionych.

Korzystając z (3.21), oraz (3.27) próbną energię swobodną (3.18) można napisać w postaci

$$\begin{aligned} F_t = \frac{\theta}{N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\lambda\omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \right] + \\ + \left[\frac{3y^2}{4} + \left(-\frac{1}{2} + \frac{3}{2}\eta^2 - \frac{\Delta}{2} \right) y - \frac{\eta^2}{2} + \frac{\eta^4}{4} + \right. \\ \left. - U_G \left(1 + \frac{y}{\delta^2} \right)^{-1/2} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y^2}{\delta^2} \right)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Układ równań samouzgodnionych (3.29), (3.30) ma dwa typy rozwiązań: *fazę uporządkowaną* dla $\eta \neq 0$, oraz *fazę nieuporządkowaną* dla $\eta = 0$.

Rozdział na dwie fazy odzwierciedla własności termodynamiczne badanych wcześniej, układów jednowymiarowych (1.1), (2.1). Podstawowe własności zidentyfikowanych faz w obu przypadkach (1D i 3D) pokrywają się: faza nieuporządkowana, $\eta = 0$, odpowiada oscylacjom cząstek z punktem równowagi w minimum centralnej studni, a faza uporządkowana, $\eta \neq 0$, w takim wypadku związana jest z drganiami cząstek w jednej ze studni bocznych.

Faza nieuporządkowana $\eta = 0$

W przypadku $\eta = 0$ znajdujemy rozwiązanie (3.29)

$$\begin{cases} \eta = 0 \\ \Delta_d = -1 + 3y + \frac{U_G}{\delta^2} \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)^{-3/2} \end{cases}, \quad (3.32)$$

gdzie d – **disordered**. Parametry wariacyjne muszą mieć rzeczywiste i nieujemne wartości, zatem $\Delta_d(\theta) \geq 0$.

Można przyjąć, że w niskich temperaturach $y \ll 1$, a w wysokich temperaturach $y \gg 1$ (porównaj Rys. 2.7). Możemy zatem oczekiwać, że w obszarze wysokich jak i umiarkowanych (tj. $y \sim 1$) temperatur, warunek $\Delta_d \geq 0$ jest spełniony. Natomiast w niskich temperaturach dodając warunek, że $U_G/\delta^2 > 1$ (dla T-shape) podobnie możemy stwierdzić, że warunek ten jest spełniony. Wobec czego, w przypadku potencjałów w kształcie T-shape faza nieuporządkowana jest określona w całym zakresie temperatur.

Próbna energia swobodna w tej fazie ma następującą postać

$$F_t^d = \frac{\theta}{N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\lambda \omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \right] - \frac{3}{4} y^2 - U_G \frac{3y + 2\delta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)^{3/2}}. \quad (3.33)$$

Faza uporządkowana $\eta \neq 0$

W przypadku fazy uporządkowanej układ równań samouzgodnionych (3.29) można zapisać w postaci:

$$\begin{cases} 0 = -1 + \eta^2 + 3y + \frac{U_G}{\delta^2} \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)^{-3/2} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)} \right) \\ \Delta_o = -1 + 3(y + \eta^2) + U_G \frac{\delta^2 + y - \eta^2}{\delta^4 \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)^{5/2}} \exp \left(\frac{-\eta^2}{2\delta^2 \left(1 + \frac{y}{\delta^2}\right)} \right) \end{cases}, \quad (3.34)$$

gdzie o – **ordered**.

W reżimie wysokich temperatur, gdzie $y \gg 1$ i $(1 + y/\delta^2) \gg 1$ ($\delta < 1$ dla T-Shape), równania (3.34) przyjmują przybliżoną postać

$$\begin{cases} \eta^2 = 1 - 3y \\ \Delta_o = -1 + 3(y + \eta^2) \end{cases}, \quad (3.35)$$

Zatem faza uporządkowana znika w wysokich temperaturach, $\eta^2 < 0$. Przybliżoną wartość temperatury krytycznej θ_C określa równanie

$$\Delta_o = 2(1 - 3y) = 0 \quad (3.36)$$

czyli

$$y(\theta_C) = \frac{1}{3}. \quad (3.37)$$

Natomiast w niskich temperaturach, gdzie $y \ll 1$, $\eta^2 \approx 1$ oraz pamiętając dodatkowo, że $\delta < 1$ i $1/4 < U_G < 1$ (T-shape) otrzymujemy $\Delta_o > 0$ w zakresie $0 < \theta \leq \theta_C$.

Przybliżenie wysokich temperatur

W dalszych rozważaniach, podobnie jak w poprzednim rozdziale, ograniczymy się do przybliżenia klasycznego, $\theta \gg \lambda\omega(\mathbf{q})$. Korzystając z rozwinięcia dla $z \ll 1$

$$\text{ctgh}(z) \approx \frac{1}{z}, \quad \text{oraz} \quad \sinh(z) \approx z,$$

znajdujemy (3.30), oraz (3.21)

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\lambda}{2\omega(\mathbf{q})} \text{ctgh} \left(\frac{\lambda\omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \approx \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\lambda}{2\omega(\mathbf{q})} \left(\frac{1}{\frac{\lambda\omega(\mathbf{q})}{2\theta}} \right) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\theta}{\omega(\mathbf{q})^2} = \theta S_2, \end{aligned} \quad (3.38)$$

gdzie

$$S_2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega(\mathbf{q})^2}, \quad (3.39)$$

oraz

$$\begin{aligned} F_0 &= -\frac{\theta}{N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\lambda\omega(\mathbf{q})}{2\theta} \right) \right]^{-1} \approx -\frac{\theta}{N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{\theta}{\lambda\omega(\mathbf{q})} \right) = \\ &= -\frac{\theta}{2N} \left(\sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{\theta}{2\pi\lambda^2} \right) + \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\omega(\mathbf{q})^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (3.40)$$

W równaniu (3.40) rozpoznajemy składnik kinetyczny (1.36), oraz konfiguracyjny

$$F_{0'} = -\frac{\theta}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\omega(\mathbf{q})^2} \right). \quad (3.41)$$

Istotne znaczenie dla energii swobodnej F_t ma składowa konfiguracyjna (3.41).

3.3 Przybliżenie średniego pola

Opiszemy własności termodynamiczne w ramach przybliżenia średniego pola, MFA (ang. Mean Field Approximation).

Przybliżenie MFA opiera się na przyjęciu oddziaływania międzywęzłowego w postaci

$$\varphi_{ll'}^{MFA} = \begin{cases} \frac{f_0}{N}, & \text{dla } l \neq l' \\ 0, & \text{dla } l = l' \end{cases}. \quad (3.42)$$

co oznacza bezdyspersyjny charakter fononów optycznych (patrz Dodatek F.1)

$$\omega_{MFA}^2(\mathbf{q}) = \Delta + f_0 - f_{\mathbf{q}}^{MFA} = \begin{cases} \Delta & \text{dla } \mathbf{q} = 0 \\ \Delta + f_0 & \text{dla } \mathbf{q} \neq 0 \end{cases}, \quad (3.43)$$

skąd

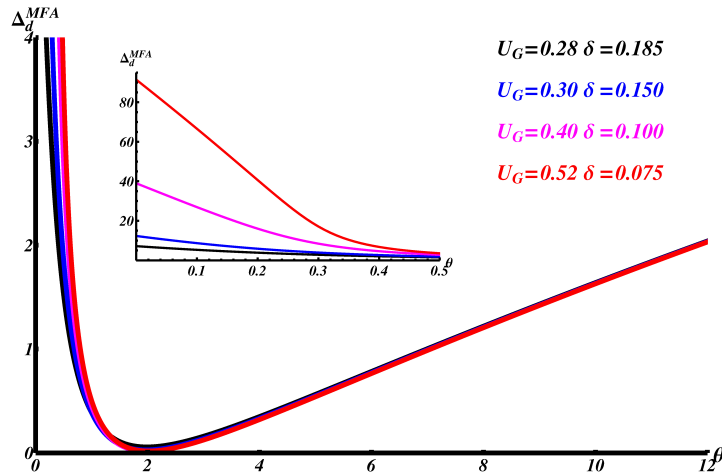
$$y_{MFA} = \frac{\theta}{\Delta + f_0}, \quad (3.44)$$

oraz

$$F_{0'}^{MFA} = -\frac{\theta}{2} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\Delta + f_0} \right). \quad (3.45)$$

Faza nieuporządkowana $\eta = 0$

Rysunek 3.4 przedstawia kilka typowych przebiegów funkcji $\Delta_d^{MFA}(\theta)$, dla wybranych wartości parametrów potencjału węzłowego. Przebiegi $\Delta_d^{MFA}(\theta)$ wykazują zakresy temperatur, gdzie zachodzi „zmiękczenie” modów, tj. wartości funkcji zbliżają się do zera, oraz następuje gwałtowne zmniejszenie jej gradientu. Przemiana pomiędzy stanem jedno-studniowym a wysokotemperaturowym rozgraniczona jest zatem zakresem „zmiękczenia” modów. Może ona zostać posilkowo nazwana transformacją typu „porządek-nieporządek” – stopniowa ewolucja drgań cząstek z mocno skoncentrowanych oscylacjami

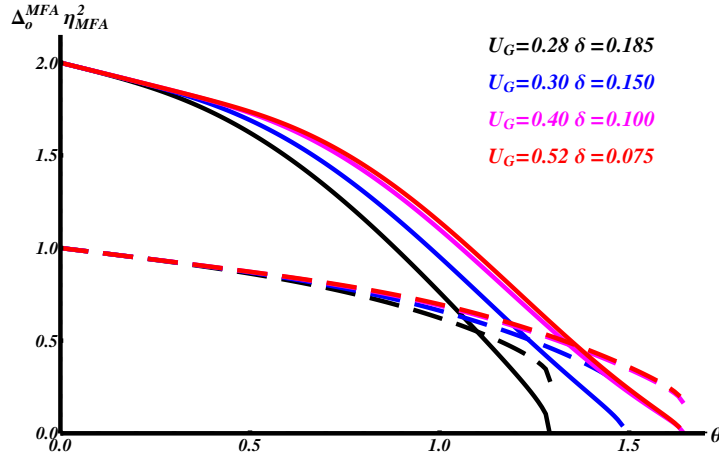


Rysunek 3.4: Przebiegi $\Delta_d^{MFA}(\theta)$ wykreślone dla kilku zestawu parametrów potencjału $V_{TW'}$, oraz $f_0=10$. Wstawka: powiększenie wykresu głównego dla początkowych wartości temperatury.

w centralnej studni, do wysoko-amplitudowych drganiami wzdłuż całej szerokości potencjału. Oczywiście zjawisko to nie odzwierciedla transformacji fazowej (podobnie jak w 1D), a zwraca tylko szczególną uwagę na fakt, że zastosowana tutaj tradycyjna notacja – faza nieuporządkowana jest, lekko mówiąc, nie w pełni trafna. W rzeczywistości, ogólne własności początkowego przebiegu fazy uporządkowanej właściwie niczym się nie wyróżniają w porównaniu do fazy uporządkowanej.

Faza uporządkowana $\eta \neq 0$

Faza uporządkowana, jest skojarzona z małymi oscylacjami cząstek w studni bocznej potencjału węzłowego. Znajduje to odbicie w zachowaniu kwadratu średniego położenia drgań cząstek, $\eta_{MFA}^2(\theta)$, gdzie obserwujemy zmianę wartości tej funkcji wraz z temperaturą. Typowe przebiegi $\eta_{MFA}^2(\theta)$, oraz $\Delta_o^{MFA}(\theta)$ dla fazy uporządkowanej przedstawione są na Rys. 3.5. W przypadku układów jednowymiarowych, faza uporządkowana charakteryzowała się bistabilnymi funkcjami PDF, mocno skoncentrowanymi w studniach bocznych, patrz np. Rys. 2.11. Wraz ze wzrostem temperatury, maxima tych rozkładów przesuwały się w kierunku punktu $x=0$, co jest wynikiem stopniowego wkraczania cząstek na obszar obu barier potencjału. Przebiegi η_{MFA}^2 , linie kreskowane na Rys. 3.5, wykazują podobne zachowanie. Ze wzrostem temperatury średnie położenie drgań cząstek maleje od wartości $\eta_{MFA}^2 \approx 1$ – oscylacje wkoło minimów bocznych studni, do $\eta_{MFA}^2 \sim 0$ –



Rysunek 3.5: Przebiegi $\Delta_o^{MFA}(\theta)$ (linie ciągłe), oraz $\eta_{MFA}^2(\theta)$ (linie przerywane) wykreślone dla kilku zestawu parametrów potencjału $V_{TW'}$, oraz $f_0=10$.

oscylacje w obszarze bariery potencjału.

Ewolucja wartości parametru Δ_o^{MFA} , linie ciągłe Rys. 3.5, jakościowo przypomina przebieg Δ_d^{MFA} w początkowym zakresie temperatur, gdzie odpowiada on małym oscylacjom cząstek. Oba te przebiegi zaczynają się od skończonej wartości zależnej od lokalnej krzywizny potencjału w otoczeniu minimum danej studni. W przypadku fazy nieuporządkowanej wartość $\Delta_d^{MFA}(0)$ zależy od δ -y, a dla fazy uporządkowanej $\Delta_o^{MFA}(0) \approx 2$, co jest tożsamy z $V_{\phi^4}''(\pm 1) = 2$ (dla T-shape studnia centralna jest wąska i słabo zaburza kształt bocznych studni). Ze wzrostem temperatury, dla obu faz obserwujemy obniżanie wartości funkcji $\Delta_{o,d}^{MFA}$ („zmiękczenie” modu), co odpowiada zmniejszeniu częstotliwości drgań cząstek wkraczających na „plateau” bariery potencjału. Ostatecznie zostaje osiągnięta temperatura θ_C^{MFA} , przy której faza uporządkowana zanika, a faza nieuporządkowana po obszarze „miękkiego” modu gładko zmienia charakter ewolucji i przechodzi w zakres stanu wysokotemperaturowego.

3.4 Przybliżenie fononów samouzgodnionych

Przyjmijmy oddziaływanie międzywęzłowe φ_W w postaci by

$$\omega^2(q) = \Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}, \quad (3.46)$$

gdzie ρ – promień oddziaływania między węzłowego, q – długość wektora q . Oddziaływanie to charakteryzuje się sferyczną symetrią. Drugą istotną

własnością dyspersji (3.46) jest, że w granicy $\rho \rightarrow \infty$ jest ona zbieżna do $\omega^2 \rightarrow \omega_{MFA}^2$, czyli do przybliżenia średniego pola (3.43).

Relacja dyspersyjna (3.46) implikuje (patrz Dodatek F.2) postać średniego kwadratowego wychylenia (3.38)

$$y = \theta S_2 \approx \frac{\theta V_k}{2\pi^2 N} \int_0^{q_D} \frac{q^2}{\Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}} dq, \quad (3.47)$$

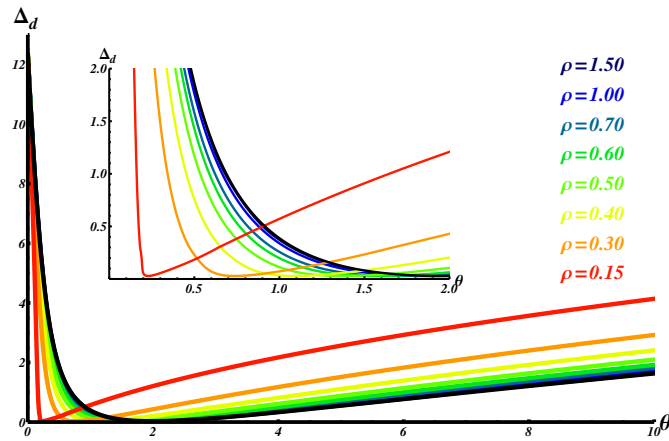
oraz energii swobodnej kryształu harmonicznego (3.40)

$$\begin{aligned} F_{0'} &= \frac{-\theta}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\omega^2(\mathbf{q})} \right) \approx \\ &\approx -\frac{\theta\mu}{4\pi^2} \int_0^{q_D} q^2 \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}} \right) dg. \end{aligned} \quad (3.48)$$

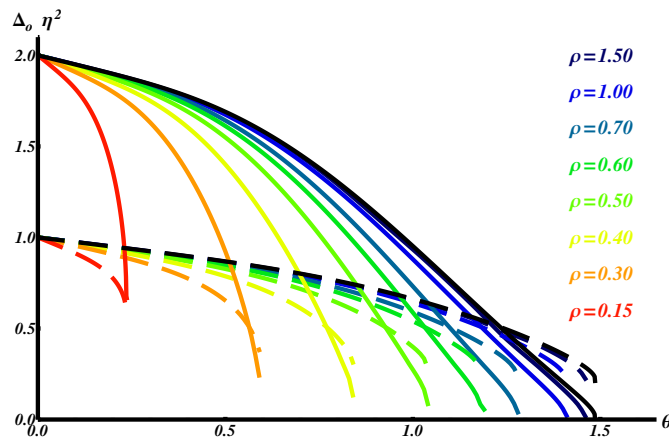
Ze względu na zbieżność tego przybliżenia i przybliżenia średniego pola w granicy $\rho \rightarrow \infty$, przeanalizujemy wpływ zmiany wartości zasięgu oddziaływania, ρ , na przebiegi parametrów wariacyjnych Δ_d , oraz η^2 i Δ_o , w stosunku do otrzymanych wcześniej dla MFA. Rysunek 3.6 przedstawia wykresy $\Delta_d(\theta)$, a Rys. 3.7 wykresy $\Delta_o(\theta)$ i $\eta^2(\theta)$ dla kilku wartości parametru ρ . Dodatkowo naniesione są odpowiednio wykresy otrzymane dla układu o tych samych parametrach ale w przybliżeniu MFA. Przebiegi wszystkich wykreślonych funkcji dla wartości parametru $\rho > 1.5$ pokrywają się już z tymi otrzymanymi w przybliżeniu średniego pola. W przypadku fazy nieuporządkowanej, Δ_d^{MFA} , dla wartości parametru z zakresu $\rho < 1.5$, obserwujemy przesuwanie obszaru „zmiękczenia” modu w kierunku niższych temperatur, co wskazuje na proces stabilizacji stanu wysokotemperaturowego wraz z zmniejszaniem zasięgu oddziaływania międzywęzłowego. Podobny proces obserwujemy dla fazy uporządkowanej, gdzie zmniejszenie wartości ρ , powoduje obniżenie temperatury zaniku fazy θ_C (w tym przypadku dla $\theta > \theta_C$ rozwiązanie $\Delta_o(\theta)$ równań samouzgodnionych staje się urojone).

3.5 Sekwencja przejść fazowych

W badanym układzie (3.1), (3.2), egzystują ogólnie dwie odmienne fazy skojarzone z drganiami cząstek w: centralnej studni – faza nieuporządkowana, i studniach bocznych – faza uporządkowana. Każda z tych faz charakteryzuje się swoją własną energią swobodną, F_t^d (3.33) i F_t^o (3.31),



Rysunek 3.6: Wykresy funkcji Δ_d otrzymane dla układu z potencjałem węzłowym $V_{TW'}$, i wykreślone dla kilku wartości parametru ρ . Dla porównania naniesiony jest dodatkowo wykres Δ_d^{MFA} dla tych samych parametrów układu (linia czarna). Stałe parametry układu: $U_G=0.3$, $\delta = 0.15$, $f_0=10$. Wstawka: Powiększenie wykresu głównego dla początkowych wartości temperatury.



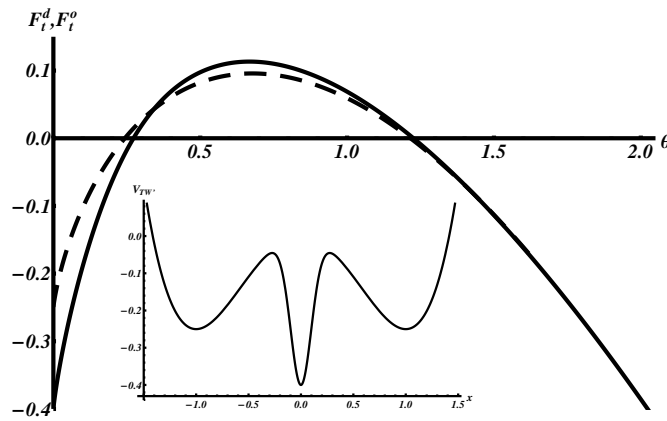
Rysunek 3.7: Wykresy funkcji Δ_o (linie ciągłe), oraz η^2 (linie kreskowane) otrzymane dla układu z potencjałem węzłowym $V_{TW'}$, i wykreślone dla kilku wartości parametru ρ . Dla porównania naniesiony jest dodatkowo wykres Δ_d^{MFA} (czarna linia ciągła), oraz η_{MFA}^2 (czarna linia kreskowana) dla tych samych parametrów układu. Stałe parametry układu: $U_G=0.3$, $\delta = 0.15$, $f_0=10$.

oraz specyficznym dla danej fazy zbiorem wartości parametrów wariacyjnych $\Delta(\theta)$, $\eta(\theta)$, minimalizujących F_t . Wartości temperatur, przy których zachodzą przejścia fazowe θ_i wyznaczane są z warunku

$$F_t^o(\theta_i) = F_t^d(\theta_i), \quad i = 1, 2, 3 \dots \quad (3.49)$$

Rysunek 3.8 przedstawia typowy przebieg próbnych energii swobodnych otrzymanych zgodnie z formalizmem przybliżenia średniego pola, dla po-

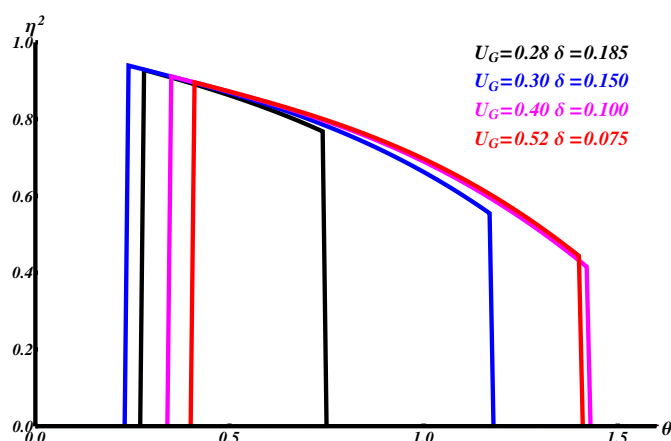
tencjału węzłowego typu T-shape. Dla początkowych wartości temperatury, różnica tych energii, $F_t^d - F_t^o$, jest duża, porównaj Rys. 2.28. Energia swobodna fazy nieuporządkowanej wzrasta szybciej wraz z temperaturą, niż druga, związana z fazą uporządkowaną. Te dwa przebiegi przecinają się przy pewnej temperaturze – obserwujemy pierwsze przejście fazowe (niskotemperaturowe). Od tego punktu własności układu wyznaczane są przez fazę uporządkowaną, co odzwierciedla skok wartości w przebiegu parametru porządku z $\eta^2 = 0$ do $\eta^2 \neq 0$, patrz Rys. 3.9. W wyższych temperaturach obserwujemy kolejne przecięcie energii swobodnych, F_t^d i F_t^o , następuje drugie przejście fazowe (wysokotemperaturowe); parametr porządku doznaje następnego skoku wartości z $\eta^2 \neq 0$ do $\eta^2 = 0$. Zatem, obserwujemy *sekwencję* dwóch przejść fazowych (pierwszego rodzaju) w *trójwymiarowych* układach w przypadku „*dużej*” asymetrii (T-shape). Na rysunku 3.10 przedstawiono



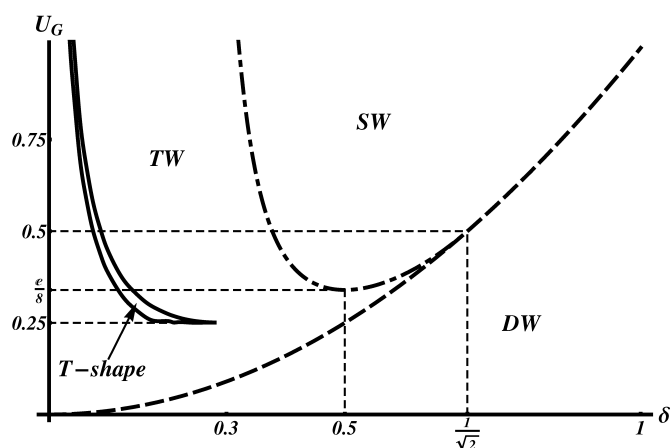
Rysunek 3.8: Przykładowy przebieg próbnej energii swobodnej fazy nieuporządkowanej – F_t^d (linia ciągła), oraz uporządkowanej – F_t^o (linia kreskowana), otrzymany na drodze przybliżenia średniego pola dla układu z potencjałem $V_{TW'}$ o parametrach $U_G=0.4$, $\delta=0.1$, oraz $f_0=10$. Wstawka: wykres potencjału dla powyższych parametrów.

płaszczyznę parametrów U_G - δ z zaznaczonym obszarem, sekwencji dwóch nieciągłych przejść fazowych (otrzymana na podstawie MFA). Położenie tego obszaru, tj. $U_G > 1/4$ oraz $\delta < 1$ odpowiada ogólnym własnościom konfiguracji T-shape dla potencjału w kształcie potrójnej studni (2.1) – studnia centralna głębsza i węższa niż boczne.

W przypadku przybliżenia fononów samouzgodnionych, stopniowy zanik stanów jedno-studniowych fazy nieuporządkowanej i uporządkowanej, jaki obserwujemy dla $\rho < 1.5$, towarzyszy ogólnemu obniżeniu energii swobodnej obu obserwowanych faz, patrz Rys. 3.11; energia swobodna otrzymana zgodnie z formalizmem MFA stanowi tutaj kres górny. Ze względu na podobne własności fazy uporządkowanej i stanu jedno-studniowego fazy nie-

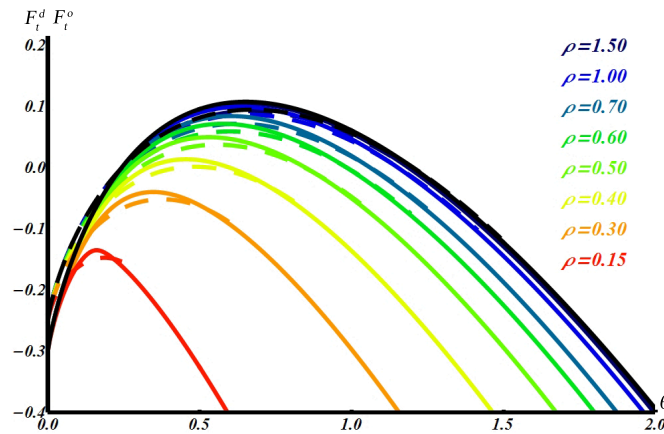


Rysunek 3.9: Przebiegi η^2 (odpowiadające minimum energii swobodnej) otrzymane na drodze przybliżenia średniego pola dla układu z potencjałem $V_{TW'}$ dla kilku zestawów parametrów, oraz $f_0=10$.

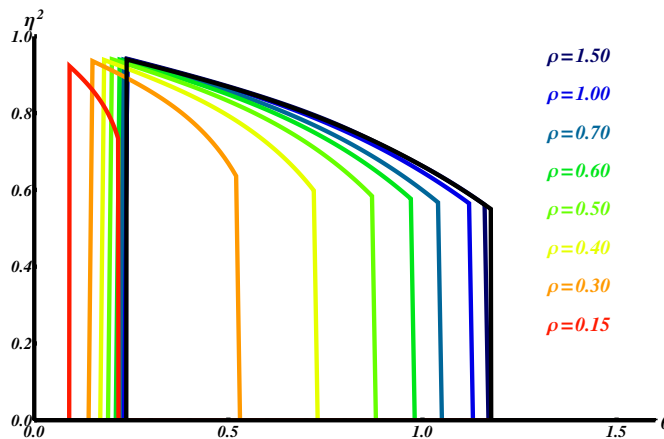


Rysunek 3.10: Przedruk Rys. 3.1 z naniesionym dodatkowo obszarem odpowiadającym asymetrii T-shape dla układu z potencjałem $V_{TW'}$.

uporządkowanej, zmiana zasięgu oddziaływania ma podobny efekt w obu przypadkach, co przekłada się na tę samą wartość temperatury, przy której występuje pierwsze przejście fazowe (niskotemperaturowe), patrz Rys. 3.12. Natomiast, temperatura drugiego przejścia fazowego (wysokotemperaturowego) silnie zależy od wartości parametru ρ . Przejście wysokotemperaturowe leży w końcowym zakresie egzystencji fazy uporządkowanej, i w obszarze „zmiękczenia” modów fazy nieuporządkowanej ($\Delta_{o,d} \sim 0$), gdzie własności oddziaływania międzywęzłowego mają dominujący wpływ na przebiegi funkcji termodynamicznych.



Rysunek 3.11: Wykresy próbnej energii swobodnej (dla wybranych wartości parametru ρ) otrzymanej w przybliżeniu fononów samouzgodnionych dla fazy nieuporządkowanej F_t^d (linie ciągłe), oraz fazy uporządkowanej F_t^o (linie kreskowane) dla układu z potencjałem węzłowy V_{TW} . Dla porównania naniesione są dodatkowo wykresy otrzymane na drodze przybliżenia średniego pola (linie czarne – w zgodzie z ustalonym schematem) dla tych samych parametrów układu. Stałe parametry układu: $U_G=0.3$, $\delta = 0.15$, $f_0=10$.



Rysunek 3.12: Przebiegi η^2 (odpowiadające minimum energii swobodnej) dla wybranych wartości parametru ρ . Dla porównania naniesiony jest dodatkowo wykres otrzymany w przybliżeniu średniego pola (linia czarna) dla tych samych parametrów układu. Stałe parametry układu: $U_G=0.3$, $\delta = 0.15$, $f_0=10$.

3.6 Podsumowanie

Wyniki naszych wcześniejszych badań nad termodynamicznymi właściwościami jednowymiarowych układów (1.1), (1.3), (2.1), ukazują, że asymetria potencjału węzłowego (tj. względna różnica głębokości i szerokości pomiędzy składowymi studniami) może doprowadzić do transformacji fazowych. W przypadku „dużej” asymetrii (dotyczy to zarówno potencjałów

w kształcie asymetrycznej, podwójnej, jak i potrójnej studni) obserwujemy sekwencję dwóch transformacji fazowych, a w przypadku „małej” asymetrii występuje, zarówno dla podwójnej i potrójnej studni, tylko jedna transformacja. Z podobnym zjawiskiem, pojedynczej transformacji, spotkali się R. J. Gooding i J. R. Morris, prowadząc badania nad wersją jednowymiarowego układu (1.1) z potencjałem w kształcie potrójnej studni i dodatkowym anharmonicznym składnikiem oddziaływania międzywęzłowego. Zaimplementowany, przez autorów, anharmonizm powoduje zmniejszenie efektywnego współczynnika oddziaływania dla cząstek znajdujących się w stanie metastabilnym (wzrost entropii oscylacyjnej). Skutkiem czego jest ustabilizowanie tego stanu spowodowane obniżeniem jego energii swobodnej. Zmniejszenie różnicy energii swobodnych dwóch faz przekłada się na obniżenie temperatury transformacji, oraz zintensyfikowaniu zjawisk jej towarzyszących (wyostrzenie piku w cieple właściwym). Następnie Gooding i Morris pokazali, że w dwuwymiarowej wersji badanego przez nich układu w miejsce transformacji fazowej układ doświadcza przejścia fazowego pierwszego rodzaju.

W świetle tego zjawiska, interesującym zdawało się przeanalizowanie następujących kwestii. Czy w wyższych wymiarach rozważanego przez nas jednowymiarowego układu z potencjałem węzłowym w kształcie symetrycznej, potrójnej studni, gdzie stopień asymetrii prowadzi do jednej/dwóch transformacji fazowej/ych, zaobserwujemy przejście fazowe/sekwencję dwóch przejść fazowych (pierwszego rodzaju)?

Uogólnienie naszych wcześniejszych rozważań na przypadek trójwymiarowych układów, opisanych hamiltonianem (3.1) z zastosowaniem trójstabilnego potencjału węzłowego w konstrukcji (3.2), ukazało, że własności termodynamiczne rozszerzonego systemu (wyznaczone na podstawie klasycznego przybliżenia pseudo-harmonicznego) w dużym stopniu odzwierciedlone są w ich jednowymiarowej wersji. Podobnie jak dla układów jednowymiarowych, i tutaj termodynamika determinowana jest przez wzajemną relację dwóch faz związanych z oscylacjami cząstek w studni centralnej (faza nieuporządkowana), jak i w studni bocznej (faza uporządkowana). W fazie nieuporządkowanej można wyróżnić stan jedno-studniowy (małe oscylacje wewnątrz centralnej studni) i tzw. stan wysokotemperaturowy (wielko-amplitudowe drgania wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego). Ze względu na własności zastosowanego pseudo-harmonicznego przybliżenia obserwowane w układzie fazy mają charakter ściśle jedno-studniowy.

Szczegółowa analiza układów z zastosowaniem potencjałów z klasy „dużej” asymetrii, T-shape, ukazała, że w miejsce dwóch transformacji fazo-

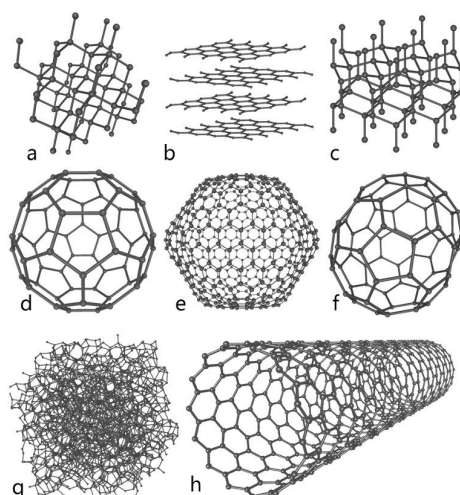
wych, jakie występowały w jednowymiarowej wersji, pojawia się sekwencja dwóch przejść fazowych pierwszego rodzaju: pierwsze (niskotemperaturowe) z fazy nieuporządkowanej do uporządkowanej, a drugie (wysokotemperaturowe) w przeciwnym kierunku. Niskotemperaturowe przejście (analogicznie jak w przypadku 1D) charakteryzuje się „przeskokiem” pomiędzy małymi oscylacji w centralnej studni, a podobnymi w studni bocznej. Natomiast przejście wysokotemperaturowe przypada w zakresie temperatur, gdzie występuje już „zmiękczenie” modów fazy nieuporządkowanej, i stopniowym zanik fazy uporządkowanej – wartości $\Delta_{o,d}(\theta)$ zbliżają się do zera.

Wartości temperatur przy których występują oba przejścia fazowe w różnym stopniu zależą od zasięgu oddziaływania, jak pokazują to wyniki otrzymane na podstawie przybliżenia fononów samo-uzgodnionych. Zmiana zasięgu oddziaływania, od granicy średniego pola do pewnego skończonego promienia, przekłada się na znacznie szybszy dryf, ku niższym temperaturom, położenia wysokotemperaturowego przejścia, w stosunku do niskotemperaturowego. Zjawisko to odzwierciedla zapewne fakt, że w zakresie temperatur, gdzie przypada drugie przejście fazowe, własności termodynamiczne układu determinowane są głównie przez charakterystykę oddziaływania między węzłowego, jako że parametry wariacyjne $\Delta_{o,d} \sim 0$.

Rozdział 4

Fotoindukowane transformacje strukturalne w graficie

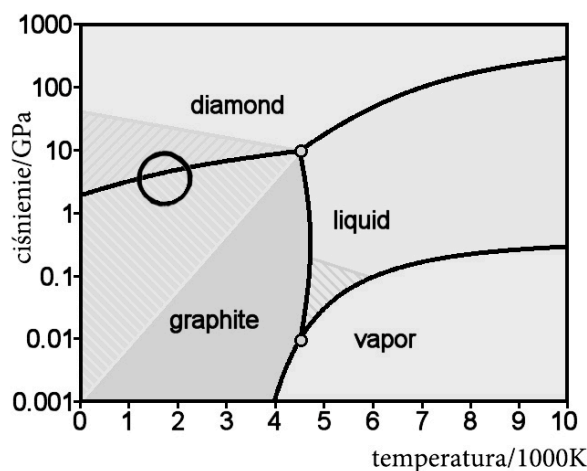
Zgodnie z raportem ITRS (The International Technology Roadmap for Semiconductors) [28], kres możliwości miniaturyzacji technologii CMOS (complementary metal–oxide–semiconductor) zostanie osiągnięty w roku 2022. Przyczyny końca technologii opartej o krzem mają charakter fizyczny oraz ekonomiczny. Krzem, jako stabilny kryształ, przestaje istnieć poniżej rozmiaru 10 nanometrów, ponieważ wraz ze zmniejszaniem rozmiarów kryształu fluktuacje termiczne powodują wzrost amplitudy oscylacji atomów, prowadząc ostatecznie do powstania materiału amorficznego. Ponadto, dwukrotne zmniejszenie rozmiarów mikrochipu, wymaga dziesięciokrotnego wzrostu inwestycji na badania nad nowymi technologiami. Raport ITRS, dotyczy także kwestii rozwoju technologii post-krzemowych. Ostateczna konkluzja jest taka, że nanoelektronika oparta na węglu posiada istotne walory, w zakresie dostępnej na jej temat wiedzy i technologii, wynikające z przyspieszonego rozwoju w dziedzinie węglowych nanorurek i tzw. grafenowych „nano-wstążek” (nano-ribbons). Zastosowanie struktur węglowych w konstrukcji tzw. tranzystorów polowych MOSFET (metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) może stanowić podstawę w badaniu nowych zjawisk fizycznych w tych materiałach, które w przyszłości mogą doprowadzić do zmiany podstaw procesów techniki przetwarzania informacji. Z tego względu ostatnia dekada stanowi okres zintensyfikowania szeroko zakreślonych badań nad strukturami i związkami węgla. Lista możliwych zastosowań różnych struktur tego pierwiastka (Rys. 4.1) sięga dalej niż elektronika i komunikacja. Zastosowanie węglowych nanorurek i fulere-



Rysunek 4.1: Odmiany alotropowe węgla: a) Diament b) Grafit c) Lonsdaleite d) C_{60} Fuleren (tzw. Buckminsterfullerene) e) C_{540} Fuleren f) C_{70} Fuleren g) Węgiel Amorficzny (tzw. styropian węglowy) h) Jednowarstwowa Nanorurka Węglowa Źródło internet: www.chemicool.com.

nów może stanowić w przyszłości absolutną rewolucję w dziedzinie onkologii, otwierając nowy rozdział w profilaktyce chorób nowotworowych [29]. Węglowe nanorurki ze względu na zdolność transmisji impulsów elektrycznych, oraz możliwość wrastania w komórki nerwowe człowieka mogą znaleźć zastosowanie w neurochirurgii [30, 31].

Zanim jednak produkty oparte na strukturach węglowych zaczną być powszechnie dostępne wiele barier technologicznych musi zostać jeszcze pokonanych. Precyzyjna i wydajna obróbka struktur węglowych jest jednym z przykładów trudności jakie trzeba przezwyciężyć w celu upowszechnienia nowych technologii. W tej dziedzinie szczególnie interesująca jest strukturalna transformacja grafitu w diament. Technologia wytwarzania stabilnych, mikroskopijnych diamentów na powierzchni, czy też w głębi krystalicznego grafitu może znaleźć wiele zastosowań w elektronice, czy też złożonych systemach mikro-mechanicznych. Współczesne metody syntezy sztucznych diamentów opierają się na poddaniu grafitu na działanie wysokiego ciśnienia między 4.5 a 6.0 GPa , przy utrzymywaniu stosunkowo niskiej temperatury 900-1300°C, Rys. 4.2. Jednakże ze względu na warunki w jakich przebiega wzrost kryształu, techniki tego typu charakteryzują się znacznymi ograniczeniami przy wytwarzaniu precyzyjnych urządzeń. Obiecujące zdają się być metody oparte na transformacjach strukturalnych wywołanych odpowiednio dobranym światłem laserowym, co prowadzi do zagadnienia fotoindukowanej transformacji grafitu w diament.



Rysunek 4.2: Teoretyczny diagram fazowy węgla w funkcji ciśnienia i temperatury. Obszary zakreskowane wskazują warunki trwałej metastabilności, co oznacza koegzystencję dwóch faz odpowiednich dla danego obszaru. Okrąg wskazuje standardowe warunki stosowane przy wytwarzaniu syntetycznych diamentów. Wykres zaadaptowany z: J.M. Zazula, On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam, 1997

Ostatnio, grupa Kanasaki *i in.* [32], przedstawiła szczegóły eksperymentu stanowiącego pierwszy krok w opracowaniu alternatywnej metody stopniowej transformacji grafitu w diament, w efekcie naświetlania wiązką laserową z tzw. zakresu widzialnego. W wyniku tego procesu w powierzchniowych warstwach grafitu została utworzona lokalna, metastabilna struktura, która utrzymała się przez kilka dni w temperaturze pokojowej. Badania nad tą nową strukturą przeprowadzone przy użyciu mikroskopu tunelowego ujawniły, że część atomów z górnej warstwy została zepchnięta w głąb materiału, a pozostałe zostały wyniesione ponad bazową płaszczyznę. Atomy węgla zepchnięte w głąb grafitu znajdują nowe stabilne położenie, i tworzą wiązania typu σ z przeciwległymi atomami z niższej warstwy, co wiąże się ze zmianą hybrydyzacji stanu elektronów walencyjnych $sp^2 \rightarrow sp^3$. Taka zmiana nasuwa oczywiste skojarzenie ze strukturą diamentu, gdzie elektrony walencyjne atomów węgla znajdują się w tym stanie. Utworzona w ten sposób domena jest metastabilną konfiguracją wykazującą pewne cechy obu materiałów, tj. grafitu i diamentu, skąd też pochodzi jej nazwa – *diafit*. Zgodnie z hipotezą Nishioka i Nasu [33, 34, 35] powstanie makroskopowej domeny diafitowej zapoczątkowane jest kreacją pary elektron-dziura, która łączy lokalnie dwie sąsiadujące warstwy grafitu. W wyniku pochłonięcia światła z zakresu widzialnego (790 nm), powstające bardzo licznie pary elektron-dziura zostają rozproszone jako dodatnie i ujemne ładunki ze względu na

dobrze przewodnictwo elektryczne grafitu. Jednakże istnieje małe prawdopodobieństwo, że taka para pozostanie ze sobą związana w wyniku międzywarstwowego oddziaływania kulombowskiego. Ten ekscytono-podobny stan samo-lokalizuje się w pewnym punkcie warstwy grafitowej powodując lokalną kontrakcję odległości międzywarstwową. Jeżeli ten proces, lokalnego zbliżania przeciwległych warstw grafitu, będzie dalej postępował międzywarstwowe wiązanie typu σ zostaje utworzone. Dalsze naświetlanie materiału powoduje stopniowy wzrost liczby powstałych w ten sposób wiązań σ , co ostatecznie prowadzi do powstania domeny nanoskopowych rozmiarów.

Przykład diafitu wskazuje, że zjawisko formowania trwałych wiązań międzywarstwowych jest ważnym mechanizmem w przebiegu kształtowania struktur grafito-pochodnych. Zbadanie mechanizmów tego typu wydaje się być kluczem do przeprowadzenia optymalizacji i zwiększenia kontroli nad przebiegiem procesów wytwarzania rozmaitych wariacji struktur węglowych.

Korzystając z metody potencjału Brennera [36] (tj. fenomenologicznego potencjału zaprojektowanego do opisu cząstek węglowodorowych z uwzględnieniem efektów kwantowych) pokażemy, że w przestrzeni międzywarstwową grafitu znajduje się więcej niż jedno minimum energetyczne, z którym można powiązać metastabilne położenie wzbudzonego atomu węgla. Ta obserwacja prowadzi zatem do zagadnienia multi-stabilności w procesie formowania wiązań międzywarstwowych będących podstawą stabilnej domeny diafitowej. Analizując prostopadłe wychylenie pojedynczego atomu węgla ze stabilnego położenia w macierzystej warstwie grafitowej, pokażemy, że przebieg zmian energii potencjalnej na tej drodze może przyjąć kształt symetrycznej, potrójnej studni. To spostrzeżenie wykorzystamy następnie jako podstawę do konstrukcji prostego układu modelującego podstawowe własności początkowej fazy procesu tworzenia wiązań typu σ sprzęgających sąsiadujące warstwy grafitu. Proponowany przez nas model jest dwuwymiarową (2D) wersją układu, którego własności były przez nas szeroko rozważane w poprzednich rozdziałach. Jednakże, w celu jakościowego uwzględnienia kooperatywnych zjawisk założenia modelu rozszerzymy na przypadek anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego. Ten punkt wydaje się być szczególnie ważny. Zgodnie ze scenariuszem zaproponowanym przez Nishioka i Nasu formowanie wiązania międzywarstwowego opiera się na trój- lub cztero-fotonowym procesie kończącym się wstępną kontrakcją odległości międzywarstwową, i niezerową energią kinetyczną przeciwległych atomów węgla, która umożliwia ewentualne dalsze zbliżanie warstw. Tego typu wielo-fotonowe zjawiska są mało prawdopodobne. Dlatego można podejrzewać, że formowanie międzywarstwowych wiązań typu σ będących podstawą

struktury diafitu, dodatkowo przebiega zgodnie z innymi, alternatywnymi mechanizmami. Mogą to być zjawiska kolektywnych wzbudzeń prowadzących do wstępnego, lokalnego zbliżenia warstw grafitowych i jednoczesnego sprzężenia kulombowskiego pomiędzy parą elektron-dziura, lub też innego mechanizmu elektronowego.

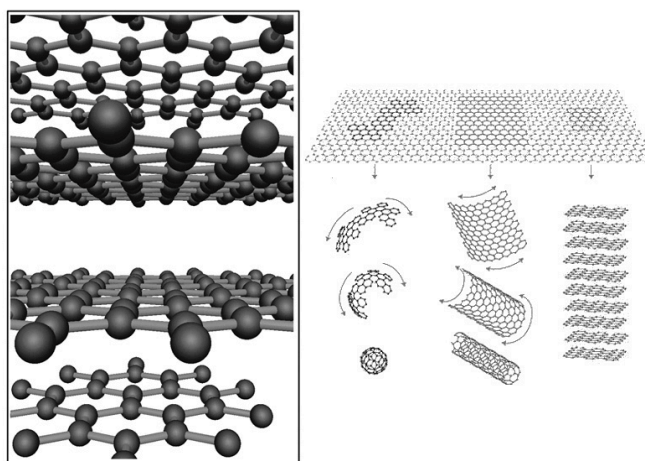
Charakterystyczny czas potrzebny na uformowanie wiązania międzywarstwowego szacowany na 1.0 ps [33], dlatego zjawiska tego typu można traktować jako procesy adiabatyczne (zachodzące bez wymiany energii z otoczeniem). Całkowita energia potrzebna na utworzenia wiązania pochodzi z pochłoniętego światła, lub/i drgań sieci z najbliższego otoczenia wzbudzonego atomu. Rozpatrując dynamikę rozważanego dwuwymiarowego układu przedstawimy kilka przykładów przemieszczenia atomu do metastabilnego położenia w przestrzeni międzywarstwowej w graficie

4.1 Grafit i diament

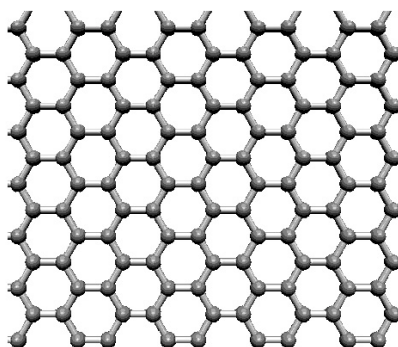
Do wyznaczenia energii wiązań atomowych w strukturach węgla zastosujemy formalizm potencjału Brennera (patrz [36, 37], oraz Dodatek G). Jako test naszej procedury, oraz wstęp do dalszej analizy własności wiązań międzywarstwowych w graficie, przedstawimy transformację strukturalną grafitu w diament wzdłuż trajektorii najniższej energii. Zaczniemy od analizy własności obu materiałów, oraz diafitu jako pewnej struktury pośredniej.

Grafit składa się z płaskich i równolegle ułożonych względem siebie warstw atomów węgla, patrz Rys. 4.3 (traktowane oddzielnie znane są jako grafen, Rys. 4.4). Ze względu na słabe oddziaływanie międzywarstwowe typu van der Waalsa z energią 0.2 eV/atom , oraz dość znaczące odległości pomiędzy kolejnymi warstwami, 3.35 \AA , mechaniczne i elektryczne własności grafitu są określone przez własności pojedynczej warstwy. Odległość pomiędzy najbliższymi atomami w pojedynczej warstwie grafitu wynosi 1.42 \AA . Sześciokątny kształt sieci jest wynikiem hybrydyzacji stanów elektronowych. Wiązanie σ oparte jest na hybrydyzacji sp^2 powłok elektronów walencyjnych, Rys. 4.5, gdzie trzy spośród czterech elektronów walencyjnych atomu węgla biorą udział w utrzymaniu stabilnej struktury krystalicznej. Ostatni, czwarty elektron walencyjny znajduje się w stanie p_z . Nie jest on mocno związany ze swoim macierzystym atomem w kryształach, i stanowi elementarny wkład do chmury elektronowej określającej własności elektryczne materiału.

Grafit wykazuje anizotropię parametrów fizycznych. Obecność zdeloka-

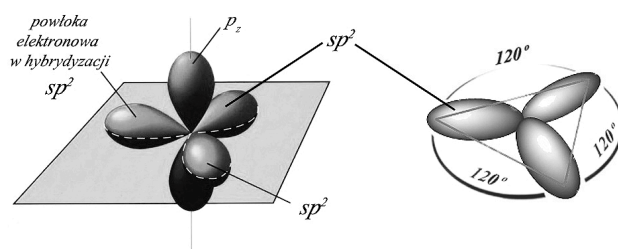


Rysunek 4.3: Warstwowa struktura grafit (rysunek po lewej), oraz pojedyncza, składowa warstwa grafitu, tzw. grafen (rysunek po prawej). Grafen, który stanowi kryształ 2D jest podstawą budowy bardziej złożonych struktur węglowych jak fulereny, czy nanorurki. Źródło: www.rsc.org, www.crystmol.com



Rysunek 4.4: Struktura grafenu, tj. pojedynczej warstwy grafitu. Źródło: www.nano-enhanced-wholesale-technologies.com

lizowanych elektronów w przestrzeniach międzywarstwowych czyni grafit przewodnikiem prądu, z wartością współczynnika przewodności właściwej, σ^g , o trzy rzędy mniejszą niż w miedzi. Jednak, wartość tego współczynnika dla grafitu istotnie zależy od kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Wallace pokazał [38], że stosunek $\frac{\sigma_{\perp}^g}{\sigma_{\parallel}^g} = 1.1 \cdot 10^{-2}$, gdzie σ_{\perp}^g – przewodność w kierunku prostopadłym, σ_{\parallel}^g – przewodność w kierunku równoległym do warstw grafitu, oraz że stosunek zmienia się wraz z temperaturą. Podobne zachowanie dotyczy też wytrzymałości. Skrajne warstwy grafitu można stosunkowo łatwo oderwać od reszty kryształu, co ma miejsce na przykład, gdy grafitowy rdzeń pospolitych ołówków trze o kartkę papieru. Natomiast pró-



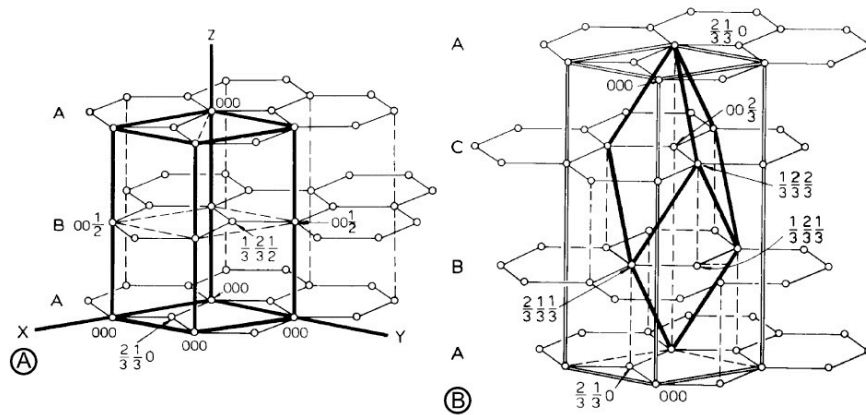
Rysunek 4.5: Hybrydyzacja typu sp^2 powłok elektronów walencyjnych atomu węgla. Czwarty elektron walencyjny, który nie bierze udziału w kształtowaniu struktury krystalicznej znajduje się w stanie p_z , i stanowi część tzw. chmury elektronowej determinującej własności elektryczne grafenu. Źródło: www.wavesignal.com

ba rozerwania grafitu w kierunku równoległym do składowych płaszczyzn, jest już zadaniem niebanalnym. Wynika to oczywiście z nadzwyczajnej wytrzymałości mono-warstw grafenowych.

Klasyfikacja struktur grafitowych opiera się na rozróżnieniu wzajemnego ułożenia sąsiadujących warstw. Wyróżniamy dwie podstawowe grupy [39]:

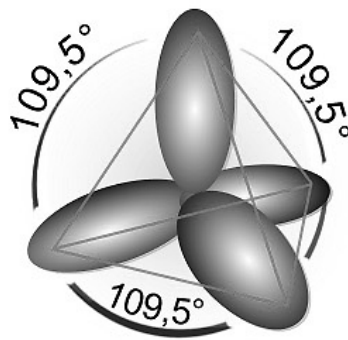
- *heksagonalna* z typem ABABAB... ułożenia warstw, gdzie rozpatrując dwa sąsiadujące atomy węgla w warstwie jeden z nich leży nad środkiem heksagonalnego pierścienia atomów z poprzedzającej warstwy, a drugi znajduje się nad jednym z atomów z tego pierścienia. Komórka elementarna składa się z 4 atomów o współrzędnych (000) , $(00(1/2))$, $((2/3)(1/3)0)$ i $((1/2)(2/3)(1/2))$, Rys 4.6. Grupa przestrzenna $D_{6h}^4-P6_3/mmc$.
- *romboedryczna*, która jest metastabilną modyfikacją grafitu, i zanika w podwyższonej temperaturze $T > 2000^\circ C$. Charakteryzuje się ułożeniem warstw typu ABCABC... Konfiguracja atomów węgla w warstwach AB jest jak dla przypadku heksagonalnego, a płaszczyzna C jest tak przesunięta, że atomy z płaszczyzny A znajdują się nad swoimi sąsiadami patrząc względem C. Komórka elementarna składa się w tym wypadku z sześciu atomów o współrzędnych (000) , $((2/3)(1/3)0)$, $(00(2/3))$, $((2/3)(1/3)(1/3))$, $((1/3)(2/3)(1/3))$, i $((1/3)(2/3)(2/3))$, Rys 4.6. Grupa przestrzenna D_{3d}^5-R3m

Podstawą struktury **diamentu** jest czworościenny układ węzłów kryształu, gdzie każdy atom węgla tworzy kowalencyjne wiązanie typu σ z czterema najbliższymi sąsiadami. Przestrzenny układ wiązań w kryształach diamentu wynika z hybrydyzacji typu sp^3 powłok elektronów walencyjnych składowych atomów węgla, Rys 4.7. Tego typu wiązania należą do najmocniejszych



Rysunek 4.6: Dwie modyfikacje struktury grafitu: A) heksagonalna (ABAB...), B) romboedryczna (ABCABC...). Źródło: [39]

występujących w naturze. Diamentu jest uważany za najtwardszy naturalny materiał. Trzeba jednak wspomnieć w tym miejscu, że występuje anizotropia twardości diamentów ze względu na własności struktury krystalicznej. Na przykład diament heksagonalny posiada cztery specyficzne płaszczyzny rozłamu wzdłuż których kryształ może się stosukowo łatwo rozłupywać pozostawiając gładkie powierzchnie. Diament występuje w dwóch odmianach

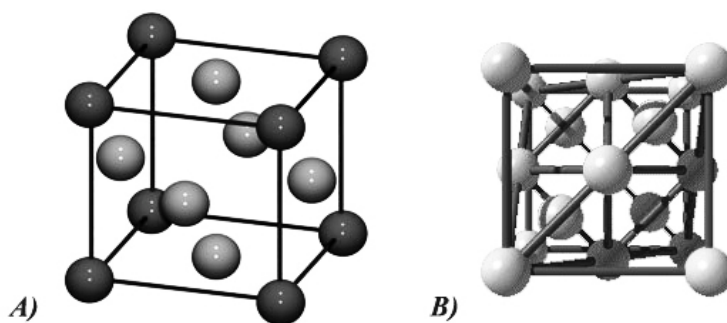


Rysunek 4.7: Hybrydyzacja typu sp^3 powłok elektronów walencyjnych atomu węgla. Źródło: www.astonis.com

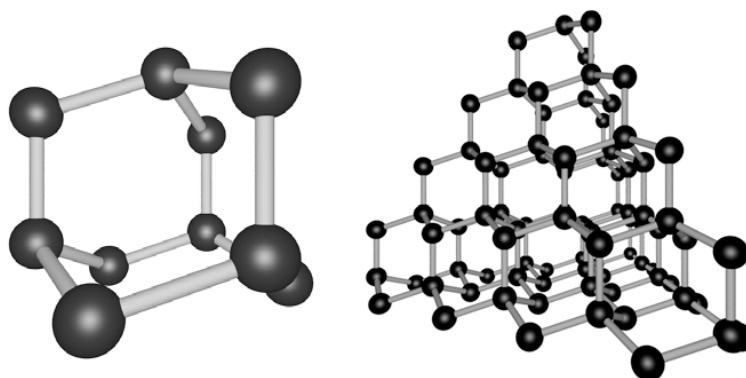
krystalograficznych:

- sześcienny (ang. diamond cubic) Rys. 4.9, gdzie podstawą komórki diamentu jest układ sześcienny powierzchniowo centrowany (tzw. FCC – Face-Centered Cubic), Rys. 4.8.

- *heksagonalny* tzw. Lonsdejlit (ang. Lonsdaleite) Rys. 4.10. Lonsdejlit początkowo został odkryty w 1967 roku w Arizonie w kraterze Barringera jako pozostałości po upadku meteorytu. Wysoka temperatura, oraz ciśnienie towarzyszące uderzeniu meteorytu o powierzchnię ziemi umożliwiły transformację grafitu (będącego częściowym budulcem meteorytu) w diament, pozostawiając jednakże heksagonalną, pierwotną strukturę grafitu. Historia odkrycia Lonsdejlitu uwidacznia dlaczego w naturze diamenty w tej odmianie nie są powszechnie spotykane. Później tego samego roku, Lonsdejlit został otrzymany w warunkach laboratoryjnych.

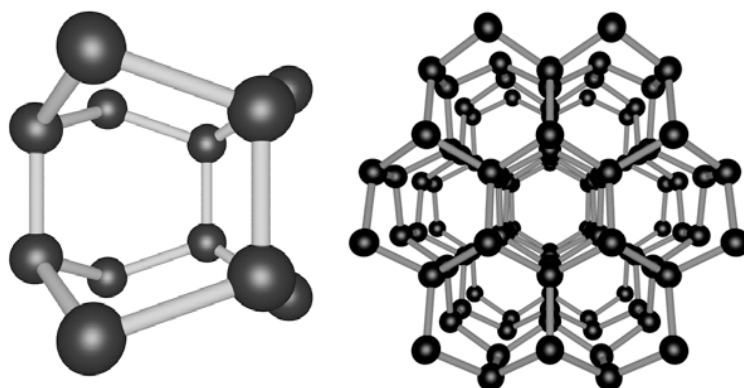


Rysunek 4.8: Układ krystalograficzny sześcienny powierzchniowo centrowany (FCC) (A), oraz struktura diamentu (B). Źródło: internet.



Rysunek 4.9: Diament w konfiguracji tzw. sześcienniej diamentowej. Podstawowy układ atomów węgla (lewy), rozłożenie atomów w pełnym kryształ (prawy). Ujęcie struktury z innej perspektywy niż na Rys. 4.8. Źródło: internet

W przypadku diamentu odległości pomiędzy sąsiednimi atomami są wszędzie jednakowe i wynoszą 1.54 \AA . Natomiast kąty pomiędzy sąsiadują-



Rysunek 4.10: Diament w konfiguracji heksagonalnej tzw. Lonsdejlit. Podstawowy układ atomów węgla (lewy), rozłożenie atomów w pełnym kryształ (prawy). Źródło: internet.

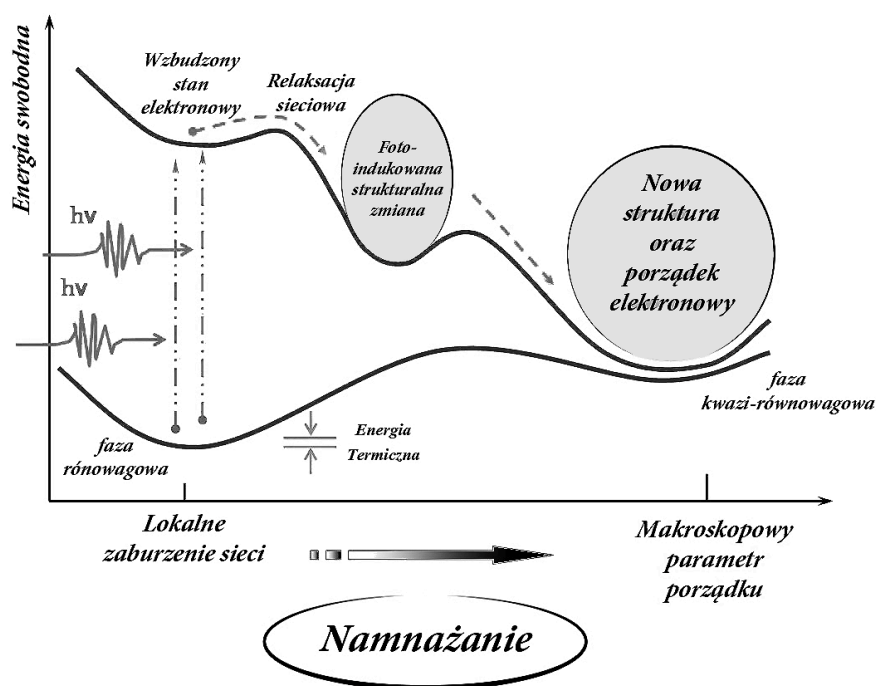
cymi wiązaniami wynoszą 109.47° . Ponieważ elektrony walencyjne poszczególnych atomów węgla biorą udział w wiązaniach stabilizujących strukturę kryształu (patrz hybrydyzacja sp^3), diament jest praktycznie izolatorem z przerwą energetyczną 5.45 eV .

Dokładne badania nad strukturą diamentu i grafitu ukazują, że oba kryształy są niemal zdegenerowane, dzieli je różnica energii konfiguracyjnych, $\approx 0.02 \text{ eV/atom}$ [36], z tym że grafit jest strukturą bardziej stabilną. Jednakże bariera energetyczna jaka występuje pomiędzy tymi konfiguracjami ($0.3\text{--}0.4 \text{ eV/atom}$ [40, 41]) jest na tyle wysoka, że w tzw. normalnych warunkach nie występuje spontaniczna transformacja.

4.2 Fotoindukowane transformacje fazowe

Omówimy teraz najważniejsze elementy transformacji fazowych (strukturalnych) wywołanych lokalną absorpcją światła [42], [43]. Wszystkie znane nam materiały wraz ze zmianą temperatury i/lub ciśnienia mogą zmieniać swój stan skupienia (inaczej mówiąc fazy) na gazowy, ciekły i stały, jak np. czysty węgiel, co ukazuje jego diagram fazowy Rys. 4.2. Ponadto w przypadku stałego stanu skupienia, wraz z dalszym obniżaniem temperatury można dodatkowo obserwować występowanie odmiennych faz krystalicznych, które różnią się strukturą i stanem elektronowym. Jednakże, wszystkie napotkane na tej drodze stany skupienia stanowią stany równowagowe. Oznacza to, że każda stabilna faza obserwowana w danych warunkach (tj. temperatury i ciśnienia) odpowiada globalnemu minimum energii swobodnej.

Jeżeli jednak materiał, który nawet początkowo znajdował się w stanie równowagi, poddany zostanie działaniu skończonego w czasie zewnętrznego wzbudzenia, przejdzie do pewnego stanu nierównowagowego. Tego typu stany mogą odznaczać się specyficzną konfiguracją bazowych atomów, oraz strukturą elektronową. Oznacza to, że obszar materiału poddany działaniu zewnętrznego czynnika może się różnić od wyjściowej struktury np. własnościami spektroskopowymi, kolorem, magnetyzacją itp. Stany nierównowagowe są ogólnie nietrwałe i po pewnym czasie relaksują do początkowej, stabilnej fazy. Czas relaksacji może być jednak bardzo różny, od kilku femtosekund do nawet wielu lat, zależnie od własności fazy nierównowagowej. Jeżeli zdarzy się, że wzbudzony zewnętrzną stymulacją, ogólnie nierównowagowy stan odpowiadać będzie tzw. stanowi metastabilnemu, to czas relaksacji może się wydłużać. Stany metastabilne odpowiadają lokalnym minimom energii swobodnej, w tym sensie, że oddziela je bariera energetyczna od fazy równowagowej. Od własności bariery potencjału oddzielającej te dwa stany, oraz temperatury zależy jak długo trwały będzie stan metastabilny. Jeżeli energia fononów, $k_B T$, nie będzie wystarczająca do pokonania bariery, to w takim przypadku stan metastabilny może być długo trwały. Jednym



Rysunek 4.11: Schemat procesu fotoindukowanej strukturalnej transformacji fazowej. Wykres zaadaptowany z [42].

ze sposobów zewnętrznego, lokalnego wzbudzenia może być napromienio-
wywanie wiązką światła. Jeżeli w wyniku pochłonięcia wiązki fotonów, w
danym materiale wytworzy się metastabilna, makroskopowa domena o no-
wych własnościach fizycznych, to takie zjawisko nazywa się *fotoindukowaną
strukturalną transformacją fazową*. Proces powstawania takiej domeny moż-
na naszkicować w następujący sposób. Po absorpcji fotonu(ów), elektron, w
badanym materiale, znajduje się w pewnym wzbudzonym stanie. Wzbudzo-
ny stan elektronu oznacza lokalną zmianę rozkładu ładunku elektrycznego w
przestrzeni. Jeżeli wzbudzony elektron nie przemieszcza się, jak w przypad-
ku materiałów będących izolatorami, to jego obecność, a raczej pojawienie
się nie zrównoważonego lokalnie pola elektrycznego, powoduje zmianę poło-
żenia otaczających go jonów tworzących strukturę kryształu. W ten sposób
układ elektron-sieć osiąga nowy nierównowagowy stan, odmienny od stanu
otoczenia. W niektórych przypadkach proces relaksacji może jednak objąć
swoim zasięgiem wiele elektronów i atomów, prowadząc do kolektywnego
przemieszczenia jonów, czego wynikiem może być powstanie domeny. Taki
proces poszerzania rozmiarów fazy fotoindukowanej, jest ściśle powiązany z
ukrytą, wewnętrzną wielostabilnością typową dla ciał stałych, Rys. 4.11.

4.3 Diafit

W 2009 roku grupa Kanasaki *i in.* [32], przedstawili wyniki ekspery-
mentu wskazującego na możliwość opracowania nowej metody stopniowej
transformacji grafitu w diament, w wyniku naświetlania wiązką laserową
z zakresu tzw. widzialnego. W wyniku tego procesu w powierzchniowych
warstwach grafitu została utworzona lokalna, metastabilna faza. Zgodnie
ze szczegółami eksperymentu, gdy powierzchniowe warstwy grafitu zostaną
naświetlone wiązką femtosekundowego światła laserowego o energii 1.57 eV
(790 nm), oraz polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny materiału, powsta-
je domena nanoskopowych rozmiarów zawierająca ok. 1000 atomów węgla.
Otrzymana w ten sposób domena utrzymuje się przez kilka dni w tempera-
turze pokojowej. Badania nad nową strukturą przeprowadzone przy użyciu
mikroskopu tunelowego (STM – Scanning Tunneling Microscop) ujawniają,
że w pojedynczej warstwie grafitu, 1/3 atomów węgla została zepchnięta w
głęb materiału, a pozostałe 2/3 zostały wyniesione ponad bazową płaszczy-
zną. Atomy węgla zepchnięte w głęb grafitu, gdzie znajdują nowe stabilne
położenie, tworzą wiązania typu σ z atomami z niższej warstwy, co oznacza
zmianę hybrydyzacji elektronów walencyjnych tych atomów z sp^2 do sp^3 .

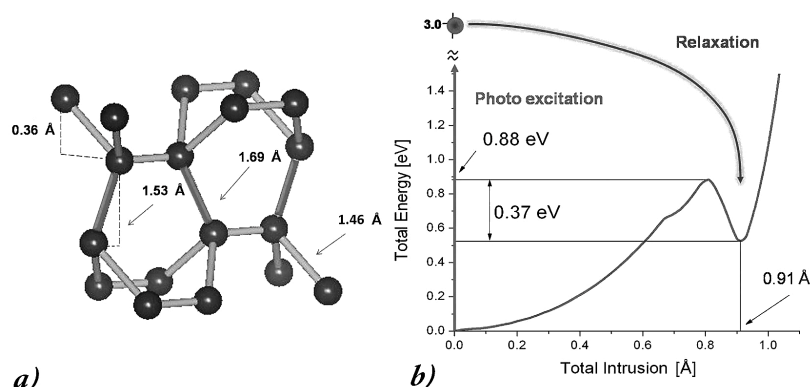
Utworzona w ten sposób domena, jest konfiguracją wykazującą cechy obu materiałów – „*Diafit*” (ang. Diaphite).

Innym ważnym wynikiem przeprowadzonego eksperymentu jest fakt, iż w przypadku światła spolaryzowanego równoległe do warstw grafitu nie obserwowano żadnych zmian w strukturze. Oznacza to, że przyczyną powstania domen jest złożony międzywarstwowy proces zapoczątkowany przemieszczeniem ładunku elektrycznego pomiędzy sąsiadującymi warstwami grafitu, tj. utworzenia skorelowanej, pary elektron-dziura czyli ekscytanu. Tworzenie stabilnej domeny jest efektem sieciowej relaksacji zachodzącej w otoczeniu ekscytanu. Światło użyte do napromieniowania grafitu musi być wiązka femtosekundowa, gdyż jak pokazują wyniki eksperymentu wiązka pikosekundowa nie prowadzi do powstania domen diafitowych. Wynika z tego, że tylko bardzo gwałtowne wygenerowanie, wzbudzonej elektronowej paczki falowej może efektywnie wywoływać tę transformację strukturalną, podczas gdy światło monochromatyczne jest nie efektywne. Wyniki przeprowadzonego eksperymentu wskazują, że fotoindukowana transformacja jest procesem nieliniowym i wielofotonowym, z oszacowanym stosunkiem 10 fotonów na jeden wzbudzony atom węgla. Inne dane wskazują, że stosunek ten osiąga wartość około 3 lub 4 fotonów na atom (patrz [44, 45, 46, 33]).

Ze względu na dużą liczbę stopni swobody, w transformacji grafit-diafit, okazuje się niemożliwe utożsamianie nazwy diafit z jedną charakterystyczną konfiguracją atomów. Jak ukazują numeryczne badania [44, 45, 46], na podstawie eksperymentalnych danych, definiujących założenia dotyczące ogólnych własności diafitu, można skonstruować wiele, bardzo podobnych struktur. Nazwa *diafit* powinna być utożsamiana ze *zbiorem podobnych konfiguracji*.

Spośród mnogości diafitowych struktur wyróżnia się pewną szczególną konfigurację, której odpowiada lokalne minimum energetyczne, Rys. 4.12. Taką konfigurację, Ohnishi i Nasu [44, 45] nazwali roboczo *pierwszym diafitem* (PD) (ang. first diaphite). Ze względu na różne, techniczne podejścia zastosowane do wyznaczenia struktury PD, wynikają pewne, subtelne różnice pomiędzy uzyskanymi wynikami [44, 45, 46]. Nie zaciemnia to jednak wspólnych cech, ogólnego obrazu uzyskanej konfiguracji PD, Fig 4.12. Należy dodać, że struktura PD proponowana jest w dwóch odmianach: prostej, gdzie atomy węgla z bazowych pozycji płaskiego grafitu przemieszczone są generalnie w kierunku prostopadłym do płaszczyzn grafitowych, oraz z dodatkowym przemieszczeniem atomów węgla w kierunku równoległym do warstw grafitu z zachowaniem położenia środka masy.

Uważa się, że struktura PD stanowi „protoplastę” rozleglejszych domen



Rysunek 4.12: a) Struktura diafitu w wersji z dodatkowym rozsunieniem (patrz tekst). b) Przekrój przez wielowymiarową płaszczyznę energii potencjalnej ukazujący lokalne minimum odpowiadające diafitowi, oraz wysokość bariery oddzielającej go od grafitu (wartość zera ustalona jest jako energia konfiguracyjna grafitu). Parametr *Total Intrusion* odpowiada wartości wychylenia atomów węgla, wytwarzających wiązanie międzywarstwowe, z bazowego położenia w graficie. Wykresy zaadoptowane z [46].

diafitowych, które wymagają większego nakładu energii. Układ wielu lokalnych domen PD, utworzonych bezpośrednio w wyniku napromieniowania grafitu światłem, w procesie agregacji łączą się w większe domeny. Ohnishi i Nasu pokazali [44], że dwie, leżące dostatecznie blisko siebie, domeny PD mogą się połączyć, w jedną większą, na drodze relaksacji sieciowej (bez zewnętrznego wkładu energii). Agregacja ma charakter anizotropowy; w tym sensie, że w różnych kierunkach, wzdłuż których możliwy jest proces łączenia domen, zysk energetyczny całego procesu nie jest jednakowy.

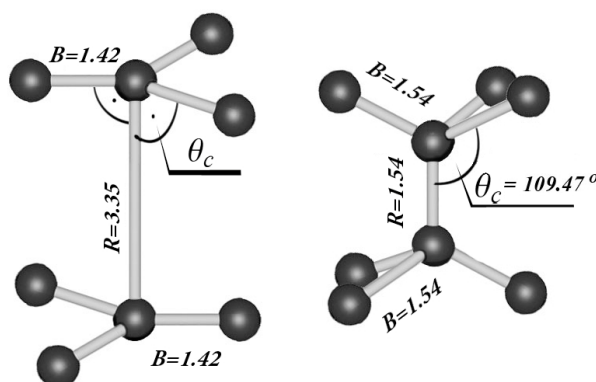
Większe domeny diafitowe występują w wielu odmianach, ale łączy je ogólna własność, że zawsze odpowiadają minimom energetycznym na wielowymiarowej hiper-płaszczyźnie energii potencjalnej. Energetyczna stabilizacja mikroskopowej struktury diafitowej jest wynikiem kompromisu dwóch efektów: powstawania międzywarstwowych wiązań typu sp^3 odznaczających się zyskiem energetycznym, oraz indukowaniu wewnątrzwarstwowych naprężeń w wiązaniach typu sp^2 odzwierciedlających stratę energetyczną. Duża liczba atomów (> 100) dla tego typu diafitowych domen (gdzie PD liczy ~ 30 atomów), przekłada się na szeroką różnorodność ich budowy [44]. Różnice dotyczą głębokości średniego zatopienia atomów w przestrzeń pomiędzy warstwami grafitu, oraz charakteru tzw. „wzoru falowania”, czyli amplitudy odchylenia poszczególnych atomów od średniej wartości zatopienia. Jak ukazują badania lokalnej gęstości stanów, [44], wykonane dla składowych atomów różnego typu domen diafitowych, różnice w strukturze znajdują odbicie we własnościach elektronowych.

Odkrycie diafitu może okazać się istotne dla opracowania nowych technologii konstruowania mikro-mechanizmów bazujących na kryształach grafitu, lub udoskonaleniu procesu wytwarzania sztucznych diamentów. Opis powstawania i proliferacji domen diafitowych pozwalający na kontrolę procesu ich tworzenia, jak i określenie zakresu optymalnych warunków, wydaje się mieć szansę przyszłego zastosowania w procesach technologicznych. Wspomniana wcześniej hipoteza formowania wiązania międzywarstwowego pomiędzy sąsiadującymi płaszczyznami grafitu sformułowana przez Nishioka i Nasu, zakłada wartość energii wzbudzenia na poziomie 4.5 eV odpowiadającą absorpcji 3 lub 4 fotonów z zakresu widzialnego o energii 1.57 eV. Tego typu wielo-fononowe procesy są jednak mało prawdopodobne. Ten fakt w połączeniu z kolejno mało prawdopodobnym zjawiskiem samo-lokalizacji pary elektronu-dziury (2% wszystkich powstałych par) nie tłumaczy licznego powstawania wiązań podczas formowania rozleglejszych domen. Zatem wydaje się uzasadnione rozszerzenie interpretacji o uwzględnienie wpływu kolektywnych wzbudzeń sieciowych w procesach formowania wiązań międzywarstwowych w graficie.

4.4 Transformacja grafit – diament

W ramach testowania naszej numerycznej procedury opartej o formalizm potencjału Brennera (PB) przeprowadziliśmy strukturalną transformację grafit – diament wzdłuż tzw. ścieżki najniższej energii. Pomimo czysto teoretycznego charakteru transformacji wzdłuż tej drogi, uzyskane wyniki pozwalają wydobyć cenne informacje dotyczące ogólnych własności procesu formowania wiązań międzywarstwowych w graficie.

Ze względu na dużą liczbę stopni swobody jaką trzeba wziąć pod uwagę w procesie tego typu transformacji, podążając za Cohenem *et al.*, [40, 41] narzucimy zewnętrzne więzy pozwalające ograniczyć ich liczbę. Przebieg strukturalnej przemiany grafit – diament może być opisany za pomocą trzech parametrów, patrz Rys. 4.13: R – długości wiązania międzywarstwowego, B – długości wiązania wewnątrz warstwowego, oraz kąta – θ_c (uwaga: w poprzednich rozdziałach symbol θ odnosił się do bezwymiarowej temperatury). Zatem startując od konfiguracji grafitu, czy też diamentu, poprzez ciągłą zmianę powyższych parametrów można prześledzić różnego typu scenariusze transformacji (w warunkach nieskończonego kryształu z zachowaną symetrią translacyjną). Cohen *et al.* przeprowadzili [40] tego typu obliczenia przy zastosowaniu metody LDF (ang. local-density-functional theory). Au-



Rysunek 4.13: Opis konfiguracji grafitu (lewy), oraz diamentu (prawy) za pomocą trzech parametrów: R – długości wiązania międzywarstwowego, B – długości wiązania wewnątrz warstwowego, oraz θ_c – kąta wygięcia. Rysunki schematyczne – nie zachowują skali.

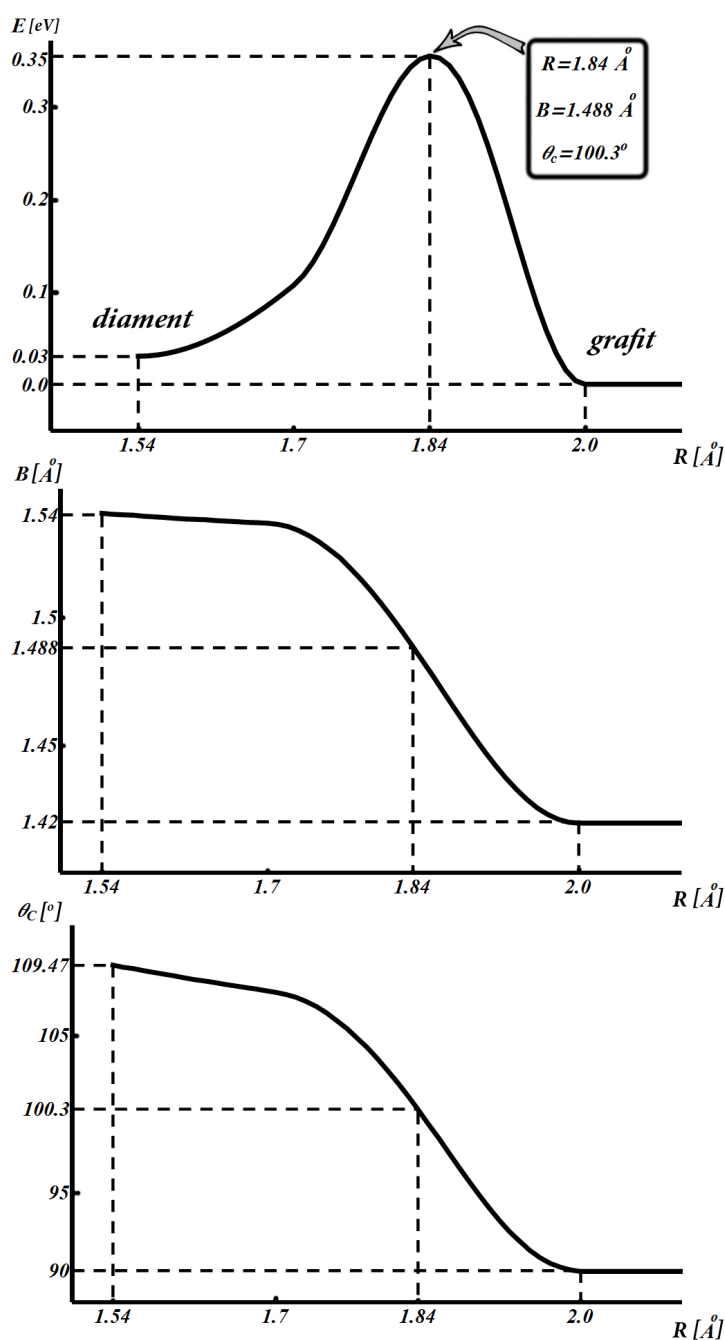
torzy potraktowali parametr R jako zmienną niezależną przyjmującą wartości z przedziału od 1.54 do 3.35 Å. Dalej poprzez dopasowanie pozostałych dwóch parametrów, z warunku minimum energii konfiguracyjnej, wyznaczyli wysokość bariery potencjału, jaka dzieli konfigurację grafitu i diamentu. Wynosi ona 0.33 eV/na atom. Postępując podobnie można przeanalizować analogiczną transformację opierając się na formalizmie potencjału Brennera, [36, 37] (szczegóły metody zostały omówione w dodatku G).

Metoda opracowana przez Brennera opiera się na konstrukcji szczególnej postaci potencjału (daleko idąca modyfikacja pojedynczej studni Morse'a), którego parametry zostały wyznaczone na drodze dopasowania do znanych wyników doświadczalnych, oraz teoretycznych dotyczących związków węglowodorowych. Słabą stroną metody PB jest fakt, że nie uwzględnia ona oddziaływań pomiędzy atomami oddalonymi od siebie o $> 2\text{Å}$, tj. pomija całkowicie oddziaływania dalekozasięgowe.

Procesy mające wpływ na ostateczny kształt bariery potencjału przypadają w obszarze „gęstego” upakowania atomów, gdzie, jak się spodziewamy, metoda PB generuje poprawne wyniki. Natomiast, znacząco dużego błędu spodziewamy się od strony konfiguracji kwazi-grafitowych, gdzie $R \gtrsim 2.0\text{Å}$.

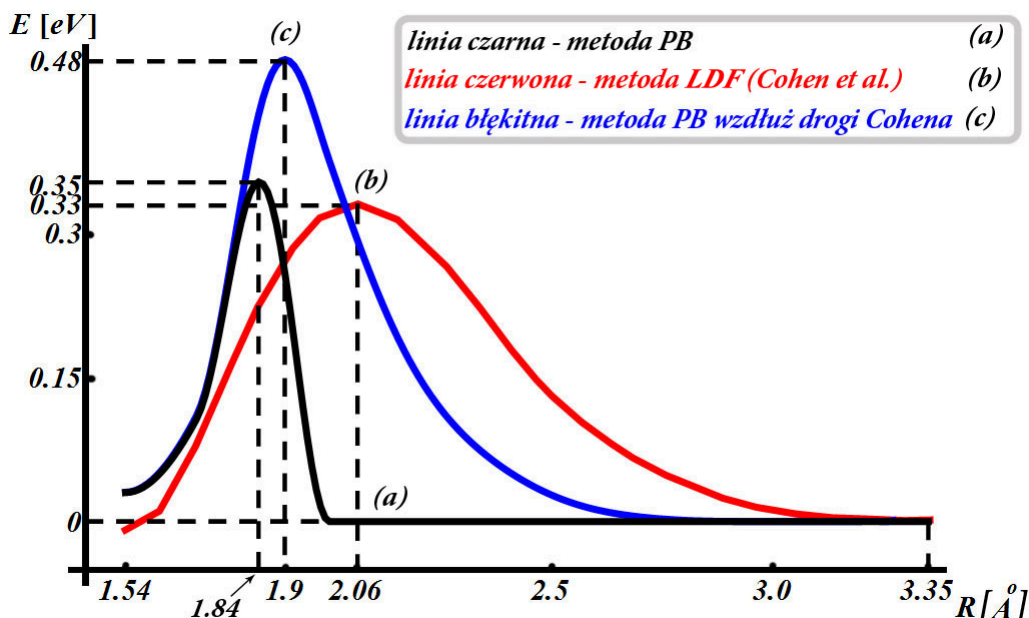
Przebieg transformacji rozpoczynamy od konfiguracji diamentu, z charakterystyczną wartością parametru $R=1.54\text{Å}$. Wraz ze wzrostem wartości tego parametru, atomy opuszczają swoje bazowe, stabilne pozycje, co jest początkiem dwóch ogólnych procesów: (a) – zrywania wiązań międzywarstwowych, charakteryzujący się wzrostem energii, oraz (b) – relaksacji naprężeń wewnątrzwarstwowych, charakteryzujący się spadkiem energii.

W początkowej fazie $1.54 < R < 1.7[\text{Å}]$ energia stopniowo rośnie, patrz Rys. 4.14. W tym zakresie obserwujemy praktycznie tylko proces rozciągania wiązań międzywarstwowych, co odzwierciedla się w praktycznie niezmiennych wartościach parametrów B i θ_C (również patrz Rys. 4.14). Ogólnie, w początkowej fazie transformacji wkład energetyczny wymagany na rozciągnięcie wiązań międzywarstwowych nie może być skompensowany zyskiem energetycznym wynikającym z relaksacji naprężeń wbudowanych w płaszczyzny atomowe. Następnie dla $R > 1.7\text{Å}$ przyrost energii gwałtownie rośnie, co oznacza, że rozpoczyna się proces zrywania wiązań międzywarstwowych. Jednocześnie wartości parametrów B i θ_C zaczynają stopniowo maleć, co odzwierciedla intensyfikację procesu relaksacji wewnątrzwarstwowych naprężeń. Ten wzajemny stosunek poszczególnych wkładów energetycznych dla obserwowanych tutaj dwóch, współzawodniczących procesów zmienia się w $R \simeq 1.84 \text{ Å}$, gdzie bariera osiąga maksimum. Od tego punktu wraz z dalszym wzrostem R , zysk energetyczny wynikający z rozluźnienia naprężeń wewnątrzwarstwowych kompensuje nakład energii wymagany na dalszy proces zrywania wiązań międzywarstwowych. Wartość $R \simeq 1.84 \text{ Å}$ przypada już w zakresie gdzie rozpoczyna się zdecydowany zanik wiązania w sensie metody Brennera, który ogólnie przypada na przedział $1.7\text{Å} < r < 2.0\text{Å}$, gdzie r – odległość między rozpatrywanymi molekułami (patrz dodatek G). Z tego względu wraz z dalszym wzrostem wartości parametru R , obserwujemy drastyczny spadek energii, który wynika z gwałtownej relaksacji naprężeń wewnątrzwarstwowych, wywołanej zerwaniem wiązań międzywarstwowych. Otrzymana ostatecznie wysokość bariery potencjału, oddzielającej konfigurację grafitu i diamentu, na poziomie 0.35 eV jest zgodna ze wcześniejszym wynikiem Cohena (metoda LDF), 0.33 eV , patrz Rys. 4.15. Pomimo tej zgodności, konfiguracja dla której przypada maksimum bariery, w przypadku metody PB i LDF, różni się już znacznie: $R \simeq 1.84 \text{ Å}$ dla PB – wykres (a), i $R \simeq 2.06 \text{ Å}$ dla LDF – wykres (b) na Rys. 4.15. Bezwzględna różnica energii między strukturą grafitu i diamentu wynosi 0.03 eV , Rys 4.14. W porównaniu z wysokością bariery stanowi to rząd różnicy (obliczenia Cohena nie odzwierciedlają poprawnej relacji energetycznej pomiędzy grafitem a diamentem, patrz (b) na Rys. 4.15). Mimo, że przedstawione wyniki dotyczą abstrakcyjnej ścieżki transformacji, tj. z narzuconym warunkiem minimalnej energii i więzami nałożonymi na aktywne stopnie swobody, rzucają one światło na własności rzeczywistych procesów. Wyznaczona tutaj wysokość bariery oddzielającej te dwie struktury węgla stanowi oszacowanie minimalnej energii jaka jest wymagana do przeprowadzenia transformacji w zerowej temperaturze, co oznacza że w rzeczywistych procesach nakład energetyczny



Rysunek 4.14: Transformacja grafit – diament na drodze najniższej energii z zastosowaniem uproszczonego modelu PB. Parametr R potraktowany jest jako zmienna niezależna, a pozostałe parametry ustalane są numerycznie z warunku minimalizacji energii $E(R, B, \theta_c)$. Analizując przebieg transformacji od strony diamentu można zaobserwować, że wzrost wartości parametru R wzbudza dwa przeciwstawne, w sensie energetycznym, procesy: zrywania wiązania międzywarstwowego (wzrost energii), oraz odpuszczania naprężeń wewnątrz warstwowych (spadek energii). Na konfigurację o parametrach $R \simeq 1.84 \text{ \AA}$, $B \simeq 1.488 \text{ \AA}$, $\theta_c \simeq 100.3^\circ$ przypada szczyt bariery potencjału, i jest to punkt w którym zysk energetyczny wynikający z odpuszczania wbudowanych naprężeń wewnątrz warstwowych zaczyna przewyższać energetyczne zapotrzebowanie wymagane w procesie zrywania wiązań międzywarstwowych. Nie uwzględnienie oddziaływań daleko zasięgowych w metodzie PB prowadzi do sztucznego zakończenia transformacji dla $R=2.0 \text{ \AA}$.

będzie znacznie większy. Wynika to z faktu, że trzeba dodatkowo uwzględnić efekty termiczne (oscylacyjna energia swobodna atomów), oraz wziąć pod uwagę, że transformacja będzie przebiegać wzdłuż trajektorii, gdzie wysokości napotkanych barier będą wyższe.



Rysunek 4.15: Wykresy energii konfiguracyjnej $E(R, B, \theta_c)$ dla transformacji grafitu w diament na drodze minimalnej energii, z zastosowaniem: **linia czarna** – metody PB (kopia wykresu z Rys. 4.14) (a), **linia czerwona** – metody LDF, wykres zaadaptowany z pracy Cohena *et al.* [40] (b), **linia błękitna** – metody PB przeprowadzonej wzdłuż drogi wyznaczonej przez Cohena (c). Wysokość bariery potencjału uzyskana przy zastosowaniu metody PB jest zgodna z poprzednimi wynikami Cohena opartymi na formalizmie LDF. Jednakże konfiguracje, dla których przypadają te maksima są już różne. Oddziaływania daleko zasięgowe zaczynają przybierać na znaczeniu przy $R > 1.8$ Å, gdzie wykresy (a) i (b) zaczynają się rozbiegać. Zbieżność wykresów (a) i (c) w zakresie 1.54 Å $< R < 1.8$ Å wskazuje na pomijalny wkład energetyczny pochodzący od oddziaływań dalekozasięgowych.

Zaobserwowana rozbieżność pomiędzy wynikami uzyskanymi na drodze metod PB a LDF (Rys. 4.15), ukazuje jak istotne znaczenie mogą mieć oddziaływania dalekozasięgowe w końcowej fazie rozważanego procesu transformacji. W przypadku metody PB dla $R > 2.0$ Å sprężenie pomiędzy sąsiadującymi warstwami grafitu zupełnie znika, co oznacza, że w przedziale 2.0 Å $< R < 3.35$ Å wszystkie konfiguracje odpowiadają energetycznie strukturze grafitu. Zastosowanie metody LDF ukazuje, że w tym zakresie wiązania międzywarstwowe są jednak jeszcze mocne; wskazuje na to długi „ogon” dla $R > 2.0$ Å na wykresie (b) Rys. 4.15. Transformacja przepro-

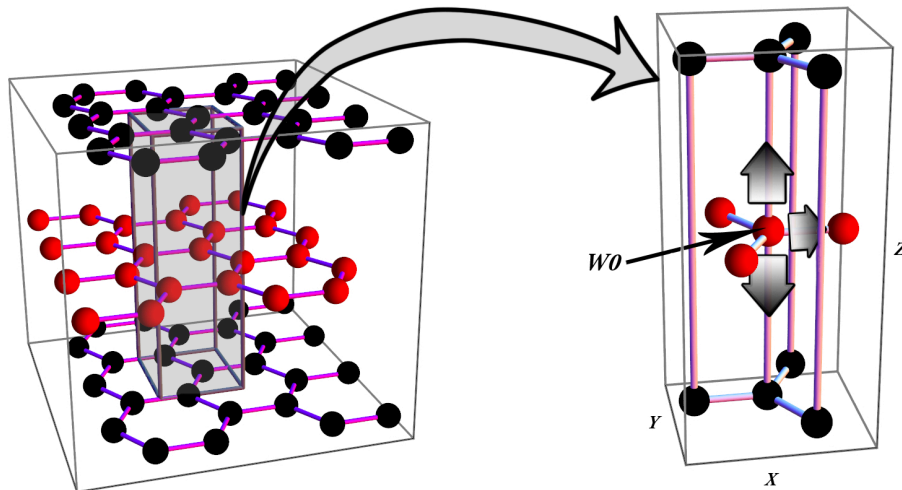
wadzona wzdłuż śnieżki wyznaczonej przez Cohena, z zastosowaniem PB, wykres (c) na Rys. 4.15, wskazuje, że metody PB i LDF w zakresie wartości $1.54 \text{ \AA} < R < 1.8 \text{ \AA}$ są zbieżne. Oznacza to, że w tym przedziale wkład energetyczny oddziaływań dalekozasięgowych może zostać pominięty. Uzasadnia to zastosowanie PB w badaniach nad strukturą diafitu, gdzie zgodnie z pracami [44, 45, 46] odległość pomiędzy atomami utrzymującymi wiązanie międzywarstwowe dla konfiguracji PD (tzw. pierwszego diafitu) wynosi $\sim 1.7 \text{ \AA}$. Z dalszym wzrostem parametru R na tej drodze, po przebyciu szczytu bariery (na poziomie 0.48 eV) obserwujemy stopniowy spadek energii, do wartości odpowiadającej grafitowi. Jest to artefakt zadanej ścieżki. Zgodnie z PB dla $R=2.0 \text{ \AA}$ wiązania międzywarstwowe przestają istnieć, ale narzucona zmiana parametrów $B(R)$ i $\theta_c(R)$ sztucznie utrzymuje wewnątrzwarstwowe naprężenia modelując niejako wpływ oddziaływań dalekozasięgowych.

4.5 Własności oddziaływań międzywarstwowych w graficie

Formowanie wiązań międzywarstwowych jest istotnym ogniwem transformacji grafit – diament, czy też grafit – diafit. Dlatego zbadanie własności oddziaływań międzywarstwowych wydaje się mieć kluczowe znaczenie dla pełnego zrozumienia zjawisk zachodzących w czasie transformacji. Korzystając z metody PB zbadamy zmiany energii potencjalnej wywołanej przemieszczeniem pojedynczego atomu węgla z macierzystej warstwy grafitowej w głąb przestrzeni międzywarstwowej. Pokażemy, że w przestrzeni międzywarstwowej występuje grupa kilku minimów energetycznych, które mogą stanowić punkt zaczepienia w początkowej fazie procesu formowania stabilnego wiązania międzywarstwowego. Następnie prześledzimy zmianę energii potencjalnej pojedynczego atomu węgla wychylnego z macierzystej warstwy wzdłuż linii prostej, prostopadłej do tej warstwy. Okaże się, że zmiana energii potencjalnej na tej drodze przyjmuje kształt symetrycznej, potrójnej studni. To spostrzeżenie będzie podstawą konstrukcji prostego, 2D układu modelującego podstawowe własności formowania wiązań międzywarstwowych, któremu będzie poświęcony następny rozdział.

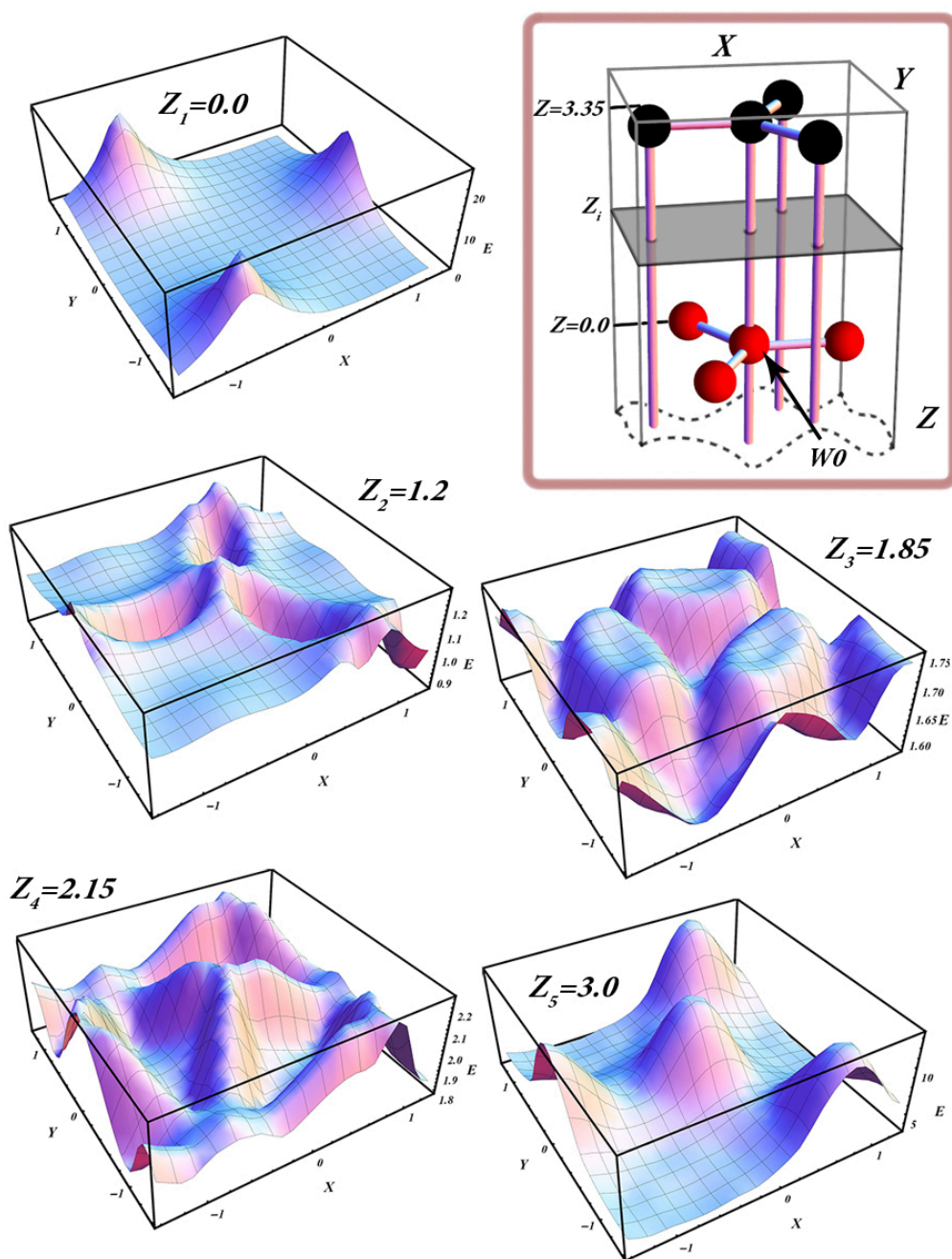
Odkrywanie powierzchni energii potencjalnej atomu węgla przemieszczonego z położenia równowagi w macierzystej warstwie grafitu, rozpoczynamy od konstrukcji wycinka trzech warstw grafitowych w ułożeniu ABA. Początkową pozycję badanego atomu węgla (W_0) ustalamy w centrum lo-

kalnego układu współrzędnych, patrz Rys. 4.16. Zmieniając sukcesywnie położenie atomu W0 odkrywamy, punkt po punkcie, interesującą nas powierzchnię energii potencjalnej; Rys. 4.17 przedstawia przekroje poprzeczne ($z = \text{const}$) tej trójwymiarowej powierzchni energetycznej. Niewielki prze-



Rysunek 4.16: Schemat ilustrujący bazowe położenie atomu W0 w strukturze grafitu (lewy). Zmiana położenia atomu W0 (ograniczona do obszaru prostokątnej ramki), i zastosowanie metody PB pozwala wyznaczyć, punkt po punkcie, jego powierzchnię energii potencjalnej (prawy).

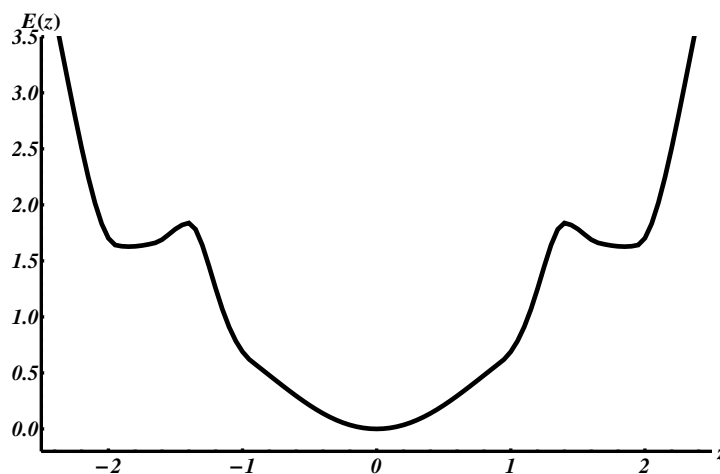
mieszczenie W0 z początkowej pozycji wywołuje naprężenia w wiązaniach wewnątrzwarstwowych. Porównując przekroje na Rys. 4.17, można zaobserwować niemal ogólny wzrost energii konfiguracyjnej w całej płaszczyźnie z_2 , w stosunku do z_1 . Szczególnie jest to widoczne w punkcie $x = 0, y = 0$ dla z_2 , gdzie wyłoniło się maksimum. Najciekawsze efekty mają, oczywiście, miejsce dla umiarkowanych wartości współrzędnej z (ogólnie $0 < z < 3.35$), gdzie siły oddziaływania pomiędzy W0 a górną, jak i macierzystą warstwą są porównywalne. Zgodnie z mechanizmem PB jeżeli odległość pomiędzy W0, a którymś z atomów z przeciwległej warstwy zmaleje poniżej 2.0 \AA następuje inicjacja oddziaływania pomiędzy nimi. Pojawia się wtedy „nowa” siła przyciągająca W0 w kierunku przeciwległej warstwy, czyli przeciwnie niż siły związane z oddziaływaniem wewnątrzwarstwowym. W pewnych obszarach przestrzeni międzywarstwowej wpływ obu tych sił może się lokalnie skompensować, wyznaczając metastabilne położenie atomu W0. Tego typu obszary są lokalnymi minimami na trójwymiarowej powierzchni energii potencjalnej. Przekrój z_3 przedstawia zbiór tego typu lokalnych minimów energetycznych ilustrujący przestrzenny układ atomów macierzystej



Rysunek 4.17: Przekroje poprzeczne ($z = const$, schemat objęty ramką) trójwymiarowego wykresu energii potencjalnej $E(x, y, z)$ dla wychylenia atomu W_0 . Wzrost wartości współrzędnej z pozwala stopniowo prześledzić efekty energetycznego „współzawodnictwa” pomiędzy: wzrostem naprężeń wewnątrzwarstwowych, a indukowaniem wiązań międzywarstwowych; efektem jest występowanie lokalnych minimów energetycznych. Wartość $E=0$ odpowiada konfiguracji grafitu.

i przeciwległej warstwy. Zysk energetyczny związany z oddziaływaniem międzywarstwowym, pomiędzy W0 a atomem znajdującym się bezpośrednio nad nim, względem początkowego położenia, jest na tyle duży, że powoduje ponowne ustanowienie minimum w punkcie $x = 0, y = 0$. Dalszy wzrost wartości z , gdy zanika oddziaływanie pomiędzy W0 a warstwą macierzystą, prowadzi do zaniku minimum energetycznego odpowiadającego konfiguracji atomów z tej warstwy, patrz z_4 . Ostatecznie, dla końcowych wartości współrzędnej z , mamy do czynienia z ogólnym wzrostem energii układu, który odpowiada próbie „wciśnięcia” dodatkowego atomu w stabilną strukturę warstwy grafitowej, patrz z_5 .

Analizując wykresy z Rys. 4.17 tylko pod kątem prostego przemieszczenie atomu W0 z bazowej pozycji wzdłuż osi z (tj. dla $x, y = 0$), obserwujemy interesujące zachowanie energii potencjalnej. Rys. 4.18 przedstawia pełny (obejmujący wpływ górnej i dolnej warstwy) wykres energii potencjalnej otrzymany na tej drodze, który ma kształt symetrycznej, potrójnej studni. Minimum studni centralnej ($E=0$) odpowiada położeniu równowagi atomu W0 w pobliżu warstwy macierzystej. Natomiast boczne, symetryczne minima lokalne reprezentują pozycje ustabilizowane oddziaływaniem międzywarstwowym.



Rysunek 4.18: Wykres energii potencjalnej otrzymany na drodze liniowego przemieszczenia atomu W0 wzdłuż osi z , dla $x = y = 0$.

4.6 Model 2D

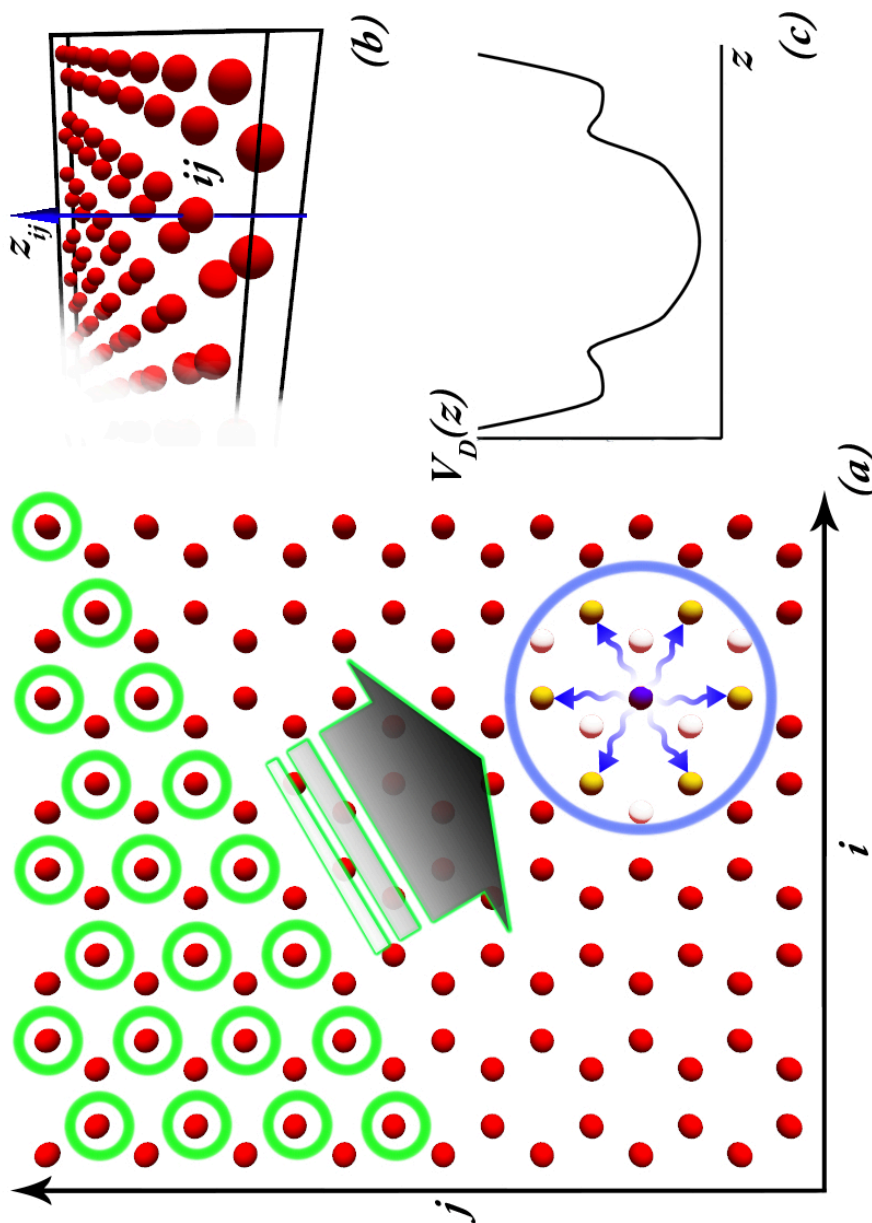
Fotoindukowany proces tworzenia domeny diafitu rozpoczyna się od lokalnego przemieszczenia grupy atomów węgla w przestrzeń międzywarstwową, gdzie w procesie relaksacji sieciowej stabilizuje się nowa struktura. Nowe pozycje atomów wypchniętych z macierzystej warstwy grafitowej, mogą zajmować minima energetyczne obserwowane na Rys. 4.17. Pozwala to zaproponować model zawierający ogólne cechy formowania wiązań międzywarstwowych. Proponowany przez nas model (patrz również Rys. 4.19) opisany jest przy pomocy Hamiltonianu (w dalszej części rozdziału *model 2D*)

$$H_D = U_{D0} \cdot \left[\sum_{i,j} \left(\frac{z_{ij}^2}{2} + V_D(z_{ij}) + \sum_{\langle l,m \rangle} V_D^{int}(z_{ij} - z_{lm}) \right) \right], \quad (4.1)$$

gdzie U_{D0} – charakterystyczna energia układu (parametr zdefiniowany podobnie jak (1.2)), z_{ij} – jest bezwymiarowym, prostopadłym wychyleniem atomu na węźle (i, j) z płaszczyzny grafitowej, $\frac{z_{ij}^2}{2}$ – oznacza bezwymiarową energię kinetyczną (t – bezwymiarowy czas), $V_D(z_{ij})$ – jest potencjałem węzłowym w postaci potrójnej studni (Rys. 4.18), V_D^{int} – potencjał oddziaływania międzywęzłowego, a $\langle l, m \rangle$ – oznacza ograniczenie sumowania do najbliższych sąsiadów węzła (i, j) .

Powyższy model stanowi ogromne uproszczenie rzeczywistości, ale uwzględnia dwa najważniejsze mechanizmy, zjawisk zachodzących w początkowej fazie formowania wiązań: wielostabilność struktur węglowych, oraz relaksację sieciową. Potencjał węzłowy przyjmujemy w postaci (2.1), a V_D^{int} przyjmujemy wstępnie o charakterze harmonicznym $\frac{k_D}{4} \cdot (z_{ij} - z_{lm})^2$, gdzie k_D – bezwymiarowy parametr. Model (4.1) jest dwuwymiarową wersją układu, którego własności termodynamiczne, 1D i 3D, szeroko omówiliśmy w poprzednich rozdziałach.

W oparciu o ten modelowy układ przedstawimy kilka charakterystycznych scenariuszy przemieszczenia atomu węgla z macierzystej warstwy grafitowej w głąb przestrzeni międzywarstwowej, w wyniku gwałtownego wzrostu energii kinetycznej. Rozpatrywane przez nas scenariusze można podzielić na dwie grupy. W pierwszej, zaabsorbowana energia umożliwia bezpośrednio powstanie wiązania – na podobieństwo procesu proponowanego przez Nishioka i Nasu. W drugiej, energia wzbudzenia uzyskiwana przez pojedynczy atom jest za mała by utworzyć wiązanie, ale w wyniku oddziaływania z otoczeniem, grupą wzbudzonych atomów, pewien oddalony atom, nawet początkowo niewzbudzony, uzyskuje wystarczającą na to energię.



Rysunek 4.19: Idea modelu naśladującego ogólne cechy formowania wiązań międzywarstwowych. W pojedynczej warstwie grafitu atomy oznaczone zielonymi okręgami mogą tworzyć wiązania między warstwowe w wyniku prostopadłego, liniowego wychylecia (a). Wynika to z faktu, że bezpośrednio nad/pod oznaczonymi atomami znajdują się atomy z sąsiadujących warstw. Niebieski okrąg wyróżnia otoczenie atomu na węźle ij (atom niebieski) do położenia trzecich-najbliższych sąsiadów. Założeniem modelu jest ograniczenie oddziaływania pomiędzy atomem na węźle ij a jego drugimi-najbliższymi sąsiadami (żółte atomy). Atomy należące do zbioru sąsiadów poziomo pierwszego i drugiego (atomy zaznaczone tylko konturem) stanowią nieruchomą strukturę sieci. W takim przypadku energia potencjalna wzdłuż prostopadłego kierunku wychylecia (b) ma kształt potrójnej studni, jak na Rys. 4.18 (c).

Charakterystyczny czasu potrzebny na uformowanie wiązania międzywarstwowego jest szacowany na 1.0 ps [33], dlatego zjawiska tego typu są procesami adiabatycznymi, w tym sensie, że całkowita energia potrzebna na inicjację wiązania pochodzi z pochłoniętego światła, lub/i drgań sieci w najbliższym otoczeniu wzbudzonego atomu. W numerycznych symulacjach oprzemy się na klasycznej dynamice układu (4.1), (2.1)

$$\begin{cases} \frac{dz_{ij}}{dt} = \frac{\partial H_D}{\partial \dot{z}_{ij}} \\ \frac{d\dot{z}_{ij}}{dt} = -\frac{\partial H_D}{\partial z_{ij}} \end{cases} \quad (4.2)$$

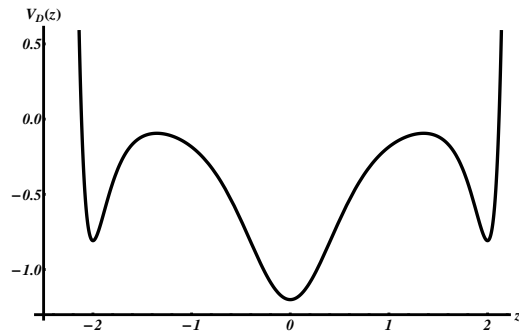
Trajektorie cząstek wyznaczone zostały zgodnie z algorytmem *Casha-Karpa* [47], z kontrolą dokładności, tak by energia całkowita układu w czasie symulacji nigdy nie przekroczyła wartości początkowej o więcej niż 1%, choć w praktyce wartość ta była o kilka rzędów mniejsza. Analizowany układ składał się 2050 atomów, z narzuconymi warunkami periodycznymi.

4.6.1 Harmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe

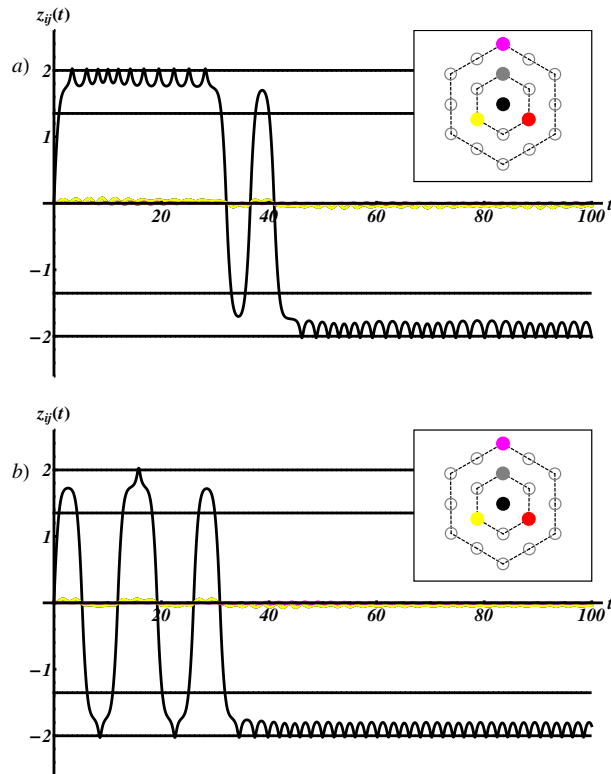
Kształt i parametry potencjału zastosowanego w symulacjach zamieszczone zostały na Rys. 4.20. Zaprezentowany potencjał odzwierciedla ogólne własności zmian energii konfiguracyjnej z Rys. 4.18, tj. globalne minimum w studni centralnej, oraz obecność dwóch symetrycznych, bocznych studni, które są stosunkowo znacznie węższe. Jednakże, boczne studnie zostały znacznie pogłębione, w stosunku do przebiegu z Rys. 4.18. Wartość stałej oddziaływania harmonicznego przyjmujemy $k_D=0.15$ (przyjęcie takiej wartości zostanie uzasadnione w dalszej części, patrz Rys. 4.24).

Bezpośrednie formowanie wiązania

Pierwszym rozważanym przez nas scenariuszem formowania wiązania międzywarstwowego jest proces *bezpośredni*, na podobieństwo propozycji Niishioka i Nasu, gdzie zaabsorbowana przez pojedynczy atom energia umożliwia powstanie wiązania (w pracach [33, 34] rozważany jest proces, w którym biorą udział dwa przeciwległe atomy, które w wyniku pochłonięcia światła uzyskują wzajemnie przeciwnie skierowane prędkości, które sprowadzają oba analizowane atomy w głąb przestrzeni międzywarstwowej grafitu). W fizyce modelu 2D proces ten ma następujący przebieg: w początkowo nieruchomej sieci, centralny atom uzyskuje energię kinetyczną i rozpoczyna ruch oscylacyjny na węźle, wzbudzając tym samym atomy ze swojego najbliższego otoczenia.



Rysunek 4.20: Wykres potencjału (2.1) zastosowanego w numerycznych symulacjach klasycznej dynamiki modelu 2D. Trójstabilny kształt tego potencjału odzwierciedla wielostabilność struktur kwazi-grafitowych. Parametry potencjału: $V_1=V_2=0.8$, $\alpha_1=\alpha_2=6.0$, $p=2.0$, $U=1.2$, $\kappa=1.6$.



Rysunek 4.21: Wyniki symulacji numerycznych klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów). Przykładowe trajektorie $z_{ij}(t)$ atomów przedstawiające własności mechanizmu bezpośredniego formowania pojedynczego wiązania międzywarstwowego w graficie. Kolory przedstawionych przebiegów odnoszą się do różnych cząstek, zgodnie ze schematem przedstawionym na wstawce. Wzbudzony atom oznaczony jest kolorem czarnym – centralny atom na schemacie. Poprzeczne, kreskowane linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimum, oraz maksimum barier potencjału węzłowego. Początkowa prędkość wzbudzonego, centralnego atomu (a) 2.10735 (b) 2.11.

Jednakże, dla specyficznego zakresu energii wzbudzenia, atom może w pierwszej fazie wykonać aperiodyczny ruch ponad barierą potencjału i zostać uwięziony w którejś z bocznych studni, rozpraszając nadmiar energii w najbliższym otoczeniu, patrz Rys. 4.21. Proces formowania pojedynczego wiązania zachodzący zgodnie z przedstawionym mechanizmem wymaga jednak stosunkowo dużej porcji energii. Zgodnie z hipotezą Nishioka i Nasu takie zjawisko wymaga pochłonięcia trzech lub czterech fotonów z widma światła widzialnego. Takie wielo-fotonowe procesy są mało prawdopodobne, i można przypuszczać, że istnieją alternatywne mechanizmy formowania wiązań.

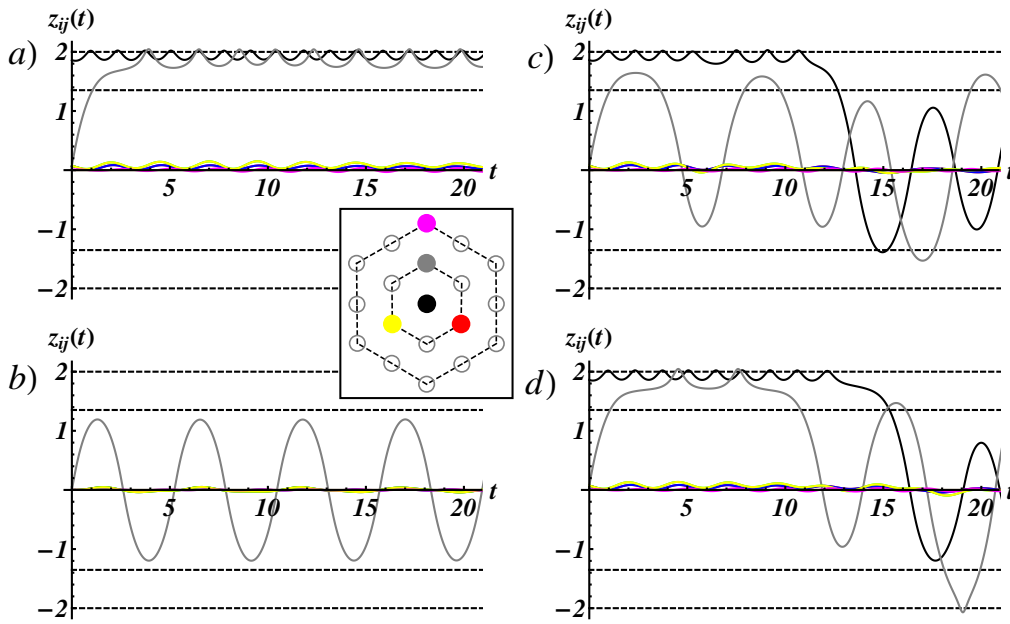
Kolektywne (pośrednie) formowanie wiązań

Kolektywny mechanizm ma miejsce wtedy gdy pochłonięta energia przez pojedynczy atom jest za mała by pokonać barierę potencjału, ale w wyniku oddziaływania z otoczeniem początkowo wzbudzony atom, lub jakiś inny z najbliższego otoczenia, uzyskuje ostatecznie wymaganą energię.

Najprostsze wzbudzenie kolektywne (jak nam się wydaje) przebiega zgodnie z następującym scenariuszem. Obserwujemy układ dwóch sąsiadujących ze sobą atomów, gdzie jeden z nich znajduje się aktualnie w trwałym wiązaniu (oscyluje w jednej z bocznych studni). Natomiast drugi atom z analizowanego układu, początkowo znajdujący się w centralnej studni, uzyskuje energię wystarczającą na pokonanie bariery potencjału, patrz (a) na Rys. 4.22. Jednakże jeżeli początkowa prędkość wzbudzonego atomu będzie za mała/duża to możliwe jest także zerwanie wiązania, patrz (c) i (d) na Rys. 4.22.

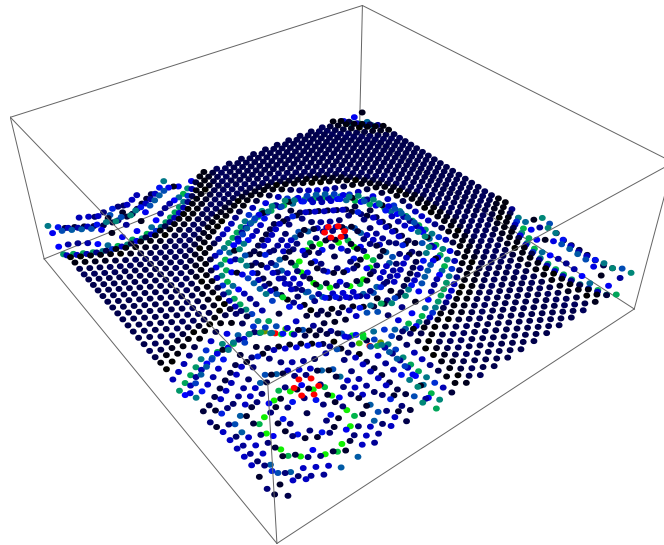
Przedstawiony tutaj kolektywny mechanizm formowania nowego wiązania ukazuje, że w takim procesie ilość zaabsorbowanej energii może być niższa niż w procesie bezpośrednim, patrz (b) na Rys. 4.22, ale zakładamy istnienie już stabilnego wiązania w otoczeniu wzbudzonego atomu. Dlatego ten proces można zakwalifikować do mechanizmów późniejszej proliferacji wiązań.

Szczególnie interesujące są procesy tworzenia wiązań w wyniku złożonej relaksacji sieciowej wywołanej absorpcją energii przez grupę atomów, patrz Rys. 4.23. Wydaje się, że w takim przypadku możliwe jest samorzutne powstanie wiązania. Przykładowy scenariusz takiego procesu mógłby przebiegać następująco. Kilka atomów znajdujących się w niedużej odległości od siebie, zostaje (prawie) jednocześnie wzbudzonych w wyniku absorpcji energii (światła). Uzyskana energia nie pozwala na pokonanie bariery wzbudzonym atomom, więc zaczynają one oscylować względem swoich po-

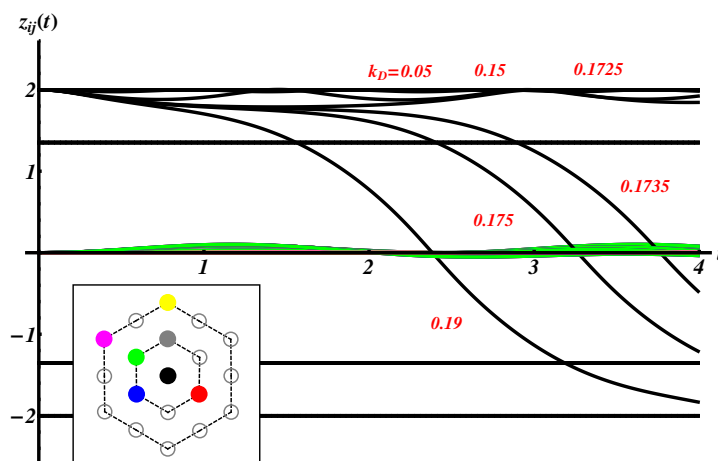


Rysunek 4.22: Wyniki symulacji numerycznych klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów). Przykładowe trajektorie $z_{ij}(t)$ atomów przedstawiające własności mechanizmu pośredniego formowania wiązania międzywarstwowego w graficie. Kolory przedstawionych przebiegów odnoszą się do różnych cząstek, zgodnie ze schematem przedstawionym na wstawce. Atom początkowo znajdujący się w trwałym wiązaniu oznaczony jest czarnym kolorem (dotyczy (a), (c) i (d)) – atom centralny na schemacie. Wzbudzony atom oznaczony jest kolorem szarym. Poprzeczne linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimów, oraz maksimów bariery potencjału węzłowego. Początkowa prędkość wzbudzonego atomu (kolor szary) (a) 1.854 (b) 1.854 (c) 1.87 (d) 1.853. Rysunek: (a) – przedstawia proces pełnego uformowania nowego wiązania. (b) – stanowi odniesienie, gdzie początkowa prędkość wzbudzonego atomu (szary) jest identyczna jak na (a), ale wiązani nie zostaje uformowane. (c) i (d) – przedstawiają przebiegi, gdzie istniejące już wiązanie (atom czarny) zostaje zerwane, jeżeli prędkość wzbudzonego atomu (szary) będzie za mała/duża.

łożeń równowagi i jednocześnie wzbudzać do drgań najbliższych sąsiadów. W układzie rozchodzi się zaburzenie rozpraszające zaabsorbowaną energię. W pewnych okolicznościach może się zdarzyć, że dwie, lub kilka fal powstałych w różnych punktach układu, ulegnie wzmocnieniu na jakimś węźle sieci, powodując lokalną koncentrację energii umożliwiającą danemu atomowi pokonanie bariery potencjału węzłowego. Jednakże własności modelu 2D z założonym harmonicznym oddziaływaniem, nie pozwalają na prześledzenie tego typu zjawisk. Wzbudzenie fali sieciowej wymaga silnego sprzężenia międzywęzłowego, przynajmniej dla małych wartości wychylenia, tj. $|z_{ij} - z_{lm}| < z_{max}$, gdzie z_{max} położenie maksimum bariery potencjału węzłowego.



Rysunek 4.23: Schematyczny obraz złożenia dwóch fal sieciowych rozchodzących się w modelu 2D, wywołanych wzbudzeniem dwóch oddalonych od siebie atomów (periodyczne warunki brzegowe).



Rysunek 4.24: Wyniki symulacji numerycznej klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), przeprowadzone dla kilku wartości parametru k_D – międzywęzłowego sprzężenia harmonicznego (czerwone liczby na wykresie). Kolory przedstawionych przebiegów odnoszą się do różnych cząstek, zgodnie ze schematem przedstawionym na wstawce. Początkowy stan układu był jednakowy dla wszystkich przebiegów: jeden atom (czarny) umieszczamy w bocznej studni, pozostałe znajdują się w minimum studni centralnej, wszystkie prędkości początkowe wynosiły zero. Dla wartości parametru k_D większych od ~ 1.725 nie jest możliwe utworzenie stabilnego wiązania. W takim przypadku atom, początkowo umieszczony w bocznej studni, zostaje natychmiastowo z niej „wyrwany”. Poprzeczne linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimów, oraz maksimów barier potencjału węzłowego.

Dla dotychczas stosowanych parametrów układu, taki proces był bardzo słaby, patrz (b) na Rys. 4.22, gdzie początkowo wzbudzony atom (szary) wykonuje wiele oscylacji w centralnej studni, a jednocześnie, atomy z najbliższego otoczenia lekko wychylają się z położeń równowagi (patrz również Rys. 4.21). Wzrost wartości parametru k_D usprawniłoby ten proces, ale jednocześnie uniemożliwiłoby pułapkowanie atomów w bocznych studniach, patrz Rys. 4.24. W celu prześledzenia bardziej złożonych mechanizmów tworzenia wiązań międzywarstwowych w graficie, wprowadzimy anharmoniczne oddziaływanie do naszego modelu 2D.

4.6.2 Anharmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe

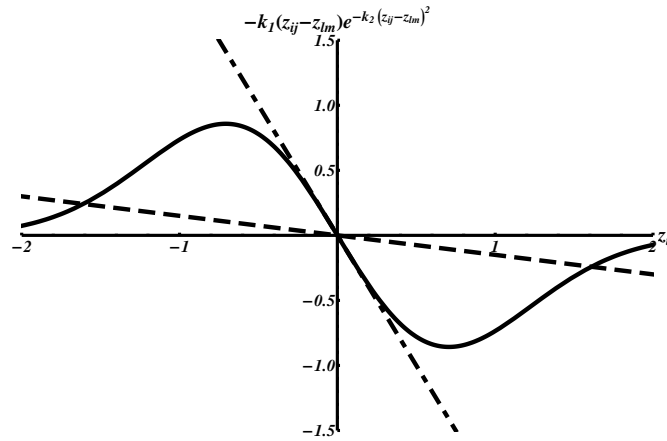
Wnioski z wcześniej przeprowadzonych symulacji z zastosowaniem harmonicznego oddziaływania, pozwalają określić wymagania dotyczące własności anharmonicznego sprzężenia międzywęzłowego, umożliwiające prześledzenie ciekawszych scenariuszy kolektywnego formownia wiązań międzywarstwowych w graficie. Dla małych wartości $|z_{ij} - z_{lm}|$ efektywny współczynnik sprzężenia musi być duży, tj. $\gg 0.15$, natomiast dla dużych wartości wychylenia $|z_{ij} - z_{lm}| > z_{max}$ ten współczynnik musi gwałtownie zmaleć, tj. < 0.15 . Na tej podstawie w dalszych rozważaniach przyjmujemy anharmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe w postaci

$$V_D^{int} = -\frac{1}{4} \frac{k_1}{k_2} e^{-k_2(z_{ij}-z_{lm})^2}, \quad (4.3)$$

gdzie k_1 i k_2 – dodatnie stałe. W takim przypadku siła sprzężenia pomiędzy najbliższymi węzłami (patrz Rys. 4.25) wyraża się przez

$$-k_1(z_{ij} - z_{lm})e^{-k_2(z_{ij}-z_{lm})^2}. \quad (4.4)$$

Wprowadzenie anharmonizmu w oddziaływaniu w postaci (4.3) nie wyklucza istnienia procesów zaobserwowanych dla przypadku harmonicznego. Mechanizm bezpośredniego formowania wiązania (patrz (a) na Rys. 4.26), oraz prostej kolektywnej proliferacji (wzbudzenie atomu w otoczeniu trwałego wiązania) jest nadal osiągalny (patrz (b) na Rys. 4.26). Głównym powodem wprowadzenia anharmonicznego oddziaływania było wzmocnienie w badanym modelu 2D, mechanizmu generacji fononów, jakie powstają w wyniku zewnętrznego wzbudzenia atom(ów). Zgodnie z badaniami Nishioka i Nasu [33, 34] po uformowaniu wiązania międzywarstwowego pomiędzy sąsiadującymi warstwami grafitu, nadmiar zaabsorbowanej ze światła energii zostaje niemal natychmiastowo, w czasie < 0.5 ps, przekazany w głąb materiału. W tym czasie dwa wzbudzone, przeciwległe atomy wykonują kilka



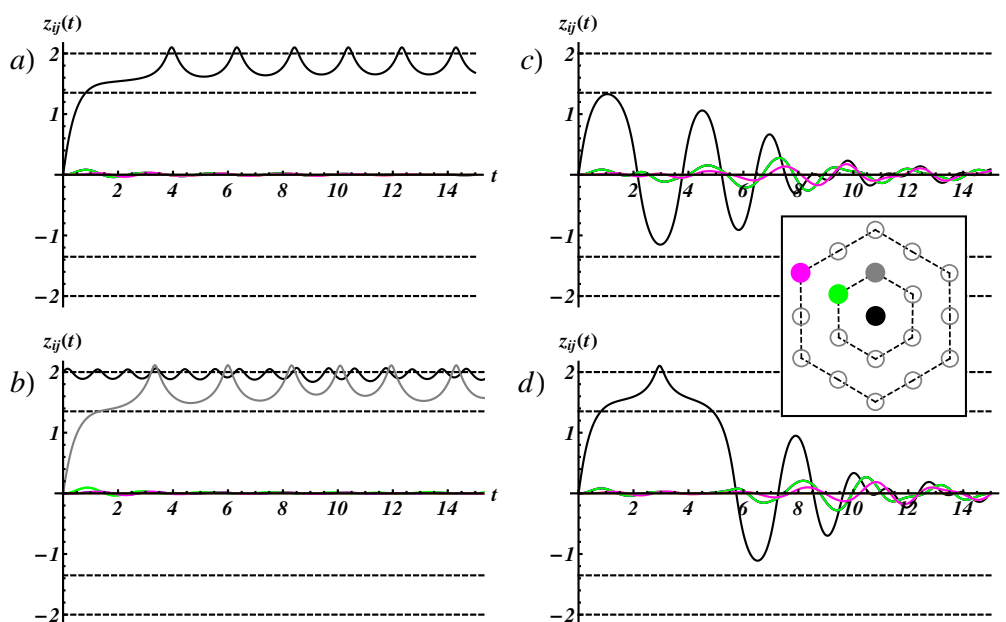
Rysunek 4.25: Wykres nieliniowej siły (linia czarna), równanie (4.4), sprzęgającej sąsiadujące węzły sieci, przy zastosowaniu anharmonicznego oddziaływania w postaci (4.3). Dodatkowo dla porównania naniesione zostały wykresy liniowych sił: $-k_D(z_{ij} - z_{lm})$ – linia kreskowana, oraz $-k_1(z_{ij} - z_{lm})$ – linia kreska-kropka. Parametry: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$, $k_D = 0.15$, oraz $z_{lm} = 0.0$.

tłumionych, wysoko-amplitudowych oscylacji; po ich wykonaniu wiązanie zostaje uformowane (małe drgania przeciwległych atomów, przy stałej średniej odległości między nimi $\simeq 1.5\text{Å}$), bądź nie.

Wprowadzenie anharmonizmu w postaci (4.3) znacznie usprawnia proces tworzenia fal sieciowych w modelu 2D, patrz (c) i (d) na Rys. 4.26, gdzie początkowo wzbudzony atom (czarny) wykonuje kilka wysoko-amplitudowych, mocno tłumionych oscylacji, po czym stabilizuje swoje drgania w centralnej studni. Jednocześnie, atomy z jego najbliższego otoczenia (zielony) również zaczynają oscylować, wzbudzając dalej położone atomy (magentowy).

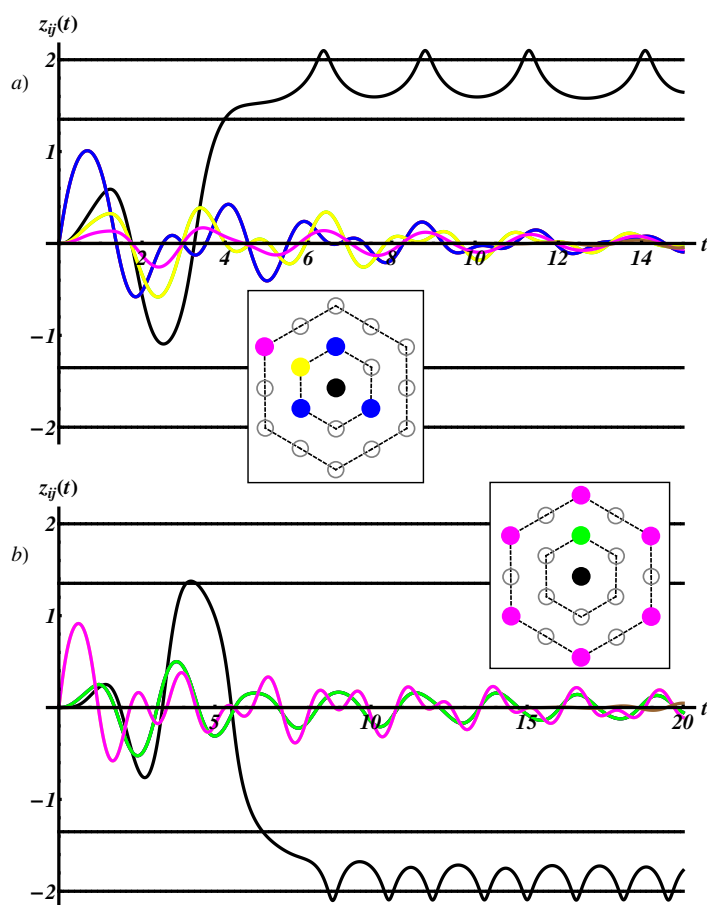
Kolektywne formownie wiązań

Rysunek 4.27 przedstawia przykładowy mechanizm kooperatywnego formowania wiązania międzywarstwowego. W obu przypadkach (wykres (a) i (b) na Rys. 4.27) scenariusz procesu jest jednakowy: centralny atom (oznaczony kolorem czarnym) w wyniku złożenia fal sieciowych, wzbudzonych w jego otoczeniu, uzyskuje energię pozwalającą na pokonanie bariery potencjału węzłowego. Następnie, w wyniku relaksacji sieciowej, stabilizuje swoje drgania w jednej z bocznych studni. Wykres (a) na Rys. 4.27 przedstawia taki proces wywołany jednoczesnym wzbudzeniem trzech atomów (oznaczonych kolorem niebieskim) z najbliższego otoczenia atomu centralnego. Natomiast (b) odnosi się do procesu, w którym sześć atomów (oznaczo-



Rysunek 4.26: Wyniki symulacji numerycznych, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), w przypadku anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego (4.3), dla parametrów: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$. Kolory przedstawionych przebiegów odnoszą się do trajektorii różnych cząstek, zgodnie z mapą kolorów przedstawioną na schemacie we wstawce. Przykładowe trajektorie atomów: **(a)** – mechanizm bezpośredniego formowania wiązania międzywarstwowego w graficie, gdzie początkowo zostaje wzbudzony atom oznaczony kolorem czarnym (prędkość początkowa 3.20), porównaj przypadek oddziaływania harmonicznego Rys. 4.21, **(b)** – jeden z możliwych scenariuszy pośredniego (kolektywnego) procesu formowania wiązania, gdzie atom znajdujący się w trwałym wiązaniu – czarny, a drugi, dodatkowo wzbudzony atom – szary (prędkość początkowa 2.8291), porównaj przypadek oddziaływania harmonicznego, patrz (a) na Rys. 4.22), **(c)** i **(d)** – proces rozproszenia energii w postaci drań sieci wywołany „nieudaną” próbą utworzenia wiązania przez jeden początkowo wzbudzony atomu (czarny) (prędkość początkowa (c) 3.15, (d) 3.2025), porównaj (b) na Rys. 4.22. Poprzeczne linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimów, oraz maksimów barier potencjału węzłowego.

nych kolorem magentowym) ze zbioru drugich sąsiadów zostaje analogicznie wzbudzonych. Dokładniejsza analiza ukazuje wspólną cechę obu przebiegów, gdzie wzajemna relacja oscylacji atomu centralnego i atomów z jego najbliższego otoczenia determinuje przebieg całego procesu. Ze względu na skończoną prędkość rozchodzenia zaburzenia, w początkowej fazie rozważanych procesów, gdzie atomy zostają wypchnięte ze swoich położenia równowagi, występuje przesunięcie w fazie drgań atomu centralnego oraz najbliższych sąsiadów. Jeżeli to przesunięcie fazy doprowadzi do stanu, gdzie atom centralny znajdzie się w punkcie zwrotnym oscylacji, i jednocześnie, sąsiadujące atomy znajdą się w pobliżu minimum studni, to w takim przypadku atom centralny zostanie gwałtownie przyspieszony (co umożliwi pokonanie ba-



Rysunek 4.27: Wyniki symulacji numerycznych, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), w przypadku anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego (4.3), dla parametrów: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$, przedstawiające przykładowy mechanizm kolektywnego formowania wiązań. Kolory przedstawionych przebiegów odnoszą się do trajektorii różnych cząstek, zgodnie z mapą kolorów przedstawioną na schemacie we wstawce. Oba wykresy przedstawiają kooperatywny proces, w którym centralny atom (czarny), nie poddany początkowo zewnętrznemu wzbudzeniu, w wyniku konstruktywnego złożenia fal sieciowych uzyskuje energię umożliwiającą pokonanie bariery potencjału i uformowanie wiązania: **(a)** – trzy atomy (niebieskie), z najbliższego otoczenia atomu centralnego, zostają jednocześnie wzbudzone (prędkość początkowa 2.780835), **(b)** – sześć atomów (magenta), ze zbioru drugich sąsiadów atomu centralnego, zostaje jednocześnie wzbudzonych (prędkość początkowa 2.91245), Poprzeczne linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimów, oraz maksimów barier potencjału węzłowego.

riery potencjału), podczas gdy oscylacje jego najbliższych sąsiadów zostają stłumione (porównaj trajektorie: niebieski na (a), zielony na (b) z czarnym).

Oczywiście przedstawiony tutaj mechanizm kooperatywnego formowania wiązania przebiegał przy dość idealistycznych założeniach, tj. symetryczny układ wzbudzonych atomów, oraz jednakowa energia i czas wzbudzenia.

Nie wyklucza to istnienia podobnych zjawisk, ale zachodzących w bardziej „chaotycznym” otoczeniu.

4.7 Losowe, wielowęzłowe wzbudzenia

W poprzednich paragrafach na podstawie dynamiki modelu 2D, przedstawiliśmy kilka przykładowych scenariuszy wzbudzeń układu prowadzących do przemieszczenia pojedynczego atomu węgla z macierzystej warstwy grafitu w głąb przestrzeni międzywarstwowej, gdzie znajduje on metastabilne położenie. Omówimy teraz bardziej realistyczne zagadnienie: losowe, wielowęzłowe wzbudzenia, gdzie liczne, lokalne wzbudzenia zachodzące w różnych punktach układu zaczynają ze sobą oddziaływać. Przeprowadziliśmy symulacje dla dwóch charakterystycznych przypadków, gdzie:

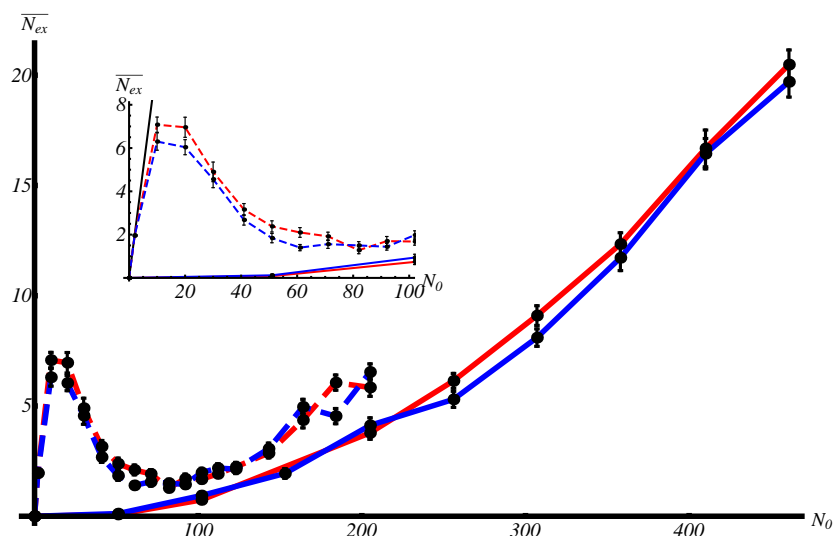
- (A) – energia pojedynczego wzbudzenia odpowiada procesowi bezpośredniemu z wykresu (a) na Rys. 4.26,
- (B) – energia pojedynczego wzbudzenia odpowiada procesowi kooperatywnemu z wykresu (a) na Rys. 4.27.

Schemat symulacji miał następujący przebieg. W rozważanym układzie (modelu 2D) zawierającym $N = 2050$ atomów, dla ustalonej, całkowitej liczby początkowo wzbudzonych atomów, N_0 (lub inaczej mówiąc, dla gęstości wzbudzeń – $\frac{N_0}{N}$), w sposób losowy wyznaczaliśmy atomy, które zostawały poddane wzbudzeniu z ustaloną energią (patrz przypadek (A) i (B) powyżej). Z tak przygotowanego stanu początkowego, numerycznie, zgodnie z klasyczną dynamiką (algorytm Casha-Karpa), wyznaczaliśmy trajektorie cząstek. Następnie, po stabilizacji drgań układu, zliczaliśmy liczbę atomów znajdujących się w stanie metastabilnym N_{ex} , tj. oscylujących w lewej/prawej studni potencjału węzłowego. W tym celu wyznaczaliśmy średnie położenie atomów, $\overline{z_{ij}}$, w czasie końcowych 5 jednostek całkowitego czasu symulacji, i jeżeli $|\overline{z_{ij}}| > z_{max}$ to traktowaliśmy dany atom jako przebywający w stanie metastabilnym. Zgodnie z tym schematem dla każdej wartości N_0 przeprowadziliśmy cykl 50 symulacji. Na ich podstawie wyznaczaliśmy ostatecznie średnią wartość $\overline{N_{ex}}$, dla ustalonej liczby początkowo wzbudzonych atomów N_0 . Rys. 4.28 przedstawia wykresy $\overline{N_{ex}}$ w funkcji N_0 , natomiast Rys. 4.29 przedstawia wykresy $\frac{\overline{N_{ex}}}{N_0}$ w funkcji $\frac{N_0}{N}$, dla (A) – linia przerywana i (B) – linia ciągła. Dodatkowo, symulacje zostały przeprowadzone dla dwóch różnych całkowitych czasów symulacji, 30 (linie czerwone) i 35 jednostek (linie błękitne).

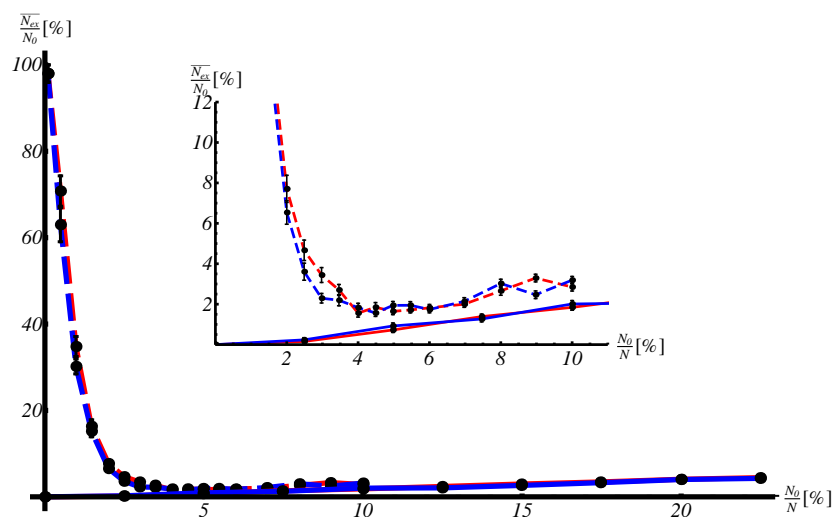
W pierwszym rozważanym przypadku, (A), energia pojedynczego, wzbudzenia umożliwia wylosowanemu atomowi bezpośrednio pokonanie bariery potencjału węzłowego. Dla małych gęstości wzbudzeń, gdzie można przyjąć, że wylosowane atomy rzadko ze sobą sąsiadują, obserwujemy wielopunktowy przebieg procesu przedstawionego na (a) z Rys. 4.26. Wskazuje na to liniowa zależność $\overline{N_{ex}} = N_0$ dla początkowych wartości N_0 (patrz wstawka na Rys. 4.28). Dalej, wraz z rosnącą liczbą wzbudzonych atomów obserwujemy stopniowo rosnące odstępstwo od liniowego przebiegu. Można się spodziewać, że zmniejszająca się średnia odległość pomiędzy wzbudzonymi atomami powoduje, iż występowanie fal sieciowych, wywołanych w różnych punktach układu, zaczyna „destrukcyjnie” wpływać na atomy znajdujące się w stanach metastabilnych, na podobieństwo (c) i (d) z Rys. 4.22. Następnie dla $N_0 \sim 20$ ($\frac{\overline{N_{ex}}}{N_0} \sim 1.0\%$), występuje drastyczne załamanie wzrostu wartości $\overline{N_{ex}}$, funkcja ta osiąga lokalne maksimum i zaczyna maleć. Od tego punktu efekty kolektywne, lub inaczej mówiąc oddziaływanie „przez sieć” pomiędzy sąsiadującymi, losowymi wzbudzeniami, uniemożliwiają sprawny przebieg procesu bezpośredniego formowania wiązań; można przyjąć ten punkt za koniec zakresu małych gęstości wzbudzeń.

W umiarkowanym zakresie gęstości wzbudzeń, tj. $\frac{\overline{N_{ex}}}{N_0} > 1\%$ ($N_0 > 20$), występuje specyficzna zmiana w przebiegu $\overline{N_{ex}}(N_0)$ dla przypadku (A), gdzie funkcja ta osiąga lokalne minimum i znowu zaczyna stopniowo wzrastać. Ta zmiana w przebiegu przypada w zakresie, gdzie analogiczna funkcja, ale dla przypadku (B) zaczyna przyjmować wartości różne od zera. Można zatem takie zachowanie zinterpretować jako wynik rosnącego wpływ konstruktywnych efektów kooperatywnych w procesach formowania wiązań.

W przypadku (B) energia pojedynczego, wzbudzenia jest zbyt mała by wylosowany atom bezpośrednio po ekscytacji pokonał barierę potencjału węzłowego, patrz błękitny wykres na (a) z Rys. 4.27. Z tego względu w zakresie małych gęstości przebieg $\overline{N_{ex}}(N_0) \simeq 0$. Dopiero gdy liczba wzbudzonych atomów osiągnie pewną krytyczną wartość, przy której średnia odległość pomiędzy wzbudzonymi atomami będzie umożliwiać przebieg procesów formowania wiązań na drodze mechanizmów kooperatywnych (patrz czarny wykres na (a) z Rys. 4.27), to funkcja $\overline{N_{ex}}(N_0)$ zaczyna przyjmować wartości > 0 . Następnie wraz z dalszym wzrostem N_0 obserwujemy stopniowy wzrost wartości $\overline{N_{ex}}$, zarówno w przypadku (B) jak i (A). Ze względu na



Rysunek 4.28: Przebiegi $\overline{N_{ex}}$ w funkcji N_0 otrzymane w cyklu 50 symulacji numerycznych, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), dla anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego z parametrami: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$. Linie **przerwane** dotyczą warunku (A), natomiast linie **ciągłe** dotyczą warunku (B) – patrz tekst główny. Kolory wykresów wyróżniają cykle przeprowadzone dla całkowitego czasu symulacji równego 30 (czerwone), i 35 (błękitne) jednostek. Wartości niepewności dla otrzymanych punktów (czarne kółka) wyznaczone zostały na podstawie odchylenia standardowego od wartości średniej. Wstawka: Powiększony wycinek wykresu głównego, dla początkowych wartości N_0 . Dodatkowo, dla porównania, naniesiony został wykres funkcji $\overline{N_{ex}} = N_0$ (czarna linia).



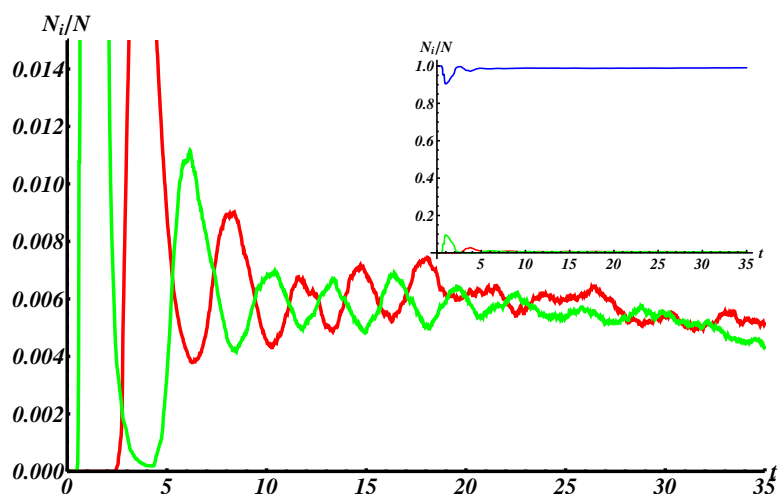
Rysunek 4.29: Przebiegi $\frac{\overline{N_{ex}}}{N_0}$ w funkcji $\frac{N_0}{N}$ otrzymane w cyklu 50 symulacji numerycznych, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), dla anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego z parametrami: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$. Oznaczenia wykresów identyczne jak na Rys. 4.28. Wstawka: Powiększony wycinek wykresu głównego, dla początkowych wartości $\frac{N_0}{N}$.

identyczny charakter funkcji $\overline{N_{ex}}(N_0)$, w obu przypadkach, można wnioskować, że procesy bezpośredniego formowania wiązań są już bardzo mało prawdopodobne. Jednakże wartości $\overline{N_{ex}}$ w przypadku (A) są większe w stosunku do (B) o $\sim 1\%$, patrz wstawka na Rys. 4.29, co można uzasadnić wyższą energią wzbudzenia dla przypadku (A), która jest w przybliżeniu dwa razy większa niż dla (B) – złożone wzbudzenia kolektywne np. (b) na Rys. 4.27.

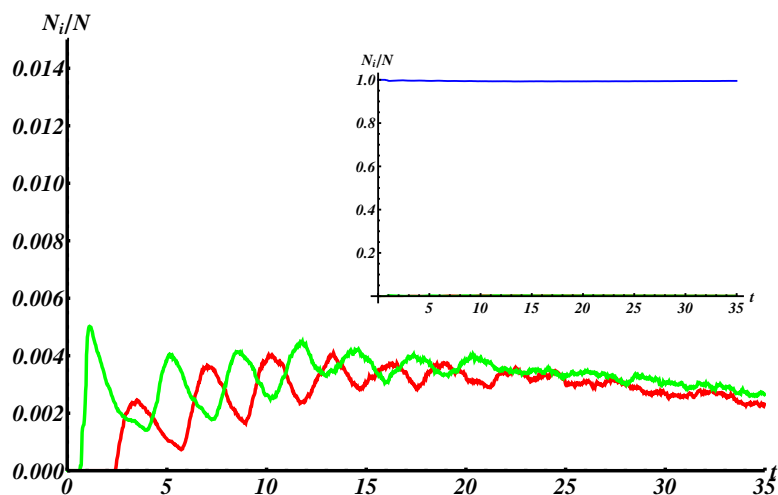
Początek przedziału dużej gęstości wzbudzeń, który w powyżej rozpatrywanych przypadkach można przyjąć dla wartości $\frac{N_{ex}}{N_0} > 30\%$ (szczegóły poniżej), dotyczy występowania artefaktów w przebiegu analizowanych zjawisk i zależy ogólnie od założonej energii wzbudzenia. Brak mechanizmów umożliwiających dyssypację wprowadzonej do układu energii (w skali dłuższych czasów symulacji), oraz skończone jego rozmiary, powodują, że począwszy od pewnej gęstości wzbudzeń w dynamice układu występują zjawiska niezgodne z fizyką fotoindukowanych transformacji strukturalnych. Mamy tutaj na myśli wtórne wzbudzenia atomów do stanu metastabilnego, występujące w długo-czasowej skali symulacji. Z takimi zjawiskami spotykamy się gdy po stabilizacji układu (równomiernemu rozproszaniu energii w systemie) średnia energia przypadająca na atom jest rzędu wysokości bariery potencjału węzłowego. Na przykład, w przypadku procesu (B) całkowita energia wprowadzona do układu wynosi w przybliżeniu $\frac{1}{2}(2.8)^2 \cdot N_0$, i z powyżej sformułowanego warunku otrzymujemy $\frac{N_0}{N} \simeq 28\%$. Oczywiście jest to dość ogólne oszacowanie początku zakresu dużych gęstości wzbudzeń, tj. pominięcie wpływu oddziaływania międzywęzłowego, ale stanowi wyraźny punkt odniesienia.

Przykładowe, uśrednione po 50 cyklach przebiegi symulacji przedstawione są na Rys. 4.30 – przypadek (A) dla $N_0 = 205$ ($\frac{N_0}{N} = 10\%$), oraz Rys. 4.31 – przypadek (B) dla $N_0 = 205$ ($\frac{N_0}{N} = 10\%$). Średnie położenia atomów zakodowane są względem mapy kolorów: *błękitny* – odsetek atomów znajdujących się w czasie t w centralnej studni potencjału węzłowego, tj. $|z_{ij}| < z_{max}$, *czerwony (zielony)* – odsetek atomów znajdujących się w czasie t w lewej (prawej) studni potencjału węzłowego, tj. $z_{ij} < -z_{max}$ ($z_{ij} > z_{max}$).

Dla przedstawionej gęstości wzbudzeń przebieg symulacji jest jakościowo identyczny. W pierwszym etapie, zaraz po wzbudzeniu, pewien odsetek atomów zostaje przemieszczony ponad barierą potencjału do bocznej, prawej studni – maksimum na zielonych wykresach dla początkowych t . Następnie, rozpoczyna się proces stabilizacji układu. Wstępnie gwałtowne, wysoko-

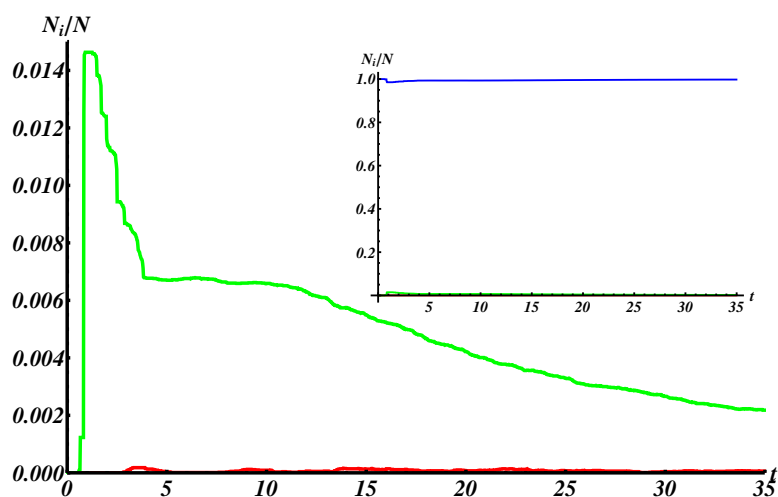


Rysunek 4.30: Uśredniony po 50 cyklach wykres położenia atomów w funkcji czasu, uzyskany podczas numerycznych symulacji, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), dla anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego z parametrami: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$, oraz liczbie losowo wzbudzonych atomów $N_0 = 205$ ($\frac{N_0}{N} = 10\%$) w przypadku (A). Położenia atomów zakodowane są względem mapy kolorów: *niebieski* – odsetek atomów znajdujących się w czasie t w centralnej studni potencjału węzłowego, tj. $|z_{ij}| < z_{max}$, *czerwony* (*zielony*) – odsetek atomów znajdujących się w czasie t w lewej (prawej) studni potencjału węzłowego, tj. $z_{ij} < -z_{max}$ ($z_{ij} > z_{max}$). Wykres główny: zbliżenie na przebiegi odpowiednie dla bocznych studni potencjału węzłowego. Wstawka: pełny wykres uwzględniający obszary wszystkich studni potencjału węzłowego.



Rysunek 4.31: Uśredniony po 50 cyklach wykres położenia atomów w funkcji czasu, uzyskany podczas numerycznych symulacji, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), dla anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego z parametrami: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$, oraz liczbie losowo wzbudzonych atomów $N_0 = 205$ ($\frac{N_0}{N} = 10\%$) w przypadku (B). Oznaczenia wykresów jak na Rys. 4.30. Wykres główny: zbliżenie na przebiegi odpowiednie dla bocznych studni potencjału węzłowego. Wstawka: pełny wykres uwzględniający obszary wszystkich studni potencjału węzłowego.

-amplitudowe oscylacje dużej liczby atomów wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego – naprzemienne minima i maksima czerwonych i zielonych przebiegów. Ostatecznie stopniowy, powolny dryf ku niższym wartościom występujący w obu przypadkach. Ten proces odzwierciedla malejącą wartość $\overline{N_{ex}}$ przy przejściu z uśredniania w przedziale od 25 do 30 (linie czerwone), do 30 i 35 jednostek (linie błękitne) na Rysunkach 4.28 i 4.29. Oscylacje w bocznych studniach są w ogólności stanem metastabilnym więc należy się spodziewać, że w każdej pojedynczej symulacji $\lim_{t \rightarrow \infty} N_{ex} = 0$. Dodatkowo w tym zakresie obserwujemy równomierny rozkład atomów w obu bocznych studniach – porównywalne wartości dla przebiegu zielonego i czerwonego występujące po okresie mocnego falowania. Pomimo jakościowo identycznego obrazu przebiegu symulacji jaki otrzymujemy z analizy wykresów z Rysunków 4.30 i 4.31, należy zwrócić uwagę na zasadniczą różnicę między przypadkiem (A) i (B). Dla (A) wszystkie losowo wzbudzone atomy zaraz po ekscytacji zostają przerzucone do bocznej studni, natomiast dla (B) wszystkie atomy, które znalazły się początkowo w bocznej studni, zostały tam przerzucone w efekcie procesów kooperatywnych. Stąd też znacząco większa wartość pierwszego pików na zielonym wykresie dla (A) w stosunku do (B), pomimo że liczba początkowo wzbudzonych atomów jest identyczna w obu przypadkach. Ponadto w przypadku (B) obserwujemy wyższy odsetek atomów „spułakowanych” w bocznej studni zaraz po ekscytacji (w stosunku do (A)), co wskazuje na stosunkowo liczne (połowa ze wszystkich przerzuconych atomów) występowanie procesów podobnych do tego przedstawionego na wykresie (a) z Rys. 4.27. Dla porównania wieloatomowy, uśredniony przebieg symulacji, dla której spotykamy się z licznymi przykładami bezpośredniego formowania wiązań, jak z wykresu (a) na Rys. 4.26, przedstawiony jest na Rys. 4.32 – przypadek (A) dla $N_0 = 30$ ($\frac{N_0}{N} \simeq 1.46\%$). W takich warunkach nie obserwujemy początkowych, gwałtownych oscylacji atomów pomiędzy studniami, wykres czerwony odpowiada wartościom ~ 0 w całym czasie trwania symulacji, tylko bezpośrednie „spułakowanie” części wzbudzonych atomów w prawej studni potencjału węzłowego, jeden pik na zielonym wykresie. W dalszej części symulacji obserwujemy powolną ucieczkę atomów ze stanu metastabilnego z powrotem do stabilnego – studni centralnej, stopniowy dryf wartości zielonego wykresu ku zeru.



Rysunek 4.32: Uśredniony po 50 cyklach wykres położenia atomów w funkcji czasu, uzyskany podczas numerycznych symulacji, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), dla anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego z parametrami: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.5$, oraz liczbie losowo wzbudzonych atomów $N_0 = 30$ ($\frac{N_0}{N} \simeq 1.46\%$) w przypadku (A). Oznaczenia wykresów jak na Rys. 4.30. Wykres główny: zbliżenie na przebiegi odpowiednie dla bocznych studni potencjału węzłowego. Wstawka: pełny wykres uwzględniający obszary wszystkich studni potencjału węzłowego.

4.8 Podsumowanie

Ze względu na rosnące w ostatnich latach zainteresowanie specyficznymi własnościami struktur i związków węgla, poszukiwanie nowych technologii precyzyjnej obróbki tego typu materiałów wydaje się być przedsięwzięciem ważnym, posiadającym potencjalną wartość rynkową. Doniesienia dotyczące odkrycia diafitu, wskazują nowy kierunek – zjawisko fotoindukowanych transformacji strukturalnych. Diafit, będący metastabilną strukturą węgla zatopioną w powierzchniowych warstwach kryształu grafitu, wydaje się być stanem metastabilnym na drodze transformacji grafit – diament. W stosunku do materiału macierzystego wyróżnia się przede wszystkim trwałymi wiązaniami międzywarstwowymi, przypominającymi strukturę diamentu. Poznanie mechanizmów prowadzących do utworzenia wiązań międzywarstwowych w graficie, wydaje się być kluczem do optymalizacji i zwiększenia kontroli nad przebiegiem procesów wytwarzania tego typu struktur węglowych.

Korzystając z metody potencjału Brennera, przeprowadziliśmy teoretyczną transformację grafitu w diament na tzw. drodze najniższej energii (zgodnie ze ścieżką Cohen'a [40]). Śledząc przebieg tej transformacji można zaobserwować, że w procesie tworzenia pojedynczego wiązania międzywar-

stwowego główną rolę odgrywają dwa mechanizmy: powstawania naprężeń wewnątrzwarstwowych – charakteryzujący się wzrostem energii konfiguracyjnej przejściowej struktury grafito-pochodnej, oraz wzrostem oddziaływania pomiędzy atomami z sąsiadujących warstw grafitu – charakteryzujący się spadkiem energii. Następnie, przeprowadziliśmy analizę zmian energii konfiguracyjnej kryształu grafitu przy przemieszczeniu pojedynczego atomu z położenia równowagi w macierzystej warstwie. Wielowymiarowa powierzchnia energetyczna ukazuje istnienie minimów energetycznych będących efektem lokalnego zrównoważenia tych dwóch „współzawodniczących” procesów. Zaobserwowane minima energii potencjalnej mogą stanowić metastabilne położenia dla wzbudzonych atomów węgla, w pierwszej fazie formowania wiązania, gdzie dalej w wyniku złożonej relaksacji sieciowej stabilizuje się nowa struktura.

Następnie, koncentrując uwagę na energii potencjalnej pojedynczego atomu przemieszczonego prostopadle do macierzystej płaszczyzny grafitowej, zaobserwowaliśmy, że przyjmuje ona interesujący kształt – symetrycznej, potrójnej studni. To spostrzeżenie wykorzystaliśmy jako podstawę do konstrukcji układu modelującego podstawowe własności mechanizmów formowania wiązań sprzęgających sąsiadujące warstwy grafitu.

Zaproponowany przez nas model (4.1), (2.1) jest dwuwymiarową wersją układu, którego własności termodynamiczne (w 1D i 3D) były przez nas szeroko analizowane w poprzednich rozdziałach. W tym wypadku potencjał węzłowy został dobrany tak by odzwierciedlał podstawowe własności „rzeczywistego” przebiegu energii potencjalnej.

Ze względu na charakterystyczny czas potrzebny na uformowanie rzeczywistego wiązania międzywarstwowego w graficie szacowany na 1.0 ps, procesy prowadzące do tego typu efektów są w przybliżeniu zjawiskami adiabatycznymi, w tym sensie, że całkowita energia potrzebna na wytworzenie wiązania pochodzi z pochłoniętego światła, lub/i drgań fononowych z najbliższego otoczenia wzbudzonego atomu. Opierając się zatem na klasycznej dynamice przedstawiliśmy kilka hipotetycznych scenariuszy przedstawiających pierwszą fazę tworzenia trwałego wiązania międzywarstwowego. Zgodnie z nomenklaturą modelu 2D, stan metastabilny identyfikowany jest z bocznymi studniami potencjału węzłowego, a stabilny ze studnią centralną. Przeanalizowane zostały dwa scenariusze: pierwszy *bezpośredni* – gdzie zaabsorbowana energia umożliwia bezpośrednie powstanie wiązania – na podobieństwo procesu proponowanego przez Nishioka i Nasu [33], oraz drugi *kolektywny* (kooperatywny), gdzie energia wzbudzenia uzyskiwana przez pojedynczy atom jest zbyt mała by utworzyć wiązanie, ale w wyniku oddzia-

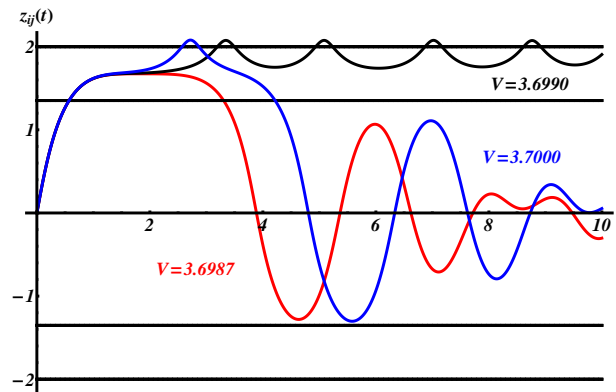
ływania z otoczeniem, grupą wzbudzonych atomów, pewien oddalony atom, nawet początkowo niewzbudzony, uzyskuje wystarczającą na to energię.

Przeprowadzone symulacje numeryczne ukazały, że w przypadku harmonicznego oddziaływania międzywęzłowego (przy ustalonych początkowo parametrach potencjału węzłowego) nie jest możliwe prześledzenie scenariuszy procesów kolektywnych. Wynika to z faktu, że założone harmoniczne sprzężenie jest za słabe w przypadku małego przemieszczenia sąsiadujących atomów, by mogło efektywnie wzbudzać fale sieciowe. Ewentualne zwiększenie współczynnika oddziaływania pozwoliło by wzmocnić ten efekt, ale jednocześnie uniemożliwiłoby trwałe „pułapkowanie” atomów w bocznych studniach. Z tego względu zmuszeni byliśmy wprowadzić anharmoniczne oddziaływanie międzywęzłowe, które przyjęliśmy w postaci (4.3). Zmiana założeń modelu umożliwiła wywołanie kooperatywnych procesów formowania wiązań. W tej grupie zjawisk przeprowadziliśmy dwa rodzaje symulacji:

- w układzie dwóch sąsiadujących atomów, jeden znajduje się w trwałym wiązaniu, a drugi zostaje zewnętrznie wzbudzony. W takim przypadku energia potrzebna na utworzenie drugiego wiązania jest mniejsza niż w przypadku procesu bezpośredniego.
- w otoczeniu atomu centralnego, grupa atomów ze zbioru jego najbliższych (lub drugich-najbliższych) sąsiadów zostaje jednocześnie i identycznie wzbudzona. W wyniku oddziaływania atom centralny uzyskuje energię umożliwiającą pokonanie bariery i utworzenie wiązania.

Jednakże bez względu na charakter oddziaływania, tj. harmoniczny czy też anharmoniczny, przedział energii wzbudzenia jaki umożliwiał utworzenie wiązania była bardzo wąski, bez względu na rozważany scenariusz. Można nawet w tym przypadku powiedzieć o specyficznym dopasowaniu prawie dyskretnej wartości energii (w stosunku do charakterystycznej dla modelu wartości energii – wysokości bariery potencjału), odpowiednich dla wybranych parametrów układu, dla których zachodzi dany scenariusz tworzenia wiązania, patrz Rys. 4.33. Wynika to najprawdopodobniej z ograniczenia narzuconego przez własności modelu na wartość maksymalnego efektywnego współczynnika oddziaływania pomiędzy atomem aktualnie formującym wiązanie, a otaczającymi go sąsiadami oscylującymi w studni centralnej (zarówno w przypadku harmonicznym jak i anharmonicznym). Z tego względu uzyskany tutaj stosunkowo mało efektywny mechanizm relaksacji sieciowej, tj. emisji do otoczenia nadwyżki energii po przekroczeniu bariery potencjału, nie umożliwiał stabilizacji drgań wzbudzonego atomu w jednej z

bocznych studni dla szerokiego zakresu początkowych prędkości. Zwiększenie efektywnego oddziaływania usprawniłoby ten proces, ale jednocześnie, uniemożliwiłoby „pułapkowanie” atomów w bocznych studniach. Możliwe,



Rysunek 4.33: Wyniki symulacji numerycznych, klasycznej dynamiki modelu 2D (2050 atomów), w przypadku anharmonicznego oddziaływania międzywęzłowego danego (4.3), dla parametrów: $k_1 = 2.0$, $k_2 = 1.0$. Wykres przedstawia trzy przykładowe trajektorie (różne kolory) tego samego atomu, w przypadku kolejnego wzbudzenia trzema różnymi wartościami prędkości początkowej. W przypadku przebiegu oznaczonego kolorem czarnym następuje uformowanie wiązania w procesie bezpośrednim, a w pozostałych dwóch wariantach (kolor czerwony i niebieski) to zjawisko nie występuje. Trajektorie pozostałych cząstek zostały pominięte dla przejrzystości. Poprzeczne linie równoległe do osi t wyznaczają położenia: bocznych minimów, oraz maksimów barier potencjału węzłowego.

że uwzględnienie dodatkowych stopni swobody atomów, gdzie można by przekazać nadwyżkę energii zwiększyło by efektywność tego mechanizmu. Ten fakt okazuje się być słabą stroną rozważanego modelu, jak pokazują to symulacje wielowęzłowych, losowych wzbudzeń. W tym zakresie przeprowadziliśmy badania dla dwóch charakterystycznych przypadków, gdzie:

- (A) – energia pojedynczego wzbudzenia odpowiada procesowi bezpośredniemu z wykresu (a) na Rys. 4.26,
- (B) – energia pojedynczego wzbudzenia odpowiada procesowi kooperatywnemu z wykresu (a) na Rys. 4.27.

W pierwszym przypadku dla gęstości wzbudzeń $\sim 4\%$, tj. $N_0 \approx 100$ wzbudzonych atomów, obserwujemy, że średnio z tej liczby tylko 2 atomy znajdują się w stanie metastabilnym. Dla wyższych gęstości wzbudzeń procesy bezpośrednie przestają ogólnie występować. Ich miejsce zajmują mechanizmy kolektywne (kooperatywne). Efektywność tych procesów systematycznie rośnie wraz ze wzrostem gęstości wzbudzeń (w obu przypadkach (A) i

(B)), ale nie osiąga progu 10% (dotyczy $\frac{N_{ex}}{N_0}$), zmierzonego dla (B), zanim parametr gęstości wzbudzeń osiągnie zakres dużych wartości, gdzie pojawiają się niefizyczne artefakty. Ostatecznie, analizując uśrednione wykresy położenia cząstek w czasie, losowych, wielo-atomowych symulacji, można odnaleźć ślady wskazujące na występowanie elementarnych procesów formowania pojedynczych wiązań względem scenariuszy podobnych do tych jakie rozważaliśmy na wstępie naszych rozważań.

Ostateczna konkluzja wyłaniająca się z szeregu badań nad własnościami klasycznej dynamiki modelu 2D, jest taka, że przyjęte założenia są zbyt ogólne, i nie modelują w zadowalającym stopniu bardziej subtelnych zjawisk z jakimi możemy się spotykać w procesach tworzenia wiązań międzywarstwowych w graficie. Proponowany przez nas model pozwala, co prawda, prześledzić podstawowe scenariusze trajektorii cząstek kończących się hipotetycznym utworzeniem wiązania, ale już prawie całkowicie nie odtwarza procesów proliferacji wiązań prowadzących do powstania nano-skopowych domen, które stanowią podstawę w dalszych procesach kształtowania grafito-podobnych struktur, jak np. diafitu. Zatem, zbadanie mechanizmów powstawania fotoindukowanych wiązań międzywarstwowych w kryształach grafitu wymaga znacznego rozszerzenia założeń modelu (w stosunku do modelu 2D), jak rozważanie pełnego trójwymiarowego kryształu (większa liczba stopni swobody atomów węgla), i przyjęcie bardziej realistycznego oddziaływania.

Zakończenie

Przedmiotem rozprawy była dyskusja nad termodynamicznymi własnościami asymetrycznych układów sieciowych, gdzie asymetria układu rozumiana jest jako asymetria bistabilnej, i trój-stabilnej jednocząstkowej energii potencjalnej. W obliczu gwałtownego, w ostatnich latach, wzrostu zainteresowania własnościami różnego rodzaju foto-reaktywnych materiałów (wywołanego chociażby wzrostem znaczenia daleko- i krótko-zasięgowej transmisji danych przy użyciu światłowodów), skupienie uwagi na modelach charakteryzujących się niezdegenerowanym stanem podstawowym, do których zaliczają się analizowane przez nas asymetryczne układy, jest całkowicie uzasadnione. Z tego względu część rozprawy jest również poświęcona tematyce fotoindukowanych przemiana strukturalnych, na przykładzie grafitu. Ostatnie doniesienia dotyczące odkrycia diafitu obnażyły luki w naszej wiedzy na temat mechanizmów tworzenia wiązań międzywarstwowych w graficie wywołanych absorpcją promieniowania elektromagnetycznego — co czyni to zagadnienie wyjątkowo ciekawym i aktualnym.

Badaną przez nas klasę układów sieciowych można wiązać z podejściem zlokalizowanych stanów elektronowych, gdzie wybrane dwa lub trzy stany elektronowe (tj. podstawowy i jeden bądź dwa najniższe stany wzbudzone), mogą w określonych warunkach prowadzić do asymetrycznego potencjału jednocząstkowego. Jednakże, w przypadku rozważań dotyczących fotoindukowanych transformacji strukturalnych w graficie, rozszerzyliśmy ten obraz rozpatrując ruch atomu węgla, gdzie trój-stabilny potencjał jednocząstkowy (lub raczej jednoatomowy) odzwierciedlał zmianę energii kohezji kryształu, przy przemieszczeniu atomu wzdłuż szczególnej trajektorii.

Nasze rozważania rozpoczęliśmy od wyznaczenia termodynamiki jednowymiarowego łańcucha z asymetrycznym potencjałem węzłowym w kształcie podwójnej studni. Stosując podejście Feynmana-Kleinerta do analizy tej klasy asymetrycznych układów, otrzymaliśmy sumę statystyczną z pew-

nym efektywnym, zależnym od temperatury Hamiltonianem. W ten sposób, termodynamiczne własności w klasycznym i kwantowym, reżimie są analizowane za pomocą odpowiedniego całkowego, lub różniczkowego zagadnienia na wartości własne; w szczególności, w przypadku rozważań prowadzonych w granicy termodynamicznej, $N \rightarrow \infty$, termodynamika układu wyznaczana jest przez najniższą wartość własną. W przybliżeniu typu WKB, metoda RTCT, zbadaliśmy własności takich układów. „Energia” stanu podstawowego jest interpretowana jako odpowiednia energia swobodna: poziomy podstawowe lewej i prawej studni odpowiadają energii swobodnej związanej z małymi oscylacjami (fononami) cząstek w tych studniach. Na podstawie temperaturowej ewolucji tych stanów podstawowych dokonaliśmy klasyfikacji stopnia asymetrii układów na dwa przypadki: „małej” asymetrii – typu „przesunięcia”, oraz „dużej” asymetrii – typu „kształtu”. Dwa charakterystyczne scenariusze przebiegów tych funkcji odpowiadają sytuacji, gdzie poziomy nie przecinają się („mała” asymetria), i gdy takie przecięcie ma miejsce („duża” asymetria); zjawisko przecinania poziomów ma miejsce gdy studnia głębsza jest węższa. Asymetria jednocząsteczkowego potencjału węzłowego jest kluczową własnością determinującą temperaturową ewolucję energii swobodnej układu, co ostatecznie określa własności przebiegów innych funkcji termodynamicznych. W przypadku „małej” asymetrii (typy przesunięcia) obserwujemy występowanie pojedynczego, szerokiego pików w przebiegu ciepła właściwego, a w przypadku „dużej” asymetrii, o ile przecięcie poziomów będzie miało miejsce zanim osiągną one szczyt bariery potencjału, obserwujemy występowanie ostrego, dodatkowego pików w nieco niższej temperaturze – w pewnych szczególnych warunkach pik ten jest niemal osobiwy i wykładniczo wysoki. Obecność ostrego pików jest wynikiem przecięcia poziomów jedno-studniowych, gdzie jednocześnie obserwujemy gwałtowny (tj. w wąskim przedziale temperatur) „przeskok” maksimum funkcji PDF pomiędzy studniami. Pomimo gwałtownego przebiegu tej transformacji wartości ciepła właściwego są zawsze skończone – nie zachodzi zatem przejście fazowe, co było do przewidzenia ze względu na jednowymiarowy charakter układu. Ostatecznie w przypadku rozważanych tutaj jednowymiarowych układów z asymetryczną, podwójną studnią, „mała” asymetria związana jest z jedną transformacją fazową, a „duża” asymetria odpowiada sekwencji dwóch transformacji. Przemiany fazowe określone są jako transformacje indukowane entropowo.

W dalszej części rozprawy podjęliśmy próbę uogólnienia naszych rozważań na przypadek układu z trój-stabilnym potencjałem węzłowym. Ten przypadek wydaje się być szczególnie interesujący z tego względu, iż jak

pokazali to Gooding i Morris występowanie transformacji fazowych w takich jednowymiarowych układach jest wyraźnym znakiem wskazującym na ewentualne występowanie przejść fazowych w wyżej-wymiarowych wersjach układu. Interesujące wydaje się postawienie pytania o ewentualną możliwość przedłużenia wprowadzonej wcześniej klasyfikacji asymetrii na przypadek takiego układu. Opierając się zatem na wcześniej opanowanych narzędziach, równanie pseudo-Schrödingera (formalizm TI) i przybliżenie RTCT, wyznaczyliśmy termodynamikę tak zmodyfikowanego jednowymiarowego układu.

Okazało się, że struktura ciepła właściwego jest podobna do tej obserwowanej w przypadku potencjału w kształcie podwójnej, asymetrycznej studni – występują konfiguracje potencjału dla których obserwujemy jedno i dwu pikowe przebiegi. W tym pierwszym przypadku obserwujemy występowanie szerokiego garba w przebiegu ciepła właściwego, a drugim, dodatkowo pojawia się ostry i wysoki pik w niższych temperaturach, gdzie występowanie tego piku odpowiada przecięciu poziomów jedno-studniowych, któremu towarzyszy dramatyczny „przeskok” funkcji PDF – analogicznie jak w poprzednim przypadku potencjału węzłowego w kształcie asymetrycznej, podwójnej studni. Charakterystyczną cechą układów z potencjałem jedno-cząstkowym w kształcie potrójnej studni jest to, że przecięcie poziomów jedno-studniowych nie jest jednoznacznym wskaźnikiem przypadku „dużej” asymetrii – występuje dla asymetrii typu M- i T-shape. Nazwy M- i T-shape pochodzą od charakterystycznych kształtów potencjału węzłowego, gdzie odpowiednio studnia centralna jest: płytsza i szersza niż boczne, oraz studnia centralna jest głębsza i węższa niż boczne. Zatem w ogólnej charakterystyce potencjałów typu M- i T-shape odzwierciedlają się warunki jakie spełnia potencjał w kształcie asymetrycznej, podwójnej studni o „dużej” asymetrii – co jest punktem wspólnym dla asymetrii bezpośredniej typowej dla układów z podwójną studnią, i „wewnętrznej” asymetrii w przypadku układów z potrójną studnią. Powyższe spostrzeżenie, jak i podobieństwo przebiegów ciepła właściwego, dla układów z podwójną i potrójną studnią, nasuwa podejrzenie, że kluczową własnością determinującą termodynamikę jednowymiarowych układów z potencjałem węzłowy w kształcie potrójnej studni jest stopień asymetrii.

Wyniki badań nad termodynamiką układów ze złamaną symetrią potencjału węzłowego w kształcie potrójnej studni ($V(-x) \neq V(x)$), potwierdzają tę hipotezę. Naruszenie symetrii w tym przypadku, powoduje (w „języku” RTCT) wprowadzenie do termodynamiki układu dodatkowej fazy związanej z „nową” (zmodyfikowaną) studnią. Jeżeli energia swobodna związana z nową fazą będzie wyższa od pozostałych (dwóch), w przebiegu ciepła wła-

ściwego nie zaobserwujemy żadnych jakościowych zmian (tj. przesunięcia położenia pików), w porównaniu z symetrycznym potencjałem. Ten wynik wskazuje, że w obu wariantach badanego układu, potencjału w kształcie podwójnej jak i potrójnej studni, mikroskopowe wzbudzenia sieci są podobne, i ściśle zależą od asymetrii pomiędzy sąsiadującymi studniami. Bez względu na postać potencjału węzłowego, ciekawych efektów można spodziewać się w otoczeniu temperatury przecięcia poziomów jedno-studniowych. W tym zakresie temperatur, bardzo wąskim w przypadku potencjałów z wysoką barierą rozdzielającą odmienne fazy, występuje koherentny przeskok cząstek pomiędzy sąsiadującymi studniami, w wyniku stabilizacji zlokalizowanych wzbudzeń sieci – w przypadku układów z asymetryczną podwójną studnią są to tzw. wzbudzenia typu Bell-shape. Wyniki przeprowadzonych symulacji metodą Monte Carlo (algorytm Ulama-Metropolisa) wykazały obecność tego typu wzbudzeń, w postaci jednoczesnego wymieszania czystych faz jedno-studniowych – w okolicy temperatury przecięcia poziomów obserwujemy formowanie skończonych obszarów łańcucha cząstek związanych z mniej stabilną fazą, i otoczonych z obu stron przez obszary fazy stabilnej. Wyszczególnione powyżej efekty mają podobny przebieg w obu przypadkach rozważanych układów.

Wpływ efektów kwantowych i dyskretności na termodynamikę został zbadany jedynie w przypadku układów z potencjałem w kształcie asymetrycznej, podwójnej studni. Nic nie wskazuje by modyfikacja kształtu potencjału węzłowego niosła ze sobą jakiegokolwiek zmiany w jakościowym charakterze obserwowanych zjawisk.

W kwantowym reżimie, zgodnie z formalizmem Feynmana-Kleinerta, potencjał węzłowy zostaje zastąpiony przez pewien potencjał efektywny, ale zasadnicze jego własności zostają zachowane, tj. energie swobodne czystych jedno-studniowych faz zaczynają się wzajemnie mieszać wraz ze wzrostem temperatury. Efekty kwantowe wpływają na przebieg transformacji fazowych zgodnie z następującym scenariuszem: oryginalny kształt potencjału węzłowego ulega deformacji – bariera potencjału zostaje obniżona, w wyniku spłycenia studni. Ciepło właściwe zostaje zatem zmodyfikowane w zakresie niskich temperatur ($Cv \rightarrow 0$ gdy $\theta \rightarrow 0$), i w zależności od wartości parametru γ może wpływać, $\gamma \approx 1$, lub nie mieć znaczącego wpływu, $\gamma \gg 1$ na przebieg występujących transformacji – obniżenie wartości obserwowanych maksimów w cieple właściwym.

Wzrost stopnia dyskretności, rozumiany jako osłabianie sprzężenia międzywęzłowego, został zbadany przy wykorzystaniu całkowitej postaci równania TI. Rozwiązując numerycznie to równanie otrzymujemy raczej ilościowo-

wy niż jakościowy pogład na różnice w termodynamice układów ciągłych i dyskretnych. Dyskretność wydaje się mieć szczególnie duży wpływ w przypadku układów, gdzie występuje zjawisko przecięcia poziomów: osłabienie sprzężenia wpływa na niskotemperaturowy (wysoki i wąski) pik w ciepłe właściwym, który traci na intensywności i zostaje przesunięty w kierunku drugiego (niskiego) maksimum, ostatecznie zostaje on całkowicie wymazany w granicy niezależnych węzłów.

Przypadek „dużej” asymetrii (tj. kształtu) dla jednowymiarowego układu z potencjałem w kształcie potrójnej studni typu T-shape, jest szczególnie interesujący. Obserwujemy tutaj dwie transformacje fazowe – pierwsza ze stanu stabilnego do stanu metastabilnego, druga ze stanu metastabilnego do wysokotemperaturowego. Wskazuje to na możliwość występowania sekwencji dwóch przejść fazowych w wyżej-wymiarowych wersjach tego układu. Dokonując uogólnienia układu, zdefiniowanego na początku naszych rozważań na przypadek trójwymiarowego kryształy, i wprowadzając zmiany umożliwiające zastosowanie przybliżenia pseudo-harmonicznego, wyznaczyliśmy termodynamikę takich układów. Obserwujemy wówczas współistnienie dwóch faz: nieuporządkowanej – położenie równowagi w minimum centralnej studni, oraz fazy uporządkowanej związanej z położeniem równowagi w obszarze bocznych studni.

W przypadku szczególnie interesujących nas potencjałów z klasy T-shape, fazę nieuporządkowaną należy utożsamiać ze stanem stabilnym/wysokotemperaturowym, a fazę uporządkowaną ze stanem metastabilnym. Dla pewnego zakresu parametrów potencjału w kształcie potrójnej studni energia swobodna tych faz przecina się dwukrotnie. Potwierdza to hipotezę dotyczącą występowania sekwencji dwóch przejść fazowych pierwszego rodzaju dla trójwymiarowych układów sieciowych z klasy asymetrii kształtu potencjału węzłowego. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że spośród dużej różnorodności sieciowych układów z wielostabilnymi potencjałami jednocząstkowymi, tego typu zachowanie, tj. sekwencja przejść fazowych indukowanych asymetrią, nie było jeszcze odnotowane. Powód jest taki, że asymetria kształtu, która jest warunkiem koniecznym, nie jest uniwersalną ani też powszechną własnością wielostabilnych potencjałów jednocząstkowych.

Zastosowanie przybliżenia fononów samouzgodnionych, umożliwiło zbadanie termodynamiki trójwymiarowego układu przy przejściu z granicy przybliżenia średniego pola do skończonego promienia oddziaływania, co powoduje przesunięcie, ku niższym wartościom temperatury wysokotemperaturowego przejścia fazowego.

Charakterystyczne własności badanych przez nas układów, jak wielo-

stabilność i entropowe transformacje fazowe, gdzie obserwujemy zjawisko współistnienia faz, tj. występowanie skończonych łańcuchów fazy metastabilnej otoczonej „morzem” fazy stabilnej, wydają się szczególnie ciekawe w aspekcie zjawisk fotoindukowanych przemian strukturalnych, gdzie podobne zjawiska są obserwowane eksperymentalnie. Ostatnie doniesienia dotyczące odkrycia diafitu zwróciły uwagę na grafit jako materiał foto-reaktywny. Aktualny stan wiedzy dotyczący zjawiska fotoindukowanego tworzenia wiązań międzywarstwowych w tym kryształcie jest jeszcze niepełny. Na podstawie teoretycznie przewidzianych własności diafitu można przyjąć, że stabilne wiązania międzywarstwowe w kryształcie grafitu, stanowią pewną modyfikację struktury elektronowej typu sp^3 , charakterystycznej dla diamentu. Hipoteza Nishioki i Nasu tłumaczy powstanie takiego pojedynczego wiązania, kreacją pary – elektronu-dziury rozmieszczonych w sąsiadujących warstwach, która w wyniku kulombowskiego przyciągania spina lokalnie dwie sąsiadujące warstwy grafitu, powodując wstępną ich kontrakcję. Jednakże postulowany mechanizm wymaga dostarczenia energii odpowiadającej pochłonięciu trzech lub czterech fotonów w procesie formowania pojedynczego wiązania, co jest zjawiskiem bardzo mało prawdopodobnym. Zwraca to uwagę na poszukiwanie innych alternatywnych scenariuszy.

Stosując metodę potencjału Brennera prześledziliśmy transformację grafitu w diament wzdłuż tzw. drogi najniższej energii. Na tej podstawie ustaliliśmy, że w procesie tworzenia wiązań międzywarstwowych występują dwa przeciwstawne, w sensie wymaganych nakładów energetycznych, mechanizmy: indukowania naprężeń w wiązaniach wewnątrzwarstwowych (wzrost energii kohezji), oraz wzrostu intensywności oddziaływania międzywarstwowego (obniżanie energii kohezji). „Współzawodnictwo” tych dwóch mechanizmów odbija się w zbiorze lokalnych minimów energetycznych występujących dla pojedynczego atomu węgla przemieszczonego ze stabilnego stanu w macierzystej warstwie grafitowej w przestrzeń międzywarstwową. Uwięzienie atomu węgla w takim metastabilnym stanie, związanym z pewnym lokalnym minimum na płaszczyźnie energii kohezji, można utożsamiać z pierwszą fazą formowania stabilnego wiązania międzywarstwowego. To spostrzeżenie wykorzystaliśmy następnie jako podstawę do konstrukcji prostego układu modelującego podstawowe własności prostopadłego, do warstw grafitowych, ruchu atomów węgla w graficie. Proponowany przez nas model jest dwuwymiarową wersją układu z potencjałem w kształcie potrójnej studni, którego własności termodynamiczne (1D i 3D) były przez nas szeroko rozważane – centralna najgłębsza studnia odpowiada stanowi stabilnemu, a boczne symetryczne odpowiadają stanowi metastabilnemu („zawieszeniu” atomu

pod/nad macierzystą warstwą grafitową). Na podstawie klasycznej dynamiki (algorytm Casha-Karpa) tego modelu prześledziliśmy kilka scenariuszy fotoindukowanych wzbudzeń kończących się tymczasowym uwięzieniem („spułapkowaniem”) jednego atomu w stanie metastabilnym. Przeanalizowane scenariusze podzieliliśmy na dwie grupy: pierwszy bezpośredni (odpowiednik scenariusza Nishioki i Nasu), gdzie zaabsorbowana energia umożliwia bezpośrednie przemieszczenia atomu do stanu wzbudzonego, oraz drugi kolektywny (kooperatywny), gdzie ogólnie, energia elementarnego wzbudzenia uzyskiwana przez pojedynczy atom jest za mała na przebieg procesu bezpośredniego, ale w wyniku oddziaływania z atomami z najbliższego sąsiedztwa, pewien oddalony atom, nawet początkowo niewzbudzony, uzyskuje wystarczającą na to energię. Wstępne symulacje ukazały jednak, że harmoniczne sprzężenie międzywarstwowe nie pozwala na prześledzenie scenariuszy opartych o mechanizmy kolektywne. Dokonaliśmy modyfikacji wstępnych złożonych modeli wprowadzając anharmoniczne oddziaływanie; zmiana ta umożliwiła powstawanie fononów w układzie. Ostatecznie przeprowadzone symulacje ukazały, że konstrukcja układu, modelującego uproszczoną dynamikę atomów węgla w graficie, umożliwia prześledzenie różnego typu scenariuszy w ramach przyjętych założeń. W szczególności w przypadku scenariuszy opartych o mechanizmy kolektywne zaobserwowaliśmy, że:

- w odpowiednich warunkach wystarczy już kilka (< 10) wzbudzonych atomów w najbliższym sąsiedztwie ostatecznie „spułapkowanego” atomu,
- w ogólności scenariusze oparte o mechanizmy kooperatywne wymagają sumarycznie większej energii,
- energia elementarnego wzbudzenia może być mniejsza niż w przypadku procesu bezpośredniego.

Na koniec przeanalizowaliśmy bardziej realistyczny przypadek, dynamikę losowych, wielowęzłowych wzbudzeń z uwzględnieniem dwóch analizowanych wcześniej (przykładowych) scenariuszy; po jednym z każdego typu – bezpośredniego i kooperatywnego. Przeprowadzony cykl symulacji przyniósł ilościowe informacje o wpływie chaotycznych wzbudzeń sieci na wydajność procesów „pułapkowania” atomów zgodnie z założonymi scenariuszami. W pierwszym przypadku (mechanizmu bezpośredniego) zaobserwowaliśmy:

- w ogólności z rosnącą liczbą wzbudzanych atomów (rosnącą gęstością wzbudzeń) gwałtownie spada ilość atomów „pułapkowanych” zgodnie z oryginalnie założonym scenariuszem, a następnie
- występuje pewna krytyczna wartość gęstości wzbudzeń, dla której procesy bezpośredniego „pułapkowania” prawie całkowicie przestają występować, czemu towarzyszy jednoczesny wzrost wpływu mechanizmów kolektywnych (dalej, tj. wyższe wartości gęstości wzbudzeń, patrz drugi przypadek);

w drugim przypadku natomiast

- zjawiska przemieszczenia atomów do stanu metastabilnego na drodze procesów kolektywnych zaczynają się dopiero w okolicach wspomnianej wcześniej gęstości krytycznej,
- dalszy wzrost gęstości wzbudzeń powoduje systematyczny wzrost liczby „pułapkowanych” atomów.

Wielowęzłowe symulacje, ukazały słabość naszego dwuwymiarowego modelu – małą rozpiętość przedziału energii wzbudzonego atomu, dla których możliwe jest tymczasowe ustabilizowanie oscylacji atomu w bocznych studniach. Wynika to najprawdopodobniej z mało efektywnego mechanizmu relaksacji sieciowej – zarówno w przypadku harmonicznego, jak i anharmonicznego oddziaływania. W przypadku cyklu symulacji z uwzględnieniem scenariusza opartego o mechanizm bezpośredni, powyższa własność układu przekłada się na niską wartość krytycznej gęstości – na poziomie 3-4% wszystkich wzbudzonych atomów. Ukazuje to, że nawet lekkie zaburzenie otoczenia wzbudzonego atomu, zwykle skutkuje szybkim sprowadzeniem tego atomu do startowej pozycji. W drugim cyklu symulacji (mechanizm kolektywny), zgodnie z przewidywaniami, całkowita liczba „spułapkowanych” atomów rośnie wraz ze wzrostem liczby wzbudzonych atomów, ale jak można podejrzewać, sprawniejszy mechanizm relaksacji sieciowej mógłby zwiększyć ten przyrost. Ostateczna konkluzja wyłaniająca się z przeprowadzonych badań nad własnościami klasycznej dynamiki dwuwymiarowego modelu, jest taka, że przyjęte założenia są zbyt ogólne i nie oddają w zadowalającym stopniu subtelnych zjawisk z jakimi mamy do czynienia w procesach tworzenia wiązań międzywarstwowych w graficie. Proponowany przez nas model pozwala, co prawda, prześledzić scenariusze tworzenia wiązań, ale jest nadmiernie uproszczony aby odtwarzać mechanizmy proliferacji wiązań prowadzące do powstania nano-skopowych domen. Zatem, zbadanie mechanizmów powstawania fotoindukowanych wiązań międzywarstwowych w kryształach grafitu wymaga

dalszych studiów (rozpatrzenie bardziej złożonych modeli, 3D, zbliżonych do realnego kryształu grafitu, uwzględniających oddziaływania dalekozasięgowe).

Bibliografia

- [1] J. Morris and R. Gooding, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1769 (1990). [cytowanie na str. 4]
- [2] J. Morris and R. Gooding, *Phys. Rev. B* **46**, 8733 (1992). [cytowanie na str. 4, 41, 44, 67, 81, 86, 87]
- [3] J. Krumhansl and J. Schrieffer, *Phys. Rev. B* **11**, 3535 (1975). [cytowanie na str. 9, 168]
- [4] S. Aubry, *J. Chem. Phys.* **62**, 3217 (1975). [cytowanie na str. 9]
- [5] H. Konwent, *Acta Phys. Pol. A* **72**, 523 (1987). [cytowanie na str. 9, 86, 87]
- [6] S. Mkam Tchouobiap and H. Mashiyama, *Phys. Rev. B* **76**, 014101 (2007). [cytowanie na str. 9]
- [7] T. Tsuzuki and K. Sasaki, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **94**, 73 (1988). [cytowanie na str. 9]
- [8] H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics*, World Scientific, 1995. [cytowanie na str. 12, 163]
- [9] R. Feynman, *Wykłady z Mechaniki Statystycznej*, PWN, 1 edition, 1980. [cytowanie na str. 12, 86, 87, 88, 163]
- [10] K. Ostasiewicz, *Transformacje Fazowe i Przejścia Fazowe w Strukturach Niskowymiarowych*, PhD thesis, PWr, 2004. [cytowanie na str. 12, 31, 163, 172]
- [11] M. Zoli, *Phys. Rev. E* **79**, 041927 (2009). [cytowanie na str. 12]
- [12] M. Zoli, *Phys. Rev. E* **81**, 051910 (2010). [cytowanie na str. 12]
- [13] J. Morris and R. Gooding, *Phys. Rev. B* **43**, 6057 (1991). [cytowanie na str. 16, 44, 66, 81]

- [14] A. Radosz and W. Magierski, *J. Math. Phys.* **33**, 1745 (1992). [cytowanie na str. 19, 171]
- [15] J. Currie, S. Trullinger, A. Bishop, and J. Krumhansl, *Phys. Rev. B* **15**, 5567 (1977). [cytowanie na str. 23]
- [16] A. Khare, S. Habib, and A. Saxena, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3797 (1997). [cytowanie na str. 23]
- [17] J. Combs and S. Yip, *Phys. Rev. B* **28**, 6873 (1983). [cytowanie na str. 23]
- [18] P. Machnikowski, P. Magnuszewski, and A. Radosz, *Phys. Rev. E* **63**, 016601 (2000). [cytowanie na str. 23]
- [19] P. Machnikowski, *Wybrane zagadnienia dynamiki i termodynamiki łańcuchów molekularnych: skończoność, dyskretność i kształt potencjału*, PhD thesis, PWr, 1999. [cytowanie na str. 23]
- [20] A. Radosz, K. Ostasiewicz, P. Magnuszewski, J. Damczyk, L. Radosiński, F. V. Kusmartsev, J. H. Samson, A. C. Mituś, and G. Pawlik, *Phys. Rev. E* **73**, 026127 (2006). [cytowanie na str. 31]
- [21] A. Radosz, K. Ostasiewicz, P. Magnuszewski, and P. Machnikowski, *Phys. Rev. E* **64**, 062103 (2001). [cytowanie na str. 31]
- [22] K. Boukheddaden, *Prog. Theor. Phys.* **112**, 205 (2004). [cytowanie na str. 41, 81]
- [23] J. Morris and R. Gooding, *J. Stat. Phys.* **67**, 471 (1992). [cytowanie na str. 44, 81, 168]
- [24] A. Khare and A. Saxena, *J. Math. Phys.* **49**, 063301 (2008). [cytowanie na str. 44]
- [25] K. Ji, K. Namikawa, H. Zheng, and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **79**, 144304 (2009). [cytowanie na str. 44]
- [26] T. Dauxois and M. Peyrard, *Phys. Rev. E* **51**, 4027 (1995). [cytowanie na str. 81]
- [27] T. Dauxois and M. Peyrard, *Phys. Rev. E* **47**, 684 (1993). [cytowanie na str. 86]
- [28] A. H. C. Neto, *Materials Today* **13**, 12 (2010). [cytowanie na str. 101]
- [29] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai, *Nano Res* **2**, 85 (2009). [cytowanie na str. 102]

- [30] P. Heiduschka and S. Thanos, *Progress in Neurobiology* **55**, 433 (1998). [cytowanie na str. 102]
- [31] M. Mattson, R. Haddon, and A. Rao, Molecular Functionalization of Carbon Nanotubes and Use as Substrate for Neuronal Growth, US Patent US 6,670,179 B1, University of Kentucky Research Foundation, 2003. [cytowanie na str. 102]
- [32] J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087402 (2009). [cytowanie na str. 103, 112]
- [33] K. Nishioka and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **80**, 235420 (2009). [cytowanie na str. 103, 105, 113, 126, 131, 142]
- [34] K. Nishioka and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **82**, 035440 (2010). [cytowanie na str. 103, 126, 131]
- [35] Ł. Radośniński, *Nanoscale $sp^2 \rightarrow sp^3$ conversion by visible light irradiation in graphite*, PhD thesis, PWr, 2008. [cytowanie na str. 103]
- [36] D. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990). [cytowanie na str. 104, 105, 110, 116, 187]
- [37] D. Brenner, O. Shenderova, J. Harrison, S. Stuart, B. Ni, and S. Sinnott, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 783–802 (2002). [cytowanie na str. 105, 116, 187]
- [38] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947). [cytowanie na str. 106]
- [39] B. Kwiecińska and H. Petersen, *Int. J. Coal Geol.* **57**, 99 (2004). [cytowanie na str. 107, 108]
- [40] S. Fahy, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1191 (1986). [cytowanie na str. 110, 115, 119, 141]
- [41] S. Fahy, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 7623 (1987). [cytowanie na str. 110, 115]
- [42] K. Nasu, *Photoinduced Phase Transitions*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004. [cytowanie na str. 110, 111]
- [43] K. Yonemitsu and K. Nasu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 011008 (2006). [cytowanie na str. 110]
- [44] H. Ohnishi and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **79**, 054111 (2009). [cytowanie na str. 113, 114, 120]
- [45] H. Ohnishi and K. Nasu, *Phys. Rev. B* **80**, 014112 (2009). [cytowanie na str. 113, 120]

- [46] Ł. Radościński, K. Nasu, T. Luty, and A. Radosz, *Phys. Rev. B* **81**, 035417 (2010). [cytowanie na str. 113, 114, 120]
- [47] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Press Syndicate of the University of Cambridge, 2 edition, 1995, Chapter: 16.2. [cytowanie na str. 126]
- [48] D. Scalapino, M. Sears, and R. Ferrell, *Phys. Rev. B* **6**, 3409 (1972). [cytowanie na str. 168]
- [49] B. Średniawa, *Mechanika Kwantowa*, PWN, 1 edition, 1988. [cytowanie na str. 175]
- [50] T. Trajdos, *Matematyka dla inżynierów*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 4 edition, 1981. [cytowanie na str. 176]
- [51] H. Konwent, P. Machnikowski, P. Magnuszewski, and A. Radosz, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, 7541 (1998). [cytowanie na str. 178]
- [52] D. Heermann, *Podstawy Symulacji Komputerowych w Fizyce*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne Warszawa, 1 edition, 1997. [cytowanie na str. 179, 180]
- [53] T. Balcerzak, *Wykłady z Termodynamiki i Fizyki Statystycznej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, 1 edition, 2000. [cytowanie na str. 179, 180]

Dodatki

Dodatek A

Przybliżenie Feynmana-Kleinerta

Kwantowo-mechaniczna suma statystyczna można zostać przedstawiona w postaci całki funkcjonalnej [8, 9, 10],

$$\begin{aligned} Z &= \int \cdots \int \prod_l dx_l' \langle \bar{x}' | e^{-\beta H} | \bar{x}' \rangle \\ &= \int \cdots \int \prod_l \mathfrak{D}[x_l(\tau)] \exp(-A[\bar{x}(\tau)]), \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

gdzie tzw. Działanie, A , jest całką względem czasu urojonego,

$$\begin{aligned} A[\bar{x}(\tau)] &= \frac{1}{\hbar} \int_0^{T'} d\tau \sum_n \left[\frac{m}{2} \dot{x}_n^2 + V[x_n(\tau)] + \frac{1}{2} k [x_n(\tau) - x_{n+1}(\tau)]^2 \right], \\ T' &= \hbar\beta. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Rozwijając trajektorie cząstek w szeregi Fouriera względem tzw. częstości Matsubary, tj. $\omega_m = 2\pi m/\hbar\beta$,

$$x_n(\tau) = x_n^0 + \sum_{m=1}^{\infty} [x_n^m e^{-i\omega_m \tau} + x_n^{m*} e^{i\omega_m \tau}], \quad (\text{A.3})$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} Z &= \int \prod_n \frac{dx_n^0}{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T'}}} \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int \frac{dx_n^{mRe} dx_n^{mIm}}{\frac{\pi k_B T'}{m\omega_m^2}} \right] \exp \left\{ -\frac{m}{k_B T'} \sum_n \sum_{m=1}^{\infty} \omega_m^2 |x_n^m|^2 + \right. \\ &\quad \left. -\frac{1}{\hbar} \int_0^{T'} d\tau \left[V \left(x_n^0 + \sum_{m=1}^{\infty} [x_n^m e^{-i\omega_m \tau} + x_n^{m*} e^{i\omega_m \tau}] \right) \right] \right\} + \end{aligned}$$

$$-\frac{1}{\hbar} \int_0^{T'} d\tau \left[\frac{1}{2} k \left(x_n^0 + \sum_{m=1}^{\infty} [x_n^m e^{-i\omega_m \tau} + x_n^{m*} e^{i\omega_m \tau}] - x_{n+1}^0 + \sum_{m=1}^{\infty} [x_{n+1}^m e^{-i\omega_m \tau} + x_{n+1}^{m*} e^{i\omega_m \tau}] \right)^2 \right] = \int \frac{dx_n^{0N}}{\left[\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right]^{N/2}} \exp(-\beta H^{eff}). \quad (\text{A.4})$$

Niech \hat{U} będzie macierzą unitarną diagonalizującą harmoniczną część Hamiltonianu \hat{H} , $\bar{u} = \hat{U}\bar{x}$,

$$H = \sum_q \left(\frac{1}{2} m \dot{u}_q^2 + \frac{1}{2} m \omega_q^2 u_q^2 \right) + V \left(\sum_q U_{nq} u_q \right), \quad (\text{A.5})$$

gdzie

$$u_q = \begin{cases} \operatorname{Re} \left(\sqrt{\frac{2}{N}} \sum_n e^{iqn} x_n \right), & q < 0 \\ \operatorname{Im} \left(\sqrt{\frac{2}{N}} \sum_n e^{iqn} x_n \right), & q > 0 \end{cases}, \quad (\text{A.6})$$

oraz

$$U_{qn} = \begin{cases} \operatorname{Re} \left(\sqrt{\frac{2}{N}} \cos(qn) \right), & q < 0 \\ \operatorname{Im} \left(\sqrt{\frac{2}{N}} \sin(qn) \right), & q > 0 \end{cases}. \quad (\text{A.7})$$

W tych nowych zmiennych Działanie, A , przyjmuje następującą postać

$$A = \frac{1}{\hbar} \int_0^{T'} d\tau \left\{ \sum_q \left[\frac{1}{2} m \dot{u}_q^2 + \frac{1}{2} m \omega_q^2 u_q^2 \right] + V \left(\sum_q U_{nq} u_q \right) \right\} \quad (\text{A.8})$$

Zdefiniujmy lokalne próbne Działanie jako

$$A_{\hat{\Omega}}^{\{x_0\}} = \frac{1}{\hbar} \sum_n \int_0^{T'} d\tau \left[\frac{1}{2} m \dot{x}_n^2 + \frac{1}{2} m \tilde{\Omega}_{mn}^2 (x_m - x_m^0)(x_n - x_n^0) \right] \quad (\text{A.9})$$

z macierzą próbną częstotliwość, $\hat{\Omega}$, wybraną tak by była ona diagonalizowana przez macierz \hat{U} ,

$$A_{\hat{\omega}}^{\{u_0\}} = \frac{1}{\hbar} \sum_q \int_0^{T'} d\tau \left[\frac{1}{2} m \dot{u}_q^2 + \frac{1}{2} m \tilde{\omega}_q^2 (u_q - u_q^0)^2 \right]. \quad (\text{A.10})$$

Ze względu na unitarność macierzy \hat{U} , $\int du_q^{0N} = \int dx_q^{0N}$, możemy zapisać

$$Z = e^{-F/k_B T} = \int \frac{du_q^{0N}}{\left[\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right]^{N/2}} \exp(-\beta H^{eff}), \quad (\text{A.11})$$

z

$$\exp(-\beta H^{eff}) = Z_0 \left\langle \exp(-A + A_{\hat{\omega}}^{\{u_0\}}) \right\rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}}, \quad (\text{A.12})$$

gdzie wprowadzony operator uśrednienia oznaczony jako $\langle \dots \rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}}$ jest zdefiniowany następująco

$$\langle f \rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} = Z_0^{-1} \prod_q \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int \frac{du_q^{mRe} du_q^{mIm}}{\frac{\pi k_B T}{m\omega_m^2}} \right] \cdot f e^{\left(A_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \right)}, \quad (\text{A.13})$$

gdzie

$$Z_0 = \prod_q \prod_{m=1}^{\infty} \left[\int \frac{du_q^{mRe} du_q^{mIm}}{\frac{\pi k_B T}{m\omega_m^2}} \right] e^{\left(A_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \right)}. \quad (\text{A.14})$$

Wykorzystując nierówność Jensena-Peierlsa, tj.

$$\langle \exp(-A + A_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}}) \rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \geq \exp \left\{ \langle -A + A_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \right\}, \quad (\text{A.15})$$

otrzymujemy oszacowanie dla efektywnego Hamiltonianu

$$H^{eff} \leq -k_B T \ln Z_0 + k_B T \langle A - A_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}} \rangle_{\{\tilde{\omega}_q\}}^{\{u_0\}}. \quad (\text{A.16})$$

Ostatecznie, po pewnych obliczeniach, oszacowanie dla Hamiltonianu efektywnego przyjmuje postać

$$H^{eff} \leq H_0^{eff} + \frac{1}{2} m \sum_q (\omega_q^2 - \tilde{\omega}_q^2) a_q^2 + \sum_n \left(\frac{1}{2} k (x_n - x_{n+1})^2 + V^{eff}(x_n) \right), \quad (\text{A.17})$$

gdzie

$$\omega_q^2 = 4k \sin^2 \left(\frac{\pi}{N} q \right), \quad (\text{A.18})$$

$$H_0^{eff} = -k_B T \sum_q \ln \left[\frac{\frac{\hbar \tilde{\omega}_q}{2k_B T}}{\sinh \left(\frac{\hbar \tilde{\omega}_q}{2k_B T} \right)} \right], \quad (\text{A.19})$$

$$a_q^2 = \frac{k_B T}{m \tilde{\omega}_q^2} \left[\frac{\hbar \tilde{\omega}_q}{2k_B T} \operatorname{ctgh} \left(\frac{\hbar \tilde{\omega}_q}{2k_B T} \right) - 1 \right], \quad (\text{A.20})$$

$$V^{eff}(x_n) = \int \frac{dy_n}{\sqrt{2\pi D}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(y_n - x_n)^2}{a_q^2 U_{nq}^2} \right] V(y_n), \quad (\text{A.21})$$

oraz

$$D = \frac{1}{N} \sum_q a_q^2. \quad (\text{A.22})$$

Wartości próbnych częstotliwości otrzymujemy z warunku minimalizacji

$$\frac{dH^{eff}}{d\tilde{\omega}_q^2} = 0 \Rightarrow \omega_q^2 - \tilde{\omega}_q^2 = \frac{2}{m} \frac{\partial V^{eff}}{\partial a_q^2} \Rightarrow \tilde{\omega}_q^2(\{x_n\}) =$$

$$= 4k \sin^2 \left(\frac{\pi}{N} q \right) - \frac{2}{m} \frac{\partial V^{eff}(\{x_n\})}{\partial a_q^2}. \quad (\text{A.23})$$

W ogólności, macierz próbnych częstotliwości $\hat{\Omega}^2$ nie musi być tak wybrana, by była jednocześnie diagonalizowana przez macierz, która diagonalizuje harmoniczną część Hamiltonianu. Jednakże, stosując wariacyjną procedurę, względem a_q^2 , w stosunku do efektywnego Hamiltonianu prowadzi w przybliżeniu pierwszego-rzędu do tego, że macierz \hat{U} dodatkowo diagonalizuje macierz próbnych częstotliwości. Korzystamy z tego wyniku od samego początku. W przypadku potencjału węzłowego w kształcie podwójnej studni typu Morse'a (1.3) otrzymujemy sumę całek typu Gaussowskiego, które można rozwiązać sprowadzając wykładniki do postaci kwadratowej, co ostatecznie prowadzi do

$$V_{DM}^{eff}(x_n) = V_1 \left(e^{-2\alpha_1(x_n+p)} e^{2\alpha_1^2 D} - 2e^{-\alpha_1(x_n+p)} e^{\frac{1}{2}\alpha_1^2 D} \right) + \\ V_2 \left(e^{2\alpha_2(x_n-p)} e^{2\alpha_2^2 D} - 2e^{-\alpha_2(x_n-p)} e^{\frac{1}{2}\alpha_2^2 D} \right). \quad (\text{A.24})$$

Ze względów numerycznych stosujemy tutaj następujące przybliżenie: D , które ogólnie zależy od zbioru $\{x_n\}$, zostało zastąpione niezmienniczym odpowiednikiem $D(\{x_n\}) \equiv D(\{x_{min}\})$, gdzie x_{min} oznacza tą wartość zmiennej x_n , stałej wzdłuż całego łańcuch 1D, dla której potencjał efektywny przyjmuje minimalną wartość, tj. $\sum_n V_{DM}^{eff'}(x_{min}) = 0$; dodatkowo badania numeryczne prowadzimy w granicy termodynamicznej, tj. $N \rightarrow \infty$.

Dodatek B

Formalizm Transfer Integral

Suma statystyczna w przybliżeniu klasycznym Z_{Kl} , zgodnie z definicją, jest wyrażona jako całka po wszystkich wartościach pędu i położenia

$$Z_{Kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi} \right]^N \int \cdots \int \prod_l d\dot{x}_l \prod_{l'} dx_{l'} e^{(-\gamma\beta H(\bar{x}, \bar{\dot{x}}))}. \quad (\text{B.1})$$

Dla jednowymiarowego układu (1.1), hamiltonian ma ogólną postać $H = H_p + H_k$, gdzie

$$H_p = \sum_l \frac{1}{2} \dot{x}_l^2, \quad (\text{B.2})$$

$$H_k = \sum_l \left(V(x_l) + \frac{k}{2} (x_l - x_{l+1})^2 \right). \quad (\text{B.3})$$

W takim przypadku Z_{Kl} ma postać iloczynu

$$Z_{Kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi} \right]^N Z_p Z_k, \quad (\text{B.4})$$

gdzie Z_p – oznacza wkład kinetyczny

$$\begin{aligned} Z_p &= \int \cdots \int \prod_l d\dot{x}_l e^{(-\gamma\beta H_p)} = \prod_l \int d\dot{x}_l e^{(-\frac{\gamma\beta}{2} \dot{x}_l^2)} = \\ &= \prod_l \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma\beta}} = \left[\frac{2\pi}{\gamma\beta} \right]^{\frac{N}{2}}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

oraz Z_k – oznacza wkład konfiguracyjny

$$Z_k = \int \cdots \int \prod_l dx_l e^{(-\gamma\beta H_k)}. \quad (\text{B.6})$$

Postać potencjału węzłowego typu (1.3), (2.1) uniemożliwia bezpośrednie wykonanie składowych całek.

Część konfiguracyjną wyznaczamy zgodnie z formalizmem TI, patrz np. [3, 23, 48]: układ spełnia warunki periodycznych brzegów, tj. $x_{N+1} = x_1$, co pozwala zmodyfikować Z_k

$$\begin{aligned} Z_k &= \int \cdots \int \prod_l dx_l e^{[-\gamma\beta \sum_l (V(x_l) + \frac{k}{2}(x_l - x_{l+1})^2)]} = \\ &= \int \cdots \int dx_{N+1} \prod_l dx_l \delta(x_{N+1} - x_1) e^{[-\gamma\beta \sum_l (\frac{1}{2}(V(x_l) + V(x_{l+1})) + \frac{k}{2}(x_l - x_{l+1})^2)]}, \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

zgodnie z relacją

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_{N+1} f(x_{N+1}) \delta(x_{N+1} - x_1) = f(x_1). \quad (\text{B.8})$$

Wprowadzając układ zupełny, ortonormalnych funkcji ψ_n , tj. spełniających warunek

$$\sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \delta(x - x') \quad (\text{B.9})$$

otrzymujemy

$$\begin{aligned} Z_k &= \sum_n \int \cdots \int dx_{N+1} \prod_l dx_l \times \\ &\times e^{[-\gamma\beta (\frac{1}{2}(V(x_l) + V(x_{l+1})) + \frac{k}{2}(x_l - x_{l+1})^2)]} \psi_n(x_{N+1}) \psi_n^*(x_1), \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Wprowadzając oznaczenie

$$K(x_l, x_{l+1}) = e^{[-\gamma\beta (\frac{1}{2}(V(x_l) + V(x_{l+1})) + \frac{k}{2}(x_l - x_{l+1})^2)]} \quad (\text{B.11})$$

otrzymujemy Z_k w postaci

$$Z_k = \sum_n \int \cdots \int dx_{N+1} \prod_l dx_l \psi_n^*(x_1) K(x_l, x_{l+1}) \psi_n(x_{N+1}), \quad (\text{B.12})$$

gdzie K jest operatorem o ogólnym działaniu

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(u, v) f(v) dv = g(u), \quad (\text{B.13})$$

Jeżeli założymy, że funkcje ψ_n stanowią zbiór funkcji własnych operatora K , odpowiadających wartości własnej ϵ_n

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(u, v) \psi_n(v) dv = \epsilon_n \psi_n(u), \quad (\text{B.14})$$

to otrzymamy Z_k w postaci

$$Z_k = \sum_n \epsilon_n^N. \quad (\text{B.15})$$

Jądro operatora K jest nieujemne, zatem jego wartości własne, ϵ_n , są nieujemnymi liczbami rzeczywistymi, co pozwala wprowadzić oznaczenie

$$\epsilon_n = e^{-\beta E_n}, \quad (\text{B.16})$$

co ostatecznie prowadzi do

$$Z_{kl} = \left[\frac{\gamma}{2\pi\beta} \right]^{\frac{N}{2}} \sum_n e^{-\beta N E_n}. \quad (\text{B.17})$$

Przybliżenie w granicy ciągłej

Jeśli harmoniczne oddziaływanie między węzłowe jest silne w porównaniu ze skalą energetyczną potencjału węzłowego, w rozważanych przez nas przypadkach $k \gg 1$, można zastosować przybliżenie, które sprowadza zagadnienie na wartości własne równania całkowego (B.14) do równania różniczkowego typu Schrödingera. W równaniu (B.14) dokonujemy podstawienia

$$\Psi_n(x) = e^{-\frac{\gamma\beta}{2}V(x)}\psi_n(x), \quad (\text{B.18})$$

co prowadzi do

$$e^{-\gamma\beta V(u)} \int_{-\infty}^{\infty} dv e^{[-\gamma\beta\frac{k}{2}(u-v)^2]} \Psi_n(v) = \epsilon_n \Psi_n(u). \quad (\text{B.19})$$

Następnie rozwijając funkcję $\Psi_n(v)$ w szereg Taylora wokół punktu $v = u$

$$\Psi_n(v) = \sum_m \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m \Psi_n(v)}{dv^m} \right|_{v=u} \cdot (v-u)^m \quad (\text{B.20})$$

i wykonując całki typu $\int dw w^n \exp(-bw^2)$, z czego tylko dla m parzystych dają one niezerowy wkład:

$$e^{-\gamma\beta V(u)} \sum_m \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m \Psi_n}{dv^m} \right|_{v=u} \int_{-\infty}^{\infty} dv (u-v)^m e^{[-\gamma\beta\frac{k}{2}(u-v)^2]} = \epsilon_n \Psi_n(u). \quad (\text{B.21})$$

otrzymujemy (wracając jednocześnie do oryginalnej postaci funkcji własnych tj. $\psi_n(x)$)

$$e^{-\frac{\gamma\beta}{2}V(u)} \cdot e^{\frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{\gamma\beta k}\right)} + \frac{1}{2\gamma\beta k} \frac{d^2}{du^2} \cdot e^{-\frac{\gamma\beta}{2}V(u)} \Psi_n(u) = \epsilon_n \Psi_n(u) \quad (\text{B.22})$$

Korzystając z zależności dla nieprzemiennej operatorów

$$e^B e^A e^B = e^{A+2B+\frac{1}{3!}[A+B,[A,B]]+\dots}$$

oraz zauważając, że oprócz dwóch pierwszych składników, wyższe wyrazy rozwinięcia zależą od wyższych potęg $1/k$, a więc w przypadku układów charakteryzujących się dużym stopniem ciągłości $k \gg 1$, można te dalsze wyrazy zaniedbać

$$e^{\left(\frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{\gamma\beta k}\right) + \frac{1}{2\gamma\beta k}\frac{d^2}{du^2} - \gamma\beta V(u)\right)}\Psi_n(u) = \epsilon_n \Psi_n(u). \quad (\text{B.23})$$

Wykorzystując relację (B.16), oraz rozwinięcie $e^x \approx 1 + x$ (resztę wyrazów zaniedbujemy ze względu na obecność wyższych potęg $1/k$) otrzymujemy

$$\left[1 + \frac{1}{2}\ln\left(\frac{2\pi}{\gamma\beta k}\right) + \frac{1}{2\gamma\beta k}\frac{d^2}{du^2} - \gamma\beta V(u)\right]\Psi_n(u) = (1 - \beta E_n) \Psi_n(u). \quad (\text{B.24})$$

co ostatecznie, po prostych przekształceniach, prowadzi do równania pseudo-Schrödingera

$$\left[-\frac{1}{2m^*}\frac{d^2}{du^2} + V(u)\right]\Psi_n(u) = \widehat{E}_n \Psi_n(u), \quad (\text{B.25})$$

gdzie $m^* = \gamma^2\beta^2k$, $\widehat{E}_n = \gamma^{-1}\left(E_n + \frac{1}{2\beta}\ln\left(\frac{2\pi}{\gamma\beta k}\right)\right)$.

Dodatek C

Metoda RTCT

Metoda *RTCT* (Real Trajectories in Complex Time) [14] służy do rozwiązywania równania Schrödingera dla wielostabilnych potencjałów skalar-nych. Zgodnie z tą metodą zbiór wartości własnych, E_n , równania pseudo-Schrödingera, dla przypadku potencjału węzłowego, $V(x)$, w kształcie podwójnej studni, otrzymuje się rozwiązując równanie

$$\cos[W_1(E)] \cos[W_2(E)] = \frac{1}{4} b^2 \sin[W_1(E)] \sin[W_2(E)], \quad (\text{C.1})$$

gdzie

$$W_i(E) = \int_{b_{i-1}}^{a_i} dx \sqrt{2m^*(E - V(x))}, \quad (\text{C.2})$$

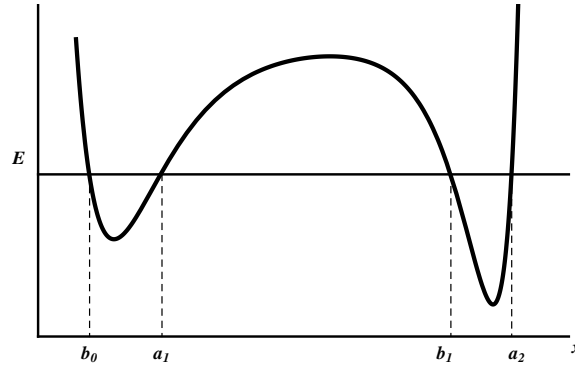
$$b(E) = \exp \left[- \int_{a_1}^{b_1} dx \sqrt{2m^*(V(x) - E)} \right], \quad (\text{C.3})$$

wartości granic poszczególnych całek, a_i oraz b_i zaznaczone są na Rys. C.1. Najniższa wartość własna, E_0 , równania (C.1) odpowiada energii swobodnej pełnego układu, podwójnej studni, i jest zależna od temperatury poprzez parametr $m^* \propto \theta^{-2}$. Do zbadania własności, zastosujemy dwustopniowe przybliżenie. W **pierwszym kroku** traktujemy studnie potencjału węzłowego oddzielnie (zerowe przybliżenie) – odpowiada to nieprzenikalnej barierze, $b(E) = 0$. W takim przypadku równanie (C.1) przyjmuje postać

$$\cos[W_1(E)] \cos[W_2(E)] = 0, \quad (\text{C.4})$$

z czego wynika

$$W_1(E_n^1) = (n + 1) \cdot \frac{\pi}{2} \quad \text{oraz} \quad W_2(E_n^2) = (n + 1) \cdot \frac{\pi}{2}. \quad (\text{C.5})$$



Rysunek C.1: Schemat wyznaczenia wartości granic całkowań występujących w równaniu (C.1) dla metody RTCT, w przypadku potencjału $V(x)$ w kształcie podwójnej studni.

Poziomy energetyczne E_0^1 i E_0^2 można interpretować jako energię stanu podstawowego cząstki o masie m^* oscylującej odpowiednio w studni: lewej (E_0^1) i prawej (E_0^2) potencjału węzłowego. W zakresie niskich temperatur, gdzie $m^* \gg 1$ i wartości $b = e^{-\sqrt{2m^*} \int dx(\dots)} \sim 0$, rozwiązania E_0^1 i E_0^2 nie powinny znacząco odbiegać od ogólnych rozwiązań równania pseudo-Schrödingera dla pełnego układu DW. Ponadto, jeżeli parametry potencjału węzłowego są akurat tak dobrane, że przekrywanie poszczególnych składowych potencjałów na sąsiednie studnie jest zanedbywalne, to powyższe przybliżenie może zostać zastosowane w wyższych temperaturach. Dla pojedynczej studni Morse'a stan podstawowy, E_0^{SM} , jest znany

$$E_0^{SM}(\theta) = -\frac{\alpha^2 \theta^2}{8\gamma^2 k} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{8\gamma^2 k V_1}{\alpha^2 \theta^2}} \right]^2. \quad (C.6)$$

W **drugim kroku** bierzemy pod uwagę skończone wartości parametru b , $b \neq 0$. Jeżeli E_0^1 i E_0^2 leżą wystarczająco blisko siebie, tzn. odległość między nimi jest mniejsza niż odstęp pomiędzy poziomem podstawowym a pierwszym wzbudzonym w każdej ze studni, $|E_0^1 - E_0^2| < \min|E_1^i - E_0^i|$, to w takim przypadku można pokazać [10], że rzeczywista wartość stanu podstawowego pełnego układu z potencjałem w kształcie podwójnej studni wyraża się przez mieszaninę energii stanów podstawowych układów „jednostudniowych” – E_0^1 i E_0^2 . Charakterystyczna para rozwiązań, E_0^\pm , równania (C.1) dana jest

$$E_0^\pm = \frac{1}{2} \left[(E_0^1 - E_0^2) \pm \sqrt{(E_0^1 - E_0^2)^2 + b^2 (E_0) \nu_1 \nu_2} \right],$$

$$\nu_i = \left[\frac{\partial W_i}{\partial E} \Big|_{E=E_0^i} \right]^{-1}. \quad (\text{C.7})$$

Temperaturowa ewolucja energii stanu podstawowego pełnego układu z podwójną studnią, E_0^- , zależy od różnicy energii $|E_0^1 - E_0^2|$. Wielkość ta, natomiast, zależy od ułożenia i kształtu obu składowych studni podwójnego potencjału. Dla podwójnego potencjału Morse'a różnicę $|E_0^1 - E_0^2|$ można wyznaczyć korzystając z (C.6).

W przypadku układów z potencjałem węzłowym w kształcie potrójnej studni, zbiór wartości własnych równania pseudo-Schrödingera otrzymujemy rozwiązując równanie

$$\begin{aligned} \cos[W_1(E)] \cos[W_2(E)] \cos[W_3(E)] &= \\ &= \frac{1}{4} b_{II}^2 \cos[W_1(E)] \sin[W_2(E)] \sin[W_3(E)] + \\ &\quad + \frac{1}{4} b_I^2 \cos[W_3(E)] \sin[W_1(E)] \sin[W_2(E)] + \\ &\quad + \frac{1}{16} b_I^2 b_{II}^2 \cos[W_2(E)] \sin[W_1(E)] \sin[W_3(E)], \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

gdzie

$$W_i(E) = \int_{b_{i-1}}^{a_i} dx \sqrt{2m^*(E - V(x))}, \quad (\text{C.9})$$

$$b_i(E) = \exp \left[- \int_{a_i}^{b_i} dx \sqrt{2m^*(V(x) - E)} \right], \quad (\text{C.10})$$

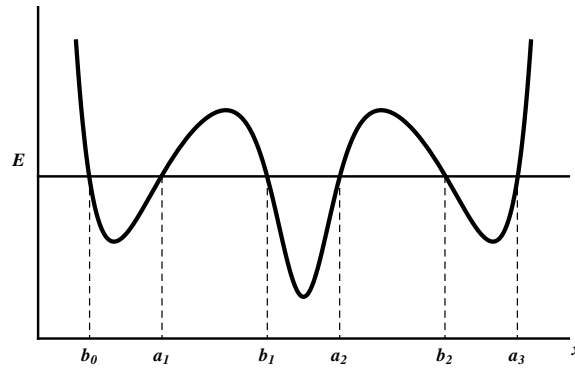
wartości granic poszczególnych całek, a_i oraz b_i , zaznaczone są na Rys. C.2.

Analogicznie jak w poprzednim przypadku, podwójnej studni, możemy zastosować zerowe przybliżenie (słuszne w niskich temperaturach $m^* \gg 1$), gdzie $b_i = 0$, co odpowiada warunkom nieprzenikliwych barier i pozwala napisać przybliżone równanie

$$\cos[W_2(E)] \cos[W_1(E)]^2 = 0, \quad (\text{C.11})$$

gdzie wykorzystano symetrię potencjału $V(-x) = V(x)$, co prowadzi do $W_1(E) \equiv W_3(E)$. Pierwiastki równania (C.11) układają się w dwie serie

$$\cos[W_2(E_n^2)] = 0 \quad \text{oraz} \quad \cos[W_1(E_n^{1,3})]^2 = 0, \quad (\text{C.12})$$



Rysunek C.2: Schemat wyznaczania wartości granic całkowań występujących w równaniu (C.8) dla metody RTCT, w przypadku potencjału $V(x)$ w kształcie symetrycznej potrójnej studni.

z czego wynika, że

$$W_2(E_n^2) = (n+1) \cdot \frac{\pi}{2} \quad \text{oraz} \quad W_1(E_n^{1,3}) = (n+1) \cdot \frac{\pi}{2}. \quad (\text{C.13})$$

Rozwiązania $E_n^{1,3}$ są pierwiastkami podwójnymi, czyli mamy do czynienia z dwukrotną degeneracją każdego poziomu z tej serii, co jest efektem przybliżenia $b_i = 0$.

Jeżeli parametry potencjału węzłowego są akurat tak dobrane, że przekrywanie poszczególnych składowych potencjałów na sąsiednie studnie jest zanedbywalne, to poziomy $E_0^{1,3}$ odpowiadają (C.6) – dla pojedynczej studni Morse'a, a E_0^2 odpowiada E_0^{P-T}

$$E_0^{P-T}(\theta) = -\frac{\kappa^2 \theta^2}{8\gamma^2 k} \cdot \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8\gamma^2 k U}{\kappa^2 \theta^2}} \right]^2, \quad (\text{C.14})$$

energii stanu podstawowego cząstki o masie m^* oscylującej w centralnej studni V_{P-T} .

Dodatek D

Wartości własne macierzy operatora różniczkowego

Problem rozwiązania równania pseudo-Schrödingera (B.25), wartości własnych E_n i funkcji własnych $\psi_n(x)$, można sprowadzić do zagadnienia poszukiwania wartości własnych odpowiedniej macierzy (patrz np. [49]). Pierwszym krokiem jest wybranie pewnego ortonormalnego i zupełnego układu funkcji bazowych $\zeta_i(x)$

$$\int dx \zeta_i(x) \cdot \zeta_j^*(x) = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \dots \quad (\text{D.1})$$

Poszukiwane funkcje własne można zapisać jako kombinację liniową:

$$\psi_n(x) = \sum_i C_i^n \zeta_i(x), \quad (\text{D.2})$$

co pozwala przepisać równanie (B.25) w postaci

$$\sum_i C_i^n \cdot \hat{S} \cdot \zeta_i(x) = \widehat{E}_n \cdot \sum_i C_i^n \zeta_i(x) \quad (\text{D.3})$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie

$$\hat{S} \equiv \left(-\frac{1}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right). \quad (\text{D.4})$$

Następnie mnożąc równanie (D.3) lewostronnie przez $\zeta_j(x)$ i całkując w przedziale $\int dx \dots$ otrzymujemy

$$\sum_i S_{ij} \cdot C_i^n = \widehat{E}_n \cdot C_j^n,$$

$$\sum_i (S_{ij} - \widehat{E}_n \delta_{ij}) \cdot C_i^n = 0, \quad (\text{D.5})$$

gdzie współczynniki S_{ij} dane są

$$S_{ij} \equiv \int_{-g}^g dx \zeta_j(x) \hat{S} \zeta_i(x). \quad (\text{D.6})$$

Ostatecznie wprowadzając wektor \mathbf{C}^n

$$\mathbf{C}^n = \begin{pmatrix} C_1^n \\ C_2^n \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{D.7})$$

układ równań (D.5) można zapisać w zwartej postaci

$$\mathbf{S}' \mathbf{C}^n = \mathbf{0}, \quad (\text{D.8})$$

gdzie macierz

$$\mathbf{S}' = S_{ij} - \widehat{E}_n \delta_{ij}. \quad (\text{D.9})$$

Warunkiem koniecznym i dostatecznym istnienia niezerowych rozwiązań tego układu równań liniowych jednorodnych jest

$$\det[\mathbf{S}'] = 0, \quad (\text{D.10})$$

czyli tzw. równanie charakterystyczne. Rozwiązując je względem \widehat{E}_n otrzymujemy wartości własne równania (1.32), a następnie rozwiązując układ równań (D.8) dla poszczególnych wartości \widehat{E}_n otrzymujemy odpowiadające im wektory własne $\psi_n(x)$.

Do obliczeń wykorzystujemy zbiór ortonormalnych funkcji

$$\zeta_i(x) = \frac{1}{\sqrt{g}} \sin\left(\frac{i\pi}{2g}(x+g)\right), \quad (\text{D.11})$$

zupełny na przedziale $x \in [-g, g]$ (patrz [50]). Funkcje (D.11) spełniają relację

$$\zeta_i(-g) = \zeta_i(g) = 0. \quad (\text{D.12})$$

Postać potencjału węzłowego, $V(\infty) = V(-\infty) = \infty$, narzuca obustronny warunek graniczny na każdą poszukiwaną funkcję $\psi_n(x)$, mianowicie $\psi_n(\infty) = \psi_n(-\infty) = 0$. Z tego względu, możliwe jest wprowadzenie niejako sztucznego parametru g , patrz (D.11), (D.12), ale całkowicie naturalnego w sensie zagadnienia numerycznego, który wyznacza kres zmienności funkcji,

czyli przyjmujemy $\psi_n(|x| > g) = 0$. Inaczej mówiąc, parametr g wprowadza przybliżenie określające kres przyrostu skończonych wartości potencjału węzłowego, poza którym $V(|x| > g) = \infty$. Parametr g jest zmienną wartością i jego graniczna wartość g_{fin} wyznaczona jest przez warunek stabilizacji rozwiązań równania (D.10).

W praktyce nie jest możliwe rozwiązanie równania (D.8) dla nieskończonych wektorów \mathbf{C}^n , co zmusza do obcięcia ciągu $i, j = 1, 2, 3 \dots i_{fin}$ i pozwala operować na skończonej macierzy \mathbf{S}' . Wartość i_{fin} łącznie z g_{fin} wyznaczone są z warunku zbieżności (stabilizacji) wartości E_0 .

Jako jeden z testów procedury numerycznej obliczającej E_0 z równania (D.10) wyznaczyliśmy energię swobodną jednowymiarowej sieci, danej (1.1) z potencjałem węzłowym w postaci podwójnej symetrycznej studni Morse'a $-V_{DM_S}$ ($V_1 = V_2$, $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$). Wybór potencjału V_{DM_S} nie był przypadkowy, gdyż należy on do tzw. klasy potencjałów kwazi-ściśle rozwiązywalnych, co oznacza, że dla odpowiednio dobranych parametrów istnieją analityczne rozwiązania równania Schrödingera z potencjałem skalarnym tego typu. Mianowicie, jeżeli sprowadzimy $V_{DM_S}(x)$ do postaci

$$V_{DM_S}(x) = V_1 \left(A \cosh(\alpha x) - 1 \right)^2 + V_1^0, \quad (\text{D.13})$$

gdzie:

$$\begin{aligned} A &= 2e^{-\alpha p} \\ V_1^0 &= -V_1 \left(\frac{A^2}{2} + 1 \right), \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

to w tym przypadku, równanie pseudo-Schrödingera (1.32) można napisać w postaci

$$\left[-\frac{d^2}{du^2} + \frac{2m^*}{\alpha^2} V_1 \left(A \cosh(u) - 1 \right)^2 \right] \psi(u) = \frac{2m^*}{\alpha^2} (\widehat{E}_n - V_1^0) \psi(u), \quad (\text{D.15})$$

gdzie wprowadziliśmy oznaczenie $\alpha x = u$. Równanie (D.15) ma identyczną postać, co

$$\left[-\frac{d^2}{du^2} + \frac{1}{4} r^2 \left(\frac{B}{r} \cosh(u) - 1 \right)^2 \right] \psi(u) = \mathcal{E}_n^r \psi(u), \quad (\text{D.16})$$

gdzie $r = 1, 2, 3, \dots$, a B -stała. Jeżeli porównamy poszczególne czynniki równań (D.15) i (D.16), czyli

$$\begin{aligned} \frac{2m^*}{\alpha^2} V_1 \left(A \cosh(u) - 1 \right)^2 &= \frac{1}{4} r^2 \left(\frac{B}{r} \cosh(u) - 1 \right)^2, \\ \mathcal{E}_n^r &= \frac{2m^*}{\alpha^2} (\widehat{E}_n - V_1^0) \end{aligned} \quad (\text{D.17})$$

Dodatek E

Metoda Monte Carlo

Numeryczne symulacje typu *Monte Carlo* opierają się o generatory liczb pseudo-losowych. Na tej podstawie generowane są następnie pseudo-losowe wektory stanowiące „przypadkowe” stany, lub inaczej mówiąc konfiguracje badanego układu – zbiór wartości dla wszystkich obecnych stopni swobody badanego systemu. W rozważanych przez nas układach sieciowych, w 1D, konfiguracja oznacza wektor położeń cząstek $\bar{x} = [x_1, x_2, \dots, x_l, \dots, x_N]$. Na podstawie dużej liczby wyprodukowanych w taki sposób konfiguracji $\{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_i, \dots, \bar{x}_{i_{max}}\}$ możliwe staje się wyliczenie średnich wartości dowolnej funkcji $f(\bar{x})$ na podstawie przybliżenia (patrz [52, 53])

$$\begin{aligned} \langle f(\bar{x}) \rangle &= \frac{1}{Z_k} \int \dots \int \prod_l dx_l f(\bar{x}) \cdot e^{[-\gamma\beta H_k(\bar{x})]} \simeq \\ &\simeq \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} f(\bar{x}_i) \cdot e^{[-\gamma\beta H_k(\bar{x}_i)]}}{\sum_{i=1}^{i_{max}} e^{[-\gamma\beta H_k(\bar{x}_i)]}}, \end{aligned} \quad (\text{E.1})$$

gdzie H_k jest konfiguracyjną składową hamiltonianu. Jednakże, jednorodne próbkowanie przestrzeni fazowej układów wielocząstkowych jest nieefektywne, ze względu na szybki wzrost objętości przestrzeni fazowej w wyniku zwiększania liczby cząstek w układzie. Okazuje się że funkcja rozkładu posiada ostre maksimum w pobliżu wartości średniej H_k , co oznacza, że znaczący wkład do średniej (E.1) pochodzi od pewnego stosunkowo wąskiego zbioru konfiguracji układu. Wobec, czego tzw. próbkowanie wazone przestrzeni fazowej układu pozwala zredukować zadanie wyliczenia średniej (E.1) do rozsądnego poziomu, możliwego do wykonania numerycznie. Jeżeli

konfiguracje są losowane z prawdopodobieństwem $P(\bar{x}_i)$ to (E.1) przybiera postać

$$\langle f(\bar{x}) \rangle \simeq \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} f(\bar{x}_i) \cdot P^{-1}(\bar{x}_i) \cdot e^{\left[-\gamma\beta H_k(\bar{x}_i)\right]}}{\sum_{i=1}^{i_{max}} P^{-1}(\bar{x}_i) \cdot e^{\left[-\gamma\beta H_k(\bar{x}_i)\right]}}. \quad (\text{E.2})$$

Jeżeli teraz wybierzemy

$$P(\bar{x}_i) = \frac{1}{Z_k} \cdot \exp \left[-\gamma\beta H_k(\bar{x}_i) \right], \quad (\text{E.3})$$

to obliczenie (E.1) zredukuje się do prostego uśredniania arytmetycznego

$$\langle f(\bar{x}) \rangle \simeq \frac{1}{i_{max}} \sum_{i=1}^{i_{max}} f(\bar{x}_i). \quad (\text{E.4})$$

Wybór $P(\bar{x}_i)$ w postaci (E.3) oznacza, że w procesie uśredniania próbkowane są przede wszystkim stany równowagi termodynamicznej układu. Oczywiście, stany równowagowe układu zwykle nie są znane i potrzebny jest algorytm do ich generowania. Dla rozkładu kanonicznego (E.3) taki algorytm znany jest pod nazwą *Metoda Ulama–Metropolisa* (patrz [52, 53]). Metoda ta polega na takim użyciu łańcucha Markowa, że rozpoczynając od dowolnego stanu początkowego (\bar{x}_0) generowane są następne konfiguracje zgodne z rozkładem $P(\bar{x}_i)$. Kolejne stany generowane w cyklu łańcucha Markowa mają tę własność, że stany potomne są położone w ścisłym sąsiedztwie poprzedzających. Wynika stąd, że istnieje dobrze zdefiniowana korelacja pomiędzy następującymi po sobie stanami. Odzwierciedla to istotę procesu dynamiki molekularnej, gdzie w oparciu o klasyczne równania ruchu, dla każdej cząstki w systemie, stan w czasie t_0 jest podstawą do wyznaczenia stanu w $t_0 + \Delta t$. W takim sensie łańcuch Markowa, będący podstawą algorytmu Ulama–Metropolisa jest probabilistycznym analogiem trajektorii generowanej w dynamice molekularnej.

Symulacje numeryczne wykonane zgodnie z algorytmem Ulama – Metropolisa dla badanych tutaj układów sieciowych (1.1) przeprowadzone zostały dla łańcuchów liczących 1000 cząstek. Stan początkowy każdej symulacji (\bar{x}_0) powstawał przez losowe rozmieszczenie cząstek wzdłuż całej szerokości potencjału węzłowego $V(x)$. Po każdej zmianie temperatury następowało ponowne losowe "rozsianie" cząstek. Proces tzw. "termalizacji" tj. stabilizacji układu obejmował od 10 000 000 do 100 000 000 cykli, natomiast proces właściwej symulacji obejmował od 100 000 000 do 200 000 000 cykli, zależnie od przeprowadzonej symulacji. Próbkę do uśredniania kolekcjonowane były co 100 cykli, a przedział maksymalnej losowej translacji $\pm\Delta x = 0.1$.

Wartość Δx została dobrana eksperymentalnie, tak by w czasie symulacji stosunek cykli zaakceptowanych do niezaakceptowanych plasował się na poziomie $2/3 \sim 1/2$.

Ze względów technicznych, możliwe było tylko symulowanie układów, dla których transformacje fazowe przebiegały w szerokim przedziale temperatur. Efektem tego jest nakładanie się pików transformacyjnych w C_v . Przyczyną tego problemu jest fakt iż potencjały węzłowe wykazujące gwałtowne efekty transformacyjne charakteryzują się szerokimi i wysokimi barierami potencjału z jednocześnie stosunkowo wąskimi studniami. Aby zapewnić cząstkom możliwość przeskoku ponad barierami potencjału (konfiguracje dla których cząstki znajdują się w obszarze studni są wysoko-energetyczne tj. mało prawdopodobne i z tego względu zwykle odrzucane przez algorytm) należy wydłużyć maksymalny przedział losowego przemieszczenia Δx , co jednocześnie spowoduje, że przy długich „skokach” trudniej jest cząstkom trafić do wąskich obszarów studni. Efektem tego jest duża ilość kroków Monte Carlo, które są odrzucane przez algorytm symulacji, co w prostej linii powoduje znaczne wydłużenie czasu symulacji.

Dodatek F

Relacje dyspersyjne

F.1 Przybliżenie średniego pola – MFA

Przybliżenie MFA opiera się na przyjęciu oddziaływania międzywęzłowego w szczególnej postaci

$$\varphi_{ll'}^{MFA} = \begin{cases} \frac{f_0}{N}, & \text{dla } l \neq l' \\ 0, & \text{dla } l = l' \end{cases}, \quad (\text{F.1})$$

które jest (nieskończenie) dalekozasięgowe, oraz nieskończenie słabe. Oddziaływanie typu MFA można uważać za przeciwne do oddziaływania typu najbliższych sąsiadów. Określenie współczynników $\varphi_{ll'}$ pozwala obliczyć $f_{\mathbf{q}}$ będące transformatą Fouriera wartości $\varphi_{ll'}$

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{q}}^{MFA} &= \sum_{l-l'} \varphi_{l-l'}^{MFA} e^{i\mathbf{q}(l-l')} = \frac{f_0}{N} \sum_{l-l' \neq 0} e^{i\mathbf{q}(l-l')} = & (\text{F.2}) \\ &= \frac{f_0}{N} \left(\sum_{l-l' \neq 0} e^{i\mathbf{q}(l-l')} + 1 \right) - \frac{f_0}{N} = \frac{f_0}{N} \sum_{l-l'} (e^{i\mathbf{q}(l-l')}) - \frac{f_0}{N} = \\ &= f_0 \cdot \delta_{\mathbf{q},0} - \frac{f_0}{N} = \begin{cases} f_0 + O(1/N) & \text{dla } \mathbf{q} = 0 \\ O(1/N) & \text{dla } \mathbf{q} \neq 0 \end{cases}. \end{aligned}$$

Rozpatrując układu w tzw. granicy termodynamicznej, tj. $N \rightarrow \infty$ postać $f_{\mathbf{q}}^{MFA}$ implikuje relację dyspersyjną modów normalnych

$$\omega_{MFA}^2(\mathbf{q}) = \Delta + f_0 - f_{\mathbf{q}}^{MFA} = \begin{cases} \Delta & \text{dla } \mathbf{q} = 0 \\ \Delta + f_0 & \text{dla } \mathbf{q} \neq 0 \end{cases}. \quad (\text{F.3})$$

Wyznamy stąd:
 średnie kwadratowe wychylenie

$$S_2^{MFA} = \frac{1}{\Delta + f_0}, \quad (\text{F.4})$$

$$y_{MFA} = \theta S_2^{MFA} = \frac{\theta}{\Delta + f_0}, \quad (\text{F.5})$$

oraz konfiguracyjną energię swobodną dla sieci harmoniczej

$$F_0^{MFA} = -\frac{\theta}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\omega_{MFA}^2(\mathbf{q})} \right) = -\frac{\theta}{2} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\Delta + f_0} \right), \quad (\text{F.6})$$

F.2 Przybliżenie izotropowe

Obliczymy średnie kwadratowe wychylenie y stosując standardowe przybliżenie, zastępując sumowanie po strefie Brillouina (BZ), całowaniem

$$\sum_{\mathbf{q}} \approx \frac{V_k}{8\pi^3} \int_{BZ} d^3q, \quad (\text{F.7})$$

gdzie V_k jest objętością badanego kryształu. Wtedy:

$$S_2 = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\omega^2(\mathbf{q})} \approx \frac{V_k}{8\pi^3 N} \int_{BZ} \frac{d^3q}{\omega^2(\mathbf{q})}. \quad (\text{F.8})$$

Założmy, że strefa Brillouina może być przybliżona kulą (sBZ) o promieniu q_D , oraz $\omega^2(\mathbf{q}) = \omega^2(q)$ to (F.8) przyjmuje postać

$$\begin{aligned} \frac{V_k}{8\pi^3 N} \int_{sBZ} \frac{q^2 \sin(\varepsilon)}{\omega^2(q)} dq d\varepsilon d\tau &= \frac{V_k}{8\pi^3 N} \int_0^{2\pi} d\tau \int_0^\pi \sin(\varepsilon) d\varepsilon \int_0^{q_D} \frac{q^2}{\omega^2(q)} dq = \\ &= \frac{V_k}{2\pi^2 N} \int_0^{q_D} \frac{q^2}{\omega^2(q)} dq. \end{aligned} \quad (\text{F.9})$$

Promień strefy Brillouina q_D wyznaczmy z warunku $\sum_{\mathbf{q}} = N$. Zatem

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q}} \approx \frac{V_k}{8\pi^3} \int_{sBZ} d^3q &= \frac{V_k}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\tau \int_0^\pi \sin(\varepsilon) d\varepsilon \int_0^{q_D} q^2 dq = N \\ \frac{V_k}{2\pi^2} \int_0^{q_D} q^2 dq &= N, \end{aligned} \quad (\text{F.10})$$

z czego wynika

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2\mu^{-1}}, \quad \text{gdzie} \quad \mu^{-1} = \frac{N}{V_k}. \quad (\text{F.11})$$

Ostatecznie, korzystając z relacji dyspersyjnej

$$\omega^2(q) = \Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}, \quad (\text{F.12})$$

średnie kwadratowe wychylenie zgodnie z przybliżeniem Gillisa wynosi

$$y = \theta S_2 \approx \frac{\theta V_k}{2\pi^2 N} \int_0^{q_D} \frac{q^2}{\Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}} dq, \quad (\text{F.13})$$

natomiast konfiguracyjna część energii swobodnej układu harmonicznego, $F_{0'}$, wynosi

$$\begin{aligned} F_{0'} &= \frac{-\theta}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\omega^2(\mathbf{q})} \right) \approx \\ &\approx -\frac{\theta\mu}{4\pi^2} \int_0^{q_D} q^2 \ln \left(\frac{2\pi\theta}{\Delta + f_0 - f_0 e^{-\rho^2 q^2}} \right) dq. \end{aligned} \quad (\text{F.14})$$

Dodatek G

Potencjał Brennera

Formalizm potencjału Brennera [36, 37] służy do wyznaczania energii wiązań związków węglowodorowych. Znajduje on także zastosowanie do badań nad rozleglejszymi strukturami krystalicznymi jak grafit, czy diament. W swojej pracy Brenner zaadaptował i rozbudował założenia wcześniejszych metod opracowanych przez Abella i Tersoffa, tak by poprawnie opisywały własności pośrednich wiązań atomowych. Ograniczymy się tutaj do wiązań typu węgiel-węgiel (CC).

Energia wiązań, zgodnie z metodą Brennera, dana jest jako suma po składowych atomach (uwaga: pozostawiam oryginalną notację Brennera, co koliduje z wcześniejszymi oznaczeniami)

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i E_i. \quad (\text{G.1})$$

Każdy składnik sumy (G.1) dany jest

$$E_i = \sum_{j(\neq i)} V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}), \quad (\text{G.2})$$

gdzie: r_{ij} – długość wektora (tj. $|\mathbf{r}_{ij}|$ w \AA) łączącego dwa sąsiadujące atomy o numerach porządkowych i oraz j . $V_R(r)$ i $V_A(r)$ są odpowiednio składnikiem: odpychającym i przyciągającym pseudo-potencjału (patrz Rys. G.1)

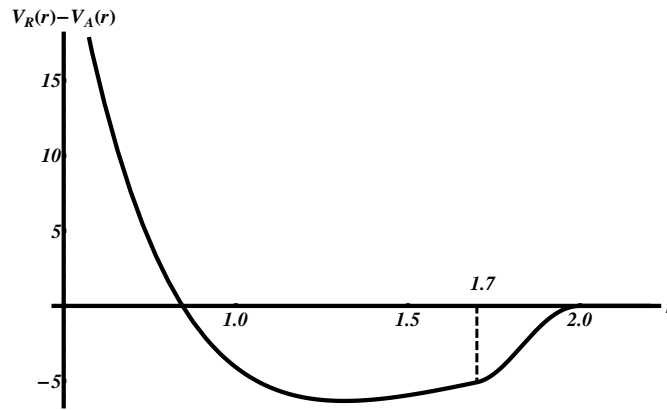
$$V_R(r) = f(r) \frac{D_{cc}^{(e)}}{S_{cc} - 1} e^{-2\sqrt{S_{cc}}\beta_{cc}(r-R_{cc}^{(e)})}, \quad (\text{G.3})$$

$$V_A(r) = f(r) \frac{D_{cc}^{(e)} S_{cc}}{S_{cc} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{cc}}\beta_{cc}(r-R_{cc}^{(e)})}. \quad (\text{G.4})$$

Funkcja $f(r)$ ogranicza bezpośredni zasięg oddziaływania tylko do najbliższych sąsiadów (patrz Rys. G.2)

$$f(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_{cc}^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \left(\frac{\pi(r - R_{cc}^{(1)})}{R_{cc}^{(2)} - R_{cc}^{(1)}} \right) \right), & R_{cc}^{(1)} < r < R_{cc}^{(2)} \\ 0, & r \geq R_{cc}^{(2)} \end{cases} \quad (G.5)$$

Parametry potencjału (G.4), (G.5) są tak dobrane, by reprodukowały wyniki uzyskane eksperymentalnie, ich wartości zebrane są w tabeli Tab. G.1. Jeżeli parametr $S_{ij} = 2$, to $V_R(r) - V_A(r)$ redukuje się do standardowej postaci potencjału Morse'a, gdzie $R_{cc}^{(e)}$ oznacza położenie punktu równowagi, $D_{cc}^{(e)}$ określa głębokość studni, a parametr β_{cc} określa kształt potencjału.



Rysunek G.1: Wykres funkcji $V_R(r) - V_A(r)$. Zanik oddziaływania rozpoczyna się w odległości $r = R_{cc}^{(1)}$, a zerwanie wiązania następuje dla $r \geq R_{cc}^{(2)}$. Zgodnie z wartościami podanymi w tabeli G.1: $R_{cc}^{(1)} = 1.7$, $R_{cc}^{(2)} = 2.0$

Empiryczny czynnik \bar{B}_{ij} reprezentuje sprzężenie wielo-atomowe pomiędzy wiązaniem, łączącym atom i -ty z j -tym, a lokalnym otoczeniem atomu j -ego (patrz Rys. G.3)

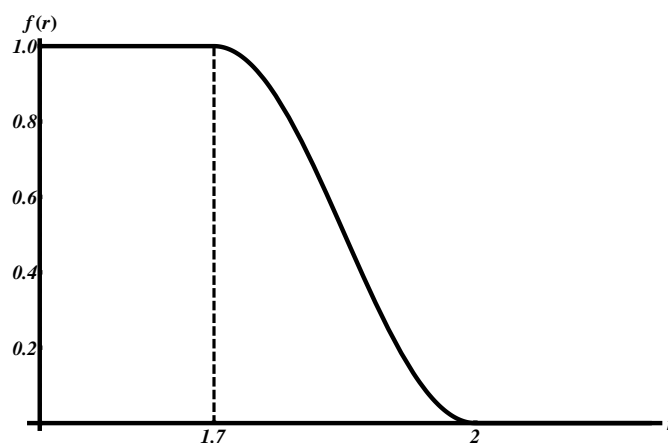
$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2} (B_{ij} + B_{ji}), \quad (G.6)$$

gdzie

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq i, j} G_{cc}(\theta_{ijk}) f(r_{jk}) \right)^{-\delta_{cc}}. \quad (G.7)$$

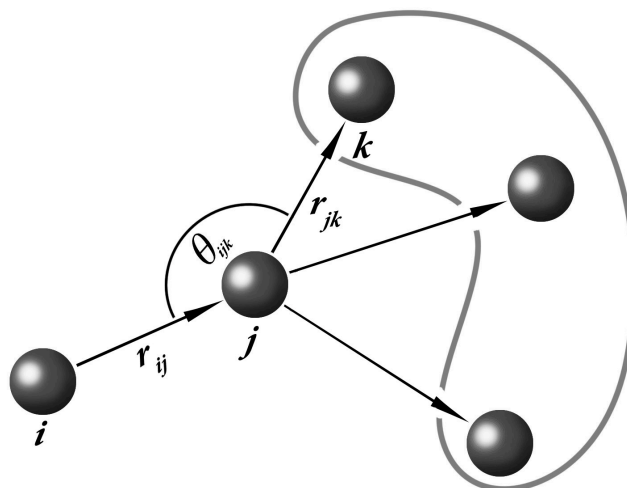
Funkcja $G_{cc}(\theta_{ijk})$ zależy do wartości kąta pomiędzy wiązaniami i - j oraz j - k (patrz Rys. G.4)

$$G_{cc}(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos(\theta))^2} \right). \quad (G.8)$$

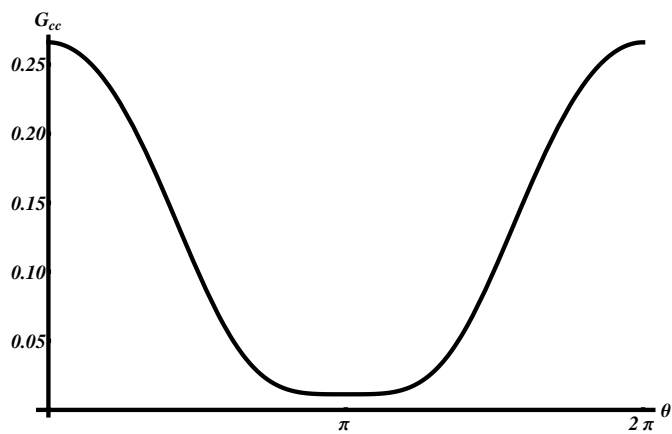


Rysunek G.2: Wykres funkcji $f(r)$, która ogranicza zasięg bezpośredniego oddziaływania między składowymi atomami. Zanik oddziaływania rozpoczyna się w odległości $r = R_{cc}^{(1)}$, a zerwanie wiązania następuje dla $r \geq R_{cc}^{(2)}$. Zgodnie z wartościami podanymi w tabeli G.1: $R_{cc}^{(1)} = 1.7$, $R_{cc}^{(2)} = 2.0$

Współczynnik \overline{B}_{ij} stanowi kluczowy element całej metody. Wprowadza on pośrednie oddziaływane z atomami następnymi po najbliższych sąsiadach, które, po przez funkcję $G(\theta)$, faworyzuje wiązania zgodne z hybrydyzacją sp^2 oraz sp^3 .



Rysunek G.3: Schemat ukazujący szczegóły obliczenia współczynnika B_{ij} . Atomy objęte szarą wstęgą należą do zbioru następnych-najbliższych sąsiadów względem atomu i -tego.

Rysunek G.4: Wykres funkcji G_{cc} .

Parametr	wartość
$R_{cc}^{(e)}$	1.315 Å
$D_{cc}^{(e)}$	6.325 eV
β_{cc}	1.5 Å ⁻¹
δ_{cc}	0.80469
$R_{cc}^{(1)}$	1.7 Å
$R_{cc}^{(2)}$	2.0 Å
S_{cc}	1.29
a_0	0.011304
c_0^2	361
d_0^2	6.25

Tabela G.1: Wartości parametrów dla pseudo-potencjału Brennera.

Spis rysunków

1.1	Przykładowy wykres potencjału węzłowego $V_{DM}(x)$	11
1.2	Wykresy efektywnego potencjału węzłowego $V_{DM}^{eff}(x, \theta)$	18
1.3	Wykresy potencjału węzłowego V_{DM} o „małej” asymetrii	21
1.4	Poziomy E_0^{DW}, E_1^{DM} dla V_{DM} o „małej” asymetrii	22
1.5	Przebiegi F oraz S dla V_{DM} o „małej” asymetrii	22
1.6	Przebieg E_W dla V_{DM} o „małej” asymetrii	23
1.7	Przebieg C_v dla V_{DM} o „małej” asymetrii	24
1.8	Wykresy funkcji PDF dla V_{DM} o „małej” asymetrii	24
1.9	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{DM} o „małej” asymetrii	25
1.10	Przykładowy wykres potencjału V_{DM} o „dużej” asymetrii	26
1.11	Przebiegi poziomów E_0^{DW}, E_1^{DM} dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	27
1.12	Przebieg F dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	28
1.13	Przebiegi S i E_W dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	28
1.14	Wykresy funkcji PDF dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	30
1.15	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	30
1.16	Wykres C_v dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	32
1.17	Przebiegi C_V dla różnych barier V_{DM} o „dużej” asymetrii	32
1.18	Symulacje Monte Carlo dla V_{DM} o „dużej” asymetrii, cz.1	33
1.19	Symulacje Monte Carlo dla V_{DM} o „dużej” asymetrii, cz.2	34
1.20	Wpływ efektów kwantowych na C_v dla V_{DM} o „małej” asymetrii	35
1.21	Wpływ efektów kwantowych na C_v dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	36
1.22	Przebiegi C_v dla V_{DM} i niesprężonej sieć $k = 0$	38
1.23	Efekty dyskretności w C_v dla V_{DM} o „małej” asymetrii	39
1.24	Efekty dyskretności w C_v dla V_{DM} o „dużej” asymetrii	39
2.1	Układ jednowymiarowy z potencjałem w kształcie TW.	44
2.2	Przykładowy wykres potencjału V_{TW}	45

2.3	Płaszczyzna U - κ parametrów potencjału V_{TW}	45
2.4	Podział płaszczyzny U - κ parametrów potencjału V_{TW}	48
2.5	Obrazowa etymologia nazw T-shape i M-shape	49
2.6	Przebiegi poziomów E_0^{TW} , E_1^{TW} dla V_{TW} o „małej” asymetrii	50
2.7	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{TW} o „zerowej” asymetrii	50
2.8	Wykresy funkcji PDF dla V_{TW} o „zerowej” asymetrii	51
2.9	Wykres Cv dla V_{TW} o „zerowej” asymetrii	51
2.10	Wykres Cv dla V_{TW} o asymetrii przesunięcia	53
2.11	Wykresy funkcji PDF dla V_{TW} o asymetrii przesunięcia	53
2.12	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{TW} o asymetrii przesunięcia	54
2.13	Przykładowe wykresy V_{TW} typu M-shape	55
2.14	Przebiegi poziomów E_0^{TW} , E_1^{TW} dla V_{TW} typu M-shape	55
2.15	Przebiegi S i E_W dla V_{TW} typu M-shape	56
2.16	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{TW} typu M-shape	57
2.17	Wykresy funkcji PDF dla V_{TW} typu M-shape	57
2.18	Wykres Cv dla V_{TW} typu M-shape	59
2.19	Wykresy Cv dla V_{TW} i różnych wartości U (M-shape)	59
2.20	Symulacje Monte Carlo dla V_{TW} typu M-shape, cz.1	61
2.21	Symulacje Monte Carlo dla V_{TW} typu M-shape, cz.2	62
2.22	Oś parametru A_0 determinująca kształt potencjału V_{ϕ^6}	63
2.23	Wykres poziomów $E_0^{\phi^6}$ i $E_1^{\phi^6}$ dla V_{ϕ^6} typu M-shape	65
2.24	Wykres Cv dla V_{ϕ^6} typu M-shape	65
2.25	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{ϕ^6} typu M-shape	65
2.26	Wykresy funkcji PDF dla V_{ϕ^6} typu M-shape	66
2.27	Przykładowe wykresy potencjału V_{TW} typu T-shape	67
2.28	Przebiegi poziomów E_0^{TW} , E_1^{TW} dla V_{TW} typu T-shape	68
2.29	Przebiegi S i E_W dla V_{TW} typu T-shape	69
2.30	Wykres $\langle x \rangle$ dla V_{TW} typu T-shape	70
2.31	Wykresy funkcji PDF dla V_{TW} typu T-shape	70
2.32	Wykres Cv dla V_{TW} typu T-shape	71
2.33	Porównanie przebiegów Cv dla V_{TW} typu T-shape, z V_{cut}	72
2.34	Porównanie przebiegów Cv dla V_{TW} typu T-shape, z $V_1 \neq V_2$	73
2.35	Tak jak Rys. 2.34 ale z $V_1 \neq V_2$ i $\alpha_1 \neq \alpha_2$	73
2.36	Wykresy Cv dla V_{TW} i różnych wartości U (T-shape)	74
2.37	Symulacje Monte Carlo dla V_{TW} typu T-shape, cz.1	76
2.38	Symulacje Monte Carlo dla V_{TW} typu T-shape, cz.2	77
2.39	Symulacje Monte Carlo – przykład stabilnej domeny	79
3.1	Płaszczyzna U_G - δ parametrów $V_{TW'}$	84

3.2	Przebiegi x_{max}^2 oraz x_{min}^2 w funkcji δ dla kilku U_G	85
3.3	Wykresy $E_0^{TW'}$ i $E_1^{TW'}$, oraz Cv dla $V_{TW'}$ typu T-shape (1D)	85
3.4	Przebiegi $\Delta_d^{MFA}(\theta)$ dla układu 3D z $V_{TW'}$	92
3.5	Przebiegi $\Delta_o^{MFA}(\theta)$ i $\eta_{MFA}^2(\theta)$ dla układu 3D z $V_{TW'}$	93
3.6	Wykresy Δ_d dla układu 3D z $V_{TW'}$	95
3.7	Wykresy Δ_o i η^2 dla układu 3D z $V_{TW'}$	95
3.8	Przebiegi F_t^d i F_t^o (MFA) dla układu 3D z $V_{TW'}$	96
3.9	Przebiegi η^2 (MFA) dla układu z $V_{TW'}$	97
3.10	Płaszczyzna U_G - δ parametrów $V_{TW'}$ z obszarem T-shape	97
3.11	Przebiegi F_t^d i F_t^o (SCPA) dla układu 3D z $V_{TW'}$	98
3.12	Przebiegi η^2 (SCPA) dla układu 3D z $V_{TW'}$	98
4.1	Odmiany alotropowe węgla	102
4.2	Teoretyczny diagram fazowy węgla	103
4.3	Grafen jako podstawa złożonych struktur węglowych	106
4.4	Struktura grafenu	106
4.5	Hybrydyzacja sp^2 powłok elektronów walencyjnych atomu węgla	107
4.6	Dwie odmiany kryształu grafitu	108
4.7	Hybrydyzacja sp^3 powłok elektronów walencyjnych atomu węgla	108
4.8	Układ krystalograficzny FCC, oraz struktura diamentu	109
4.9	Diament w konfiguracji tzw. sześcienniej diamentowej	109
4.10	Diament w konfiguracji heksagonalnej tzw. Lonsdejlit	110
4.11	Schemat fotoindukowanej strukturalnej transformacji fazowej	111
4.12	Struktura diafitu	114
4.13	Opis grafitu oraz diamentu za pomocą parametrów: R , B i θ_c	116
4.14	Przemiana grafit – diament na drodze najniższej energii (PB)	118
4.15	Wykresy $E(R, B, \theta_c)$ w przemianie grafit – diament	119
4.16	Bazowe położenie atomu W0 w strukturze grafitu	121
4.17	Wykresy energii $E(z, y, z = const)$ dla wychylenia atomu W0	122
4.18	Zmiana energii potencjalnej atomu W0 wzdłuż osi z	123
4.19	Schemat i idea modelu 2D	125
4.20	Potencjał TW zastosowany w symulacjach dynamiki modelu 2D	127
4.21	Wykresy $z_{ij}(t)$ – mechanizm bezpośredni (sp. harmoniczne)	127
4.22	Wykresy $z_{ij}(t)$ – mechanizm pośredni (sp. harmoniczne)	129
4.23	Schematyczny obraz złożenia dwóch fal sieciowych	130
4.24	Dynamika modelu 2D – wady sprzężenia harmonicznego	130
4.25	Sprężenie anharmoniczne – wykres nieliniowej siły	132
4.26	Wykresy $z_{ij}(t)$ – mechanizm pośredni i bezpośredni (sp. anhar.)	133
4.27	Wykresy $z_{i,j}(t)$ – mechanizm kolektywny (sp. anharmoniczne)	134

4.28	Wzbudzenia wielowęzłowe – wykresy $\overline{N_{ex}}$ w funkcji N_0	137
4.29	Wzbudzenia wielowęzłowe – wykresy $\frac{N_{ex}}{N_0}$ w funkcji $\frac{N_0}{N}$	137
4.30	Uśredniony wykres położeń atomów – przypadek A ($N_0 = 205$) .	139
4.31	Uśredniony wykres położeń atomów – przypadek B ($N_0 = 205$) .	139
4.32	Uśredniony wykres położeń atomów – przypadek A ($N_0 = 30$) .	141
4.33	Efektywność mechanizmu relaksacji sieciowej modelu 2D	144
C.1	Granice całkowań w metodzie RTCT – przypadek DW	172
C.2	Granice całkowań w metodzie RTCT – przypadek TW	174
D.1	Kwazi-ściśła rozwiązywalności r. pseudo-Schrödingiera dla V_{DM_S}	178
G.1	Pseudo-potencjał Brennera – wykres funkcji $V_R(r) - V_A(r)$	188
G.2	Pseudo-potencjał Brennera – wykres funkcji $f(r)$	189
G.3	Pseudo-potencjał Brennera – obliczenie współczynników B_{ij}	189
G.4	Pseudo-potencjał Brennera – wykres funkcji G_{cc}	190