ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»

На правах рукописи

УДК xxx.xxx

Краснова Александра Кирилловна

МЕХАНИЗМЫ УСКОРЕНИЯ ДИФФУЗИИ КЛАСТЕРОВ НА ЧЕШУЙЧАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
Чичигина Ольга Александровна

Москва — 2017

Оглавление

Введение

Актуальность работы. В развитии современных нанотехнологий важную роль играет изучение диффузии частиц, состоящих из большого числа атомов, на поверхности кристаллов [1]. Такие частицы создаются до их осаждения на поверхность и отбираются по размеру. Это позволяет влиять на свойства структур (островков), которые образуются на поверхности в результате слипания кластеров. Кластеры являются также интересным объектом с точки зрения фундаментальных вопросов нелинейной неравновесной термодинамики. Современные технологии позволяют осаждать на поверхность кластеры с узким распределением по массе, поэтому для кластеров на поверхности можно задать статистический ансамбль одинаковых классических частиц. С одной стороны, кластеры как микроскопические объекты участвуют в тепловом движении как целое. С другой стороны, кластер является гораздо более крупным объектом, чем атом, то есть, за таким объектом гораздо легче наблюдать, и его можно рассматривать как классический объект. Во всех экспериментах состояние ансамбля кластеров является неравновесным, так как на поверхность продолжают осаждаться новые кластеры, а часть диффундирующих кластеров присоединяется к растущим на поверхности структурам.

Интересным объектом исследований в данной области является диффузия кластеров по поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), так как на подложке из этого вещества кластеры различных металлов имеют аномально большие коэффициенты диффузии. Это представляет практический интерес, поскольку позволяет разработать технологии быстрого создания наноструктур с заданными свойствами. Однако, высокая скорость диффузии на ВОПГ не имеет на сегодняшний день теоретического объяснения. В литературе говорится, что большие коэффициенты диффузии возникают в следствии того, что кластеры слабо связаны с подложкой, но при этом не ясно, откуда берется энергия для такого быстрого движения, так как кластеры попадают на поверхность с небольшой тепловой энергией.

Возможность теоретического объяснения быстрой диффузии связана с тем, что эффект возникает, скорее всего, из-за свойств графитовой подложки, а не самих кластеров, поскольку высокая диффузия наблюдалась для кластеров различ-

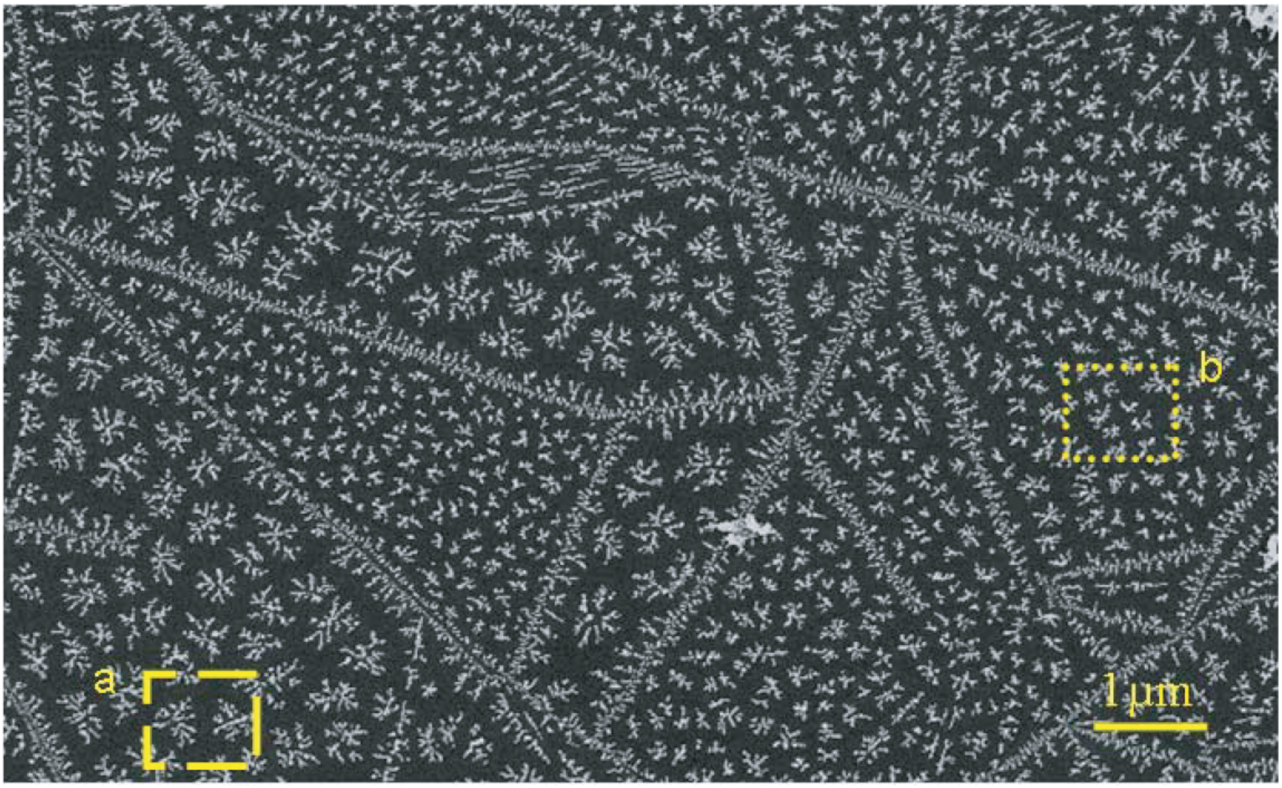

Рисунок 1 — Островки, образовавшиеся из кластеров серебра на чешуйчатой поверхности графита [2].

ных веществ: золота [3], сурьмы [4], платины [5], серебра [2]. Например, коэффициенты диффузии для кластеров золота на графите равен $D_{Au_{250}} = 10^{-5}$ см^2/с, а для сурьмы на графите — $D_{Sb_{2300}} = 10^{-8}$ см^2/с. А коэффициент диффузии для таких же кластеров золота на NaCl равен $D^{NaCl}_{Au_{250}} = 10^{-15}$см^2/с, то есть на 10 порядков меньше. То, что диффузия сильно зависит от свойств подложки подтверждается также рисунком 1, на котором представлены структуры, образовавшиеся на чешуйках графита. Видно, что на разных чешуйках образуются различные структуры, хотя поток кластеров был однородным, и начальная энергия кластеров одинакова, а значит, коэффициент диффузии был различным на различных чешуйках. Так, в тех частях поверхности, где диффузия была быстрой, образовались большие островки из кластеров, а там, где диффузия была медленной, образовалось много маленьких островков.

Основная идея данной работы заключается в том, что в рассматриваемой системе выполняются условия для появления ускорения Ферми, возникающего при взаимодействии частицы с чешуйками графита, которые участвуют в тепловом движении как целое. То есть, чешуйка графита играет роль движущегося массивного рассеивателя. Ускорение Ферми, в свою очередь, влияет на диффузию, приводя к возникновению супердиффузии. Экспериментальное подтверждение этого факта дало бы широкие перспективы для управления структурой и свойствами островков, которые образуются на поверхности. Влияя на условия, при которых возникает ускорение Ферми, можно было бы повлиять на диффузию кластеров, а значит, и на размер и распределение островков по поверхности. Модель ускорения Ферми и его влияние на диффузию частиц рассматривается с помощью математических бильярдов. В данной работе представлены две модели супердиффузии кластеров, возникающей под влиянием ускорения Ферми.

Целью данной работы является исследование стохастических процессов на движущейся поверхности.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Построить модель, позволяющую объяснить аномально быструю диффузию металлических кластеров на поверхности чешуйчатой структуры.
2. Обобщить модель ускорения Ферми на случай взаимодействия частицы с массивным объектом конечной массы и обосновать возможность применения обобщенной модели ускорения Ферми для объяснения аномально быстрой диффузии кластеров на графите.
3. Разработать модель супердиффузии ансамбля кластеров как двумерного идеального газа.
4. Разработать модель для Аррениусовской супердиффузии кластеров на поверхности графита.
5. Получить аналитические выражения для коэффициентов диффузии кластеров для различных типов движения чешуек графита.
6. Провести численное моделирование диффузии частиц в газе Лоренца с периодическим и случайным распределением рассеивателей.
7. Предложить термодинамическую интерпретацию и обоснование всех полученных результатов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Причиной аномально быстрой диффузии кластеров металлов по поверхности высокоориентированного пиролитического графита является ускорение Ферми, возникающее при взаимодействии кластера с чешуйкой графита, движущейся как целое. Аррениусовская зависимость коэф-

фициента диффузии кластеров от температуры возникает из-за активационного механизма движения чешуйки графита. Диффузия кластеров по чешуйке качественно не зависит от типа движения чешуйки.

2. Неравновесная динамика скорости частицы в хаотическом бильярде с движущимися границами является корневым процессом Бесселя. Этот процесс относится к классу квазистабильных и описывается соответствующим стохастическим дифференциальным уравнением с $\gamma = 1/2$.
3. Динамика частицы в бильярде с периодически движущимися границами является марковским процессом с шагом по времени близким к периоду колебаний стенки бильярда. Ускорение Ферми в бильярде с периодически движущимися границами строго в три раза больше ускорения при стохастических колебаниях стенки бильярда. В режиме, когда среднее время свободного пробега частицы много меньше периода колебаний рассеивателя и смещение рассеивателя много меньше длины свободного пробега, ускорение Ферми не зависит от периода колебаний рассеивателя.
4. В газе Лоренца с открытым горизонтом и движущимися стенками рассеивателей среднеквадратичное отклонение частицы пропорционально времени и коэффициент супердиффузии линейно растет с увеличением средне квадратичной скорости стенки рассеивателей.
5. В периодическом газе Лоренца в приближении Махта-Цванцига коэффициент супердиффузии убывает с увеличением среднего радиуса рассеивателей при фиксированном размере ячейки. В газе Лоренца со случайно распределенными рассеивателями, радиус которых много меньше средней длины свободного пробега, коэффициент супердиффузии не зависит от радиуса рассеивателей.

Научная новизна:

1. Впервые рассмотрена в общем виде задача о диффузии частицы на подвижной поверхности. Показана возможность применения к этой задаче методов теории бильярдных систем с подвижными границами.
2. Обобщена модель ускорения Ферми на случай взаимодействия частицы с рассеивателем конечной массы, а так же для бильярдов с переменным числом частиц.

3. Решена новая задача о динамике частицы в бильярде с периодически движущимися стенками.
4. Предложен новый тип супердиффузии, основанный на ускорении Ферми.
5. Разработанный математический аппарат применяется для получения коэффициентов диффузии металлических кластеров на поверхности ВОПГ и объяснения их аномально быстрой диффузии.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы вытекает из новизны полученных результатов. Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней рассмотрена в общем виде задача о диффузии частицы на подвижной поверхности. Показана возможность применения к этой задаче методов теории бильярдных систем с подвижными границами. Предложены две бильярдные модели, описывающие диффузию кластеров на поверхности графита с различным количеством дефектов. Получены выражения для коэффициентов диффузии частицы и проведено численное моделирование движения частицы в соответствующий бильярдах. В результате работы были сформулированы теоретически значимые выводы, касающиеся поведения частиц на подвижной поверхности.

Практическая значимость работы определяется тем, что ее результаты могут быть в дальнейшем использованы для предсказания особенностей диффузии кластеров металлов на поверхности ВОПГ, а также для анализа свойств чешуек графена и их динамики по наблюдениям за диффузией кластеров на них.

Достоверность изложенных в работе результатов подтверждается совпадением результатов теоретических расчетов, выполненных разными методами, с численными экспериментами, а также с результатами для частных случаев, полученными ранее другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на конференциях:

– XXXI Dynamics Days Europe, Oldenburg, Germany, September 12-16, 2011 [6];
– 9-я международная конференция Математика. Компьютер. Образование, Москва, Россия, 30 января — 4 февраля 2012 [7];
– The 7th International Conference on Unsolved Problems on Noise (UPoN 2015), Barcelona, Spain, July 13-17 2015 [8; 9];

– Научная конференция молодых ученых и аспирантов ИФЗ РАН, Москва, Россия, 24-25 апреля 2017 [10].

Личный вклад. Представленные результаты диссертационной работы получены автором лично или при его определяющем участии. Задачи исследований были поставлены совместно с научным руководителем. Автор принимал активное участие в интерпретации полученных результатов. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в **одиннадцати** печатных работах, **пять** из которых опубликованы в следующих рецензируемых журналах: Physical Review E [11], Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment [12], European Physics Letters [13], Вестник МГУ [14], Нелинейная динамика [15], **одна** — в журнале Актуальные проблемы статистической радиофизики [16] и **пять** — в тезисах докладов конференций [6–10].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и одного приложения. Полный объём диссертации составляет 89 страниц с 27 рисунками и 1 таблицей. Список литературы содержит 79 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Ускорение Ферми в бильярдах

Бильярдная динамическая система описывает движение материальной точки в некоторой ограниченной области многообразия с условием упругого отражения от границы по закону «угол падения равен углу отражения». Бильярдные системы широко используются для моделирования физических процессов и решения фундаментальных проблем термодинамики [17; 18]. Понятие бильярда в теоретической механике и математической физике возникло после того, как Дж. Биркгоф [19] рассмотрел задачу о движении по инерции материальной точки (бильярдного шара) в некоторой ограниченной области. Некоторое время спустя работы Н. С. Крылова [20], посвященные проблеме перемешивания в системе из упругих шаров, привели исследователей к необходимости рассмотрения задач бильярдного типа. Преобразование $F^t : M \to M$ называется перемешивающим, если для любых двух функций h и g справедливо соотношение

$$\lim_{t\to\infty} = \int_M h(F^t x)g(x)d\mu = \int_M h(x)d\mu \int_M g(x)d\mu,$$

т.е. спустя достаточно большой промежуток $h(F^t x)$ и $g(x)$ времени будут статистически независимыми. Однако только с публикаций работ Я. Г. Синая [21] и затем Л.А.Бунимовича [22; 23] (см. также [24]) начались современные исследования бильярдов.

Системы бильярдного типа служат полезными моделями в акустике, оптике и в некоторых других областях. Достаточно общие условия возникновения стохастичности в 2D бильярдах описаны в монографиях [25–27] (см. также цитированную там литературу). Термодинамический подход к анализу некоторых бильярдов предложен в работе [28] и монографии [29]. В зависимости от геометрии бильярдов они могут проявлять как стохастические, так и детерминированные свойства. Нас будут интересовать стохастические бильярды. Такие системы в определенном смысле являются ключом к пониманию некоторых вопросов теории динамических систем и случайных процессов. Они также являются важным инструментом в объяснении возникновения необратимости в термодинамических системах, так как малое отклонение в начальных условиях приводит к большому разбеганию траекторий.

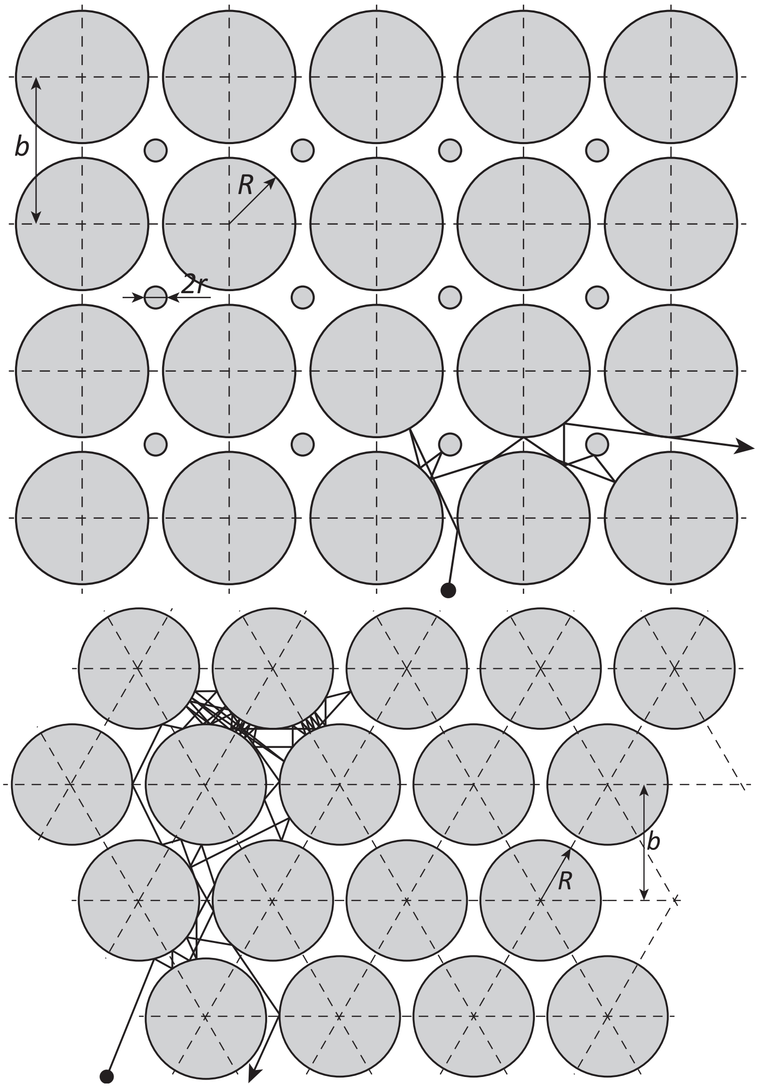

Рисунок 1.1 — Модель газа Лоренца для случая квадратной решетки с периодом a и радиусами рассеивателей R и r и треугольной решетки с периодом a и радиусом рассеивателей R.

Одной из широко известных бильярдных моделей является периодический газ Лоренца – система, содержащая набор тяжелых дисков (рассеивателей) радиусом R, расположенных в ячейках периодической решетки с периодом b. Частица может свободно двигаться в пространстве между этими дисками. Поскольку частицы не взаимодействуют между собой, то для анализа динамики такой системы достаточно рассмотреть только одну частицу.

В периодическом газе Лоренца в зависимости от соотношения радиуса рассеивателей и периода решетки можно выделить три типа газа Лоренца: с ограниченным горизонтом, когда частица находится в одной ячейке и не может перейти в соседнюю, с открытым горизонтом, когда такой переход возможен, но исключены бесконечно длинные пробеги частицы, и с бесконечным горизонтом, когда такие пробеги возможны. В случае бесконечного горизонта средняя длина свободного пробега не определена. Примеры газа Лоренца с открытым горизонтом для квадратной и треугольной решетки представлены на рисунке 1.1. В газа Лоренца со случайной решеткой длина свободного пробега всегда определена. На рисунке 1.2 представлен пример такой решетки. Для газа Лоренца, в котором средняя длина свободного пробега частицы существует, она определяется через область движения частицы Ω и периметр рассеивателей P как

$$\lambda = \frac{\pi\Omega}{P}. \tag{1.1}$$

Очевидно, что данную формулу можно применять к одной ячейке периодической решетки.

Естественным физическим обобщением классических бильярдных систем являются бильярды, границы которых осциллируют по тому или иному закону. В самом деле, газ Лоренца был предложен для описания движения электрона среди тяжелых ионов металла. Однако в реальной ситуации ионы должны слабо «дрожать» вблизи своего положения равновесия. Тогда возникает вопрос: к чему приведут осцилляции границ бильярда? Дело в том, что в таком бильярде частица будет испытывать как встречные, так и сопутствующие столкновения с границей. В первом случае отражение от границы происходит, когда частица и граница движутся навстречу друг другу, и скорость частицы увеличивается. Во втором случае столкновения происходят в момент, когда частица и граница движутся в одном направлении, и скорость частицы уменьшается. В рассеивающем бильярде в среднем будет возникать ускорение, называемое ускорением Ферми [30; 31].

Механизм ускорения частиц в результате столкновения с массивными движущимися рассеивателями впервые был предложен Э.Ферми [30] для объяснения происхождения космических частиц высоких энергий. Его идея состояла в том, что заряженные частицы, сталкиваясь с движущимися заряженными облаками в межзвездном пространстве, должны в среднем ускоряться. В самом деле, если рассматривать облако как массивный рассеиватель, то нетрудно понять причину такого ускорения. При случайном распределении скоростей движения

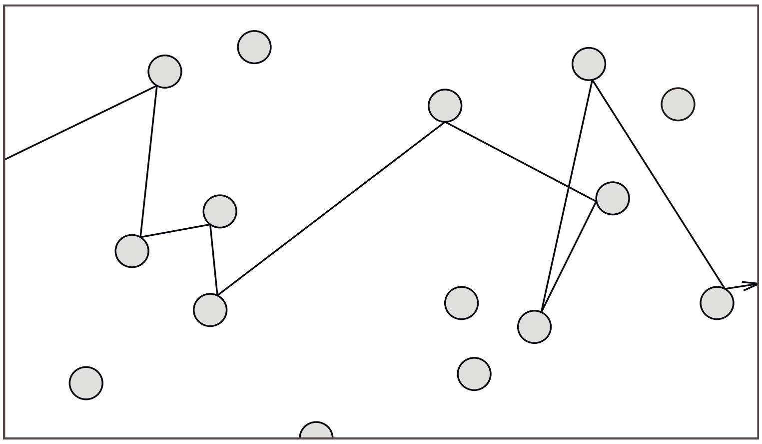

Рисунок 1.2 — Пример траектории частицы в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей.

число облаков, которые движутся в одном направлении, будет равно числу облаков, движущихся в противоположном направлении. Поэтому частицы преимущественно будут сталкиваться с облаками, движущимися им навстречу, то есть в среднем они должны приобретать энергию. Так возникает ускорение, называемое ускорением Ферми.

Для объяснения ускорения Ферми в свое время было предложено большое количество различных моделей (см. [31–36] и цитированную там литературу). Эти модели в той или иной степени прояснили причину ускорения. Так, для одномерной конфигурации (модель Ферми–Улама), когда частица осциллирует между двумя массивными стенками, одна из которых фиксирована, а другая движется, было показано, что для пилообразной зависимости движения стенки от времени частица будет ускоряться. В случае, однако, гладкой зависимости рост скорости частицы будет ограничен инвариантными кривыми [33; 35]. С другой стороны, для обобщенной модели, когда имеется одна осциллирующая плита в поле тяжести, фаза колебаний частицы в момент столкновения будет случайной величиной. В этом случае частица всегда ускоряется.

В работе [37] было выдвинуто предположение (известное сейчас как гипотеза ЛРА (Лоскутов, Рябов, Акиншин)), что ускорение Ферми в неавтономных бильярдах будет наблюдаться, если только соответствующий бильярд с неподвижными (фиксированными) границами обладает стохастической динамикой. Например, рассеивающий бильярд Синая [24; 38] обладает следующими хаотическими свойствами: 1) выполнение центральной предельной теоремы; 2) перемешивание; 3) распад корреляций векторов скорости. В стохастических бильярдах, даже если скорость границы является гладкой функцией времени, угол падения частицы можно рассматривать как случайную величину. Следовательно, нормальная компонента скорости в точке столкновения будет стохастической. Для газа Лоренца с открытым и ограниченным горизонтом доказаны хаотические свойства движения частицы (перемешивание, распад корреляций и т.д.), что является достаточным условием для применения модели ускорения Ферми при движении рассеивателей [18; 37].

С ускорением Ферми связано множество чисто теоретических работ по бильярдам [17; 18; 31; 39–45] (см. также цитированную в них литературу), также оно, как указывалось выше, применяется для объяснения появления быстрых электронов в плазме, взаимодействующей с изменяющимся магнитным полем [46; 47]. С ускорением Ферми связаны вопросы о создании теплового диода [] и фундаментальные рассуждения по поводу демона Максвелла [48–51].

Для вычисления ускорения Ферми в случае стохастического движения границ рассеивателя в работе [37] авторы применили подход, основанный на уравнении Фоккера-Планка. При стохастических колебаниях скорости стенки рассеивателя граница бильярда движется по закону

$$u = u_0 \cos\alpha, \tag{1.2}$$

где α — фаза, равномерно распределенная в интервале $[0, 2\pi)$, и длина свободного пробега частицы λ определена и имеет конечное значение. Два последовательных соударения не коррелированы, поэтому время корреляции равно просто времени свободного пробега $t_n = \lambda/v_n$. Уравнение Фоккера-Планка для распределения плотности вероятности для скорости частицы

$$\frac{\partial w(v,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}\left(K_1 w\left(v,t\right)\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(K_2 w\left(v,t\right)\right), \tag{1.3}$$

где кинетические коэффициенты определяются как

$$K_1 = \left\langle \frac{\Delta v_n}{t_n} \right\rangle_{v(t)=v}, \quad K_2 = \left\langle \frac{(\Delta v_n)^2}{t_n} \right\rangle_{v(t)=v}. \tag{1.4}$$

где Δv_n — изменение скорости за одно соударение, а t_n — время свободного пробега. Как доказано в [17; 18], когда $|u| \ll v$, изменение скорости при n-ном соударении $|\Delta v_n| \ll v$ и может быть представлено в форме

$$\Delta v_n = 2u_n \cos\phi_n + 2\frac{u_n^2}{v_n}\sin^2\phi_n, \tag{1.5}$$

где v_n, t_n и ϕ_n — скорость частицы, время и угол падения при n-ном соударении соответственно (см. вывод Δv_n в А). Первое слагаемое много больше, чем второе, поэтому второе слагаемое учитывается в расчетах только в том случае, если усреднение первого слагаемого дает нуль. Время и угол являются независимыми случайными величинами. Распределение плотности вероятности для угла падения

$$w(\phi_n) = \cos(\phi_n)/2. \tag{1.6}$$

В результате, ускорение Ферми при стохастических колебаниях скорости стенки рассеивателя выражается в виде

$$a_F = \frac{2\langle u^2\rangle}{3\lambda} = \frac{u_0^2}{3\lambda}. \tag{1.7}$$

Для применения бильярдной модели к физическим задачам, связанным с ускорением Ферми необходимо рассмотреть различные типы движения рассеивателей и дать термодинамическое обоснование данному эффекту, определить границы применимости модель к реальным задачам.

1.2 Аномально быстрая диффузия кластеров по поверхности высокоориентированного пиролитического графита

Важной областью применения бильярдных моделей может стать исследование хаотического движения легких частиц на поверхности массивных по сравнению с ними чешуек. При этом сами чешуйки тоже участвуют в тепловом движении и могут играть роль массивных рассеивателей. При этом понятие «Столкновение» требует дополнительных пояснений, которые будут даны в главе 2. Эта задача интересна с точки зрения фундаментальной и прикладной физики.

Производство тонких пленок с заданной структурой является основой современных нанотехнологий [3; 4; 52–58]. Взаимодействие между отдельными

Рисунок 1.3 — Диффузия кластеров по поверхности и образование островков из кластеров.

атомами и поверхностью очень сложно, и на него трудно влиять. Если же на поверхность напылять уже сформированные кластеры, атомы которых соединяются друг с другом еще до попадания на поверхность, можно добиться большей гибкости в создании наноструктур. Во-первых, кластер, состоящий из большого числа атомов, можно рассматривать как классический объект, поэтому легче предсказать, как он будет вести себя на поверхности. Во-вторых, можно варьировать структуры, образующиеся на поверхности, меняя размер и поток исходных кластеров. Попадая на подложку, кластеры начинают диффундировать на поверхности и соединяться друг с другом, образуя островки (рис. 1.3). На рисунке 1.4 представлена типичная структура островков, полученная в работе [3] экспериментально и из численного моделирования, основанного на методе осаждение-диффузия-объединение.

Источники кластеров, основаны на лазерной абляции [52]. Под действием лазерных импульсов, атомы испаряются с поверхности мишени. Синхронно с лазерным импульсом в источник импульсно подается гелий под высоким давлением, чтобы образовались кластеры. Окончательное формирование и стабилизация кластеров происходит при сверхзвуковом расширении на выходе из источника в вакуумной камере. Различные условия в источнике (тип лазера, интенсивность импульса, давление в газовом импульсе, геометрия выпускного отверстия) позволяют хорошо контролировать процесс производства кластеров.

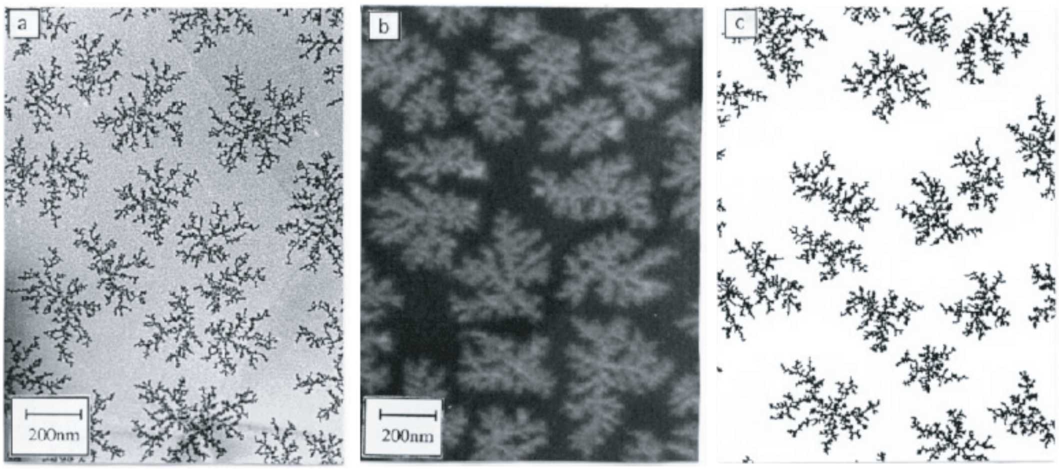

Рисунок 1.4 — Типичная структура островков, полученная экспериментально и из численного моделирования, основанного на методе осаждение-диффузия-объединение: (a) – структура из кластеров сурьмы Sb_{2300} (размер 5 нм), (b) – из кластеров золота Au_{250} (размер 2 нм), (c) – численное моделирование для кластеров Sb [3].

На выходе из источника установлен масс-спектрометр с высоким разрешением времени пролета. Нейтральные кластеры подвергаются фотоионизации, а ионы уже анализируются масс-спектрометром. Распределение кластеров по размерам (массам) имеет вид узкого гауссовского распределения. Это достигается в результате сильно неравновесного охлаждения, при котором образуются кластеры одного размера, такого, что энергия взаимодействия атомов в кластере минимальна в результате образования структуры с нужной степенью симметрии.

Затем нейтральные кластеры в вакуумной камере осаждаются на подложу из ВОПГ с энергией $E = 0.5$ эВ/атом $= 10^{-19}$ Дж/атом. Поток кластеров одинаков во всех точках поверхности и равен $10^{10} - 10^{11}$ кластеров/(см^2 с). С момента попадания кластеров на поверхность начинается процесс диффузии [3; 52].

Диффузия несомненно играет центральную роль в производстве тонких пленок и самоорганизующихся структур, основанном на помещении кластеров на поверхность. Технические возможности не позволяют следить за движением отдельных кластеров, поэтому в экспериментах о коэффициенте диффузии судят по косвенным данным, например, по изменению размеров островков. Экспериментально доказано, что кластеры золота и сурьмы диффундируют на поверхности графита удивительно быстро, несмотря на большой размер [3]. То же самое можно сказать о платине и серебре [2; 5]. Согласно экспериментальным данным,

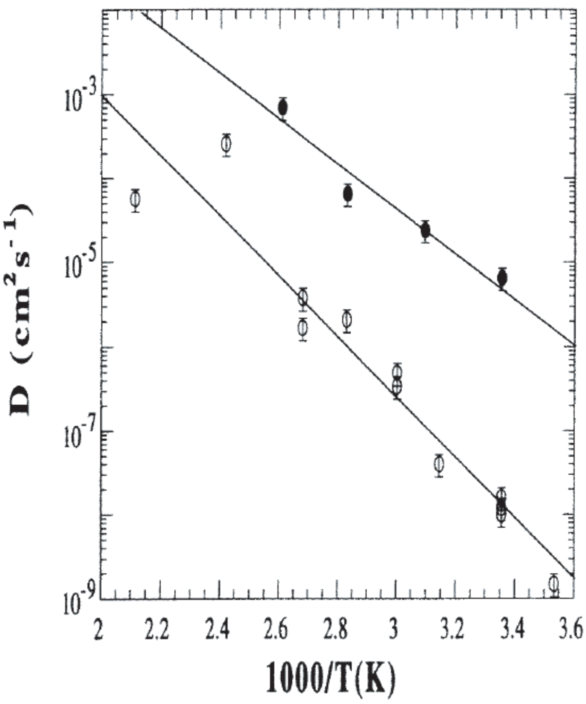

Рисунок 1.5 — Экспериментальная зависимость коэффициента диффузии Sb_{2300} (○) и Au_{250} (●) на графите от температуры [3].

температурная зависимость удовлетворяет закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \tag{1.8}$$

Аррениусовская зависимость логарифма коэффициента диффузии от обратной температуры представлена на рис. 1.5 [3]. Попытки объяснения аномально высоких коэффициентов диффузии порождают множество противоречий. Так, высокую скорость диффузии нельзя объяснить остаточной энергией от адсобции кластера, так как кластеры осаждаются на поверхность с малой энергией. Численные эксперименты, основанные на методе молекулярной динамики подтверждают, отсутствие аномально длинных скачков, которые позволяли бы применить формализм скачков Леви [54], но при этом дают на порядки меньшие значения для коэффициентов диффузии, чем в экспериментах. Аномально высокая скорость диффузии таких кластеров объясняется в литературе их слабым взаимодействием с подложкой из графита. Это связано со значительной разницей в характерных размерах решеток для графита: $l_0 = 2.5 \cdot 10^{-10}$ м, а, например, для золота $l_{Au} = 3 \cdot 10^{-10}$ м [1]. Однако, энергию, необходимую для движения, кластер может получить только от подложки. Таким образом, слабое взаимодействие само по себе не объясняет высокую скорость диффузии, и требуется найти специальный механизм ускорения кластера.

1.3 Движение чешуек графита

Отдельные слои графита (графеновые чешуйки) параллельны друг другу и соединены между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами, образуя кристаллиты (кристаллические зерна). Как правило, в графите отдельные кристаллиты не упорядочены. В ряде случаев отдельные кристаллиты упорядочены, т.е. все слои графита практически параллельны друг другу. Такой графит бывает как природный, так и искусственный. Искусственный называют высокоориентированным пиролитическим графитом (ВОПГ). Его поверхность главным образом состоит из гладких больших террас, или чешуек [1]. Каждая такая чешуйка является монослоем, то есть графеном.

С момента открытия графена, этот материал привлекал внимание научного сообщества благодаря своим уникальным электронным и механическим свойствам [59]. На поверхности ВОПГ графеновые чешуйки обладают подвижностью и способны диффундировать по нижним слоям графита. Скользкость, а значит, подвижность чешуек меняется в широких пределах. Одним из наиболее интересных свойств графена является сверхскользкость, то есть пренебрежимо малое статическое трение между слоями графена [60]. Поскольку сверхскользкость важна для применений в приборах, большинство экспериментов проводятся при комнатной температуре и влажности. В [61] экспериментально показано, что эффект сверхскользкости не зависит от прилагаемой к чешуйке перпендикулярной движениюнагрузки вплоть до 1.67 MPa. На подвижность чешуйки могут влиять несколько факторов:

1. Расположение чешуйки относительно других чешуек влияет на скорость ее движения. Верхние чешуйки слабее связаны с остальными чешуйками. Чешуйка, расположенная в верхнем слое поверхности движется быстрее чешуек расположенных под ней.
2. В соответствии с [60; 62], энергия взаимодействия между чешуйкой и поверхностью графита сильно зависит от угла поворота чеушйки отно-

сительно поверхности. При определенных углах поворота вектора решетки чешуйки и слоя графита параллельны становятся параллельны. При таких углах вектора решетки чешуйки сонаправлены с векторами решетки поверхности графита (Рис. 1.6 (a)) и энергия взаимодействия чешуйки и нижнего слоя сравнительно велика, т. е. для того чтобы начать двигаться, чешуйка должна преодолеть значительный потенциальный барьер. При других углах чешуйка не сонаправлена с поверхностью графита (Рис. 1.6 (b)) и энергия чешуйки слабо зависит от ее положения (т. е. практически нет потенциального барьера для движения). В таком случае подвижность чешуйки может быть довольно высокой. Таким образом, чешуйка графита движется между метастабильными сонаправленными состояниями. Поворот чешуйки из сонаправленного в несонаправленное состояние происходит при одновременном поступательном движении до следующего сонаправленного состояния, и т.д. Различные чешуйки могут иметь различную подвижность из-за того, что они имеют различные углы поворота относительно поверхности графита. Экспериментально эффект сверхскользкости наблюдался для чешуек размером 100мкм^2, при этом была обнаружена зависимость силы трения от поворота чешуйки [63]. Эти сила резко возрастала при каждом повороте на $60°$, затем резко спадала.

3. Стабильная структура графеновой чешуйки не является плоской, а волнообразной [64]. Это усиливает указанные эффекты зависимости от ориентации чешуйки.
4. Еще одним важным фактором является количество дефектов в чешуйках. Дефекты приводят к увеличению трения и, следовательно, к уменьшению ее подвижности.
5. К увеличению подвижности может приводить деформация чешуйки [65]. Так, например, трение может уменьшиться из-за биаксиального растяжения чешуйки, т.к. оно приводит к различию между размерами решетки чешуйки и нижних слоев.
6. Тепловое возбуждения приводит к уменьшению трения [66], так как тепловые флуктуации также приводят к искажению решетки, и уменьшению энергии взаимодействия между чешуйкой и нижними слоями. Это

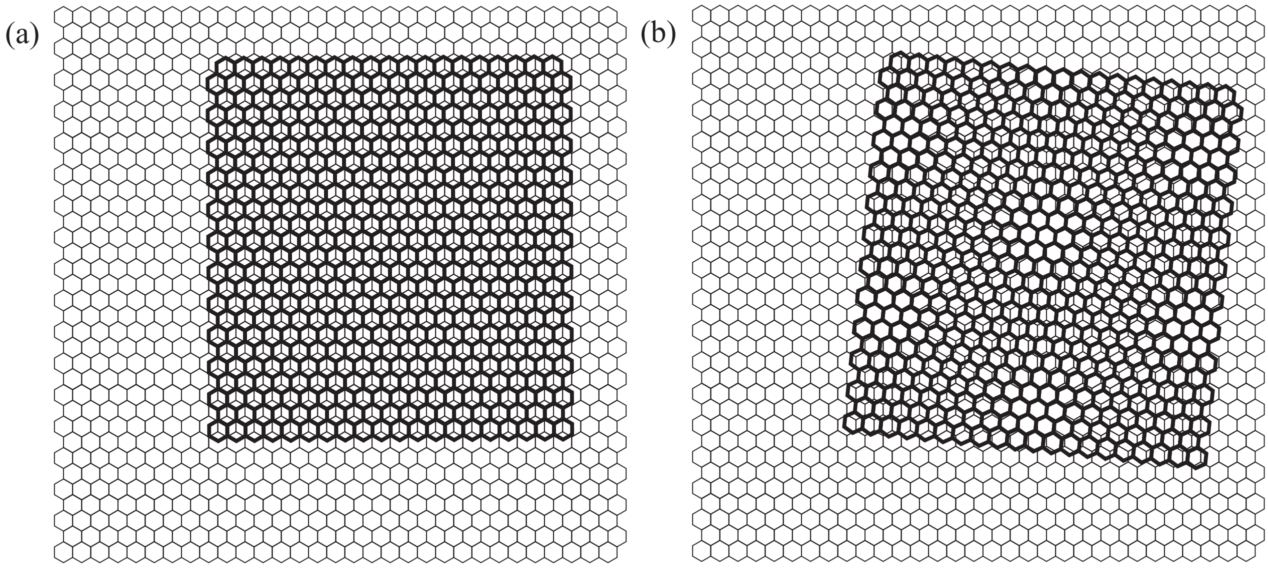

Рисунок 1.6 — Упрощенная модель возможных состояний графеновой чешуйки (a) Сонаправленное состояние соответствует относительно сильному взаимодействию с поверхностью графита. (b) Не сонаправленное состояние соответствует относительно слабому взаимодействию и, следовательно, относительно большой скользкости.

соответствует режиму непрерывного скольжения и зависимости трения от температуры по закону Аррениуса.

Все эти факторы могут приводить к сверхскользкости графеновых чешуек, а значит к большой скорости движения чешуйки как целого. Эти факторы влияют на потенциальные барьеры для выхода из метастабильных состояний (энергию активации E_a).

Для нашей задачи важно, что сверхскользкость обнаружена и между поверхностями графена и золота [67]. В этих экспериментах, наоборот, полоски графена скользили по поверхности золота. Но эти результаты характеризуют особенности взаимодействия данных поверхностей в общем виде.

Возникает вопрос, как будет влиять движение и ориентация чешуек графена на диффузию кластеров по поверхности ВОПГ. Теоретических исследований пока не произведено, хотя из экспериментов следует, что на различных чешуйках кластеры диффундировали с расличной скоростью (см. рис. 1).

Глава 2. Движение чешуек графита и их влияние на диффузию кластеров по поверхности чешуек

В данной главе предлагается подход к объяснению аномально быстрой диффузии металлических кластеров на поверхности графита с помощью ускорения Ферми и предлагаются модели взаимодействия кластера с чешуйкой и модели движения чешуйки. Также предлагается модель ускорения Ферми для частицы, взаимодействующей с рассеивателем имеющим конечную массу. Результаты, представленные в данной главе опубликованы в работе [14].

2.1 О возможности быстрой Аррениусовской диффузии кластеров

Рассмотрим подробно возможность быстрой Аррениусовской диффузии кластеров по поверхности ВОПГ на примере кластеров золота Au_{250}. Энергия активации составляет $E_a \approx 0.5$ эВ $\approx 10^{-19}$ Дж [3]. Предположим, что частица находится в течение какого-то времени в связанном состоянии (в потенциальной яме), а затем совершает прыжок до следующего метастабильного состояния. Тогда аномально большие скорости прыжков связаны с преодолением потенциального барьера E_a. Покажем, что такое предположение приводит к абсурдным выводам.

Если движение начинается в результате преодоления потенциального барьера, то кинетическая энергия будет по порядку величины равна энергии активации. Масса кластера золота, состоящего из 250 атомов, равна $m \approx 10^{-22}$ кг. Отсюда получаем скорость кластера $v_E \approx 50$ м/с. Эта скорость больше тепловой при заданном интервале температур, но на порядки меньше скорости v_{exp}, получающейся из результатов эксперимента, в предположении данного механизма диффузии. Экспериментальная скорость v_{exp} может быть оценена по прядку величины следующим образом. Пусть τ — время, в течение которого кластер совершает тепловые колебания вблизи некоторого положения равновесия, и t_0 – время, в течение которого кластер движется до следующего положения равновесия, то есть время прыжка. Минимальная длина прыжка соответствует размеру ячейки графита $l_0 \approx 2.5 * 10^{-10}$ м. Специальных исследований для выяснения статистики длин свободного пробега кластеров золота не проводилось. Но на основе общей теории диффузионных скачков [68] при малом взаимодействии кластера с подложкой можно приближенно оценить среднюю длину пробега как $l \approx 10 l_0 \approx 2.5 * 10^{-9}$ м. Тогда скорость прыжков $v_{exp} = l/t_0$, а характерные времена можно оценить из экспериментальных данных о предэкспоненциальном множителе. Коэффициент диффузии определен как

$$D = \frac{2l^2}{\tau} = \frac{2l^2}{t_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где предэкспоненциальный множитель (префактор) $D_0 \approx 10^{-1}$м^2/с. Получаем

$$t_0 = \frac{2l^2}{D_0} \approx 10^{-16} c.$$

Соответственно, $v_{exp} \approx 10^7$ м/с, что на шесть порядков больше той скорости, до которой частицу может разогнать потенциальный барьер. Но, главное, это приводит к релятивистским эффектам, что для данной задачи просто абсурдно!

Таким образом, аррениусовская зависимость коэффициента диффузии кластера от температуры, которая была получена в экспериментах [3], не может быть следствием активационного механизма движения кластера. Также, необходим некоторый отдельный механизм ускорения частицы. Мы предполагаем, что таким механизмом является описанное выше ускорение Ферми, возникающее при взаимодействии кластера с движущейся чешуйкой графита, а аррениусовская экспонента $\exp\left(-E_a/kT\right)$ появляется в коэффициенте диффузии кластеров из-за активационного механизма движения чешуйки графита. Энергия активации в выражении 1.8, является энергией активации движения чешуйки графита. Из этой энергии можно оценить средний квадрат скорости движения чешуйки

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{E_a \exp\left(-E_a/kT\right)}{M},$$

где M — масса чешуйки. Если найти приблизительное значение для длины свободного пробега λ кластера на поверхности чешуйки, это выражение можно использовать для оценки ускорения Ферми для кластера, подставляя это значение в формулу 1.7.

2.2 Модели взаимодействия кластеров с чешуйкой

Как было показано в главе 1, причиной возникновения ускорения Ферми при диффузии кластеров по поверхности графита является чешуйчатая структура графита. Кластеры осажденные на поверхность чешуйки графита начинают двигаться, сталкиваются друг с другом, слипаются и формируют островки. Кластеры имеют примерно одинаковый размер и малые начальные энергии, поток кластеров однородный. Можно было бы предположить, что размеры островков, образовавшихся из этих кластеров на различных чешуйках должны быть одинаковыми. Однако эксперимент доказывает, что размеры островков а) приблизительно одинаковы для одной чешуйки; б) различны для разных чешуек. Полученный в эксперименте рисунок 1 ([2]) показывает пример распределения по поверхности графита островков, состоящих из кластеров. Основываясь на том, что на различных чешуйках образуются островки различного размера, размер островков зависит от отношения коэффициента диффузии и потока кластеров, а поток кластеров однородный, можно сделать вывод, что на различных чешуйках коэффициент диффузии различается. Таким образом, кластеры по-разному ускоряются на разных чешуйках. Увеличение ускорения ведет к увеличению коэффициента диффузии. Как уже упоминалось, размер островков возрастает при увеличении коэффициента диффузии. Значит, чешуйки с большими островками двигаются быстрее.

Для аналитического описания влияния движения чешуек на движение кластера по поверхности графита, необходимо знать, как происходит взаимодействие кластера с чешуйкой в конкретном эксперименте. На это взаимодействие могут влиять различные факторы, например наличие дефектов на поверхности. Например, как исследовалось в работе [69], взаимодействие диффундирующего кластера с дефектом в виде отверстия в чешуйке, показанным на рисунке 2.1 может быть описано как столкновение с барьером. Так, в каждом конкретном эксперименте движение вид и скорость движения кластера зависит от количества дефектов на подложке. Кластер может быть достаточно сильно связан с поверхностью из-за большого количества дефектов, а при малом количестве дефектов, он может свободно двигаться по поверхности. Таким образом, можно предложить две модели, описывающие эти предельные случаи:

– Практически свободное движение кластера по поверхности. В этом случае, диффузию кластеров можно рассматривать как диффузию идеального газа. Возможность описания поверхностной диффузии на графите в соответствии с моделью двумерного идеального газа обоснована экспериментально и методами молекулярной динамики в работе [70]. При этом в некоторые моменты времени (при резких скачках чешуйки) взаимодействие с чешуйкой все-таки происходит, и в эти моменты происходит передача кластеру импульса от движущейся чешуйки графита. Помимо моментов резких скачков чешуйки усиление взаимодействия кластера с чешуйкой может происходить в результате взаимодействия кластера с дефектом чешуйки.
– Медленная диффузия кластера, когда он находится в каком-то метастабильном состоянии, а затем переходит в следующее. При этом кластер практически постоянно взаимодействует с движущейся чешуйкой, и ускоряется.

Таким образом, в зависимости от свойств конкретного ВОПГ, кластер может двигаться по-разному. В любом случае на его диффузию влияет движение чешуйки графита, на которой находится кластер.

2.3 Модели движения чешуек

В 1.3 было написано, что движение чешуек графита зависит от многих факторов, таких как количество дефектов в чешуйке, поворот кристаллической оси чешуйки относительно нижних слоев графита, деформация чешуйки и т.д. В зависимости от того, какие факторы будут преобладать, чешуйка может двигаться по-разному. Можно предложить следующие модели движения чешуйки:

– **Быстрое квазипериодическое движение.** Когда в ВОПГ сравнительно мало дефектов, преобладающим фактором, влияющим на движение

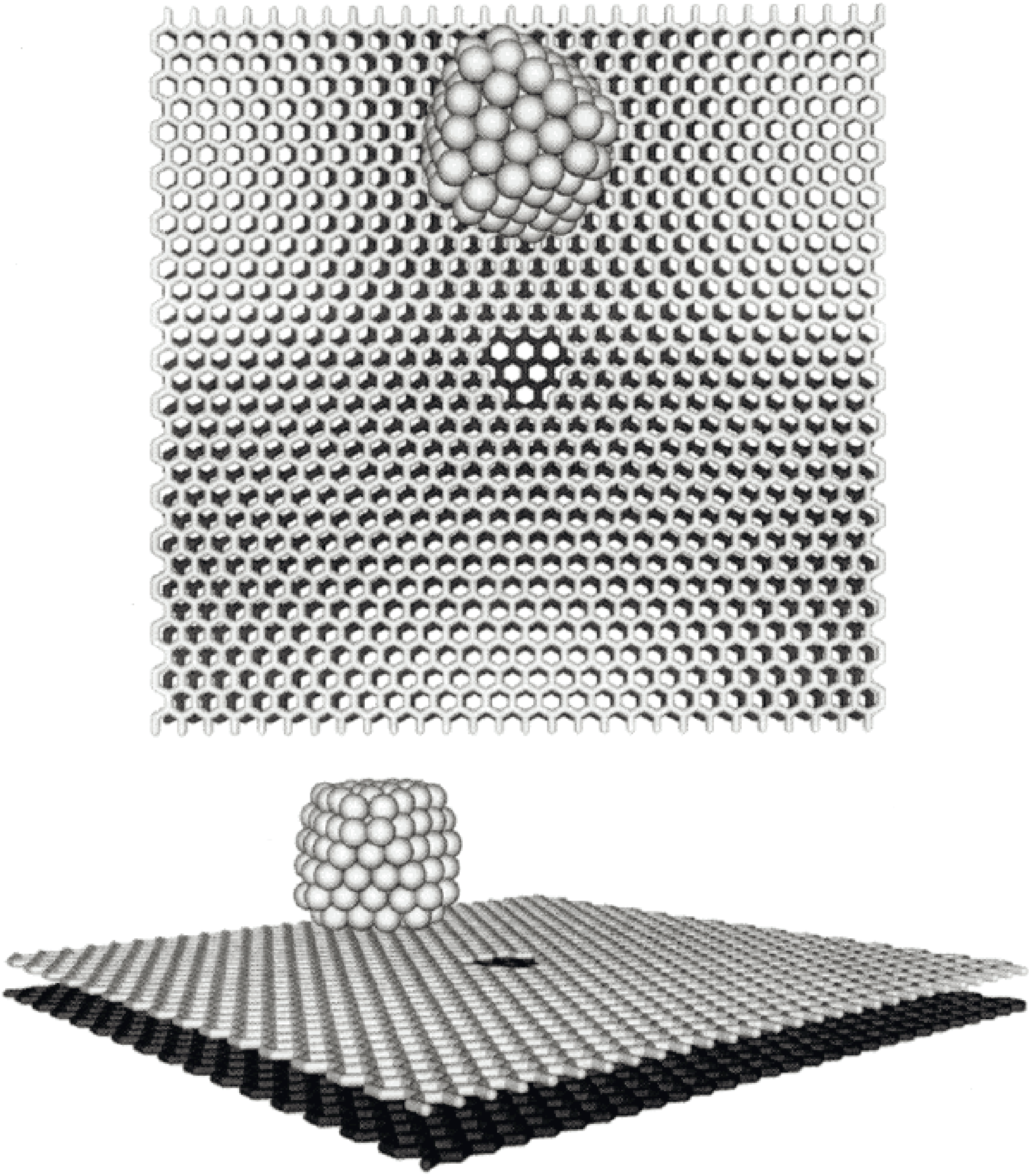

Рисунок 2.1 — Вид сверху (верхний рисунок) и сбоку (нижний рисунок) кластера Au_{140} на поверхности графита с 13-атомным дефектом-дыркой в центре верхнего слоя [69].

чешуйки, будет поворот кристаллических осей чешуйки относительно нижних слоев. Чешуйка будет свободно двигаться (состояние A на рис. 2.2) до того момента, пока направление ее осей не совпадет с направлением осей слоя, лежащего под ней(состояние B на рис. 2.2). Когда чешуйка придет в сонаправленное с нижним слоем состояние, сила трения возрастет, и чешуйка приостановится. Когда чешуйка повернется дальше, и сила трения уменьшится, из-за тепловых флуктуаций свободное скольжение начнется снова (состояние C на рис. 2.2). Если предположить, что поступательное и вращательное движение чешуйки происходят независимо, и сила трения относится только к поступательному движению, а момент импульса сохраняется, то движение будет обладать квазипериодичностью, так как при вращении чешуйка будет то приходить в состояние с большой силой трения, то выходить из него и продолжить скольжение.

- **Быстрое случайное движение.** Когда дефектов мало и чешуйка достаточно сильно деформирована, она слабо связана с поверхностью, а значит будет двигаться достаточно быстро. При этом нет никаких факторов приводящих к квазипериодичности. На рисунке 2.3 видно, что связь чешуйки с нижним слоем не зависит от того, находится ли чешуйка в сонаправленном состоянии, или нет.
- **Медленное случайное движение.** Когда в ВОПГ достаточно много дефектов, их влияние на движение чешуйки графита преобладает над всеми остальными фактормами. Достаточно долго чешуйка находится в метастабильном состоянии, а потом перескакивает в другое близкое метастабильное состояние.

Как отмечалось выше различным типам движения чешуек в нашей бильярдной модели будут соответствовать разные типы движения рассеивателей.

2.4 Условия применимости бильярдных моделей к объектам конечной массы

Классическая модель ускорения Ферми предполагает, что рассеиватели, с которыми взаимодействует частица, имеют бесконечную массу ($M \to \infty$). Однако для применения модели ускорения Ферми к реальным физическим процессам необходимо обобщить эту модель на случай, когда масса рассеивателя (чешуйки) не бесконечна, а просто много больше массы частицы (кластера), и, соответственно, когда кинетическая энергия движения рассеивателя много больше энергии частицы ($mv^2 \gg Mu^2$). Тогда мы можем пренебречь отдачей при соуда-

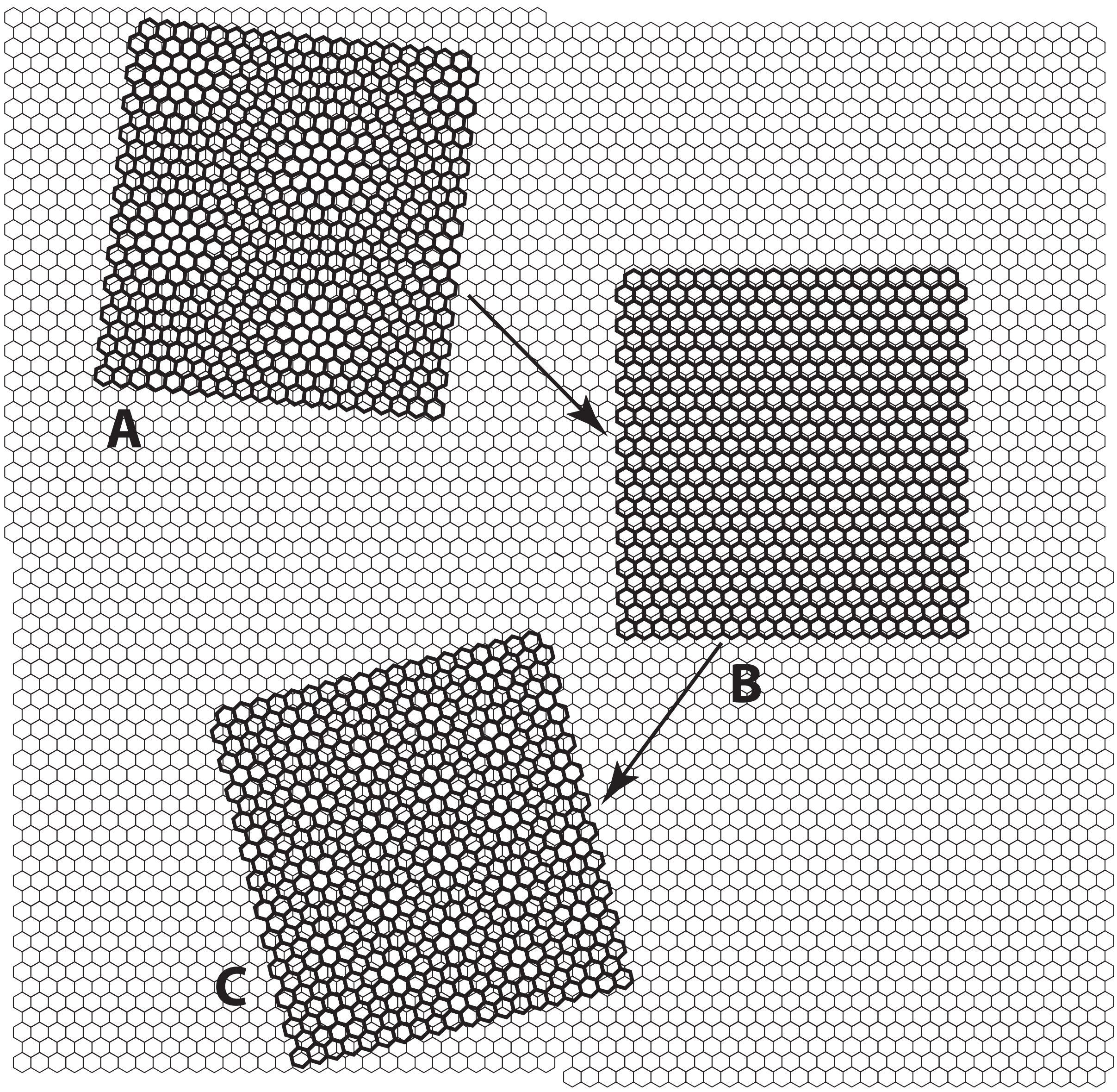

Рисунок 2.2 — Движение чешуйки графита в зависимости от поворота кристаллических осей чешуйки относительно осей нижнего слоя. В состоянии A чешуйка слабо связана с поверхностью и движется свободно, в состоянии B трение между чешуйкой и нижним слоем возросло, и чешуйка остановилась. После дальнейшего поворота кристаллических осей чешуйка возобновила движение (состояние C).

рениях. По мере роста скорости частицы это условие перестает выполняться и ускорение исчезает. Таким образом, можно ввести некоторую критическую скорость частицы $v_c \approx \sqrt{Mu^2/m}$ при достижении которой процесс ускорения Ферми a_F прекращается. Простейшее уравнение, моделирующее изменение средней

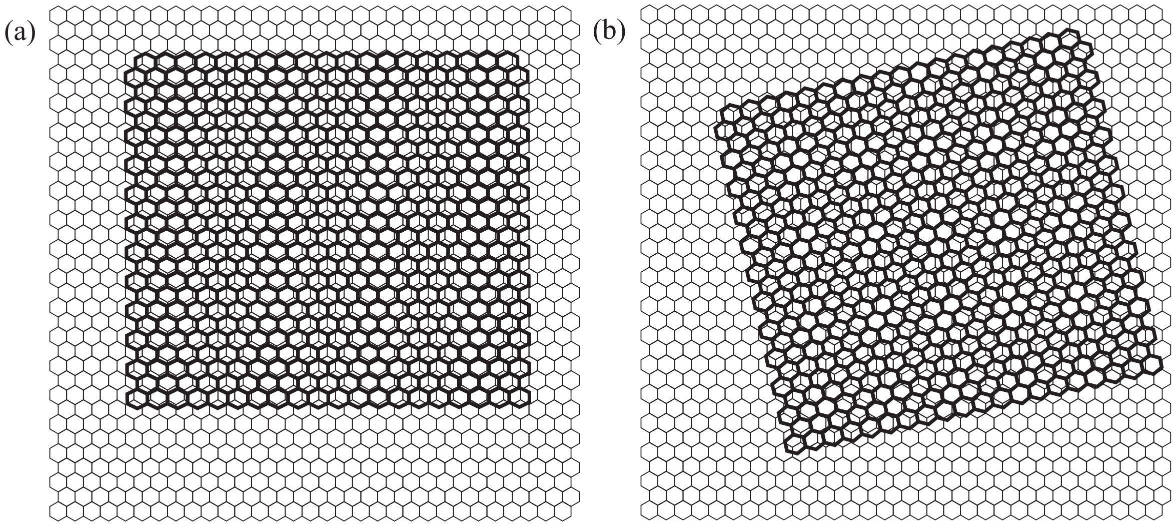

Рисунок 2.3 — Движение деформированной чешуйки графена по поверхности ВОПГ.

скорости частицы $v < v_c$ можно представить в виде

$$\dot{v} = -\gamma v + a_F \left(1 - \frac{v}{v_c}\right),$$

где γ — коэффициент трения. Решение этого уравнения при начальном условии $v_0 < v_c$

$$v(t) = \frac{a_F}{\gamma + a_F/v_c} + \left(v_0 - \frac{a_F}{\gamma + a_F/v_c}\right) \exp\left(-\left(\gamma + \frac{a_F}{v_c}\right) t\right). \qquad (2.1)$$

Получаем на малых временах некоторый рост скорости близкий к линейному с коэффициентом пропорциональности a_F, а на больших временах стремление к постоянному значению $v_\infty = \frac{a_F}{\gamma + a_F/v_c}$.

Оценим и сравним массы кластеров и чешуей, чтобы показать применимость бильярдной теории. Рассмотрим, например, кластеры золота, для которых существует много экспериментальных данных [3]. Масса кластера золота, состоящего из 250 атомов равна $m \sim 10^{-22}$ kg. В соответствии с рисунком 1, линейный размер чешуйки графита примерно равен 10^{-6} m, и, следовательно, содержит примерно $N \sim 10^7$ атомов углерода. Тогда, масса чешуйки графита $M \sim 10^{-19}$ kg много больше массы кластера m. Тогда, критическая скорость, при которой перестает быть применимой модель ускорения Ферми

$$v_c = \sqrt{2E_a/m} \sim 40 \text{ м/с} \gg v = D/l \sim 1 \text{ м/с},$$

где $l \approx 10l_0 \sim 2.5 \cdot 10^{-9}$ м — длина скачка. Таким образом, удовлетворяется условие применимости бильярдной теории.

Выводы к главе 2

В данной главе показано, что причиной аномально быстрой диффузии кластеров металлов по поверхности ВОПГ является ускорение Ферми, возникающее при взаимодействии кластера с чешуйкой графита, движущейся как целое. Кластер движется по поверхности свободно, Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии кластеров от температуры возникает из-за активационного механизма движения чешуйки графита. Диффузия кластеров по чешуйке качественно не зависит от типа движения чешуйки.

Глава 3. Ускорение Ферми как результат теплопередачи и механической работы при стохастическом и периодическом движении стенок рассеивателей

В данной главе обобщается подход уравнение Фоккера-Планка (УФП) к движению частицы в бильярде с движущимися рассеивателями на случай периодических колебаний стенок бильярда. Также дается термодинамическая интерпретация взаимодействия частицы с движущимися рассеивателями для случайных и периодических колебаний стенок рассеивателя. Рассматривается термодинамика ансамбля частиц (кластеров) с переменным числом частиц. Результаты, представленные в данной главе частично опубликованы в [11; 12].

3.1 Уравнение Фоккера-Планка для распределения скоростей

3.1.1 Корреляционные свойства изменений скорости

Применение УФП для вычисления ускорения Ферми в случае стохастических колебаний стенок рассеивателей было предложено в работе [37] и подробно рассматривается в разделе 1.1. Возможность обобщения этого подхода на случай периодического движения рассеивателей требует дополнительного обоснования. Ускорение частицы в бильярде является нестационарным импульсным процессом, где каждый импульс соответствует соударению с рассеивателем. С течением времени расстояние между импульсами в среднем уменьшается в связи с ускорением Ферми. Возможность применения уравнения Фоккера-Планка в случае импульсных шумов подробно исследовалась в работах [71–73]. Там показано, что для шумов с разными корреляционными свойствам при прочих равных условиях получаются заметно отличающиеся результаты. Поэтому важно исследовать корреляционные свойства изменений скорости частицы. Изменения скорости при каждом соударении не являются марковским процессом, поскольку они определяются периодическим движением рассеивателей. С другой стороны, корреляции этих изменений исчезают со временем из-за хаотического характера движения самой частицы. Рассмотрим условия применимости подхода

УФП к случаю периодических колебаний. При синхронных колебаниях стенок рассеивателей со скоростью, определяемой некоторой периодической функцией $u(t) = u(t+T)$, $\int\limits_0^T u(t)dt = 0$, влияние этого движения на динамику частицы можно рассматривать как шум, так как временные интервалы между соударениями можно рассматривать как независимые случайные величины из-за наличия перемешивания в системе. В соответствии с рассеивающими свойствами бильярдов можно определить время корреляции скорости. Тогда динамика модуля скорости $v(t)$ является марковским процессом, если шаг по времени больше чем время корреляции [74]. Расчитаем для примера время корреляции изменений скорости частицы в случае гармонических колебаний скорости границы бильярда. Скорость стенки рассеивателя для гармонических колебаний определяется как

$$u_n = u_0 \cos(2\pi t_n/T). \tag{3.1}$$

В общем случае зависимость ускорения Ферми от периода T нетривиальна. Если $T \gg \lambda/v_0$ (период много больше, чем время свободного пробега), изменения скорости за два последовательных соударения Δv_n и Δv_{n+1} положительно коррелированы. Если $T \ll \lambda/v_0$, изменения скорости не коррелированы, фазу скорости границы $2\pi t_n/T$ можно рассматривать как случайную величину. Далее мы предполагаем, что выполняется первое неравенство ($T \gg \lambda/v_0$), чтобы сохранялось влияние периодичности скорости $u(t)$. Кроме того, это неравенство будет только усиливаться по мере ускорения частицы и, соответственно, уменьшения времени свободного пробега. С другой стороны, период T ограничен еще одним условием. Если $Tu_0 \simeq \lambda$, изменение размера рассеивателя приближается к длине свободного пробега λ, понятие постоянной области движения частицы и длины свободного пробега теряет смысл, и нарушается принцип локального равновесия, и процесс перестает быть квази-стабильным. Таким образом, термодинамическая интерпретация процесса возможна только при условиях

$$\frac{\lambda}{v_0} \ll T \ll \frac{\lambda}{u_0}. \tag{3.2}$$

Чтобы доказать, что динамика скорости может быть представлена как марковский процесс, расчитаем корреляционную функцию и оценим время корреляции изменений скоростей на n-ом и j-ом шагах. Корреляционная функция

$$\langle \Delta v_n \Delta v_j \rangle - \langle \Delta v_n \rangle^2 = \langle (\Delta v_n)^2 \rangle \delta_{nj} + K_{nj} - \langle \Delta v_n \rangle^2, \tag{3.3}$$

где δ_{nj} символ Кронекера. В соответствии с уравнениями (1.5) — (1.6), первый и второй моменты изменения скорости определяются следующим образом

$$\langle (\Delta v_n)^2 \rangle = \frac{4u_0^2}{3}, \quad \langle \Delta v_n \rangle^2 = \frac{u_0^4}{9v_n^2} \ll \langle (\Delta v_n)^2 \rangle. \tag{3.4}$$

Третьим слагаемым можно пренебречь, а второе слагаемое является корреляцией между различными соударениями

$$K_{nj} = \langle \Delta v_n \Delta v_j \rangle_{j \neq n}. \tag{3.5}$$

Мы пренебрегаем вторым слагаемым в уравнении (1.5), так как оно много меньше, чем первое. Первое слагаемое является стационарным. Таким образом, K_{nj} зависит только от $N = j - n$

$$K_{nj} = K_N = \langle \Delta v_0 \Delta v_N \rangle_{N \geq 1} = \int_0^\infty \Delta v(t_0) \Delta v(t_N) w(t_N | t_0) dt_N, \tag{3.6}$$

где $w(t_N | t_0 = 0)$ — распределение плотности вероятности для времени N-ного соударения при условии, что время первого соударения $t_0 = 0$ [71]. Это распределение плотности вероятности можно получить из экспоненциального распределения для времени между двумя последовательными соударениями. Для газа Лоренца со случайным распределением рассеивателей средняя длина свободного пробега распределена экспоненциально. В [18] доказано, что для бильярдов с более сложной конфигурацией распределение по длинам свободного пробега с достаточной точностью также может быть аппроксимировано экспонентой. Следовательно, время свободного пробега также распределено экспоненциально со средним значением $\tau = \lambda / v$. При этом мы пренебрегаем изменением скорости за время корреляции по сравнению с величиной скорости частицы. Распределение плотности вероятности для времени N-ного соударения

$$w(t_N | t_0) = \frac{t_N^{N-1} \exp(-\frac{t_N}{\tau})}{\tau^N (N-1)!}. \tag{3.7}$$

Подставляя уравнения (1.5) – (3.2) в уравнение (3.6), получаем

$$K_N = \frac{\pi^2 u_0^2}{8} \int_0^\infty \left(e^{i\omega t_N} + e^{-i\omega t_N}\right) w(t_N|t_0) dt_N.$$

Подставляя уравнение (3.7), получаем

$$K_N = \frac{\pi^2 u_0^2}{8} \frac{(1/\tau - i\omega)^{-N}}{\tau^N} \int_0^\infty \frac{t_N^{N-1} \exp(-\frac{t_N}{(1/\tau - i\omega)^{-1}})}{(1/\tau - i\omega)^{-N}(N-1)!} dt_N + c.c.$$

Интеграл равен 1, в силу нормировки распределения вероятности. Следовательно,

$$K_N = \frac{\pi^2 u_0^2}{4} \frac{\cos(N \arctan(\omega\tau))}{(1 + (\omega\tau)^2)^{N/2}},$$

Учитывая, что $\omega\tau \ll 1$ в соответствии с условием (3.2), мы получаем

$$K_N \approx \frac{\pi^2 u_0^2}{4} \frac{\cos(N\omega\tau)}{(1 + (\omega\tau)^2)^{N/2}}. \tag{3.8}$$

Чтобы оценить время корреляции для случайного процесса, мы используем два широко известных определения [74]. Для стохастических дифференциальных уравнений и соответствующих уравнений Фоккера-Планка время корреляции t_c^{int} чаще всего определяется с помощью интегрального определения как $t_c^{int} = \int_0^\infty \langle \Delta v_k \Delta v_j \rangle dt / \sigma_v^2$, где $t = N\tau$. Используя уравнения (3.3), (3.4) и (3.8) и учитывая, что $\sum_{N=1}^\infty K_N = 0$ (это хорошо видно из представления корреляционной функции в виде суммы комплексно сопряженных слагаемых), получаем

$$t_c^{int} = \tau + \frac{\tau}{\sigma_v^2} \sum_{N=1}^\infty K_N = \tau.$$

Иногда для знакопеременных функций время корреляции t_c^0 определяется как первый нуль корреляционной функции. Соответствующий номер импульса $N^0 = t_c^0/\tau$ определяется как

$$K_{N^0} = 0; \quad \frac{2\pi\tau N^0}{T} = \frac{\pi}{2}.$$

Таким образом, получаем $t_c^0 = T/4$.

При условии (3.2) среднее время свободного пробега меньше чем период осцилляций стенок рассеивателя T, следовательно, время корреляций близко к периоду T. Тогда период может играть роль шага по времени в УФП.

3.1.2 Решение уравнения Фоккера-Планка

Так как период колебаний стенок рассеивателя может играть роль времени корреляции в УФП для распределения плотности вероятности по скоростям частицы

$$\frac{\partial w(v,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}\left(K_1 w\left(v,t\right)\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}\left(K_2 w\left(v,t\right)\right), \tag{3.9}$$

в случае периодических колебаний рассеивателя, кинетические коэффициенты определяются как

$$K_1 = \frac{\langle \Delta v_T \rangle}{T}, \qquad K_2 = \frac{\left\langle (\Delta v_T)^2 \right\rangle}{T}.$$

Изменение Δv_T может быть рассчитано как сумма всех изменений скорости, произошедших за время T. Можно представить изменение Δv_T как интеграл ускорений $\Delta v_n / \Delta t_n$, где Δt_n — интервал времени, соответствующий n-ному соударению. Этот интервал определяется средним для скоростей до и после n-ного соударения $(v_n + v_{n+1})/2$

$$\Delta t_n = \lambda \left(v_n + \frac{\Delta v_n}{2} \right)^{-1}. \tag{3.10}$$

Используя это уравнение и уравнения (1.5) — (1.6), получаем

$$\langle \Delta v_T \rangle = \left\langle \int_0^T \frac{\Delta v_n}{\Delta t_n} dt \right\rangle = \frac{2T\langle u^2 \rangle}{\lambda}. \tag{3.11}$$

Второй момент изменения скорости получаем, используя уравнение (3.4),

$$\langle (\Delta v_T)^2 \rangle = N_T \langle (\Delta v_n)^2 \rangle = \frac{8Tv}{3\lambda} \langle u^2 \rangle, \tag{3.12}$$

где $N_T = Tv/\lambda$ — среднее число соударений за время T. Подставляя это выражение в коэффициенты 3.1.2, получаем

$$K_1 = \frac{2\langle u^2\rangle}{\lambda}, \quad K_2 = \frac{8v\langle u^2\rangle}{3\lambda}.$$

На больших временах распределение имеет вид

$$w(v,t) = \frac{2}{\sqrt{\pi v}}\left(\frac{3\lambda v}{2u_0^2 t}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\lambda v}{2u_0^2 t}\right).$$

Это приводит к асимптотическому поведению средней скорости и второго момента

$$\langle v(t)\rangle = v_0 + \frac{2\langle u^2\rangle t}{\lambda} = v_0 + a_F t, \tag{3.13}$$

$$\langle v^2(t)\rangle = \frac{5}{3}\langle v(t)\rangle^2. \tag{3.14}$$

То есть, средняя скорость бильярдной частицы линейно растет со временем, и ускорение Ферми зависит от интенсивности колебаний стенки рассеиватиля, то есть его зависимость от амплитуды колебаний различается для различных типов колебаний. Например, для гармонических колебаний скорости рассеивателя $\langle u^2\rangle = u_0^2/2$, таким образом ускорение Ферми $a_F = u_0^2/\lambda$ в три раза больше, чем для стохастического движения стенки рассеивателя.

3.2 Квазистабильные процессы

Полученному в разделе 3.1.2 уравнению Фоккера-Планка соответствует уравнение Ланжевена или стохастическое дифференциальное уравнение

$$\dot{v} = \alpha + \beta\sqrt{v}\xi$$

где $\xi(t)$ — белый шум, $\langle\xi\xi_\tau\rangle = 2D\delta(\tau)$, $\alpha = 4\langle u^2\rangle/(3\lambda)$, $\beta = \sqrt{4\langle u^2\rangle/(3\lambda)}$.

Этот процесс является корневым процессом Бесселя, поскольку отличается от процесса Бесселя заменой виде $x \sim \sqrt{v}$

$$\dot{x} = \frac{n-1}{2x} + \xi(t)$$

Данный процесс является частным случаем квазистабильного процесса с $\gamma = 1/2$, описываемого уравнением

$$\dot{x} = \alpha x^{\mu} + \beta x^{\gamma}\xi(t),$$

где $\mu = 2\gamma - 1$.

Этот процесс характеризуется устойчивым типом временной динамики моментов. В частности

$$\langle x \rangle \sim t^{\frac{1}{2(1-\gamma)}}, \quad \langle x^2 \rangle \sim t^{\frac{1}{1-\gamma}}$$

Кроме того, соотношение вкладов устойчивого и случайного слагаемых остается постоянным. А именно, уравнение с нулевым первым или вторым слагаемым дают одинаковую временную динамику

$$\dot{x} = \beta x^{\gamma}\xi(t)$$

$$\frac{\dot{x}}{x^{\gamma}} = \frac{d}{dt}\left\langle \frac{x^{-\gamma+1}}{1-\gamma} \right\rangle = \beta\xi(t)$$

то есть, процесс $x^{1-\gamma}$ является Виннеровским процессом и

$$\langle x^{2(1-\gamma)} \rangle \sim t$$

Следовательно,

$$\langle x \rangle \sim t^{\frac{1}{2(1-\gamma)}}$$

Теперь рассмотрим процесс без шумового слагаемого

$$\dot{x} = \alpha x^{\mu}$$

В этом случае,

$$\langle x \rangle = (\alpha(1-\mu)t)^{\frac{1}{1-\mu}}$$

Для совпадения с шумовой динамикой получаем

$$\mu = 2\gamma - 1.$$

3.3 Термодинамическая интерпретация взаимодействия частицы с рассеивателем

Теория бильярдов является абстрактной математической дисциплиной, поэтому применение ее для объяснения результатов реальных физических процессов требует дополнительного обоснования. Для этого необходимо интерпретировать результаты предыдущего раздела с точки зрения основных термодинамических законов.

3.3.1 Внутренняя энергия, энтропия и температура бильярдной частицы

Мы можем определить статистический ансамбль как большое число одинаковых бильярдных систем с движущимися рассеивателями. Бильярды отличаются только начальным направлением движения частицы. Определим для этой системы основные термодинамические параметры, и проверим, что применение законов термодинамики приводит к такому же выражению для ускорение Ферми как и расчет с помощью уравнения Фоккера-Планка.

Внутренняя энергия ввиду отсутствия каких либо полей и взаимодействий традиционно определяется как средняя кинетическая энергия двумерного движения частицы с массой m

$$E = \frac{m \left\langle v^2 \right\rangle}{2}. \tag{3.15}$$

Определим энтропию для замкнутой бильярдной ячейки. В этом случае распределение по координатам является равномерным и станионарным, поэтому мы рассматриваем зависимость энтропии только от скорости частицы. Поэтому, энтропию системы определим с помощью формулы Больцмана

$$S_v = -k_B \langle \log w(v_x, v_y, t) \rangle + const, \tag{3.16}$$

где $w(v_x, v_y, t) = w(v, t)/(2\pi v)$ — совместное распределение плотности вероятности для проекций скорости v_x и v_y. Оно получено с помощью стандартного преобразования уравнения 3.1.2. Нас интересует только зависимость энтропии S от времени. Подставим $w(v_x, v_y, t)$ и уравнение 3.15 в уравнение 3.16

$$S(E) = k_B \log E + S_0, \tag{3.17}$$

где S_0 не зависит от времени. Температуру можно получить из теоремы о распределении энергии по степеням свободы или из формулы для энтропии идеального газа. В обоих случаях температура будет равна кинетической энергии

$$k_B T = \frac{m \left\langle v^2 \right\rangle}{2}. \tag{3.18}$$

Важно отметить, что в приближении малых скоростей движения стенок рассеивателя скорость частицы изменяется так медленно, что можно предположить, что выполняется принцип локального термодинамического равновесия. Температура не зависит от координаты и достаточно медленно меняется со временем.

3.3.2 Передача тепла от рассеивателя к частице

Основная идея термодинамической интерпретации для этого случая была впервые предложена в [16]. Ускорение интерпретировалось как своего рода нагрев частицы в результате взаимодействия с термостатом, имеющим бесконечную температуру. Поэтому здесь не будут рассматриваться подробности применения уравнения теплопроводности. Важно рассмотреть основную идею взаимодействия частицы с термостатом, имеющим бесконечную температуру.

Рассмотрим рассеиватели как тяжелые конгломераты, содержащие N ($N \gg 1$) идентичных жестко связанных частиц (элементов) с массой m, которая равна массе частицы (смотри рисунок 3.1). Тогда соударение движущейся частицы с рассеивателем можно описать как соударение с одной из частиц, составляющих рассеиватель. Так как соударение точечное, область взаимодействия стремится к нулю: $S = P/N \to 0$. Эти соударения можно рассмотреть как взаимодействие двух термодинамических систем, имеющих определенные температуру. Очевидно, что параметры m, S и N не должны входить в конечный результат Температура рассеивателей T_R тоже может быть определена как кинетическая энергия их движения

$$k_B T_R = \frac{M \left\langle u^2 \right\rangle}{2} \,, \tag{3.19}$$

где M — масса рассеивателей. Если $\max u \neq 0$, то $T_R = \infty$, так как масса рассеивателей бесконечна: $M = mN \to \infty$. Корректность нашего определения температуры рассеивателей подтверждается тем фактом, что в изолированной системе было бы возможно термодинамическое равновесие в случае конечной массы рассеивателей. В этом случае осцилляции будут затухать из-за взаимодействия с частицей, пока кинетические энергии (или температуры) рассеивателя и частицы не сравняются [75]. Приближение бесконечной массы рассеивателя соответствует тому, что система далека от равновесного состояния.

Ускорение Ферми появляется в результате теплообмена между частицей как термодинамической подсистемой и термостатом, имеющим бесконечную температуру. Градиент эффективной температуры между вблизи рассеивателя бесконечен (пропорционален N), но реальный поток температуры конечен, так как область взаимодействия стремится к нулю как N^{-1}. Чтобы рассчитать теплоемкость, теплопроводность и тепловой поток используются стандартные формулы для двумерного идеального газа. Выражение для момента $\left\langle v^2 \right\rangle$ получается из первого закона термодинамики и согласуется с уравнением (3.14).

3.3.3 Механическая работа, совершаемая рассеивателем

Из первого закона термодинамики следует, что поток тепла равен нулю. Периодические осцилляции рассеивателя можно рассматривать как механическую работу A, совершаемую рассеивателями [16]. Элементарную работу, соответствующую одному соударению, можно определить как $\delta A_n = p_n dV_n$. Так как мы рассматриваем двумерный идеальный газ, эффективное давление определяется как $p_n = F_n/P$, где P — периметр рассеивателя, а сила, с учетом (3.10)

$$F_n = \frac{d(mv_\perp)}{dt} \approx \frac{\Delta(mv_n \cos(\phi_n))}{\Delta t_n} = 2m\left(v\cos(\phi_n) + u_n\right)\frac{(v_n + \Delta v_n/2)}{\lambda},$$

где используется закон абсолютно упругих соударений и уравнение (3.10). Изменение двумерного объема $dV_n = -Pu_n dt$, тогда

$$\delta A_n = -2m\left(v\cos(\phi_n) + u_0\cos(\omega t_n)\right)\frac{(v_n + \Delta v_n/2)}{\lambda}u_0\cos(\omega t_n)\,dt. \tag{3.20}$$

Используя уравнение (1.5) и распределение для углов ϕ_n (1.6), усредняем выражение (3.20) по ϕ_n и $t_n \in [0,T]$, и получаем

$$\left\langle \frac{dA_n}{dt} \right\rangle \approx \frac{5}{3}\frac{mu_0^2}{\lambda}\langle v \rangle\,. \tag{3.21}$$

В соответствии с первым законом термодинамики, работа определяет изменение внутренней энергии системы, то есть, кинетической энергии частицы. Чтобы проверить это утверждение, рассчитаем изменение внутренней энергии системы, используя выражение (3.14)

$$\frac{d}{dt}\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{5}{3}m\langle v\rangle\frac{d}{dt}\langle v\rangle. \tag{3.22}$$

Подставляя выражение (3.13), получаем для изменения внутренней энергии (3.22) такое же выражение как для работы (3.21), что подтверждает, что равновесная термодинамика может быть обобщена на случай квази-стабильных процессов. Рассмотренный класс квазистабильных процессов открывает новое направление неравновесной термодинамики. Среди основных задач этой науки были, главным образом, проблемы переходов из одного метастабильного состояния в другое. Рассматриваемый нами тип процессов не является переходным. Формально он может продолжаться сколь угодно долго. Он описывается уравнениями сходными с уравнениями квазиравновесных процессов, но при этом он не обязательно является медленным процессом. Важно, что постоянным тут является характер изменения термодинамических параметров. Наши простые полученные из теории бильярдов модели могут быть применены к широкому кругу процессов, как показано в работе [11].

3.4 Термодинамика ансамбля кластеров с переменным числом частиц

Полученное увеличение температуры частицы со временем может показаться противоречащим экспериментальным данным, где речь идет о некоторой, постоянной на протяжении всего опыта температуре системы кластеров. Покажем, что ансамбль ускоряющихся частиц может иметь постоянную температуру и оценим ее с помощью простейшей модели. Дело в том, что в описанных в разделе 1.2 экспериментах ансамбль свободно движущихся кластеров состоит их тех, которые уже оказались на подложке, но еще не присоединились к растущим островкам. Это позволяет рассмотреть равновесное состояние системы, когда число осаждающихся островков равно в среднем числу присоединившихся.

Движение одного кластера на чешуйке ВОПГ далеко от равновесного. Рост энергии хаотического движение кластера вызван движением чешуйки, на которой расположен кластер. Распределение плотности вероятности для скоростей одного кластера не стационарно. Мы рассматриваем процесс движения кластера как квази-стабильный процесс [11], что означает, что соотношение между случайной и детерминированной частями постоянно. Это позволяет ввести стационарное распределение скоростей для ансамбля.

Рассмотрим простую модель, где каждая частица осаждается на поверхность с нулевой скоростью. Скорость детерминирована и возрастает с постоянным ускорением $v = at$. Вероятность присоединения к островку в единицу времени пропорциональна скорости частицы αv. Вероятность того, что частица не присоединится к островку за небольшое время Δt, в течении которого изменением скорости можно пренебречь, равна $\exp(-\alpha v \Delta t)$.

Вероятность, что частица останется свободной после относительно большого числа временных интервалов N определяется выражением

$$P_N = \prod_{n=0}^{N} \exp(-\alpha v_n \Delta t) = \exp\left(-\alpha a (\Delta t)^2 N^2/2\right). \tag{3.23}$$

При $\Delta t \to 0$, получаем вероятность того, что частица возраста ϑ является свободной, подставляя $N = \vartheta/\Delta t$,

$$P(\vartheta) = \exp\left(-\frac{\alpha a \vartheta^2}{2}\right). \tag{3.24}$$

Распределение плотности вероятности для времени жизни частицы, то есть условное распределение вероятности для возрастов частцы при условии, что они присоединяются (событие A) к островку в этом возрасте, выражается как

$$\omega(\vartheta|\mathrm{A}) = -\frac{\partial P(\vartheta)}{\partial \vartheta} = \alpha a \vartheta \exp\left(-\frac{\alpha a \vartheta^2}{2}\right). \tag{3.25}$$

Отсюда можно получить распределение возрастов в ансамбле

$$w(\vartheta) = \sqrt{\frac{2\alpha a}{\pi}} \exp\left(-\frac{\alpha a \vartheta^2}{2}\right).$$

Возраст кластера линейно связан с его скоростью, поэтому от (3.25) можно перейти к распределению по скоростям

$$w(v) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi a}} \exp\left(-\frac{\alpha v^2}{2a}\right). \tag{3.26}$$

Используя распределение плотности вероятности для скоростей, можно ввести эффективную температуру $kT = m\langle v^2\rangle/2$ и энтропию скорости. Используя выражение 3.26 получаем температуру $T = ma/(2k\alpha)$. Энтропию можно записать в виде $S_v = k \ln T + S_0$, где S_0 постоянна. Полученная зависимость энтропии от температуры совпадает с выражением для энтропии идеального газа.

Эффективную температуру определяют два фактора. Рост эффективной температуры вызван ускорением, процесс которого можно описать как нагревание системы движущихся частиц. Уменьшение температуры вызвано тем, что частицы присоединяются к островкам, то есть выбывают из ансамбля. В приближении медленного роста островков, открытая система кластеров имеет постоянную эффективной температурой.

Выводы к главе 3

В данной главе показано, что неравновесная динамика скорости частицы в хаотическом бильярде с движущимися границами является корневым процессом Бесселя. Этот процесс относится к классу квазистабильных и описывается соответствующим стохастическим дифференциальным уравнением с $\gamma = 1/2$.

Также здесь обоснована возможность описания движения частицы в бильярде с периодически движущимися границами с помощью УФП. Динамика частицы в бильярде с периодически движущимися границами является марковским процессом с шагом по времени близким к периоду колебаний стенки бильярда. Определен диапазон значения параметров, в рамках которого динамику частицы можно описывать с помощью соответствующего уравнения Ланжевена с мультипликативным шумом, что значительно упрощает моделирование этого процесса. С помощью УФП получено значение ускорения Ферми, возникающего при взаимодействии частицы с периодически колеблющимися рассеивателями в виде $a_F^p = 2\langle u^2\rangle/\lambda$, где $\langle u^2\rangle$ — средний квадрат скорости стенки рассеивателя, λ — средняя длина свободного пробега. Это значение строго в три раза больше, чем ускорение частицы при стохастических колебаниях рассеивателя. В режиме, когда среднее время свободного пробега частицы много меньше периода колебаний рассеивателя и смещение рассеивателя много меньше длины свободного пробега, ускорение Ферми не зависит от периода колебаний рассеивателя.

Предложена термодинамическая интерпретация процесса ускорения частицы рассеивателями при стохастическом и периодическом движении стенок рассеивателей. Взаимодействие частицы со стохастически движущимися стенками рассматривается как процесс теплопередачи, а с периодически движущимися — как механическая работа, совершаемая рассеивателем. Выражения для ускорения Ферми, полученные из уравнений термодинамики совпадают с результатами, полученными с помощью уравнения Фоккера-Планка для распределения скоростей частицы.

Рассмотрена термодинамика ансамбля частиц (кластеров) с переменным числом частиц. Показано, что для ансамбля частиц на поверхности существует диапазон значений параметров, на котором существует стационарное распределение скоростей, характеризуемое эффективной температурой. Причем, эта температура возрастает с увеличением ускорения и убывает с увеличением вероятности присоединения к островку.

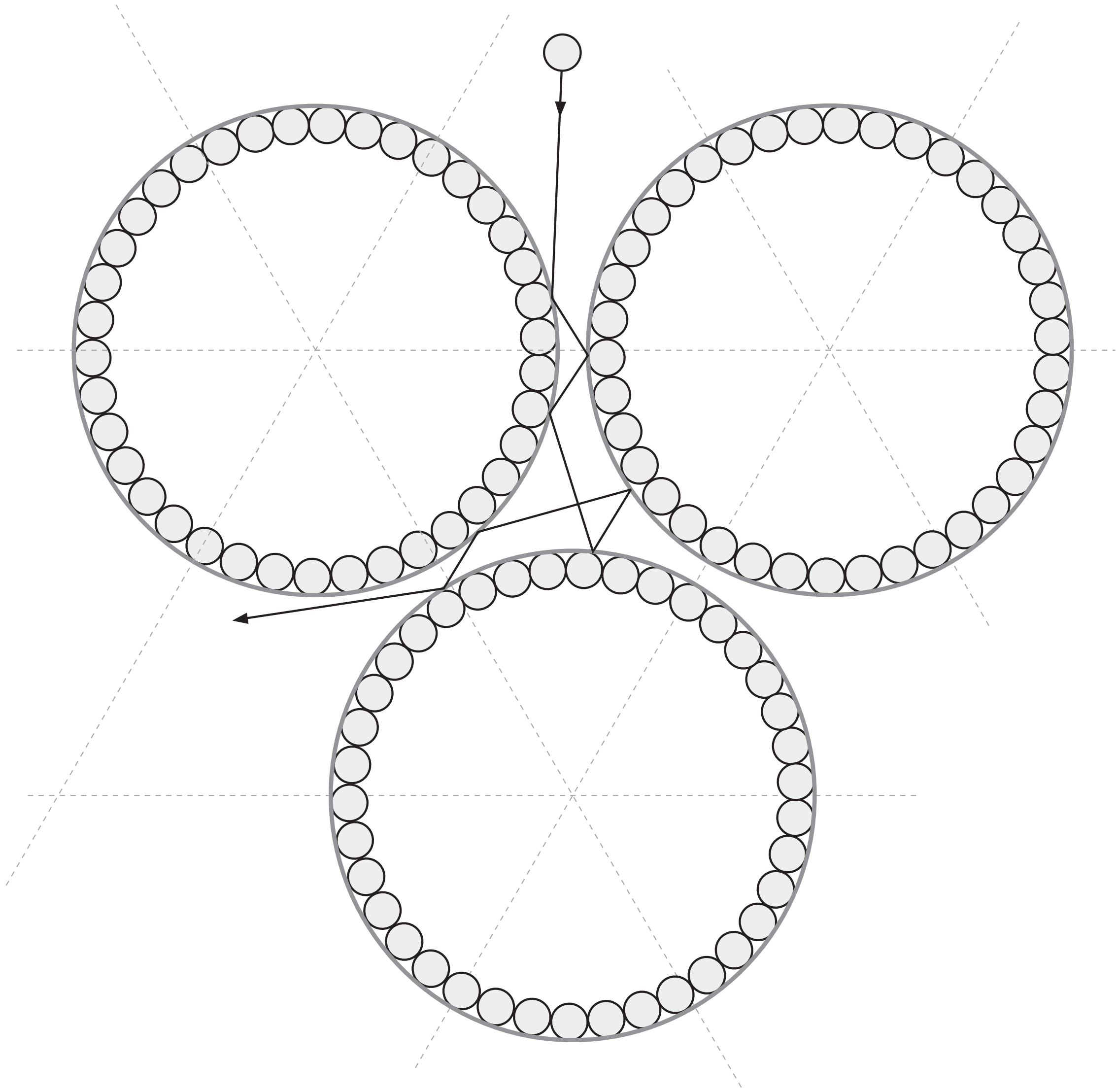

Рисунок 3.1 — Треугольная решетка бильярда с открытым горизонтом. Рассеиватели представляют собой N ($N \gg 1$) жестко связанных элементов массы m

Глава 4. Аррениусовская супердиффузия

Как было описано в главе 2, влияние ускорения кластеров на свойства их диффузии будет зависеть от свойств чешуйки, которые в нашей модели описываются расположением и типом осцилляций рассеивателей. В общем виде эта задача аналитически не решается, поэтому мы рассмотрим два крайних случая: рассеивателей, расположенных на расстояниях меньших их размеров, в виде периодической решетки (в этой главе) и удаленных друг от друга рассеивателей распределенных случайным образом (в главе 5). Результаты, представленные в данной главе опубликованы в работах [13; 15].

Периодическая решетка бильярда моделирует Аррениусовскую диффузию, при которой частица (кластер) находится продолжительное время в метастабильном состоянии (одной ячейке бильярда), а затем переходит в другое состояние (соседнюю ячейку).

4.1 Аналитический расчет супердиффузии в приближении Махта-Цванцига

Чтобы описать диффузионные свойства периодической решетки бильярда и понять, как влияет на них ускорение Ферми (1.7), (3.13), воспользуемся подходом, предложенным в [76] и известным как приближение Махта-Цванцига. Предполагается, что рассеиватели почти касаются друг друга. Тогда можно рассмотреть свободное пространство в периодическом бильярде как набор ячеек, связанных узкими коридорами общей шириной l_0. Так как рассеиватели расположены близко друг к другу, бильярдная частица оказывается запертой в каждой ячейке в течении довольно долгого времени. Выходы из ячеек малы по сравнению с их периметром, т.е. $l_0 \ll P$. Каждая ячейка является рассеивающим бильярдом Синая, так что распад корреляций происходит экспоненциально. Таким образом, когда частица выходит из ячейки, динамика частицы не коррелирована с ее движением на входе в ячейку. То есть, поведение бильярдной частицы можно описать как последовательные случайные переходы из одной ячейки в другую по узким коридорам. Эти переходы можно рассмотреть как некоррелированные случайные прыжки между ячейками бильярда. Это приближение позволяет оценить вероятность выхода из ячейки в единицу времени p и найти коэффициент диффузии.

Метод оценки вероятности выхода частицы из практически закрытой области был предложена Р. Стратановичем [77]. В приближении Махта-Цванцига время корреляции с начальными условиями (т.е. время релаксации к квази-равновесному распределению плотности вероятности $w(x)$ внутри ячейки) является малой величиной по сравнению со средним временем нахождения в ячейке $\tau = p^{-1}$. Мы предполагаем, что распределение скоростей и координат независимы. Однако, скалярная величина скорости частицы v не является постоянной величиной, а определяется ускорением Ферми (3.13) и слабо меняется за время движения частицы в одной ячейке. Мы предполагаем, что можно пренебречь изменением средней скорости за время движения внутри ячейки. Тогда движение частицы можно описать в трехмерном фазовом пространстве с координатами q_1, q_2 и θ, пренебрегая изменением модуля скорости. Вектор скорости задается углом $\theta \in [0,2\pi]$. Распределение плотности вероятности, соответствующее этому движению является равномерным, т.е. $w(q_1, q_2, \theta) = w = (2\pi\Omega)^{-1}$.

В соответствии с [77], вероятность выхода через коридоры общей шириной l_0 в единицу времени

$$p = 2l_0vw = \frac{l_0v}{\pi\Omega}. \tag{4.1}$$

Если скорость частицы фиксирована, эта вероятность постоянна и дает экспоненциальное распределение для времени выхода. Можно найти среднюю длину траектории частицы до выхода из ячейки $L = v\tau$. Подставляя выражение 4.1, получаем

$$L = \frac{\pi\Omega}{l_0} = \lambda\frac{P}{l_0}. \tag{4.2}$$

Распределение для длины траектории также экспоненциально

$$w(l) = \frac{1}{L}\exp\left(-\frac{l}{L}\right). \tag{4.3}$$

Видно, что выражения (4.2) и (4.3) не зависят от скорости частицы и должны выполняться и в случае меняющийся скорости. Эти выражения были проверены нами в [13], что подтверждает тот факт, что распределение по координатам внутри ячейки равномерно.

Для периодического бильярда с открытым горизонтом два последовательных свободных пробега частицы внутри ячейки коррелированны (а точнее, антикоррелированны). Например, после пробега слева направо пробег справа налево более вероятен (см. рис. 1.1). Кроме того, коэффициент диффузии стремится к нулю (диффузия останавливается), когда мы имеем бильярд с закрытым горизонтом. Это происходит, когда ширина коридоров исчезающе мала. Это значит, что стандартное определение диффузии через длину свободного пробега λ не правильно. Однако, можно использовать подход, в котором свободный пробег предполагается равным размеру ячейки, а за скорость частицы принимается скорость перехода из ячейки в ячейку.

Для медленной диффузии подход, в котором движение частицы рассматривается как набор дискретных скачков между бильярдными ячейками, был описан в статье [78]. В нашем случае из-за ускорения Ферми вероятность p скачка из ячейки в ячейку зависит от времени. То есть, коэффициент диффузии D по выбранному направлению (например, по оси X) может быть выражен следующим образом $D = \left\langle l_x^2 \right\rangle p/2$, где $\left\langle l_x^2 \right\rangle \sim a^2$ — среднеквадратичное отклонение по оси X, зависящее от геометрии ячейки. Используя (4.1), получаем выражение для коэффициента диффузии

$$D_x = \frac{\left\langle l_x^2 \right\rangle l_0^x a_F}{2\pi\Omega}\, t, \tag{4.4}$$

где l_0^x — общая ширина коридоров, по которым происходит перемещение вдоль оси X. Коэффициент диффузии пропорционален времени. Таким образом, средний квадрат отклонения по оси X пропорционален квадрату времени

$$\left\langle x^2 \right\rangle = Dt \sim t^2,$$

то есть, в системе наблюдается супердиффузия. Механизм такого аномального переноса отличается от классического механизма Леви. Его можно объяснить с помощью термодинамической интерпретации ускорения Ферми как рост эффективной температуры бильярдной частицы. Нужно отметить, что полученный результат можно обобщить на широкий класс бильярдов с открытым горизонтом и осциллирующими стенками (см. [79] и ссылки в ней).

Для квадратной решетки (см. рисунок 1.1 (а)) область движения частицы определяется как $\Omega = a^2 - \pi(R^2 - r^2)$. Периметр рассеивателей определяется как $P = 2\pi(R + r)$, а общая ширина коридоров по оси X $l_0^x = 2(a - 2R)$, средний квадрат проекции скачка частицы $\langle l_x^2 \rangle = a^2$. Тогда для получаем

$$D_x^{\square} = \frac{4a^2(a-2R)(R+r)\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2 - \pi(R^2 - r^2)\right)^2}\, t. \tag{4.5}$$

Очевидно, что диффузия вдоль вертикальной оси описывается таким же выражением.

В треугольной решетке общая ширина коридоров, по которым происходит переход по оси X $l_0^x = 2(a-2R)$, где a — сторона треугольника. Средний квадрат скачка $\langle l_x^2 \rangle = a^2/4$. Тогда коэффициент диффузии по оси X

$$D_x^{\triangle} = \frac{a^2(a-2R)R\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2 - \pi R^2\right)^2}\, t. \tag{4.6}$$

По оси Y по двум коридорам с общей шириной $l_{01}^y = 2(a-2R)$ происходят скачки со средним квадратом $\langle l_{y1}^2 \rangle = a^2/12$, а по коридору с шириной $l_{02}^y = (a-2R)$ скачки со средним квадратом $\langle l_{y2}^2 \rangle = a^2/3$. Тогда общий коэффициент диффузии выражается как сумма $D_y^{\triangle} = (\langle l_y 1^2 \rangle l_0 1^y + \langle l_y 2^2 \rangle l_0 2^y) a_F t/(2\pi\Omega)$ и равен коэффициенту диффузии по оси X (4.6).

Таблица 1 — Коэффициенты диффузии для разных решеток при периодических колебаниях стенок рассеивателей

Тип решетки	Координата	l_0	$\langle l^2 \rangle$	D
Квадратная	X	$2(a-2R)$	a^2	$\frac{4a^2(a-2R)(R+r)\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi(R^2+r^2)\right)^2}\, t$
	Y	$2(a-2R)$	a^2	$\frac{4a^2(a-2R)(R+r)\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi(R^2+r^2)\right)^2}\, t$
Треугольная	X	$2(a-2R)$	$\frac{a^2}{4}$	$\frac{1}{2}\frac{a^2(a-2R)R\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi R^2\right)^2}\, t$
	Y	$2(a-2R)$	$\frac{a^2}{12}$	$\frac{1}{6}\frac{a^2(a-2R)R\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi(R^2+r^2)\right)^2}\, t$
		$(a-2R)$	$\frac{a^2}{3}$	$\frac{1}{3}\frac{a^2(a-2R)R\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi(R^2+r^2)\right)^2}\, t$
				Итого: $\frac{1}{2}\frac{a^2(a-2R)R\langle u^2 \rangle}{\pi\left(a^2-\pi R^2\right)^2}\, t$

Описанные выше результаты получены в предположении, что интервал времени между соударениями меньше, чем характерное время процесса (т.е. время, в течении которого мы наблюдаем диффузионный процесс). Но изменение скорости частицы является случайной величиной. Распределение скоростей на больших временах можно представить выражением (3.1.2). У этого распределение есть максимум при $v = 0$. Таким образом, нельзя пренебречь вероятностью малых скоростей.

Очевидно, что в рассматриваемом бильярде с открытым горизонтом частица никогда не останавливается, но скорость частицы может достичь очень маленькой (критической) величины v_c, при которой диффузия почти отсутствует. В этом случае нарушается предположение, что в ячейке быстро достигается равномерное распределение. Величину такой критической скорости можно получить из условия, что время между двумя последовательными соударениями превышает общее время наблюдения. Этим могут объяснятся небольшие расхождения теории и численного счета.

Выводы к главе 4

В данной главе предложена бильярдная модель, описывающая медленную супердиффузию кластеров по поверхности графита. В этой модели частица движется в периодическом газе Лоренца с движущимися границами, переходя из одной ячейки в другую. Коэффициент диффузии линейно зависит от вероятности перехода из одной ячейки в другую, и от среднего квадрата скачка. Так как, при взаимодействии частицы с движущейся границей бильярда он ускоряется, то вероятность перехода между метастабильными состояниями линейно растет со временем. Эта модель описывает предельный случай, когда кластеры сильно связаны с поверхностью. Тогда кластер в течении сравнительно долгого времени находится в каком-то метастабильном состоянии (одной ячейке периодического газа Лоренца), а затем переходит в следующее. В процессе всего движения кластер взаимодействует с чешуйками графита, которые движутся в тепловом движении как целое и ускоряются. Коэффициент диффузии линейно зависит от вероятности перехода из одного метастабильного состояния в другое, и от среднего квадрата расстояния пройденного кластером между двумя состояниями. Так как, при взаимодействии кластера с движущейся в тепловом движении чешуйкой, он ускоряется, то вероятность перехода между метастабильными состояниями линейно растет со временем. Таким образом, коэффициент диффузии также линейно растет со временем.

Глава 5. Модель супердиффузиии в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей

В данной главе представлена модель, описывающая предельный случай движения кластера по практически гладкой поверхности графита, когда кластер большую часть времени движется свободно и только изредка взаимодействует с чешуйкой, и при этом происходит передача импульса от чешуйки к кластеру.

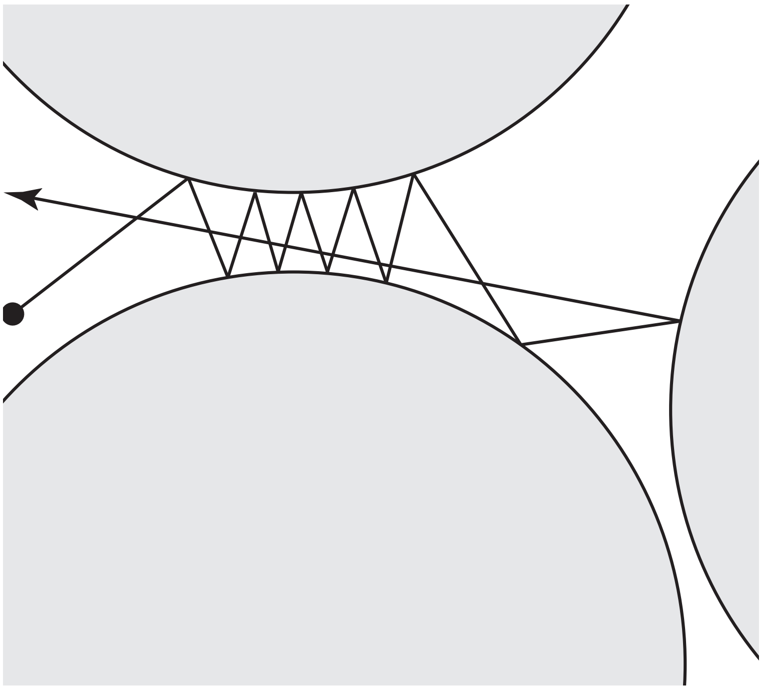

Рисунок 5.1 — Газ Лоренца со случайным распределением рассеивателей, в котором не выполняется условие $R << \lambda$. Соседние скачки антикоррелированы, то есть после скачка частицы в одну сторону наиболее вероятным является скачок в противоположном направлении

Газ Лоренца со случайным распределением рассеивателей представляет собой бесконечную поверхность со случайно расплолженными круглыми рассеивателями с радиусом R. Положение каждого рассеивателя определяется случайным образом так, чтобы рассеиватели не накладывались друг на друга, и средняя концентрация была равна n. Чтобы исследовать диффузионные свойства газа Лоренца со случайным распределением рассеивателей мы используем модель марковского случайного блуждания. Эту модель можно использовать, если случайные скачки не коррелированы, то есть радиус рассеивателя $R \ll \lambda$. На рисунке 5.1 видно, что если не выполняется условие $R << \lambda$, то соседние скачки антикоррелированы, и после скачка в одном направлении наиболее вероятным является скачок в противоположном направлении.

В соответствии с классическим определением, коэффициент диффузии равен $D = \langle l^2 \rangle / \tau$, где $\tau = \lambda / v$ — среднее время свободного пробега. Средний квадрат скачка равен $\langle l^2 \rangle = \mu \lambda^2$, где средняя длина свободного пробега $\lambda = (1 - \pi n R)/(2nR)$, а коэффициент μ определяется распределением для длин пробегов между соударениями. Если квадрат радиуса рассеивателя $R^2 \ll 1/n$, то распределение для длин пробегов будет экспоненциальным и коэффициент $\mu = 2$. При увеличении радиуса R, распределение рассеивателей становится более упорядоченным (см. рисунок 5.2), и коэффициент μ уменьшается. Учитывая, что скорость частицы $v = a_F t$, получаем пропорциональный времени коэффициент диффузии

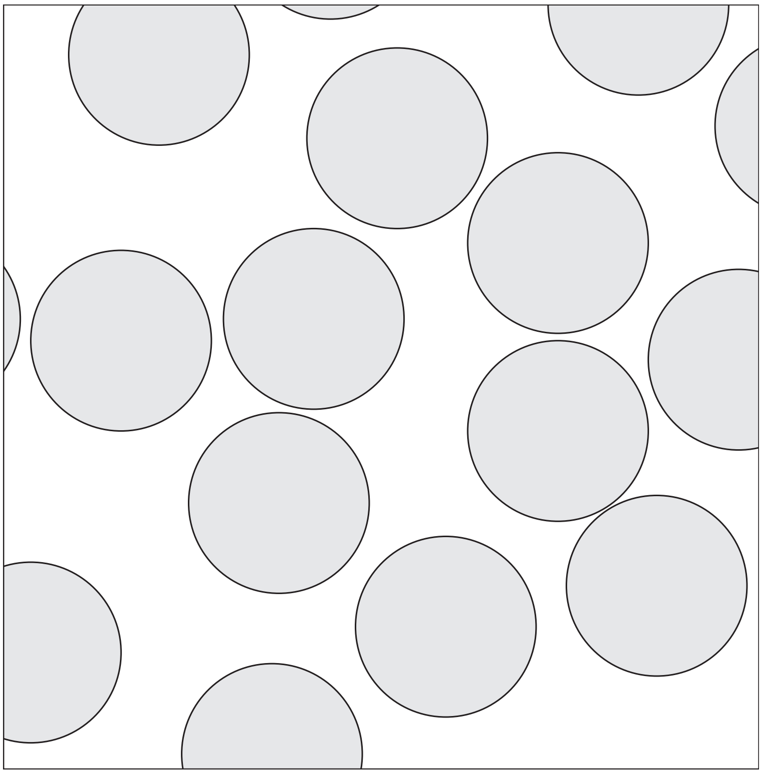

Рисунок 5.2 — Газ Лоренца со случайным распределением рассеивателей со сравнительно большим радиусом рассеивателей R. Распределение рассеивателей становится более упорядоченном, а это влияет на распределение длин пробегов.

$$D = \mu \lambda a_F t. \tag{5.1}$$

Таким образом, в системе присутствует супердиффузии. В случае, когда $R \ll \lambda$, коэффициент супердиффузии

$$s = \sqrt{2\lambda a_F} \tag{5.2}$$

не зависит от средней длины свободного пробега λ, т.к. ускорение Ферми обратно пропорционально λ. Таким образом, коэффициент супердиффузии пропорционален квадрату амплитуды скорости границы и не зависит от радиуса рассеивателей R и концентрации рассеивателей n. Полученный результат иллюстрирует рисунок 5.3, на котором представлена траектории частицы в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей с различными радиусами рассеивателей R. Концентрации рассеивателей $n_1 = n_2$, радиусы $R_1 > R_2$, а значит $\lambda_1 < \lambda_2$. Различие в длинах свободного пробега компенсируется тем, что ускорения Ферми обратно пропорционально λ, и коэффициенты супердиффузии получаются равными.

Выводы к главе 5

В данной главе предложена бильярдная модель, описывающая диффузию кластеров по поверхности графита как ускоренную диффузию частиц в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей с малой плотностью рассеивателей. Эта модель описывает предельный случай, когда кластеры очень слабо связаны с поверхностью (поверхность достаточно гладкая). Кластер свободно движется по поверхности графита, и взаимодействует с чешуйками графита только в некоторые моменты времени. В моменты более сильного взаимодействия с чешуйками происходит передача импульса от движущейся чешуйки кластеру, и в среднем кластер ускоряется. Причем, коэффициент диффузии линейно зависит от времени и от среднего квадрата скорости движения чешуйки.

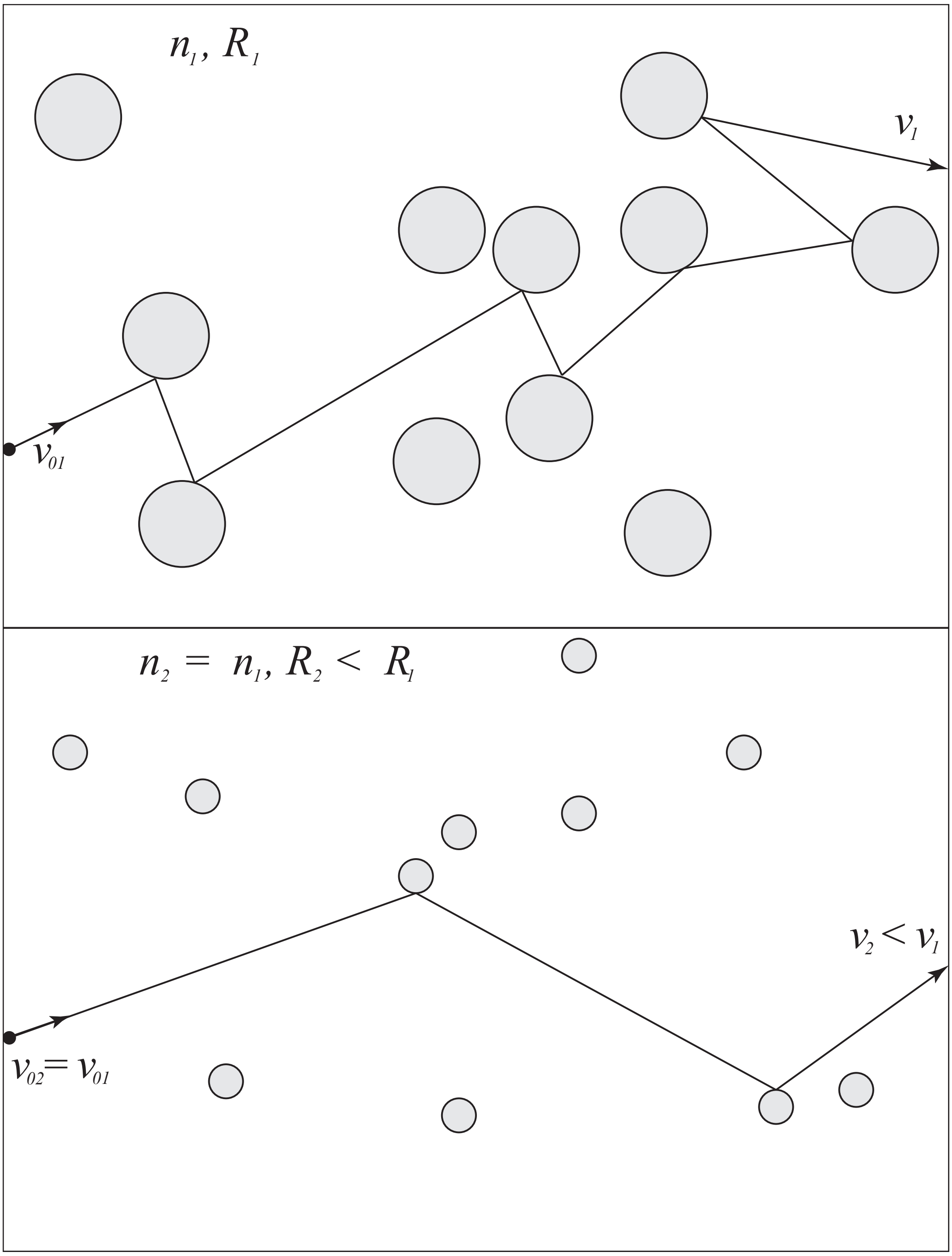

Рисунок 5.3 — Диффузия частицы в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей с различными радиусами рассеивателей R. Концентрации рассеивателей $n_1 = n_2$, радиусы $R_1 > R_2$, а значит $\lambda_1 < \lambda_2$. Различие в длинах свободного пробега в коэффициенте диффузии компенсируется тем, что ускорения Ферми обратно пропорционально λ, и коэффициенты супердиффузии получаются равными.

Глава 6. Численное моделирование движения частицы в бильярде с движущимися границами

Проведено численное моделирование движения частицы в бильярде с движущимися границами. Моделирование проводилось на языке c#. В программе реализованы различные типы колебаний скорости стенки рассеивателя:

- Случайные колебания, скорость стенки меняется по закону (1.2), радиус рассеивателя равен постоянной величине R_0.
- Гармонические колебания, скорость меняется по закону $u(t) = u_0 \cos(\omega t + \alpha)$, радиус по закону $R(t) = R_0 + u_0 \sin(\omega t + \alpha)/\omega$, где α — случайная начальная фаза, равномерно распределенная в интервале $[0, 2\pi]$. В одной реализации все рассеиватели движутся в фазе, а величина α меняется для различных реализаций.

Кроме этого в программе реализованы различные типы решетки:

- Газ Лоренца с квадратной решеткой (см. рис. 1.1). Движение моделируется как движение внутри ячейки и последовательный переход из одной ячейки бильярда в другую. На рисунке 6.1 представлен пример траектории частицы в одной ячейке. В центр ячейки добавлен маленький рассеиватель со средним радиусом r_0, чтобы избежать бесконечных пробегов частицы.
- Газ Лоренца со случайным распределением рассеивателей. Пример такой решетки представлен на рисунке 1.2. При моделировании такой системы генерировалось достаточно большое поле с равномерно распределенными по нему рассеивателями, а если частица выходила за границу этого поля, то она попадала в такое же случайное поле.

В программе можно запустить одну реализацию с графикой и наблюдать за движением частицы в бильярде с заданными свойствами, а также получить различные типы статистики:

- Стандартная. На выходе получается зависимость скорости частицы и среднеквадратичного отклонения от времени, аппроксимация результатов методом наименьших квадратов, и теоретическая зависимость.
- Зависимость от скорости рассеивателя. На выходе получается зависимость ускорения Ферми и коэффициента супердиффузии от квадрата ам-

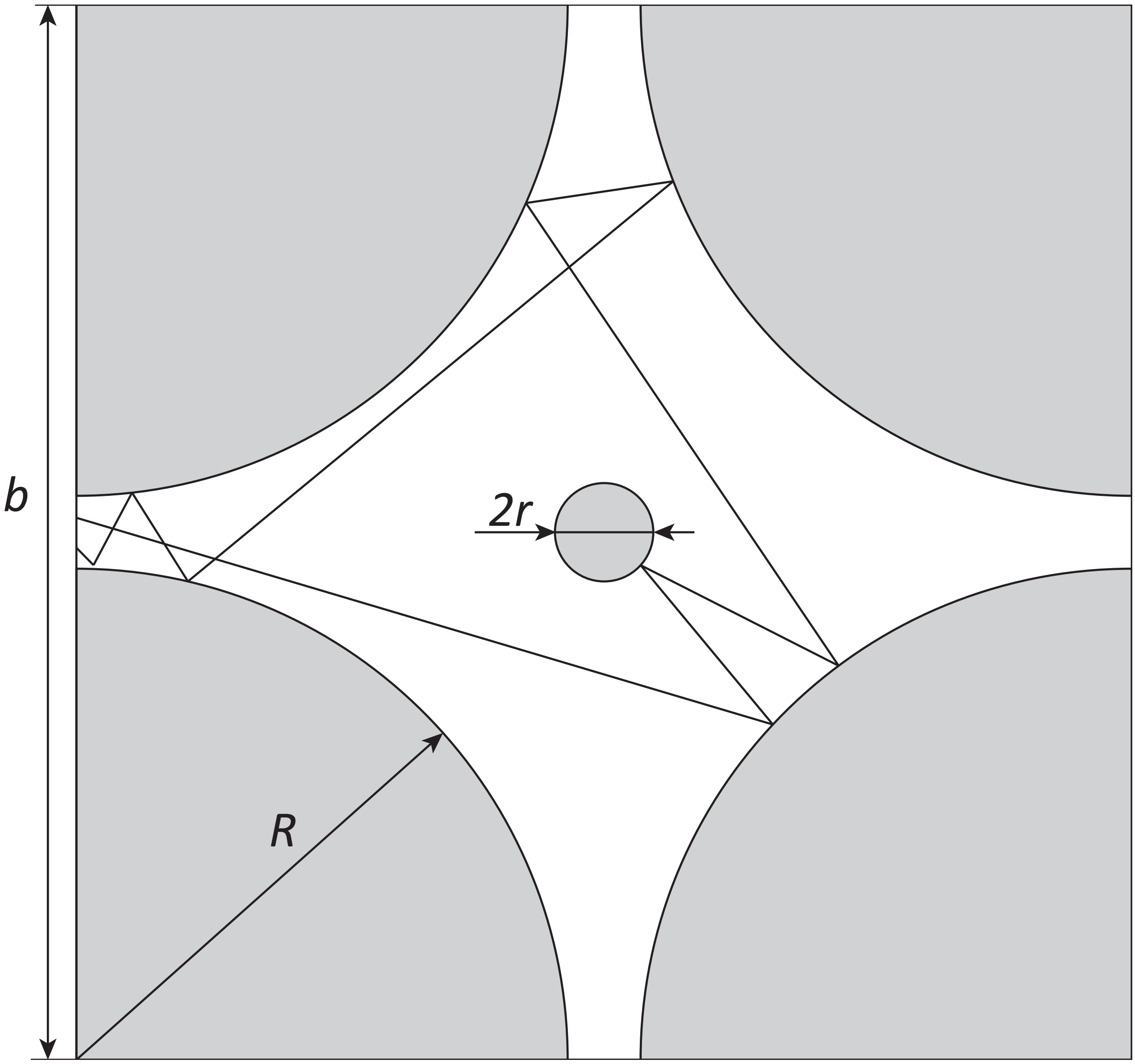

Рисунок 6.1 — Ячейка газа Лоренца с квадратной решеткой.

плитуды скорости рассеивателя и теоретическая зависимость. Амплитуда скорости рассеивателя меняется с заданным шагом от заданного начального значения.

- Зависимость от радиуса рассеивателя. На выходе получается зависимость ускорения Ферми и коэффициента супердиффузии от радиуса рассеивателя и теоретическая зависимость. Радиус рассеивателя меняется с заданным шагом от заданного начального значения. В квадратной решетке радиус центрального рассеивателя не меняется.
- Зависимость от периода колебаний стенки рассеивателя. На выходе получается зависимость ускорения Ферми и коэффициента супердиффузии от периода колебаний рассеивателя и теоретическая зависимость. Пе-

риод колебаний рассеивателя меняется с заданным шагом от заданного начального значения.

Программа может быть использована в качестве обучающего материала по предмету "Математические модели флуктуационных явлений"для студентов 4 курса физического факультета, по спецкурсу "Флуктуационные процессы"для магистров 2 года обучения кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ и по предмету "Статфизика"для студентов 2 курса факультета вычислительной математики и кибернетики.

6.1 Газ Лоренца с квадратной решеткой

В данном разделе представлены результаты компьютерного моделирования в газе Лоренца с квадратной решеткой с различными амплитудами колебаний скорости рассеивателей u_0 и средними радиусами рассеивателей R_0. Размер решетки $b = 20$, средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, количество реализаций $N = 1500$.

На рисунке 6.2 представлена зависимость средней скорости частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.3$. На рисунке видно, что зависимость скорости от времени линейна, наклон графика хорошо совпадает с теоретическим значением (1.7).

На рисунках 6.3, 6.4, 6.5 представлена зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 и различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.3$. На рисунке видно, что среднеквадратичное отклонение линейно растет со временем, то есть в системе присутствует супердиффузия. Значение коэффициента супердиффузии хорошо совпадает с теоретическим значением, соответствующем коэффициенту диффузии, представленному в таблице 1.

На рисунке 6.6 представлена зависимость ускорения Ферми от среднего радиуса рассеивателя R_0 при различных амплитудах скорости рассеивателя u_0

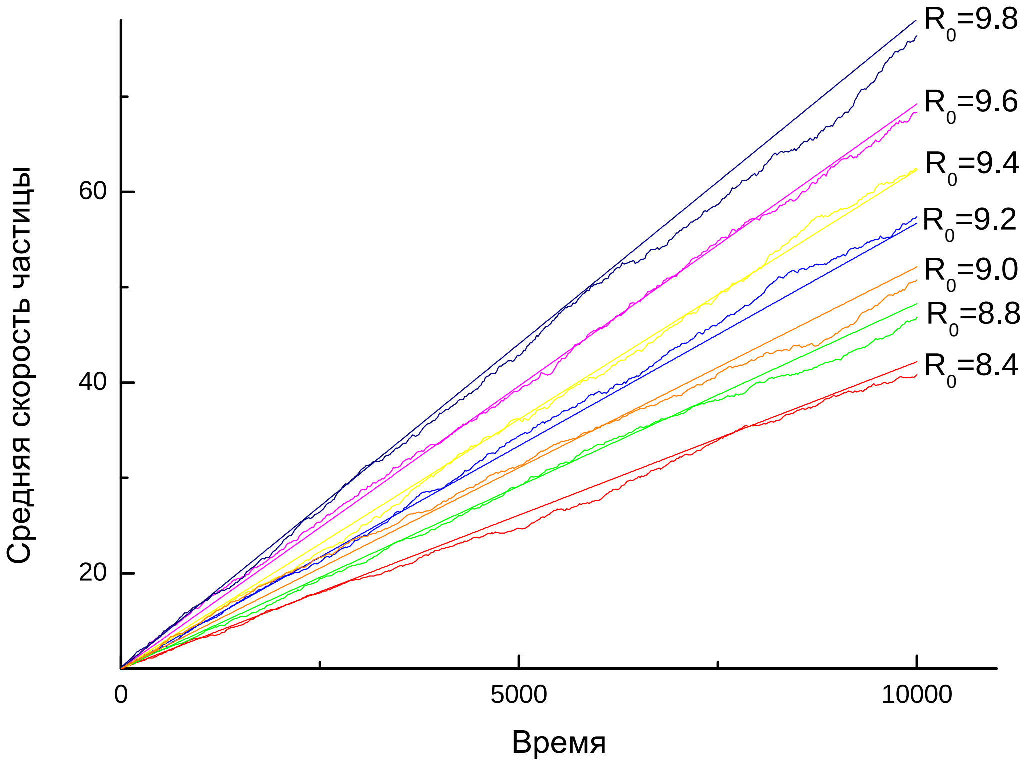

Рисунок 6.2 — Зависимость средней скорости частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.3$, средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$.

в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Видно, что численные значения для ускорения Ферми хорошо совпадают с теоретическими значениями, расчитанными по формуле (1.7).

На рисунке 6.7 представлена зависимость коэффициента супердиффузии от среднего радиуса рассеивателя R_0 при различных амплитудах скорости рассеивателя u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Видно, что численные значения для коэффициента супердиффузии хорошо совпадают с теоретическими, полученными из коэффициентов диффузии, представленных в таблице 1.

На рисунке 6.8 представлена зависимость средней скорости рассеивателя от времени при различных амплитудах скорости рассеивателя в квадратной решетке при гармонических колебаниях рассеивателей. Средний радиус рассеи-

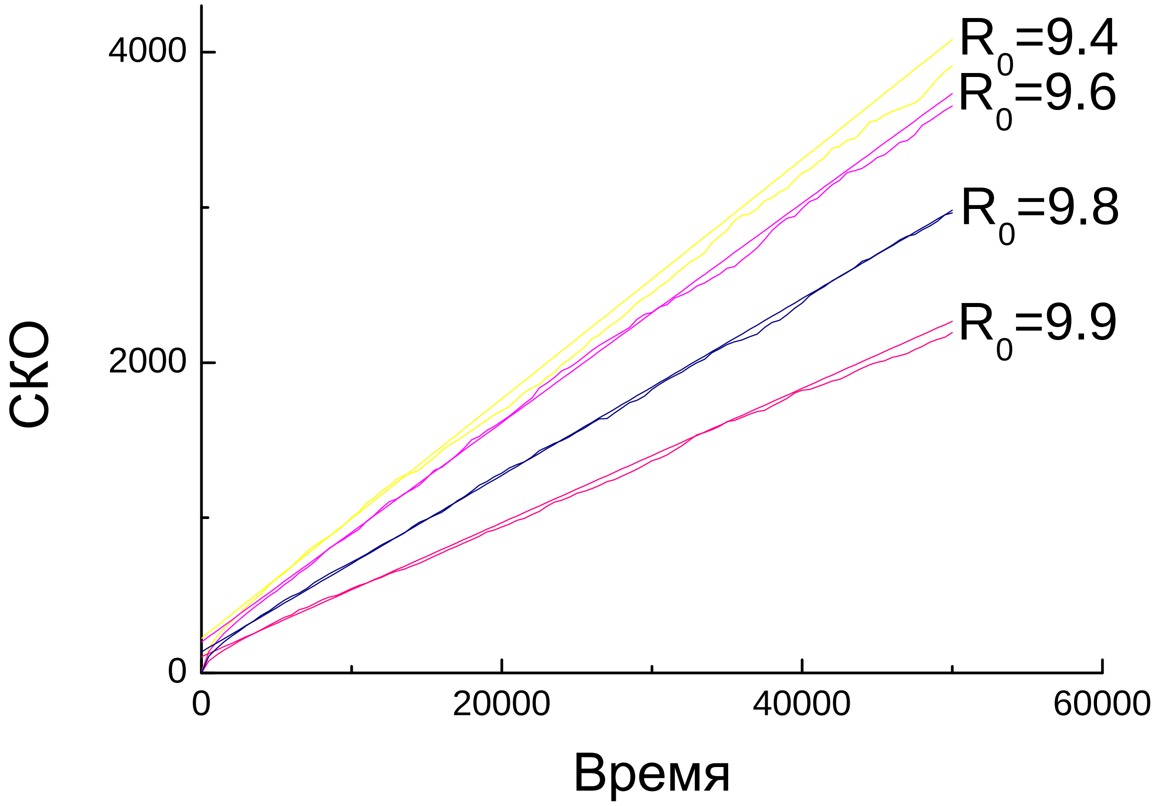

Рисунок 6.3 — Зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 и различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.2$

вателей $R_0 = 9.2$. В пучке графиков, соответствующем каждой амплитуде скорости рассеивателя представлены зависимости скорости частицы от времени при различных периодах колебаний рассеивателя. На рисунке видно, что ускорения Ферми, получившееся в численном моделировании превышает теоретическое значение (3.13), и эта ошибка растет с увеличением амплитуды колебаний скорости рассеивателей u_0.

На рисунке 6.9 представлена зависимость ускорения Ферми от периода колебаний скорости рассеивателя при различных амплитудах скорости рассеивателя в квадратной решетке при гармонических колебаниях рассеивателей. Средний радиус рассеивателей $R_0 = 9.2$. На рисунке видно, что ускорение Ферми не зависит от периода колебаний скорости рассеивателя, что соответствует выражению

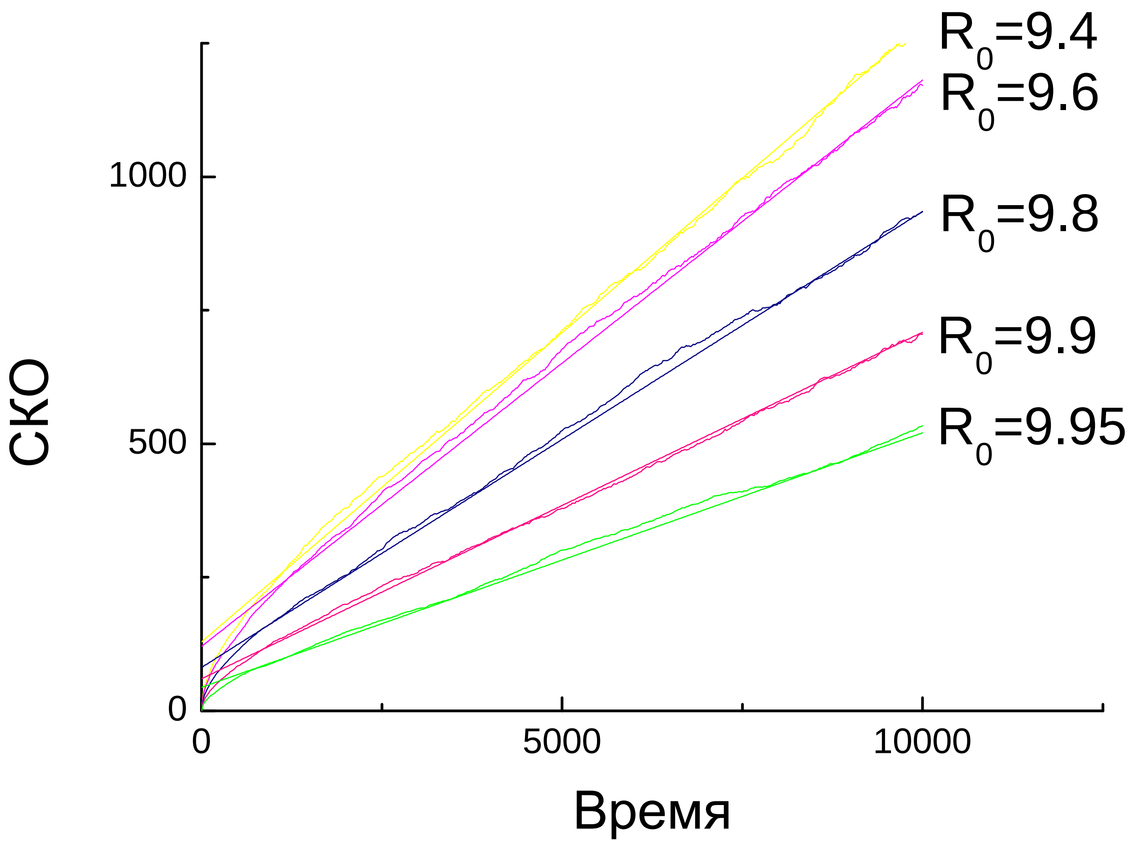

Рисунок 6.4 — Зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 и различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.3$

(3.13), но наблюдается отклонение ускорения Ферми, полученного в численном моделировании, от теоретического значения. Эта ошибка растет с увеличением амплитуды скорости рассеивателей u_0.

6.2 Газ Лоренца со случайным распределением рассеивателей

В данном разделе представлены результаты компьютерного моделирования в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей с различными

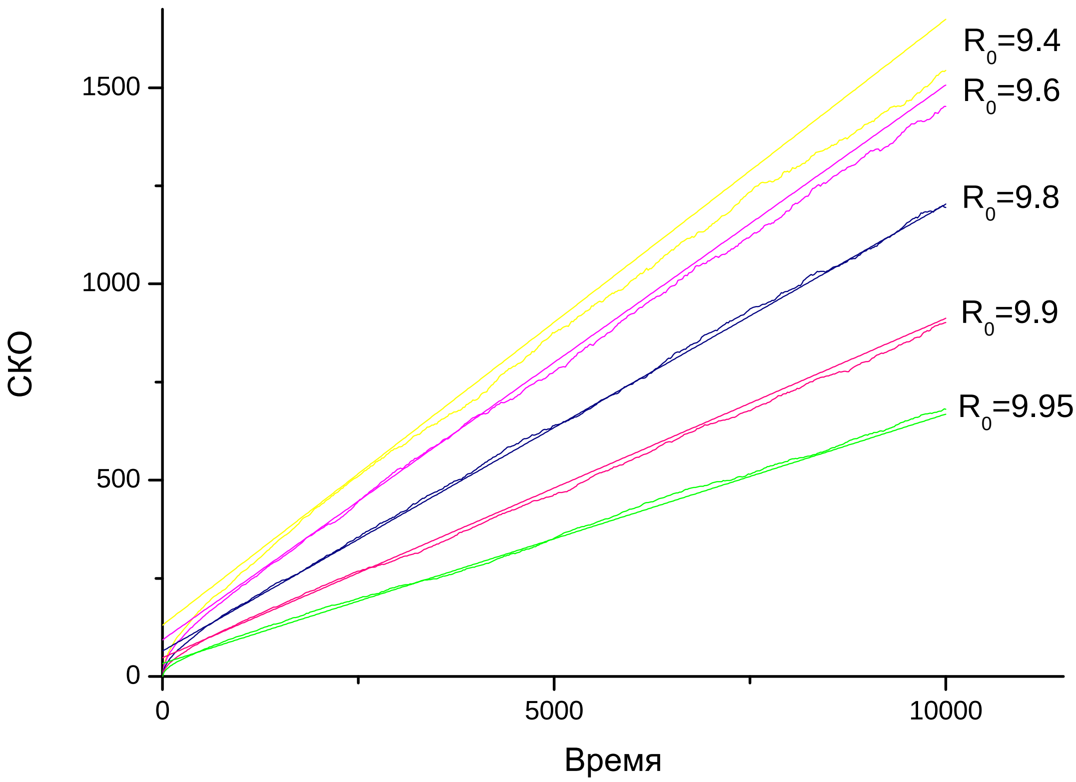

Рисунок 6.5 — Зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 и различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$. Амплитуда колебаний скорости рассеивателей $u_0 = 0.4$.

амплитудами колебаний скорости рассеивателей u_0 и средними радиусами рассеивателей R_0. Количество реализаций $N = 1500$.

На рисунке 6.10 представлена зависимость средней скорости частицы от времени при различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус рассеивателей $R_0 = 8$. На рисунке видно, что зависимость скорости от времени линейна наклон графика хорошо совпадает с теоретическим значением (1.7).

На рисунке 6.11 представлена зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях

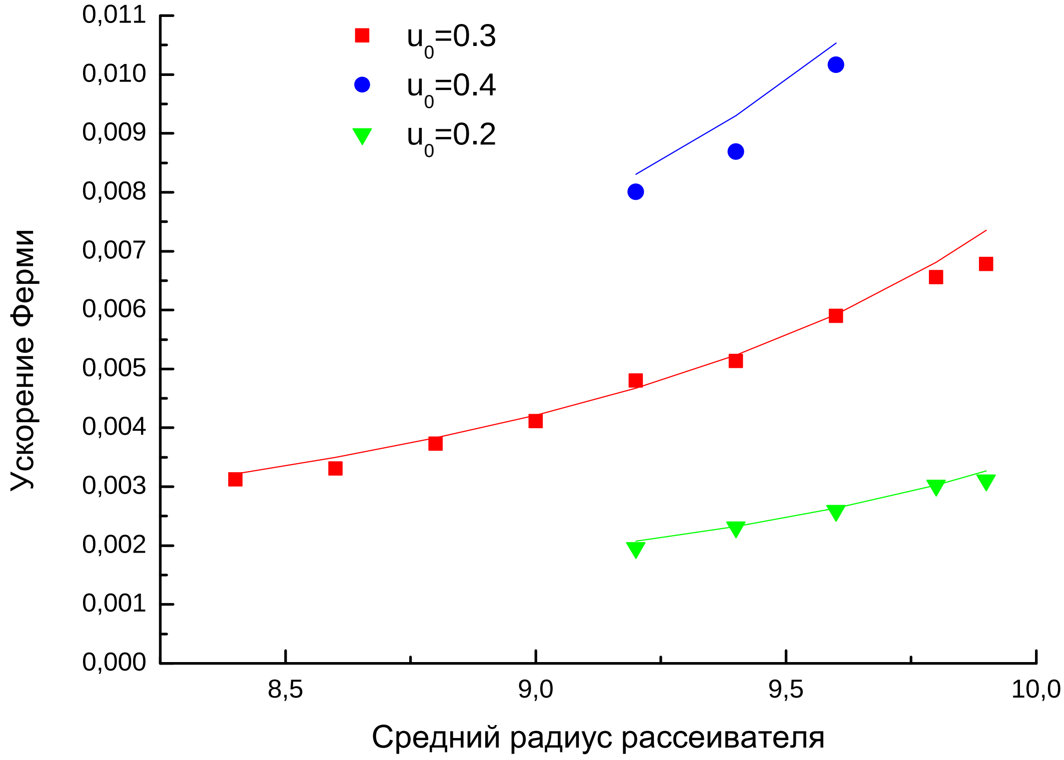

Рисунок 6.6 — Зависимость ускорения Ферми от среднего радиуса рассеивателя R_0 при различных амплитудах скорости рассеивателя u_0 в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$.

рассеивателя. Амплитуда скорости рассеивателя $u_0 = 0.3$, концентрация рассеивателей $n = 0.01$, количество реализаций $N = 1500$. Пунктирное линией нарисовано теоретическая зависимость, соответствующее значению 5.2. Видно, что численные значения коэффициента супердиффузии меньше, чем теоретическое, и это несовпадение тем больше, чем больше радиус. Это связано с тем, чем больше радиус, тем больше корреляции между соседними соударениями, и коэффициент μ в (5.1) уменьшается при увеличении радиуса R.

На рисунке 6.11 представлена зависимость коэффициента супердиффузии от среднего радиуса рассеивателя в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда скорости рассеивателя $u_0 = 0.3$, концентрация рассеивателей $n = 0.01$, количество реализаций $N = 1500$. Видно, что численные значения коэффициента супердиффузии меньше, чем теоретическое 5.2, и это несовпадение тем больше, чем больше

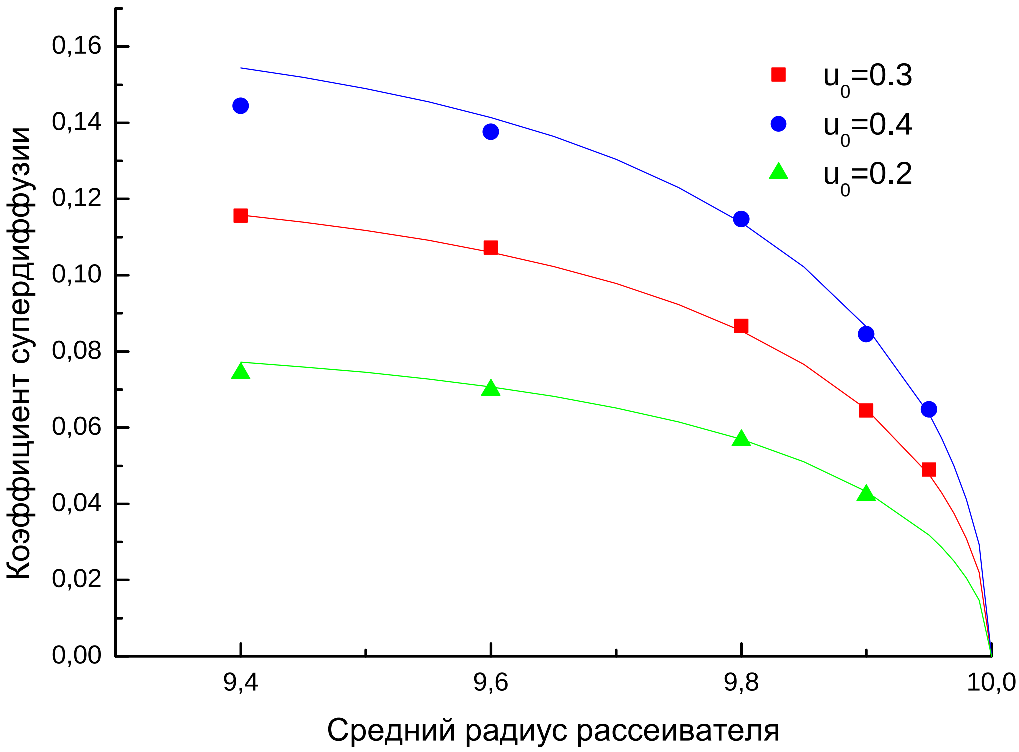

Рисунок 6.7 — Зависимость коэффициента супердиффузии от среднего радиуса рассеивателя при различных амплитудах скорости рассеивателя в квадратной решетке при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус центрального рассеивателя $r_0 = 1$, размер решетки $b = 20$, количество реализаций $N = 1500$.

радиус. Это связано с тем, чем больше радиус, тем больше корреляции между соседними соударениями, и коэффициент μ в (5.1) уменьшается при увеличении радиуса R.

Выводы к главе 6

Для газа Лоренца с квадратной решеткой при случайном движении рассеивателей результаты численного моделирования хорошо совпадают с теоретическим значениями для ускорения Ферми (1.7) и коэффициентов диффузии из таблицы 1. При гармонических колебаниях стенок рассеивателей ускорение Ферми

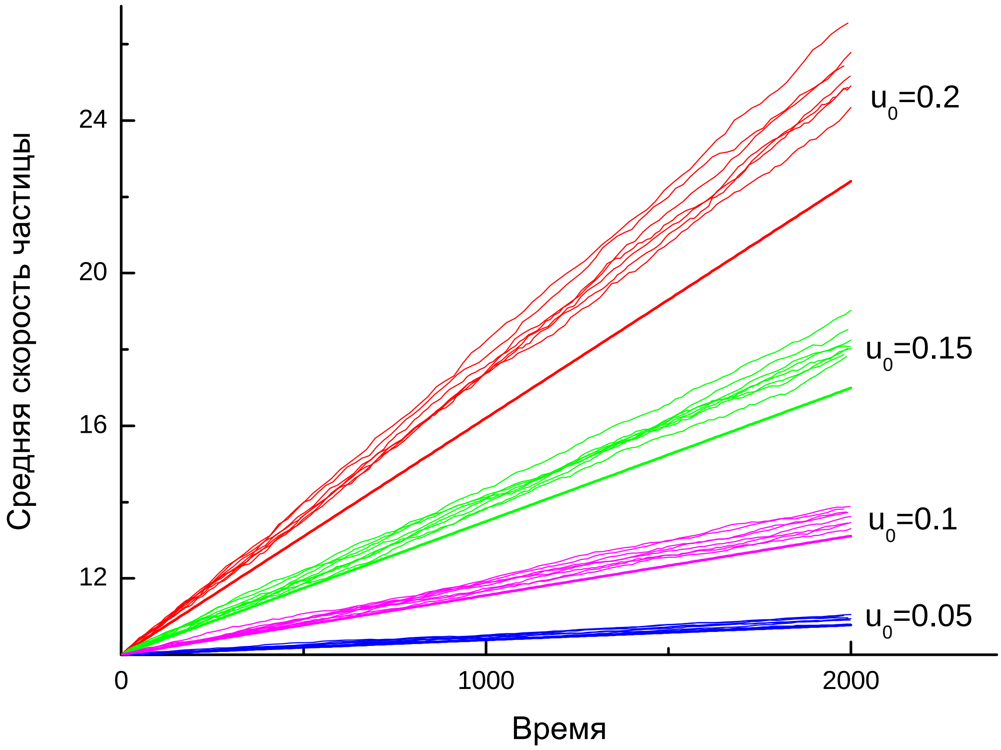

Рисунок 6.8 — Зависимость средней скорости частицы от времени при различных амплитудах скорости рассеивателя и периодах колебания в квадратной решетке при гармонических колебаниях рассеивателей. Средний радиус рассеивателей $R_0 = 9.2$. В пучке графиков, соответствующем каждой амплитуде скорости рассеивателя представлены зависимости скорости частицы от времени при различных периодах колебаний рассеивателя.

превышает теоретическое значение (3.13), причем эта ошибка возрастает с увеличением амплитуды скорости рассеивателя u_0. Это связано с тем, что в теории предполагалось, что $u_0 \ll v$, поэтому при увеличении амплитуды u_0 наблюдается худшее соответствие теории. Показана независимость ускорения Ферми от периода колебаний стенки рассеивателя, как и предполагалось в теории.

Для газа Лоренца со случайным распределением рассеивателей ускорение Ферми хорошо совпадает с теоретическим значением (1.7). Коэффициент супердиффузии меньше теоретического, и наблюдается зависимость от радиуса рассеивателя. Это связано с тем, что коэффициент μ в (5.1) уменьшается при увеличении радиуса R. При уменьшении радиуса величина коэффициента супердиффузии приближается к теоретическому значению (5.2).

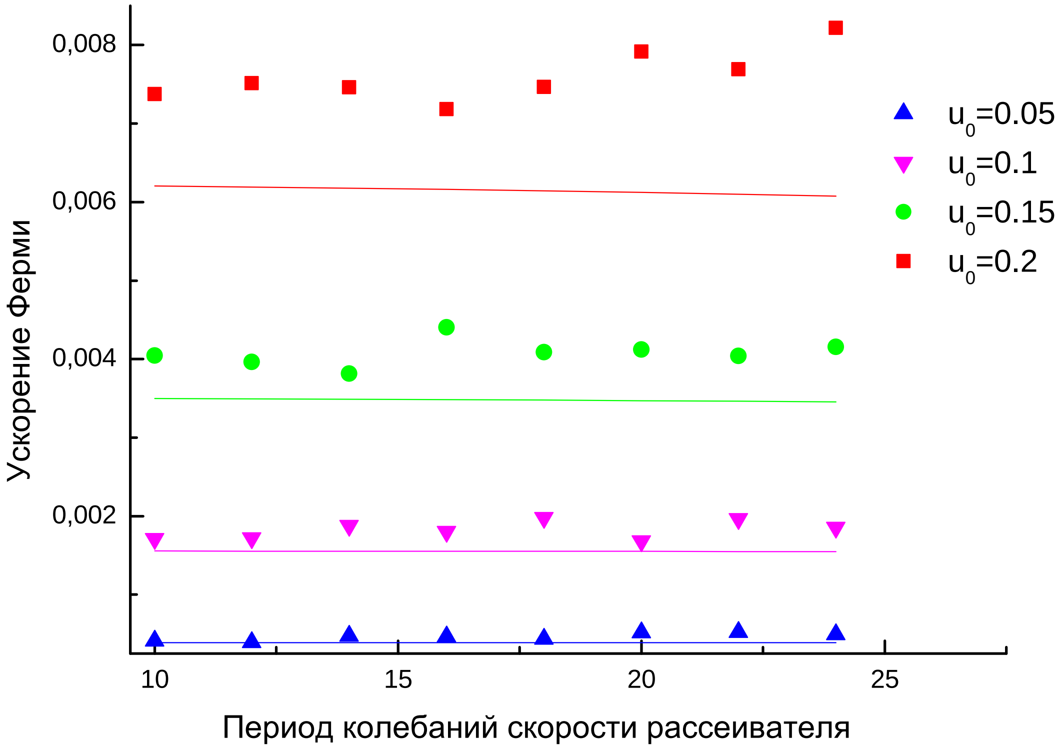

Рисунок 6.9 — Зависимость ускорения Ферми от периода колебаний скорости рассеивателя при различных амплитудах скорости рассеивателя в квадратной решетке при гармоническом колебании рассеивателей. Средний радиус рассеивателей $R_0 = 9.2$.

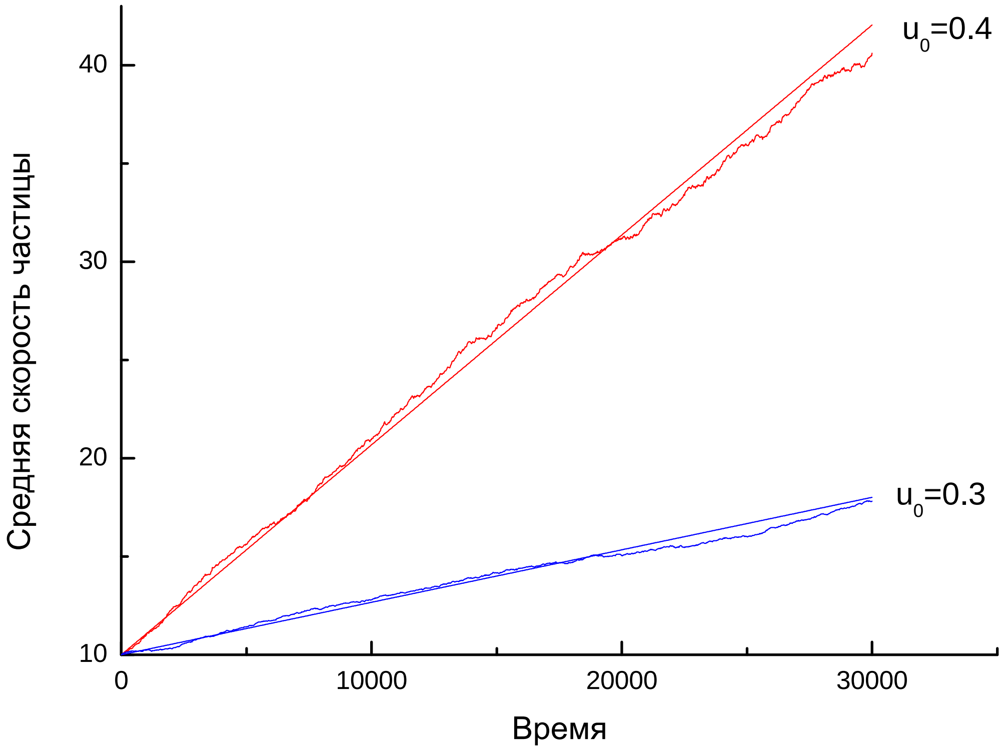

Рисунок 6.10 — Зависимость средней скорости частицы от времени при различных амплитудах колебаний скорости рассеивателей u_0 в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях рассеивателя. Средний радиус рассеивателей $R_0 = 8$.

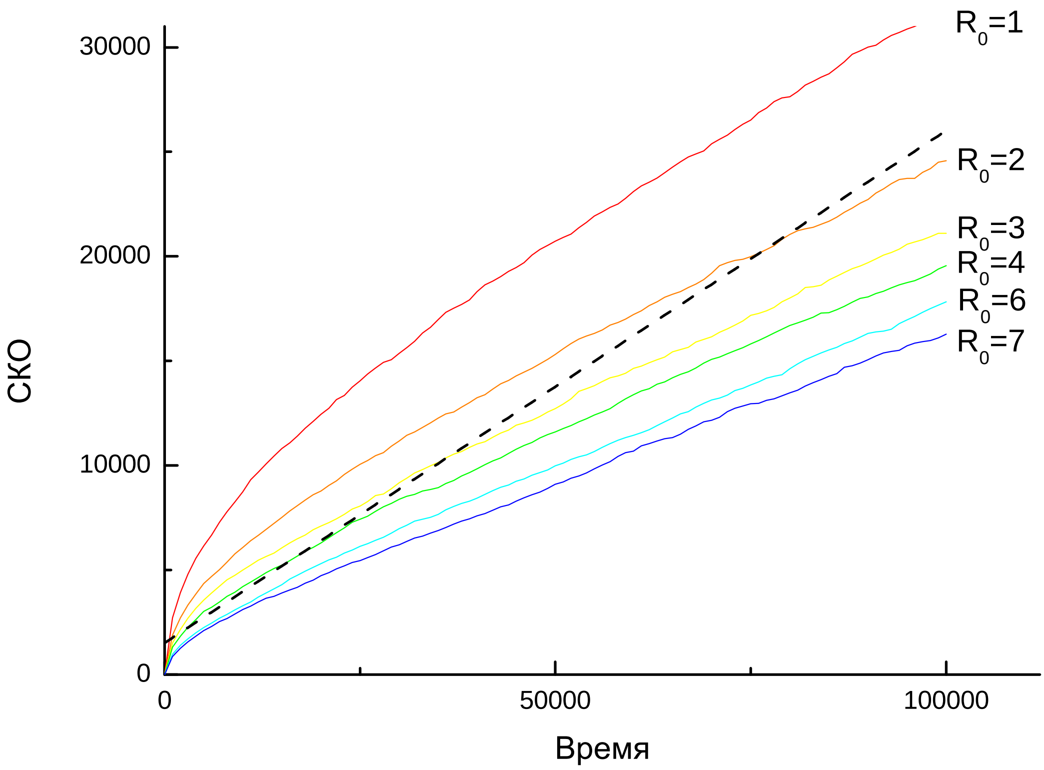

Рисунок 6.11 — Зависимость среднеквадратичного отклонения частицы от времени при различных радиусах рассеивателей R_0 в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда скорости рассеивателя $u_0 = 0.3$, концентрация рассеивателей $n = 0.01$, количество реализаций $N = 1500$.

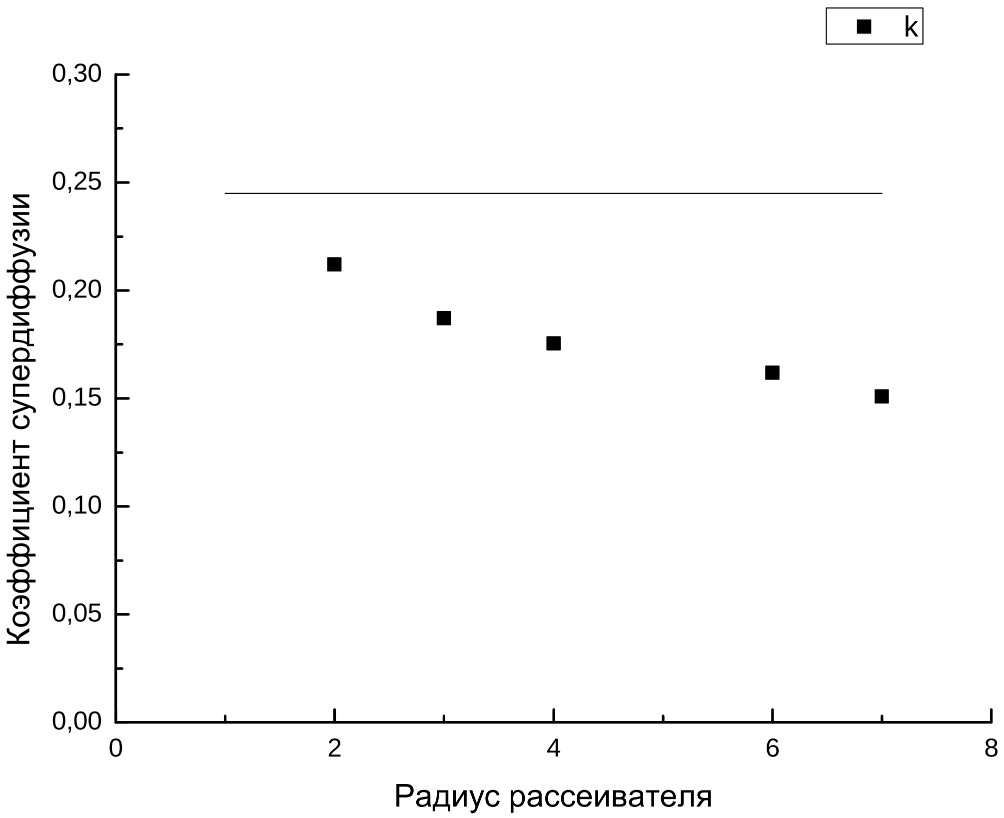

Рисунок 6.12 — Зависимость коэффициента супердиффузии от среднего радиуса рассеивателя в газе Лоренца со случайным распределением рассеивателей при случайных колебаниях рассеивателя. Амплитуда скорости рассеивателя $u_0 = 0.3$, концентрация рассеивателей $n = 0.01$, количество реализаций $N = 1500$.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. С помощью уравнения Фоккера-Планка для распределения скоростей бильярдной частицы получено значение ускорения Ферми, возникающего при взаимодействии частицы с периодически колеблющимися рассеивателями в виде $a_F^p = 2\langle u^2\rangle/\lambda$, где $\langle u^2\rangle$ — средний квадрат скорости стенки рассеивателя, λ — средняя длина свободного пробега. Это значение в 3 раза больше, чем ускорение частицы при стохастических колебаниях рассеивателя.
2. Предложена термодинамическая интерпретация процесса ускорения частицы рассеивателями при стохастическом и периодическом движении стенок рассеивателей. Взаимодействие частицы со стохастически движущимися стенками рассматривается как процесс теплопередачи, а с периодически движущимися — как механическая работа, совершаемая рассеивателем. Выражения для ускорения Ферми, полученные из уравнений термодинамики совпадают с результатами, полученными с помощью уравнения Фоккера-Планка для распределения для скоростей частицы.
3. Предложена бильярдная модель, описывающая ускоренную Аррениусовскую диффузию кластеров по поверхности графита. Она описывает предельный случай, когда кластеры сильно связаны с поверхностью. Тогда кластер в течении сравнительно долгого времени находится в каком-то метастабильном состоянии (одной ячейке периодического газа Лоренца), а затем переходит в следующее. В процессе всего движения кластер взаимодействует с чешуйками графита, которые участвуют в тепловом движении как целое и ускоряются. Коэффициент диффузии линейно зависит от вероятности перехода из одного метастабильного состояния в другое, и от среднего квадрата расстояния пройденного кластером между двумя состояниями. Так как, при взаимодействии кластера с участвующей в тепловом движении чешуйкой, он ускоряется, то вероятность перехода между метастабильными состояниями линей-

но растет со временем. Таким образом, коэффициент диффузии также линейно растет со временем.

4. Предложена бильярдная модель, описывающая диффузию кластеров по поверхности графита как ускоренную диффузию частиц в идеальном газе. Она описывает предельный случай, когда кластеры очень слабо связаны с поверхностью (поверхность достаточно гладкая). Кластер свободно движется по поверхности графита, и взаимодействует с чешуйками графита только в некоторые моменты времени. В моменты более сильного взаимодействия с чешуйками происходит передача импульса от движущейся чешуйки кластеру, и в среднем кластер ускоряется. Причем, коэффициент диффузии линейно зависит от времени и от среднего квадрата скорости движения чешуйки.

Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю к.ф.-м.н. доценту Ольге Александровне Чичигиной за интересную постановку задачи, совместную работу, моральную поддержку, безграничное терпение и неизменное внимание.

Автор глубоко признателен к.ф.-м.н. доценту Алексею Владимировичу Карговскому, аспирантке PhD Екатерине Ивановне Анашкиной, профессору Гумбольдского университета в Берлине к.ф.-м.н. Игорю Михайловичу Соколову за совместную работу на разных этапах выполнения диссертации.

Автор также благодарен д.ф.-м.н. профессору Андрею Юрьевичу Чикишеву и д.ф.-м.н. профессору Юрию Михайловичу Романовскому за внимание к работе и большую помощь.

Автор глубоко благодарен д.ф.-м.н. профессору Александру Юрьевичу Лоскутову, совместная работа с которым стала важной ступенью для дальнейшей работы.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. профессору Дмитрию Юрьевичу Паращуку, д.ф.-м.н. профессору Вячеславу Михайловичу Гордиенко, д.ф.-м.н. профессору Владимиру Ильичу Емельянову, д.ф.-м.н. профессору Владимиру Владимировичу Шувалову за интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Список сокращений и условных обозначений

ВОПГ — высокоориентированный пиролитический графит

a_F — ускорение Ферми

A — работа, совершаемая рассеивателями

δA_n — элементарная работа при n-ном соударении

a — размер решетки для периодического газа Лоренца

δ_{nj} — символ Кронекера

D — коэффициент диффузии

D_x — коэффициент диффузии по оси X

E — средняя кинетическая энергия двумерного движения частицы с массой m

F_n — сила воздействия рассеивателя на частицу

K_{nj} — корреляция скоростей при n-ном и j-том соударениями (K_N=K_{nj} при $N = j - n$)

K_1, K_2 — коэффициенты в уравнении Фоккера–Планка

k — постоянная Больцмана

λ — средняя длина свободного пробега

λ_x — средняя длина свободного пробега по оси X

l_0 — общая ширина коридоров

$\left\langle l_x^2 \right\rangle$ — средний квадрат отклонения по оси X

m — масса частицы/кластера

M — масса рассеивателя/чешуйки графита

M — число свободных пробегов за время t

N — число соударений за время t_n или число импульсов

N — количество частиц в рассеивателе

N^0 — номер импульса, где корреляционная функция обращается в нуль

N_T — среднее число соударений за время T

Ω — площадь свободного движения частицы на один движущийся рассеиватель

ω — частота колебаний стенок рассеивателя

P — периметр движущегося рассеивателя

p_n — давление в момент n-го соударения

p — вероятность выхода из ячейки

ϕ_n — угол падения частицы при n-том соударении

q_1, q_2 — координаты частицы в фазовом пространстве

$R(t)$ — радиус рассеивателя

R_0 — средний радиус рассеивателя

r — радиус центрального рассеивателя в квадратной решетке

σ_v^2 — дисперсия скорости

S — энтропия системы

S — область взаимодействия частицы с рассеивателем

s — коэффициент супердиффузии

t_n — момент времени, в который произошло n-ное соударение

τ — время свободного пробега

Δt_n — интервал времени соответствующий n-му соударению

T — температура частицы

T_R — температура рассеивателя

τ_c — время корреляции с начальными условиями

τ — время нахождения в ячейке

t_c^{int} — время корреляции, полученное с помощью интегрального определения

t_c^0 — время корреляции, определенное как первый нуль корреляционной функции

T — период колебания стенок рассеивателя

$u(t)$ — скорость рассеивателя

u_0 — амплитуда скорости рассеивателя

u_n — скорость стенки рассеивателя при n-м соударении

v — модуль скорости частицы

Δv_T — изменение скорости за период T

v_x, v_y — проекции скорости на оси X и Y

dV_n — изменение 2D-объема в момент n-го соударения

$v_\perp$ — составляющая скорости, перпендикулярная стенке рассеивателя

v_c — критическая скорость, при которой диффузия отсутствует

v_n — скорость частицы перед n-ным соударением

Δv_n=$\Delta v(t_N)$ — изменение скорости частицы за n-ное соударение

v_0 — начальная скорость частицы

$w(t_N|t_0)$ — распределение плотности вероятности для времени N-ного соударения при условии, что время первого соударения $t_0 = 0$

$w(\phi_n)$ — распределение по углам падения

$w(v,t)$ — распределение по скоростям в зависимости от t

$w(v_x, v_y, t)$ — распределение плотности вероятности для проекций скорости

$w(x)$ — распределение плотности вероятности внутри ячейки

$w(q_1, q_2, \phi)$ — распределение плотности вероятности в фазовом пространстве бильярда с неподвижными стенками

Список литературы

1. *Jensen P.* Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models // *Reviews of Modern Physics*. — 1999. — Vol. 71, no. 5. — P. 1695.

2. Diffusion of silver nanoparticles on carbonaceous materials. Cluster mobility as a probe for surface characterization / N. Kébailia, S. Benrezzak, P. Cahuzac et al. // *The Eur. Phys. J. D*. — 2009. — no. 52. — P. 115–118.

3. Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties / A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 30. — Pp. 709–721.

4. Experimental Observation of Fast Diffusion of Large Antimony Clusters on Graphite Surfaces / L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 74. — P. 4694.

5. Mass-selected clusters deposited on graphite: Spontaneous organization controlled by cluster surface reaction / L. Bardotti, F. Tournus, P. Mélinon et al. // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 035425.

6. *Krasnova A. K.* Dynamics and thermodynamics of Fermi-accelerated particles // XXXI Dynamics Days Europe, Oldenburg, Germany. — 2011.

7. *Краснова А. К., Чичигина О. А.* Компьютерное моделирование диффузии кластеров на поверхности графита // 9-я международная конференция Математика. Компьютер. Образование, Москва, Россия. — 2012.

8. *Krasnova A. K., Chichigina O. A., Anashkina E. I.* Independence of superdiffusion in random low-density Lorentz gas on geometrical // The 7th International Conference on Unsolved Problems on Noise (UPoN 2015), Barcelona, Spain. — 2015.

9. Quasi-stable PDF of velocities of accelerated metal clusters on graphite before joining an / E. I. Anashkina, A. V. Kargovsky, O. A. Chichigina, A. K. Krasnova // The 7th International Conference on Unsolved Problems on Noise (UPoN 2015), Barcelona, Spain. — 2015.

10. *Краснова А. К.* Механизмы ускорения диффузии кластеров на чешуйчатой поверхности // Научная конференция молодых ученых и аспирантов ИФЗ РАН, Москва, Россия. — 2017.

11. Velocity distribution for quasistable acceleration in the presence of multiplicative noise / A.V. Kargovsky, E.I. Anashkina, O.A. Chichigina, A.K. Krasnova // *Physical Review E*. — 2013. — Vol. 87, no. 4. — P. 042133.

12. The distribution of velocities in an ensemble of accelerated particles on a surface / E.I. Anashkina, A.V. Kargovsky, O.A. Chichigina, A.K. Krasnova // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. — 2016. — Vol. 2016, no. 5. — P. 054007.

13. Superdiffusion in 2D open-horizon billiards with stochastically oscillating boundaries / A. Yu. Loskutov, O. A. Chichigina, A. K. Krasnova, I. M. Sokolov // *Europhysics Letters*. — 2012. — Vol. 98, no. 1. — Pp. 10006–1–10006–6.

14. *Krasnova A.K., Chichigina O.A.* Fermi Acceleration as a Possible Mechanism of Rapid Diffusionof Gold Clusters on Graphite // *MOSCOW UNIVERSITY PHYSICS BULLETIN*. — 2012. — Vol. 67, no. 1. — Pp. 48–53.

15. Бильярды с возмущаемыми границами и некоторые их свойства / А.Ю. Лоскутов, А.Б. Рябов, А.К. Краснова, О.А. Чичигина // *Нелинейная динамика*. — 2010. — Т. 6, № 3. — С. 573–604.

16. *Лоскутов А.Ю., Краснова А.К., Чичигина О.А.* Супердиффузия в бильярдах подвижными стенками как результат ускорения Ферми // *Актуальные проблемы статистической радиофизики*. — 2008. — Vol. 7. — P. 3.

17. *Loskutov A. Yu., Ryabov A. B., Akinshin L. G.* // *J. Exp. Theor. Phys.* — 1999. — Vol. 89, no. 5. — Pp. 966–974.

18. *Loskutov A., Ryabov A., Akinshin L.* // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 2000. — Vol. 33. — P. 7973.

19. *Биркгоф Дж.* Динамические системы. — М.–Ижевск: Изд. дом «Удмуртский ун-т», 1999. — 408 с.

20. *Крылов Н.С.* Работы по обоснованию статистической физики. — М.–Л.: АН СССР, 1950. — 207 с.

21. *Синай Я. Г.* Динамические системы с упругими отражениями. Эргодические свойства рассеивающих бильярдов // *УМН*. — 1970. — Vol. 25, no. 2. — Pp. 141–192.

22. *Бунимович Л.А.* О бильярдах, близких к рассеивающим // *Матем. сб.* — 1974. — Vol. 94, no. 1. — Pp. 49–73.

23. *Bunimovich L. A.* On the ergodic properties of nowhere dispersing billiards // *Commun. Math. Phys.* — 1979. — Vol. 65, no. 3. — Pp. 295–312.

24. *Bunimovich L., Sinai Y.* // *Commun. Math. Phys.* — 1981. — Vol. 78. — P. 479.

25. *Tabachnikov S.* Geometry and billiards. — Providence, RI: AMS Press, 2005. — 176 pp.

26. *Chernov N., Markarian R.* Introduction to the ergodic theory of chaotic billiards. — Rio de Janeoro: IMPA Press, 2003. — 207 pp.

27. *Козлов В. В., Трещев Д.В.* Бильярды: Генетическое введение в динамику систем с ударами. — М.: МГУ, 1991. — 168 с.

28. *Kozlov V. V.* Billiards, invariant measures, and equilibrium thermodymanics // *Regul. Chaotic Dyn.* — 2000. — Vol. 5, no. 2. — Pp. 129–138.

29. *Козлов В. В.* Тепловое равновесие по Гиббсу и Пуанкаре. — М.–Ижевск: РХД, 2002. — 320 с.

30. *Fermi E.* // *Phys. Rev.* — 1949. — no. 75. — P. 1169.

31. *Ulam S. M.* // *Proc. of the 4th Berkeley Symp. on Math. Stat. and Probability*. — 1961. — Vol. 3. — P. 315.

32. *Brahic A.* Numerical study of a simple dynamical system // *Astron. Astrophys.* — 1971. — Vol. 12, no. 1. — P. 98–110.

33. *Lichtenberg A. J., Lieberman M.A., Cohen R.H.* Fermi acceleration revisited // *Phys. D*. — 1980. — Vol. 1, no. 3. — P. 291–305.

34. *Д. Пустыльников Л.* Существование инвариантных кривых для отображений, близких к вы- рожденным, и решение проблемы Ферми—Улама // *Матем. сб.* — 1994. — Vol. 185, no. 6. — P. 113–124.

35. *Krüger T., Pustyl'nikov L.D., Troubetzkoy S.E.* Acceleration of bouncing balls in external fields // *Nonlinearity*. — 1995. — Vol. 8, no. 3. — P. 397–410.

36. *Д. Пустыльников Л.* Модели Пуанкаре, строгое обоснование второго начала термодинамики из механики и механизм ускорения Ферми // *УМН*. — 1995. — Vol. 50, no. 1. — P. 143–186.

37. *Акиншин Л. Г., Лоскутов А. Ю., Б. Рябов А.* // *ЖЭТФ*. — 1999. — Т. 116. — С. 1781.

38. *Chernov N.* Decay of Correlations and Dispersing Billiards // *J. of Stat. Phys*. — 1999. — Vol. 94. — P. 513.

39. *Loskutov A., Chichigina O., Ryabov A.* // *International Journal of Bifurcation and Chaos*. — 2008. — Vol. 18. — P. 2863.

40. *Eckmann J.-P., Mejía-Monasterio C., Zabey E.* // *J. Stat. Phys.* — 2006. — Vol. 123. — P. 1339.

41. *Dettmann C. P., Leonel E. D.* // *EPL*. — 2013. — Vol. 103. — P. 40003.

42. *Itin A. P., Neishtadt A. I.* // *Chaos*. — 2012. — Vol. 22. — P. 026119.

43. *Gelfreich V., Rom-Kedar V., Turaev D.* // *Chaos*. — 2012. — Vol. 22. — P. 033116.

44. *Livorati A.L.P., Caldas I. L., Leonel E. D.* // *Chaos*. — 2012. — Vol. 22. — P. 026122.

45. *Gelfreich V., Turaev D.* // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2008. — Vol. 41. — P. 212003.

46. J. F. Drake, M. Swisdak, H. Che, M. A. Shay // *Lett. Nature*. — 2006. — Vol. 443. — Pp. 553–556.

47. L.-J. Chen, N. Bessho, B. Lefebvre et al. // *Phys. of plasmas*. — 2009. — Vol. 16. — P. 056501.

48. *Loskutov A., Ryabov A.* Particle dynamics in time-dependent stadium-like billiards // *J. Stat. Phys.* — 2002. — Vol. 108, no. 5-6. — Pp. 995–1014.

49. *Ryabov A. B., Loskutov A.* Time-dependent focusing billiards and macroscopic realization of Maxwell's demon // *J. Phys. A*. — 2010. — Vol. 43, no. 12. — Pp. 125104, 15.

50. *Zaslavsky G.M., Edelman M.* Maxwell's demon as a dynamical model // *Phys. Rev. E*. — 1997. — Vol. 56, no. 5. — P. 5310–5320.

51. *Zaslavsky G.M., Edelman M.* Fractional kinetics: From pseudochaotic dynamics to Maxwell's demon // *Phys. D*. — 2004. — Vol. 2004, no. 1-4. — P. 128–147.

52. Quantum-dot systems prepared by 2D organization of nanoclusters preformed in the gas phase on functionalized substrates / A. Perez, L. Bardotti, B. Prevel et al. // *New Journal of Physics*. — 2002. — Vol. 4. — Pp. 76.1–76.12.

53. Deposition of preformed gold clusters on HOPG and gold substrates - influence of the substrate on the thin film morphology / L. Bardotti, B. Prevel, M. Treilleux et al. // *Applied Surface Science*. — 2000. — Vol. 164. — Pp. 52–59.

54. Diffusion of gold nanoclusters on graphite / L. J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, J.-L. Barrat // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61. — Pp. 16084–16090.

55. A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis et al. // *International Journal of Nanotechnology*. — 2010. — Vol. 7. — P. 523.

56. *Deltour P., Barrat J.-L., Jensen P.* // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78. — P. 4597.

57. *Meyer E., Gnecco E.* // *Friction*. — 2014. — Vol. 2(2). — Pp. 106–113.

58. *Hänggi P., Talkner P., Borkovec M.* Reaction-rate theory: fifty years after Kramers // *Rev. Mod. Phys.* — 1990. — Vol. 62. — P. 251.

59. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al. // *Rev. Mod. Phys.* — 2009. — Vol. 81. — P. 109.

60. I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov et al. // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 155460.

61. C.C. Vu, S. Zhang, M. Urbark et al. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 94. — P. 081405(R).

62. Lebedeva I. V., Knizhnik A. A., Popov A. M. et al. // *J. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 134. — P. 104505.

63. *Liu Ze, Yang Jiarui et al.* // *PRL*. — 2012. — Vol. 108. — P. 205503.

64. *Гейм А.К.* // *УФН*. — 2011. — Vol. 181, no. 12. — P. 1284.

65. *Liu Yilun, Grey Francois, Zheng Quanshui*. The high-speed sliding friction of graphene and novel routes to persistent superlubricity // *Scientific Reports*. — 2014. — Vol. 4. — P. 4875.

66. S. Y. Krylov, K. B. Jinesh, H. Valk et al. // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71. — P. 065101(R).

67. *Kawai Shigeki, Benassi Andrea et al.* // *Science*. — 2016. — Vol. 351. — Pp. 957–961.

68. *Ferrón J., Miranda R., de Miguel J. J.* // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 245407.

69. B. Yoon, W.D. Luedtke, J. Gao, U. Landman // *J. Phys. Chem. B*. — 2003. — Vol. 107, no. 24. — P. 5882–5891.

70. I. Calvo-Almazán, E. Bahn, M.M. Koza et al. // *Carbon*. — 2014. — Vol. 79. — P. 183–191.

71. Stability in a system subject to noise with regulated periodicity / O. A. Chichigina, A. A. Dubkov, D. Valenti, B. Spagnolo // *Physical Review E*. — 2011. — Vol. 84. — Pp. 021134–1–021134–10.

72. Stochastic acceleration in generalized squared Bessel processes / D. Valenti, O.A. Chichigina, A.A. Dubkov, B. Spagnolo // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. — 2015. — Vol. 2015. — Pp. P02012–P02012–16.

73. Relaxation dynamics in the presence of pulse multiplicative noise sources with different correlation properties / A.V. Kargovsky, O.A. Chichigina, E.I. Anashkina

et al. // *Physical Review E — Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. — 2015. — Vol. 92, no. 042140. — Pp. 042140–1–042140–13.

74. *Stratonovich R.L.* Topic in the Theory of Random Noise. — New York: Gordon and Breach, 1967. — ??? pp.

75. *Chichigina O.A., Netrebko A.V., Romanovsky Y.M.* // *Fluctuations and Noise Letters*. — 2003. — Vol. 3. — P. L205.

76. *Machta J., Zwanzig R.* Diffusion in a Periodic Lorentz Gas // *Phys. Rev. Letters*. — 1983. — Vol. 50, no. 25. — Pp. 1959–1962.

77. *Stratonovich R. L.* A purely dynamic theory of the spontaneous dissociation of polyatomic molecules // *J. Exp. Theor. Phys.* — 1995. — Vol. 108. — Pp. 1328–1341.

78. *Chichigina O. A., Romanovsky Yu. M., Schimansky-Geier L.* Slow diffusion on the surface with equal potential wells // *Int. J. Bifurcat. Chaos*. — 2008. — Vol. 18, no. 9. — P. 2769–2774.

79. Classical Motion in Force Fields with Short Range Correlations / B. Aguer, S. De Biévre, P. Lafitte, P. E. Parris // *J. Stat. Phys.* — 2010. — Vol. 138. — P. 780.

Список рисунков

Список таблиц

Приложение А

Изменение скорости за одно соударение

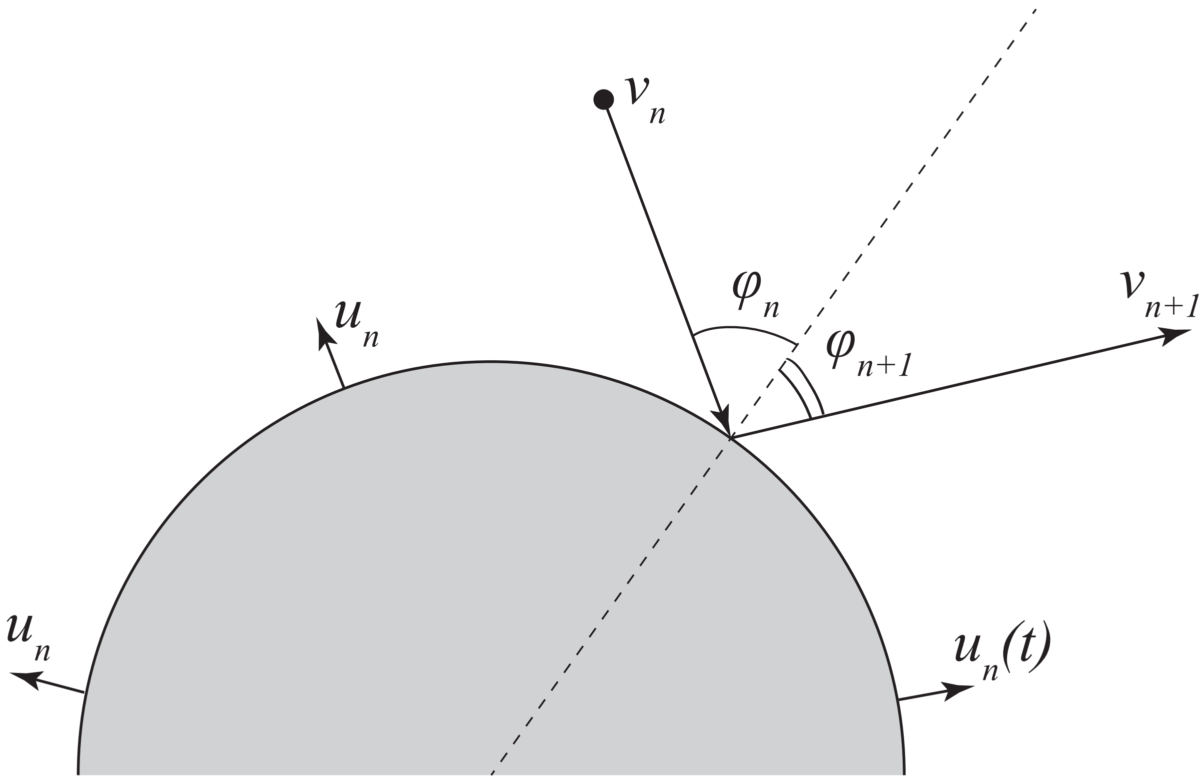

Рисунок А.1 — Преобразование скоростей при столкновении частицы с массивным движущимся рассеивателем.

Согласно законам сохранения кинетической энергии и импульса, при отражении частицы от рассеивателя тангенциальная компонента скорости остается неизменной, а нормальная (радиальная) компонента меняется по закону

$$v_{n+1}^{\perp} = -v_n^{\perp} + 2u_n = v_n \cos\phi_n + 2u_n \tag{А.1}$$

при условии, что масса частицы много меньше массы рассеивателя. Тогда получаем выражения для скорости частицы после n-ного соударения в виде

$$v_{n+1} = \sqrt{v_n^2 + 4u_n v_n \cos^2\phi_n + 4u_n^2} \tag{А.2}$$

Найдем изменение скорости за одно соударение в приближении $v \gg u_0$. Раскладывая выражение A.2 в ряд Тейлора по параметру u/v, получим выражение для изменения скорости

$$\Delta v_n = v_{n+1} - v_n = 2u_n \cos\phi_n + 2\frac{u_n^2}{v_n}\sin^2\phi_n + v_n O\left(\left(\frac{u_n}{v_n}\right)^3\right),$$

В приближении, что скорость частицы много больше скорости рассеивателя первое слагаемое много больше второго, поэтому мы пренебрегаем вторым слагаемым, за исключением тех случаев, когда первое слагаемое зануляется.