

弛豫表面的晶格振动不稳定性

郑 伟 谋

(中国科学院理论物理研究所)

王 昌 衡

(中国科学院物理研究所)

1981年2月16日收到

提 要

Pietronero 等人^[1]从一个简单模型出发,数值计算了表面的晶格振动不稳定性温度 τ_s , 但他们的计算是不完全的. 本文找到一个可大大减少计算量的程序方案,给出完整的数值计算,并给出了准确地确定 τ_s 值的方法及精度更高的 τ_s 值,然后将结果进一步推广,讨论了固体表面发生弛豫时 τ_s 的变化.

一、引 言

Pietronero 等人^[1]从一个简单的模型出发,讨论了熔化过程中固体表面的不稳定性问题. 他们考虑横向声子模式,使用自洽谐振近似并作适当简化后,给出第 n 层原子与其近邻的第 n' 层原子间的有效力常数为

$$\tilde{K}(n, n') = K_0 \exp[-\lambda(\langle u_n^2 \rangle + \langle u_{n'}^2 \rangle)], \quad (1)$$

式中 K_0 为零温度下的力常数值, $\langle u_n^2 \rangle$ 为原子位移 u_n 的平方平均值, λ 取作常数. 由 (1) 式可得描述包括表面层在内的各层原子振动的一组方程式:

$$y(n+1) = -2 \ln \left\{ \frac{2\tau}{y(n)} \exp \left[\frac{y(n)}{2} \right] - \exp \left[\frac{-y(n-1)}{2} \right] \right\} \quad n \geq 2, \quad (2)$$

$$y(2) = 2 \ln [y(1)/2\tau] - y(1), \quad (3)$$

式中 n 为原子层层标,对表面层取 $n=1$, 向体内逐层递加, $y(n)$ 和 τ 分别为无量纲化的均方振幅和温度:

$$y(n) = 2\lambda \langle u_n^2 \rangle, \quad (4)$$

$$\tau = \frac{k_B T}{K_0} \lambda. \quad (5)$$

原则上,给定 τ 值及 $y(1)$ 后,可由 (3) 式算出 $y(2)$,再由 (2) 式递推得各个 $y(n)$. 由 (2) 式,点列 $\{y(n)\}$ 还应满足渐近条件

$$y(n+1), y(n), y(n-1) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} y(\infty) = \tau \exp[y(\infty)]. \quad (6)$$

在计算机上能以足够的精度确定 $y(1)$,使序列 $\{y(n)\}$ 收敛于 $y(\infty)$. 文献 [1] 指出,当 $\tau \leq \tau_s = 0.270$ 时,存在正确收敛于 $y(\infty)$ 的序列 $\{y(n)\}$,并给出了 $\{y(n)\}$ 的数值

结果; $\tau > \tau_s$ 时, 便不再存在这样的序列. 因此, τ_s 即为表面不稳定性的极限温度.

二、 τ_s 的估计

我们试图找到一个较简单的方法以估计 τ_s . 为此引入

$$Z_n = \exp[-y(n)/2], \quad (7)$$

将方程 (2) 及 (3) 改写成

$$Z_{n+1} = \frac{-\tau}{Z_n \ln Z_n} - Z_{n-1} \quad n \geq 2 \text{ 时}, \quad (8)$$

$$Z_2 = \frac{-\tau}{Z_1 \ln Z_1}. \quad (9)$$

利用差分 and 微分之间的关系, (8) 式可连续化而得微分方程

$$\frac{d^2 Z(x)}{dx^2} = \varphi(Z), \quad (10)$$

其中

$$\varphi(Z) = \frac{-\tau}{Z \ln Z} - 2Z. \quad (11)$$

取方程 (10) 的一个定解条件为

$$Z(x=2) = \left[\frac{-\tau}{Z \ln Z} \right]_{Z=Z(x=1)},$$

简记作

$$Z_2 = \frac{-\tau}{Z_1 \ln Z_1}. \quad (12)$$

它形式上和 (9) 式相同.

微分方程 (10) 恰好可以积分求解, 其解的形式为

$$\begin{aligned} x &= \int \frac{dZ}{\sqrt{2 \int \varphi(Z) dZ + A}} + B \\ &= \int \frac{dZ}{\sqrt{\mathcal{R}(Z, \tau) + A}} + B, \end{aligned} \quad (13)$$

其中

$$\mathcal{R}(Z, \tau) = -2\tau \ln(-\ln Z) - 2Z^2. \quad (14)$$

当然, 微分方程的解也应满足渐近条件, 即当 $x \rightarrow \infty$ 时 Z 应当趋向于体内值 Z_∞ , 因而此时要求 (13) 式右边的积分发散. 此积分发散的必要条件为

$$\frac{d\mathcal{R}(Z)}{dZ} = 0,$$

即

$$\varphi(Z) = 0. \quad (15)$$

我们将表面层晶格振动不稳定性条件取作

$$\frac{dZ_2}{dZ_1} = 0. \quad (16)$$

因此此式即 $dZ_1/dZ_2 \rightarrow \infty$, 意味着第二层原子位移的无限小变化将导致第一层原子位移的有限变化, 系统失稳.

由(12)式与(16)式可得

$$Z_1 = e^{-1}. \quad (17)$$

将此值代入(15)式得

$$\tau_s = 2e^{-1} \simeq 0.2706706. \quad (18)$$

下面将提到, 我们在计算机上得到的数值结果为 $\tau_s = 0.27068$, 二者极为相近.

三、 τ_s 的数值结果

文献[1]中给出, 当 $\tau_s = 0.270$ 时, $Z_1 \simeq 0.45$, 而上一节我们给出的 $Z_1 = e^{-1} \simeq 0.368$, 二者相差甚远. 虽然上一节中据以估算 τ_s 的两个条件(即渐近条件与稳定性条件)不能说有很充分的理由, 但却给出了很好的 τ_s 的估计值. 因此, 我们决定在计算机上通过具体数值计算, 检验是否除 $Z_1 \simeq 0.45$ 之外在 0.368 附近还存在着另一个 Z_1 值, 能使点列 $\{Z_n\}$ 正确收敛. 为了合理地设计程序, 首先简单地对不同的 Z_1 值计算序列 $\{Z_n\}$, 较典型的几组数据见表 1. 按(7)式, Z_n 的定义域为 $(0, 1)$. 由表 1 可以发现, 序列 $\{Z_n\}$ 具有非常奇特的性质. 如图 1 所示, 若 Z_1 值落于图 1 中实曲线的内侧(即图 1 中之阴影区), 那么 $\{Z_n\}$ 的诸元素先是单调上升, 至某个有限的整数 M 时, 出现 $Z_{M+1} < Z_M$,

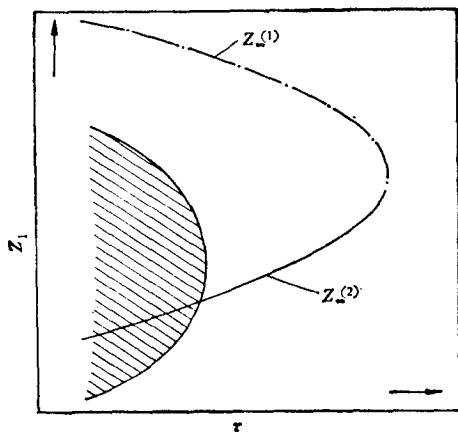


图 1 计算序列 $\{Z_n\}$ 时 Z_1 取值范围示意图为比较起见, 同时给出了 Z 的体内值 Z_∞ 随 τ 的变化曲线. 方程 $\tau = -2Z_\infty \ln Z_\infty$ 有两个解, $Z_\infty^{(1)}$ 为其中较大者, $Z_\infty^{(2)}$ 为其中较小者

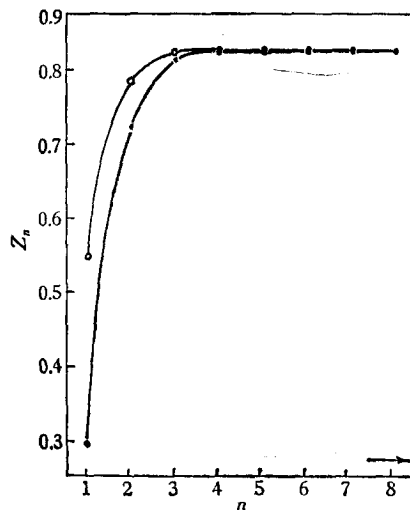


图 2 $\tau = 0.260$ 时两组收敛点列 $\{Z_n\}$, 其中 $\{Z_n^{(1)}\}$ 为从 $Z_1^{(1)}$ 起始的点列以“o”表示 $\{Z_n^{(2)}\}$ 为从 $Z_1^{(2)}$ 起始的点列以“•”表示, 两组点列收敛于相同的体内值 $Z_\infty^{(1)}$. 横坐标 n 为原子层层标, 表面层取作 $n = 1$.

单调性破坏. 但若取 Z_1 值落于实曲线之外侧, 则所得 $\{Z_n\}$ 在开始的单调上升之后, 至某个有限的整数 M' 处将会出现 $Z_{M'} > 1$. (实际上, 只要至某个 $M'' < M'$ 处有 $Z_{M''} > Z_\infty^{(2)}$, 则必然会出现 $Z_{M'} > 1$. 其中 $Z_\infty^{(2)}$ 为体内值 Z_∞ 的两个解之中的较大者.) 利用序列

表 1 序列 $\{Z_n\}$ 计算举例 $\tau = 0.26, \alpha = 1$

Z_1	0.1	0.2	0.293	0.294	0.30	0.40	0.50	0.5432	0.55	0.60	0.70	0.80	0.90
Z_2	1.129	0.808	0.723	0.722	0.720	0.709	0.750	0.7843	0.791	0.848	1.041	1.456	2.742
Z_3		1.508	0.815	0.813	0.799	0.667	0.706	0.8213	0.850	1.263			
Z_4			0.839	0.821	0.729			0.8234	1.096				
Z_5			0.948	0.795				0.8041					
Z_6			4.275	0.602				0.6599					

$\{Z_n\}$ 的这一特性, 计算程序的设计大为简化, 大大地减少了计算量. 结果, 我们在计算机上的数值计算果然发现对于足够小的 τ 值 (包括 $\tau = 0.270$ 在内) 的确是存在两个 Z_1 值可使序列 $\{Z_n\}$ 正确收敛. 例如 $\tau = 0.270$ 时, 这两个 Z_1 值分别为 $Z_1^{(1)} \approx 0.451$ 及 $Z_1^{(2)} \approx 0.387$. (应当指出, $Z_1^{(2)} \approx 0.387$ 的存在并非意味着稳定性条件 (16) 式成立. 实际上, 在 $\tau = \tau_s$ 处 $dZ_2/dZ_1 \approx 0.2$. 同时, $\varphi(Z_1^{(2)}) \approx 0$, 可见也不正好是在 $Z_1^{(2)}$ 这一点上

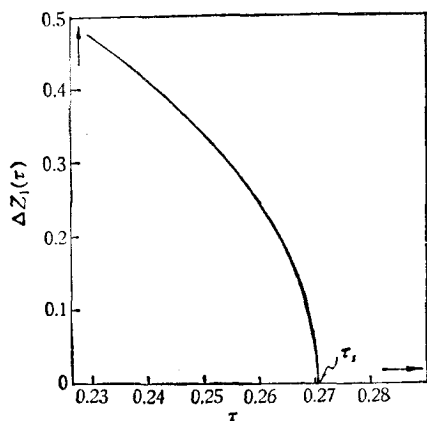


图 3 差值 $\Delta Z_1 = Z_1^{(1)} - Z_1^{(2)}$ 与 τ 的关系曲线 当 $\tau \rightarrow \tau_s$ 时, ΔZ_1 急剧地趋向于零

实现渐近条件 (15) 式.) 在图 2 中, 给出了 $\tau = 0.26$ 时对应于 $Z_1^{(1)}$ 和 $Z_1^{(2)}$ 的两组收敛点列 $\{Z_n^{(1)}\}$ 和 $\{Z_n^{(2)}\}$.

数值计算表明, 差值 $\Delta Z_1 = Z_1^{(1)} - Z_1^{(2)}$ 随 τ 降低而增大. ΔZ_1 与 τ 的关系如图 3 所示. 从图 3 上可明显看出, 当 $\tau \rightarrow \tau_s$ 时 ΔZ_1 的值非常急剧地下降为零. τ 值上升而越过 τ_s 后 ΔZ_1 不存在, 任意的 Z_1 值都将使得在某个有限的整数 M 处出现 $Z_M > 1$, 即不再可能有收敛序列 $\{Z_n\}$ 的存在. 这样, 由 $\Delta Z_1 = 0$ 所对应的 τ 值就可以明确地定出

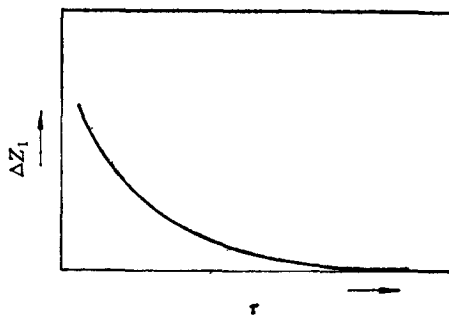


图 4

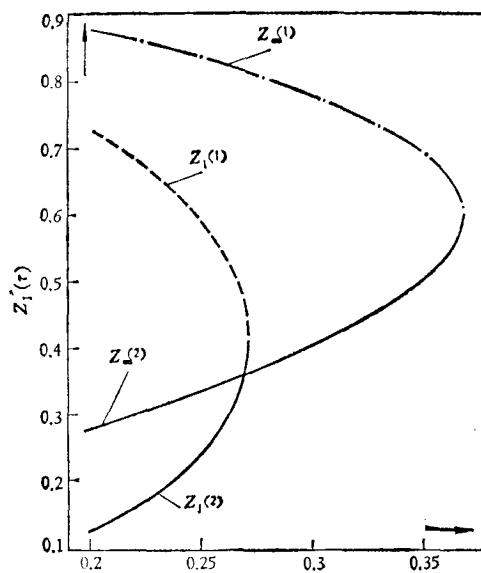


图 5

——为 $Z_1^{(1)}$ 曲线; ——为 $Z_1^{(1)}$ 曲线; ——为 $Z_1^{(2)}$, $Z_1^{(2)}$ 曲线

τ_i . 我们得到 $\tau_i \simeq 0.27068$. 可以设想, 如果 ΔZ_1 和 τ 之间的关系如图 4 所示, 则仅由 $Z_1^{(1)}(\tau)$ 的存在与否很容易对 τ_i 得出错误的结论.

图 5 给出了 $Z_1^{(1)}$, $Z_1^{(2)}$ 和 τ 的关系. 为了和 Z_∞ 比较, 图 5 中同时给出了 $Z_\infty(\tau)$ 曲线.

四、弛豫表面的不稳定性

上述讨论中, 假定了各原子层之间的零温度力常数为恒等, 均为 K_0 , 这并不是实际情况. 大块固体分割而形成表面时, 为使表面附近的原子达到力学平衡, 表面原子将弛豫到新的位置, 力常数发生变化. 在不同的情况下, 表面原子可以向外弛豫(膨胀), 也可以向内弛豫(收缩). 对于同一材料, 不同取向的表面弛豫也可以不同. 例如, 铝的 (110) 表面为收缩型弛豫, 而 (111) 表面为膨胀型弛豫; 镍的 (001) 表面为膨胀型弛豫, 而 (110) 表面与 (111) 表面均为收缩型弛豫^[2]. 假定第一层原子和第二层原子间的耦合常数不再为 K_0 , 而变为 αK_0 , 考虑到力常数的这种修正, 方程 (8) 与 (9) 也须作相应的修正, 此时可得

$$Z_{n+1} = \frac{-\tau}{Z_n \ln Z_n} - Z_{n-1} \quad n \geq 3. \quad (19)$$

$$Z_3 = \frac{-\tau}{Z_2 \ln Z_2} - \alpha Z_1, \quad (20)$$

$$Z_2 = \frac{-\tau}{\alpha Z_1 \ln Z_1}. \quad (21)$$

表 2 和表 3 分别为 $\alpha = 1.05$ 和 $\alpha = 0.95$ 时对不同的 Z_1 值试算所得 $\{Z_n\}$ 的典型数据. 可以看出, 此时点列 $\{Z_n\}$ 仍具有和 $\alpha = 1$ 时相同的性质, 即与前述的非弛豫理想表面的 $\{Z_n\}$ 有着同样性质. 因此, 在 τ 足够小时仍可找到两个 Z_1 值: $Z_1^{(1)}$ 和 $Z_1^{(2)}$, 它们对应于收敛点列 $\{Z_n^{(1)}\}$ 和 $\{Z_n^{(2)}\}$. 对于不同的 α 值, $Z_1^{(1)}$, $Z_1^{(2)}$ 与 τ 的关系如图 6 所示. τ_i 同样可由曲线 $\Delta Z_1 - \tau$ 来确定, 不同 α 值的 $\Delta Z_1(\tau)$ 曲线如图 7 所示. 例如, $\alpha = 1.05$ 时 $\tau_i = 0.2807$; $\alpha = 0.95$ 时 $\tau_i \simeq 0.2604$. 结果表明, α 值增大时 τ_i 也增大. τ_i 和 α 的关系如图 8 所示. 图 9 给出了 α 值分别等于 0.95, 1.00 和 1.05 时极限温度下的收敛点列 $\{Z_n\}$. 图 10 是不同的 α 值下 τ_i 和 Z_1 的关系.

表 2 序列 $\{Z_n\}$ 举例 $\tau = 0.260$, $\alpha = 1.05$

Z_1	0.1	0.2	0.25	0.26	0.3	0.4	0.5	0.59	0.6	0.7	0.8	0.9
Z_2	1.075	0.769	0.714	0.707	0.686	0.676	0.714	0.795	0.808	0.992	1.387	1.828
Z_3		1.078	0.820	0.788	0.690	0.561	0.557	0.809	0.879	31.009		
Z_4			0.882	0.676				0.718	1.480			
Z_5			1.535									

表 3 序列 $\{Z_n\}$ 举例 $\tau = 0.260$, $\alpha = 0.95$

Z_1	0.1	0.2	0.3	0.38	0.39	0.4	0.5	0.6	0.65	0.7	0.8	0.9
Z_2	1.189	0.850	0.758	0.744	0.745	0.747	0.790	0.893	0.97	1.096	1.533	2.886
Z_3		1.695	4.773	0.822	0.816	0.812	0.919	2.002	11.026			
Z_4				0.870	0.822	0.792	2.575					
Z_5				1.324	0.801							

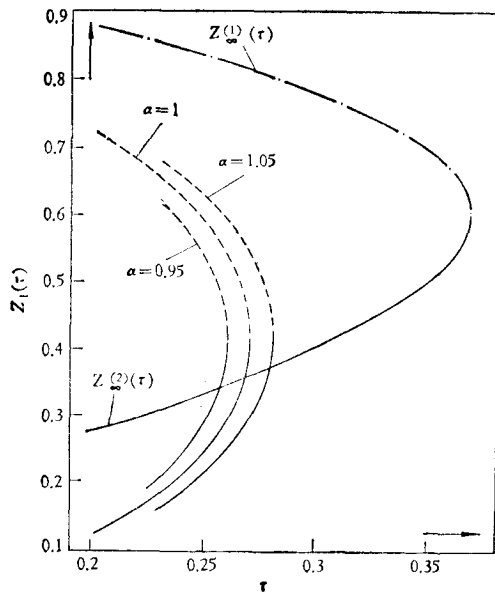


图 6 当 $\alpha = 0.95, 1.00, 1.05$ 时, $Z_i^{(1)}$ 及 $Z_i^{(2)}$ 随 τ 值而变化的曲线 对每一个 α 值, 虚线为 $Z_i^{(1)}(\tau)$; 与之相连的实线为该 α 值下相应的 $Z_i^{(2)}(\tau)$ 曲线; 同时给出了 $Z_\infty^{(1)}$ 及 $Z_\infty^{(2)}$ 的曲线

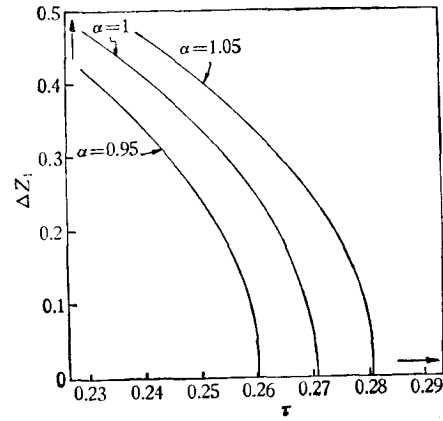


图 7 α 值分别为 0.95, 1, 1.05 时, $\Delta Z_i = Z_i^{(1)} - Z_i^{(2)}$ 与 τ 的关系曲线 当 ΔZ_i 急剧地降到零时, 分别定出不同 α 值对应的 τ_i

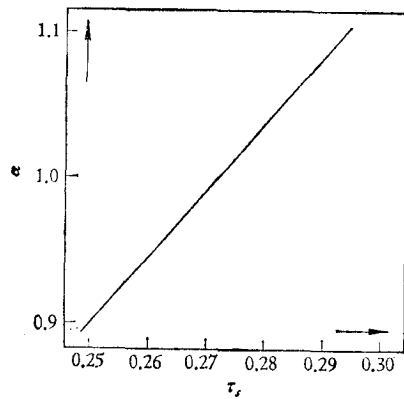


图 8 改变 α 值时 τ_i 随 α 变化的曲线

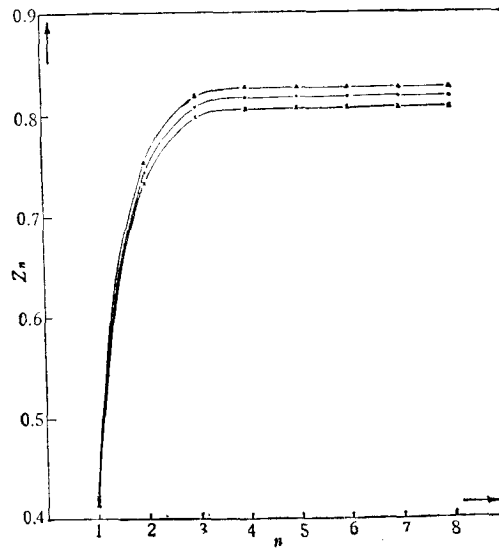


图 9 α 值分别为 1.05, 1, 0.95 时, 极限温度下的点列 $\{Z_n\}$. $\times$ 为 $\alpha = 1.05$ 时, $\tau_i \approx 0.28072$; $\bullet$ 为 $\alpha = 1$ 时, $\tau_i \approx 0.27068$; $\blacktriangle$ 为 $\alpha = 0.95$ 时, $\tau_i \approx 0.2604$; n 为原子层层标

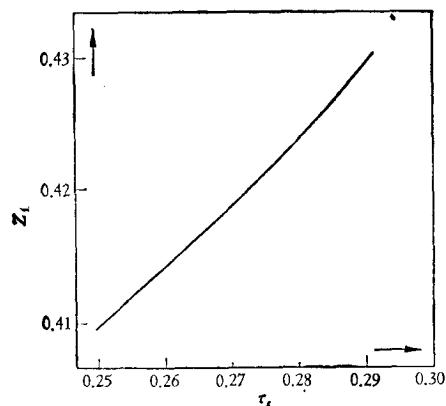


图 10 α 值变化时 τ_s 值随之变化, 不同的 τ_s 值对应于不同的 Z_1 值 曲线表示 Z_1 与 τ_s 的关系

五、讨 论

原则上, 使用上述简单模型, 对于再构表面及覆层表面系统也可引入类似的系数 α , 作出同样的讨论.

另外, 为了比较准确地确定 $\alpha = 1$ 时的 τ_s 值, 我们在 0.27068 附近随机地选取 500 个 τ 值, 并取 $Z_1 = 0.419$, 计算点列 $\{Z_n\}$, 得到的结果是 $\tau_s \cong 0.270683408$.

参 考 文 献

- [1] L. Pietronero, E. Tosatti, *Solid State Comm.*, **32** (1979), 255.
- [2] "Surface Physics of Materials", Vol. I, Chap. 1, Edited by J. M. Blakely, Academic Press, (1975).

INSTABILITY OF THE LATTICE VIBRATION OF RELAXING SURFACES

ZHENG WEI-MOU

(*Institute of Theoretical Physics, Academia Sinica*)

WANG CHANG-HENG

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Starting from a simple model introduced by L. Pietronero et al., we have employed a programming scheme which can greatly simplify the calculation, and have completed the whole numerical evaluation. A method for the exact determination of τ_s and the specific calculation are given. Extending the results obtained we further discuss the variation of τ_s due to surface relaxation.