1993 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 35, № 8
1993 SOLID STATE PHYSICS Vol. 35, N 8

УДК 541.64:539.3

РАЗРЫВ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Е.С.Савин

Рассмотрена задача о разрыве межатомной связи в твердом теле под действием внешнего периодического поля. В области высоких температур найдены скорости прямого и синхронного разрыва связи как функции энергии связи и амплитуды внешнего воздействия. Определены условия, обусловливающие эффективность синхронного механизма разрыва связи.

Изучение различных процессов, происходящих в твердом теле под действием внешнего поля, часто сводится к исследованию разрыва парной межатомной связи. Это относится, в частности, к рассмотрению механического разрушения, отрыва дислокации от стопоров, термодеструкции, диффузии и ряда других явлений. Очевидно, что кинетика этих процессов зависит от характера внешнего воздействия. Так, при изучении термофлуктуационного разрушения в условиях адиабатического нагружения (скорость приложения внешнего воздействия значительно меньше скорости звука, так что данный случай можно считать квазистатическим), когда $\omega t_0 \gg 1$ (ω — характерная частота финитного движения в парном потенциале, t_0 — время включения внешнего воздействия), для вероятности такого процесса получена формула аррениусовского типа [1]

$$W \approx \exp\left[-(U_0 - Fa)/kT\right], \tag{1}$$

где U_0 — потенциальный барьер, F — внешняя сила, a — межатомное расстояние, T — температура.

В противоположном случае $\omega t_0 \ll 1$, соответствующем внезапному воздействию, в [2] для вероятности термоактивированного разрыва связи получена зависимость, существенно отличная показателем экспоненты от вида (1)

$$W \approx \exp\left[-\frac{U_0 - Fa}{k\Theta}\ln\left(1 + \frac{\Theta}{T}\right)\right], \tag{2}$$

где $\Theta \equiv \hbar\omega$. Формулы (1) и (2) получены для области высоких температур. В настоящей работе исследуется элементарный акт разрушения в твердом теле в случае, когда внешним воздействием является периодическое нагружение.

Под разрывом межатомной связи обычно понимают переход атома через потенциальный барьер из одного связанного состояния в другое либо активационным путем при высоких температурах, либо в результате квантовомеханического туннелирования при низких температурах. Считают, что на поверхности потенциальной энергии атомов этим состояниям отвечают два минимума, один из которых представляет собой положение равновесия атомов до разрыва связи, а второй соответствует равновесным положениям атомов после разрыва. Перемещение изображающей точки из одного минимума в другой, отвечающее разрыву связи, может происходить по различным кривым, связывающим эти состояния. Принято выбирать пути, проходящие через седловую точку, где потенциальная энергия принимает наименьшее из всех возможных значений. Отвечающая этой точке величина потенциального барьера соответствует энергии активации разрыва связи. Поскольку элементарные акты разрушения в твердом теле являются скорее всего результатом согласованного движения группы атомов, формирование потенциального барьера и сама величина его для оптимального пути зависят не только от свойств взаимодействующих атомов, но и от числа атомов (точнее, степеней свободы), принимающих участие в разрыве связи.

Рассмотрим два случая: минимальная величина потенциального барьера определяется 1) изменением одной координаты (прямой механизм разрыва) и 2) одновременным смещением нескольких атомов (синхронный механизм разрыва) от положения равновесия. Во втором случае ситуация оказывается не простой, поскольку уменьшение энергии активации (по сравнению с прямым разрывом) не всегда приводит к увеличению скорости разрушения (частоты перехода ν через потенциальный барьер). Это связано с тем, что вероятность синхронного смещения падает с ростом числа атомов, что приводит к уменьшению частоты перехода и может оказать более существенное влияние, чем возрастание ν за счет снижения энергии активации. Модель концертной химической реакции [3], являющаяся обобщением слэтеровской модели термической диссоциации большой молекулы [4], позволяет дать оценку влияния этих двух факторов, противоположным образом влияющих на скорость разрыва.

Предположим, что атомы движутся классически и вплоть до барьера их потенциал соответствует гармоническому. Геометрия потенциального барьера для различных возможностей разрыва связи будет определяться видом гиперповерхности S, отделяющей положения равновесия атомов до и после разрыва связи. Считаем, что разрыв произошел, если изображающая точка перешла через S. При сделанном выборе потенциальной функции гиперповерхность S определяется теми значениями координат (и их числом), при которых производится слэтеровское «обрезание» гармонического потенциала. В условиях внешнего воздействия на твердое тело атомы участвуют в двух движениях — испытывают стохастическое смещение $x_j(T)$ (j — номер атома) и под влиянием внешнего поля совершают вынужденное смещение $u_j(t) = u_0 \sin \omega_0 t$ (u_0 — амплитуда, ω_0 — частота поля), которое для простоты считаем одинаковым для всех атомов. Предполагаем, что $\omega_0 \ll \omega$ и $u_0 \ll a_0$, где a_0 — наименьшая величина критического значения какой-либо координаты, участвующей в элементарном акте разрушения.

Для гармонического потенциала совместная функция распределения колебательных координат, которые считаем некоррелированными величинами, и скоростей атомов может быть представлена в виде

$$W(\mathbf{x},\dot{\mathbf{x}}) = (2\pi)^{-s}\left(\prod_{i=1}^{s}\sigma_{\dot{x}_i}^{-1}\sigma_{x_i}^{-1}\right)\exp\left[-\sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\dot{x}_i^2}{2\sigma_{\dot{x}_i}^2}+\frac{x_i^2}{2\sigma_{x_i}^2}\right)\right]. \tag{3}$$

Здесь $\mathbf{x}$ и $\dot{\mathbf{x}}$ — полный набор координат и скоростей атомов; величины σ_{x_i} и $\sigma_{\dot{x}_i}$ представляют собой дисперсии одномерных распределений величин x_i и $\dot{x}_i$ соответственно, т.е.

$$\sigma_{\dot{x}_i}^2 = kT/m_i, \qquad \sigma_{x_i}^2 = kT/m_i\omega_i^2,$$

где m_i, ω_i — масса и частота колебаний атома с номером i.

При сделанных предположениях колебательное движение всех атомов представляет собой многомерный нормальный случайный процесс [3] и среднее за период внешних колебаний число переходов ν в единицу времени равно потоку случайной величины $\mathbf{x}(t)$ через гиперповерхность S:

$$\nu = \frac{\omega_0}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega_0}\int_S W(\mathbf{x})d\mathbf{S}\int_{\dot{\mathbf{x}}\mathbf{e}>0}\dot{\mathbf{x}}W(\mathbf{x})d\dot{\mathbf{x}}dt, \tag{4}$$

где $\mathbf{e}$ — единичный вектор, нормальный к поверхности S.

Рассмотрим сначала случай, когда минимальная величина энергии активации достигается при растяжении только одной связи. За условие разрыва примем достижение на этой связи критического натяжения

$$\varkappa x_1 + f_0\sin\omega_0 t \geqslant f_1,$$

где $\varkappa x_1$ — натяжение связи за счет ее флуктуационного удлинения ($\varkappa = m\omega^2$ — силовая постоянная), $f_0\sin\omega_0 t$ — натяжение связи в результате действия внешней периодической силы (f_0 — амплитуда). При данном условии разрыва гиперповерхность S — гиперплоскость, уравнение которой

$$x_1 = (f_1 - f_0\sin\omega_0 t)/\varkappa.$$

Учитывая (3) и проводя в формуле (4) интегрирование по всем x_j, $j \neq 1$, находим

$$\nu_1 = \frac{\omega_0\nu_0}{2\pi}\int_0^{2\pi/\omega_0} e^{-\frac{(f_1-f_0\sin\omega_0 t)^2}{2\varkappa^2\sigma_{x_1}^2}}dt, \tag{5}$$

где $\nu_0 = \sigma_{\dot{x}_1}/\sqrt{2\pi}\sigma_{x_1}$ — по порядку величины колебательная частота координаты x_1. Поскольку критическое натяжение связи f_1 должно быть значительно больше натяжения $\varkappa\sigma_{x_1}$, вызванного тепловыми колебаниями, и мы принимаем, что $f_0 \ll f_1$, то приближенное интегрирование в (5) дает

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{2\sqrt{\pi}}\left[\left(1-\frac{f_0}{f_1}\right)\frac{f_0 f_1}{2\varkappa^2\sigma_x^2}\right]^{-1/2}\exp\left\{-\frac{f_1^2}{2\varkappa^2\sigma_x^2}\left[1-\frac{2f_0}{f_1}\left(1-\frac{f_0}{2f_1}\right)\right]\right\}. \tag{6}$$

Критическое натяжение f_1 можно выразить через величину потенциального барьера:

$$f_1^2/2\varkappa^2\sigma_x^2 = U_1/kT \quad \left(U_1 = f_1^2/2\varkappa\right),$$

так что

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{2\sqrt{\pi}}\left[\frac{U_1}{kT}\left(1-\frac{f_0}{f_1}\right)\frac{f_0}{f_1}\right]^{-1/2}\exp\left\{-\frac{U_1}{kT}\left[1-\frac{2f_0}{f_1}\left(1-\frac{f_0}{2f_1}\right)\right]\right\}. \qquad (7)$$

С точностью до предэкспоненциального множителя это выражение совпадает с (1), если положить $a = f_1/\varkappa$.

Применим теперь формулу (4) для рассмотрения синхронного механизма, который осуществляется только при одновременном растяжении n связей. Будем считать эти связи одинаковыми, а их координаты статистически независимыми величинами. Условие осуществления синхронного механизма заключается в выполнении системы неравенств

$$\varkappa x_1 + f_0\sin\omega_0 t \geqslant f_1,$$

$$\varkappa x_2 + f_0\sin\omega_0 t \geqslant f_2, \ldots,$$

$$\varkappa x_n + f_0\sin\omega_0 t \geqslant f_n.$$

С учетом этих неравенств и при условии, что $f_1 = f_c$ $(j = 1,\ldots,n)$, формула (4) после соответствующего интегрирования по $\mathbf{x}$ и $\dot{\mathbf{x}}$ принимает вид $(\sigma_{x_j}^2 = \sigma_x^2)$

$$\nu_c = \frac{n\nu_0\omega_0}{2^n\pi}\int\limits_0^{2\pi/\omega_0} e^{-\frac{(f_c - f_0\sin\omega_0 t)^2}{2\varkappa^2\sigma_x^2}}\left[1-\Phi\left(\frac{f_c - f_0\sin\omega_0 t}{\sqrt{2}\,\varkappa\sigma_x}\right)\right]^{n-1} dt, \qquad (8)$$

где $\Phi(z)$ — интеграл ошибок.

Как будет видно в дальнейшем, температурная и силовая зависимость частоты перехода ν_c, определяемая этим выражением, существенно отличается от зависимости вида (7). Энергии активации синхронного механизма отвечает величина потенциального барьера

$$U_c = kT\sum_{j=1}^{n} f_j^2 \Big/ 2\varkappa\sigma_{x_j}^2 = \sum_{j=1}^{n} f_j^2 \Big/ 2\varkappa.$$

Если критическое натяжение каждой связи одно и то же, то

$$U_c = nkTf_c^2 \Big/ 2\varkappa\sigma_x^2 = nU_{c1},$$

где

$$U_{c1} = kTf_c^2 \Big/ 2\varkappa\sigma_x^2 = f_c^2 \Big/ 2\varkappa$$

можно рассматривать как энергию активации одной связи. В условиях принятой модели, если включение новых связей в синхронный механизм разрыва уменьшает потенциальный барьер U_c, то величина f_c^2 должна убывать с ростом n быстрее, чем n^{-1}, и при больших n барьер U_c тогда может снизиться до сколь угодно малой величины. Так как необходимо выполнение условия $U_c > kT$, то для синхронного механизма возможны следующие два случая: $f_c > \sqrt{2\varkappa}\sigma_x$ $(U_{c1} > kT)$, $f_c < \sqrt{2\varkappa}\sigma_x$ $(U_{c1} < kT$, но $nU_{c1} > kT)$. Чтобы сравнить полученное выражение с формулой (7), описывающей прямой механизм разрыва, рассмотрим некоторые предельные случаи.

Пусть $f_c \gg \sqrt{2\varkappa}\,\sigma_x$ (критическое натяжение каждой связи значительно больше среднего теплового натяжения). В этом случае для интеграла ошибок имеем $\Phi(z) \approx 1 - (\exp(-z^2))/\sqrt{\pi} + \ldots$. Подставив это асимптотическое выражение в (8), получим

$$\nu_c = \frac{n\nu_c}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{\sigma_x^2}{2\pi}\right)\left(\frac{f_c - f_0}{\varkappa}\right)^{1-n}\left[\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right)\frac{nf_0f_c}{2\varkappa^2\sigma_x^2}\right]^{-1/2} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{nf_c^2}{2\varkappa^2\sigma_x^2}\left[1-\frac{2f_0}{f_c}\left(1-\frac{f_0}{2f_c}\right)\right]\right\}. \qquad (9)$$

Выразив критическое смещение через величину потенциального барьера, формулу (9) можно записать в виде $(U_{c1} \gg kT)$

$$\nu_c = \frac{n\nu_0}{2\sqrt{\pi}}\left(\frac{nkT}{4\pi U_c}\right)^{\frac{n-1}{2}}\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right)^{1-n}\left[\frac{U_c}{kT}\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right)\frac{f_0}{f_c}\right]^{-1/2} \times$$
$$\times \exp\left\{-\frac{U_c}{kT}\left[1-\frac{2f_0}{f_c}\left(1-\frac{f_0}{2f_c}\right)\right]\right\}. \qquad (10)$$

Отсюда видно, что температурная и силовая зависимость ν_c отличается от (7) множителем

$$T^{\frac{n-1}{2}}(1-f_0/f_c)^{\frac{1-2n}{2}}\left[(1-f_0/f_1)f_c/f_1\right]^{1/2}.$$

Из формулы (8) также следует, что эффективность синхронного механизма убывает с ростом n как

$$n\left[nkT/4\pi U_c(1-f_0/f_c)^2\right]^{\frac{n-1}{2}}.$$

В противоположном случае, когда $f_c \ll \sqrt{2\varkappa}\,\sigma_x$, интеграл ошибок можно разложить в ряд $\Phi(z) = 2z/\sqrt{\pi} + \ldots$. И при условии, что $n \gg 1$, из (8) найдем

$$\nu_c = \frac{n\nu_0}{2^n\sqrt{\pi}}\left(\frac{\sqrt{2\pi}\varkappa\sigma_x}{nf_0}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{2nf_c}{\sqrt{2\pi}\varkappa\sigma_x}\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right)\right]. \qquad (11)$$

Это выражение можно представить в виде $(U_{c1} \ll kT)$

$$\nu_c\frac{n\nu_0}{2^n\sqrt{\pi}}\left(\frac{f_0^2nU_c}{f_c^2\pi kT}\right)^{-1/4}\exp\left[-\sqrt{\frac{4nU_c}{\pi kT}}\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right)\right]. \qquad (12)$$

Сравнение формул (7) и (10) показывает, что при заданной величине n и амплитуде внешнего поля f_0 синхронный механизм разрыва будет эффективнее прямого, если он осуществляется с меньшей энергией активации, т.е. должно быть

$$U_c\left[1-\frac{2f_0}{f_c}\left(1-\frac{f_0}{2f_c}\right)\right]<U_1\left[1-\frac{2f_0}{f_c}\left(1-\frac{f_0}{2f_c}\right)\right]. \qquad (13)$$

Поскольку $f_0/f_c = p < 1$, то $f_0/f_c = p(U_c/nU_1)^{1/2} \ll f_0/f_c$ и это неравенство можно представить в виде $U_c(1-2f_0/f_c) < U_1$. Выраженное через критические смещения связей условие (13) будет иметь вид

$$f_c\left[1-\frac{2f_0}{f_c}\left(1-\frac{f_0}{2f_c}\right)\right]^{1/2}<\frac{f_1}{\sqrt{n}}\left[1-\frac{2f_0}{f_1}\left(1-\frac{f_0}{2f_1}\right)\right]^{1/2}.$$

С учетом условия на амплитуду внешнего поля это выражение принимает вид

$$f_c < f_1/\sqrt{n} + f_0.$$

Если $U_{c1} \gg kT$, то из сопоставления формул (7) и (10) следует, что частота синхронного разрыва (10) будет больше частоты прямого (7), если снижение энергии активации $\Delta U = U_1 - U_c$ удовлетворяет неравенству

$$\frac{\Delta U}{kT} > \frac{n-1}{2}\ln\frac{4\pi U_c}{kT} - \frac{2n+1}{4}\ln n + \frac{2n-1}{2}\ln\left(1-\frac{f_0}{f_c}\right) +$$
$$+\frac{1}{4}\ln\frac{U_c}{U_1} + \frac{2U_c}{kT}\frac{f_0}{f_c}\left(\sqrt{\frac{U_1}{nU_c}}-1+\frac{f_0}{2f_c}\right). \qquad (14)$$

Из сравнения формул (7) и (12) легко получить выражение, аналогичное (14), для противоположного случая: $U_{c1} \ll kT$.

Рассмотрим численный пример. Пусть энергия активации прямого разрыва U_1 = 84 кДж/моль, а энергия активации синхронного разрыва U_c = 42 кДж/моль. Если, например, в синхронном механизме участвует пять связей (подчеркнем, что это не означает, что одновременно рвется пять связей), то на основании (7) и (10) при T = 300 K и при значениях относительной амплитуды внешнего поля $f_0/f_c = 0.3, 0.6$ (чтобы амплитуда поля в обоих случаях была одной и той же, для прямого разрыва отношение $f_0/f_1 = 0.08, 0.15$) получим $\nu_c/\nu_1 \simeq 10^6, 10^8$. Таким образом, внешнее поле увеличивает сравнительную скорость прямых и синхронных разрывов. При увеличении амплитуды поля в два раза она увеличивается на два порядка.

Внешнее поле приводит к ускорению в отдельности как прямого, так и синхронного разрыва, в большей степени синхронного: $\nu_1(0.15)/\nu_1(0.08) \simeq 10^{0.7}$, $\nu_c(0.6)/\nu_c(0.3) \simeq 10^4$. Из формулы (14) следует, что при $U_1 = 84$ кДж/моль и снижении энергии активации ΔU = 42 кДж/моль синхронный механизм разрыва эффективнее прямого вплоть до значений $n = 20$ при поле с амплитудой $f_0/f_c = 0.08$. Также из выражения (14) можно установить, что синхронный механизм разрыва с

$n = 5$ и $U_c = 42$ кДж/моль эффективнее прямого разрыва, если энергия активации U_1 превышает U_c на величину большую чем $\Delta U \simeq 10.5$ кДж/моль при амплитуде внешнего поля $f_0/f_c = 0.08$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что изучение разрушения, протекающего во внешнем периодическом поле, может позволить установить в ряде случаев и реальность синхронного механизма разрушения. Отметим, что для описания макроразрушения необходимо решение соответствующего кинетического уравнения, параметрами которого должны являться найденные вероятности разрыва межатомной связи.

Список литературы

[1] Салганик Р.Л. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336–1343.
[2] Захаров С.И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 2. С. 605–615.
[3] Александров И.В. // Теор. и экспер. химия. 1976. Т. 12. № 3. С. 299–306.
[4] Slater N.B. Theory of unimolecular reactions. Itaka: New York, 1959. 230 p.

Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию 25 февраля 1993 г.