

10 Спонтанное возбуждение дискретных бризеров в кристаллах со структурой NaCl при повышенных температурах

© А.А. Кистанов, С.В. Дмитриев

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

E-mail: andrei.kistanov.ufa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2012 г.)

Для кристаллов со структурой NaCl с равной и сильно различающейся массой анионов и катионов рассчитана плотность фоннных состояний для различных температур. Показано, что в кристалле со значительной разницей масс компонент в спектре фоннных состояний имеется широкая запрещенная зона, что при достаточно высоких температурах приводит к спонтанному возбуждению нелинейных локализованных колебательных мод — щелевых дискретных бризеров, имеющих частоты внутри запрещенной зоны. Обнаружено, что при повышенных температурах появляется пик плотности фоннных состояний, лежащий выше спектра линейных колебаний, что может свидетельствовать о существовании дискретных бризеров с соответствующими частотами. Отметим, что ранее существование щелевых дискретных бризеров в кристалле NaI при температуре 555 К было показано экспериментально. Представленные результаты ставят вопрос теоретического обоснования и экспериментального обнаружения бризеров с частотами выше фоннного спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 11-08-97057-р_поволжье_a и РФФИ 10-08-90012-Бел_a).

1. Введение

В настоящее время в различных областях физики активно изучаются нелинейные системы, допускающие существование принципиально новых локализованных колебательных мод — дискретных бризеров (ДБ). Напомним, что ДБ — это локализованные в пространстве колебательные моды большой амплитуды в бездефектной решетке [1–3].

В одной из пионерских работ по ДБ Сиверс и Такено показали, что такие локализованные моды являются точными решениями нелинейных дискретных уравнений [4]. Эта работа инициировала многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, освещенные в ряде обзоров [1–3]. ДБ играют важную роль в разнообразных приложениях, в том числе в физике конденсированного состояния [5–12], в материаловедении [3,13], а также при изучении свойств наноразмерных полиморфов углерода [14–18].

Кратко опишем физические условия существования ДБ в кристаллах и их отличительные особенности по сравнению с другими колебательными модами, опираясь на известные литературные данные [1,2,4]. Существование ДБ обеспечивается наличием ангармонизма межатомных сил, приводящего к зависимости частоты колебаний атомов от амплитуды. В случае нелинейности жесткого типа частота осциллятора растет с увеличением амплитуды, а при мягком типе нелинейности происходит обратное. Как правило, в кристаллах реализуется мягкий тип нелинейности [6], и при достаточно большой амплитуде локализованной колебательной моды ее частота может входить в щель фоннного спектра,

если таковая имеется. В этом случае колебательная мода, а именно ДБ, перестает излучать энергию в виде малоамплитудных колебаний и при нулевой температуре кристалла теоретически может существовать вечно [4]. В кристаллах с жестким типом нелинейности частота ДБ при достаточно большой амплитуде лежит выше фоннного спектра [1].

Для материаловедения и физики конденсированных сред наибольший интерес представляет вопрос существования ДБ в кристаллах при наличии стохастических возмущений за счет взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки. В работе [19] щелевые ДБ были найдены экспериментально в кристалле NaI в состоянии термодинамического равновесия при температуре 555 К. Возможность их существования в этом кристалле при нулевой температуре была доказана ранее методом молекулярной динамики [20]. Данное исследование было продолжено в работе [7], где изучено возбуждение ДБ в кристалле по механизму модуляционной неустойчивости коротковолновых фоннных мод достаточно большой амплитуды. Также в работе [21] было рассмотрено влияние значительной упругой деформации (до 2%) на плотность фоннных состояний и характеристики ДБ в кристалле со структурой NaCl.

В рамках двумерной модели кристалла численно было показано, что с ростом температуры возрастает максимальная энергия спонтанно возбуждаемых ДБ [22]. Рост времени жизни щелевых ДБ и их максимальной энергии с увеличением температуры был обнаружен в двумерном двухкомпонентном кристалле [11].

В настоящей работе мы рассматриваем влияние ДБ на плотность фоннных состояний в кристалле со структу-

рой NaCl при конечных температурах для двух значений соотношения масс анионов и катионов. В одном случае существование щелевых ДБ возможно, а в другом нет ввиду отсутствия щели в фоновом спектре. Большая разница масс компонентов обеспечивает наличие достаточно широкой щели в фоновом спектре, что является необходимым условием существования щелевых ДБ.

Настоящая работа продолжает исследования, опубликованные в [7,11].

2. Описание компьютерного эксперимента

Нами рассматривается модель кристалла со структурой NaCl, составленная из двух ГЦК-решеток с параметром решетки a , в узлах одной из них располагаются анионы, а другой — катионы (рис. 1). Решетки сдвинуты относительно друг друга на вектор $(a/2, 0, 0)$. Каждый из атомов имеет шесть соседей противоположного типа, находящихся в вершинах правильного октаэдра. Каждая кубическая трансляционная ячейка состоит из четырех анионов и четырех катионов.

Взаимодействие атомов описывается парными потенциалами, учитывающими кулоновские взаимодействия, борн-маеровское отталкивание и дисперсионное взаимодействие. Параметры потенциалов представлены в работе [7].

Равновесный параметр решетки равен $a = 6.25 \text{ \AA}$. Выбрано два значения отношения массы аниона к массе катиона: 10 и 1. Для этого масса катиона принималась равной 10 g/mol , а для массы аниона брались два значения: 100 и 10 g/mol соответственно. Расчетная ячейка с наложенными периодическими граничными условиями содержала $N = 8 \times 8 \times 8$ ячеек периодичности кристалла, при этом общее число атомов в расчетной ячейке составляло 4096.

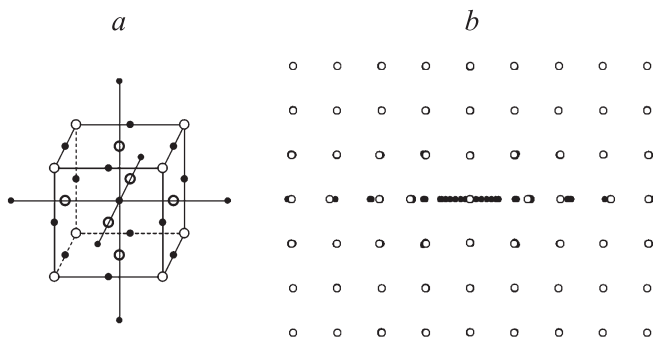


Рис. 1. *a*) Кристалл со структурой NaCl. Анионы (катионы) показаны светлыми (темными) символами. *b*) Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности щелевого дискретного бризера, возбужденного в кристалле с отношением массы аниона к массе катиона, равным 10, при нулевой температуре.

При задании начальных условий ставилась задача получить кристалл в тепловом равновесии, которое характеризуется равным распределением энергии кристалла по всем колебательным модам. Для этого суммировались все N фоновых мод дискретного спектра колебаний рассматриваемой ячейки периодичности кристалла с амплитудами, обеспечивающими равные энергии всех колебательных мод и дающими в сумме требуемую общую энергию. Данный способ задания начальных условий не учитывает влияния ангармонизма, который, вообще говоря, нарушает принцип суперпозиции колебательных мод. Поэтому перед анализом тепловых флуктуаций кристалл подвергался термализации в течение 200 ps.

Тепловое расширение кристалла было учтено таким образом, чтобы при любой выбранной температуре компоненты макроскопических напряжений равнялись нулю.

Температура кристалла далее выражается через среднюю кинетическую энергию E , приходящуюся на один атом:

$$T = \frac{2E}{3k_B}, \quad (1)$$

где $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ — постоянная Больцмана.

Плотность фоновых состояний была рассмотрена для набора энергий $E = 0, 0.02, 0.04, 0.08 \text{ eV}$, соответствующих следующим температурам: $T = 0, 155, 310, 620 \text{ K}$.

Плотность фоновых состояний при нулевой температуре вычислялась путем решения соответствующей задачи на собственные значения для уравнений движения атомов, линеаризованных в окрестности их решеточных положений.

Плотность фоновых состояний при конечных температурах была рассчитана путем Фурье-преобразования автокорреляционной функции смещения атомов, как это описано в работе [22].

3. Ранее полученные результаты

Для полноты изложения приведем необходимые сведения о щелевых ДБ в кристаллах со структурой NaCl, основываясь на полученных ранее результатах [7,20,21].

При отношении массы аниона к массе катиона, равном 1, как уже отмечалось, щелевые ДБ в кристалле не существуют из-за отсутствия щели в фоновом спектре [7].

На рис. 1, *b* представлена стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ, возбужденного в кристалле с отношением массы аниона к массе катиона, равным 10, при нулевой температуре. Смещения атомов от решеточных положений увеличены в 5 раз. Видно, что один из легких атомов (катион) совершает колебания в направлении $[100]$ с амплитудой около 0.4 \AA , что составляет 13% от межатомного расстояния, равного $a/2$. Также возможны щелевые ДБ с колебанием в направлении $[110]$ [7]. Частота щелевого ДБ лежит в

запрещенной зоне (иными словами, в щели фононного спектра); более того, она уменьшается с ростом амплитуды ДБ, отщепляясь от верхнего края щели при малых амплитудах. Зависимость частоты ДБ от амплитуды указывает на нелинейный характер данной колебательной моды, а уменьшение частоты с ростом амплитуды свидетельствует о мягком типе нелинейности. Энергия ДБ может достигать 0.3 eV [7].

В работе [20] использовались несколько иные межатомные потенциалы и было показано существование щелевого ДБ поляризации [111].

4. Результаты расчета спектральной плотности фононных состояний

На рис. 2, *a-d* представлены плотности фононных состояний кристалла при различных температурах для отношения массы анионов к массе катионов, равного 1.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что при массе аниона, равной массе катиона, в рассматриваемом кристалле со структурой NaCl отсутствует заметное влияние температуры на плотность фононных состояний.

На рис. 3, *a-d* представлены аналогичные данные для отношения массы аниона к массе катиона, равного 10. Из представленных на рис. 3 результатов видно, что для данного соотношения масс атомов кристалла наблюдается незначительное уменьшение ширины щели фононного спектра с ростом температуры. При повышенных температурах (начиная с $T = 310$ К) наблюдается появление двух дополнительных пиков плотности фононных состояний, один из них расположен в щели фононного

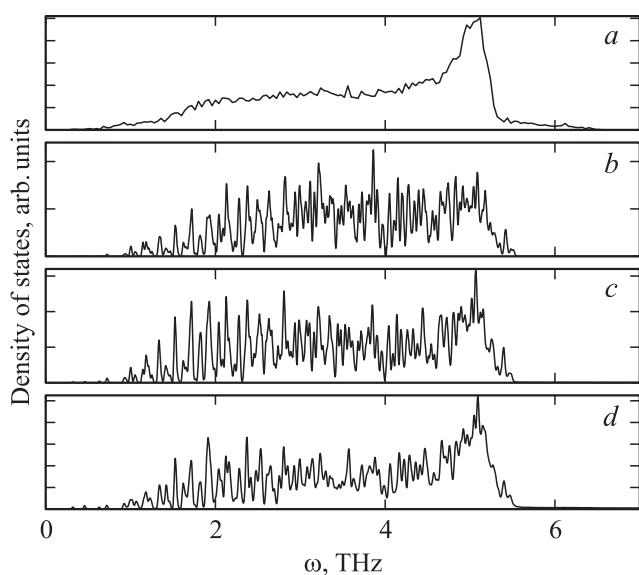


Рис. 2. Плотность фононных состояний кристалла для отношения масс компонент, равного 1, при температурах $T = 0$ (*a*), 155 (*b*), 310 (*c*) и 620 К (*d*).

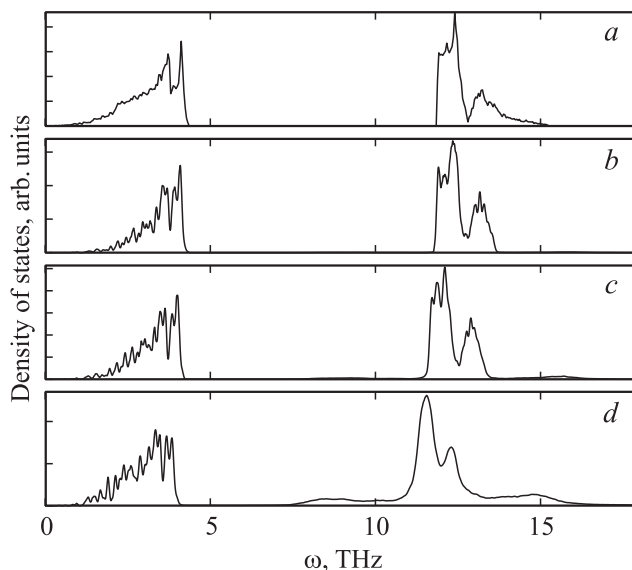


Рис. 3. То же, что на рис. 2, для отношения массы аниона к массе катиона, равного 10.

спектра, а другой лежит выше фононного спектра. Появление пика в щели фононного спектра можно связать со спонтанным возбуждением щелевых ДБ при достаточно высоких температурах, когда заметную роль приобретают нелинейные слагаемые в разложении межатомных сил вблизи равновесных положений атомов. В связи с этим можно сделать вывод, что с ростом температуры при достаточно большой разнице масс анионов и катионов в кристалле со структурой NaCl растут время жизни и концентрация щелевых ДБ. Аналогичные результаты были получены для двумерного двухкомпонентного кристалла [7].

Появление пика выше щели фононного спектра при достаточно высоких температурах можно связать с возбуждением ДБ другого типа, демонстрирующих жесткий тип нелинейности.

5. Заключение

В результате исследования влияния ДБ на плотность фононных состояний при конечных температурах в кристалле со структурой NaCl для соотношений масс анионов и катионов 1 и 10 можно сделать следующие выводы.

1. При отношении массы аниона к массе катиона, равном 1, в исследованном интервале температур щель в фононном спектре кристалла NaCl отсутствует. Вследствие этого возбуждение щелевых ДБ в данной структуре невозможно. Возбуждение ДБ выше фононного спектра также не наблюдается.

2. При отношении массы аниона к массе катиона, равном 10, имеется широкая щель в фононном спектре кристалла. При достаточно высоких температурах наблюдается появление двух дополнительных пиков плот-

ности фононных состояний, один из них расположен в щели фононного спектра, а другой лежит выше фононного спектра. Следует полагать, что в данном случае речь идет о росте концентрации и времени жизни как щелевых ДБ с мягким типом нелинейности, так и ДБ, лежащих выше фононного спектра и демонстрирующих жесткий тип нелинейности. Заметим, что щелевые ДБ в кристалле NaI при температуре 555 К были обнаружены методом рассеяния нейтронов [19]. Возможность существования ДБ выше спектра в данных кристаллах в литературе ранее не обсуждалась.

Список литературы

- [1] S. Flach, A.V. Gorbach. *Phys. Rep.* **467**, 1 (2008).
- [2] D.K. Campbell, S. Flach, Yu.S. Kivshar. *Phys. Today* **57**, 43 (2004).
- [3] M.E. Manley. *Acta Mater.* **58**, 2926 (2010).
- [4] A.J. Sievers, S. Takeno. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 970 (1988).
- [5] A.R. Bishop, A. Bussmann-Holder, S. Kamba, M. Maglione. *Phys. Rev. B* **81**, 064 106 (2010).
- [6] S.V. Dmitriev, A.A. Sukhorukov, A.I. Pshenichnyuk, L.Z. Khadeeva, A.M. Iskandarov, Yu.S. Kivshar. *Phys. Rev. B* **80**, 094 302 (2009).
- [7] L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **81**, 214 306 (2010).
- [8] С.В. Дмитриев, Н.Н. Медведев, Р.Р. Мулоков, О.В. Пожидаева, А.И. Потекаев, М.Д. Старостенков. *Изв. вузов. Физика* **51**, 8, 73 (2008).
- [9] Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, О.В. Пожидаева. *Письма в ЖТФ* **37**, 3, 7 (2011).
- [10] С.В. Дмитриев, Л.З. Хадеева. *ФТТ* **53**, 1353 (2011).
- [11] L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **84**, 144 304 (2011).
- [12] С.В. Дмитриев, Л.З. Хадеева. *Изв. вузов. ПНД* **18** 6, 85 (2010).
- [13] V. Dubinko. *Nucl. Instr. and Meth. B* **267**, 2976 (2009).
- [14] T. Shimada, D. Shirasaki, T. Kitamura. *Phys. Rev. B* **81**, 035 401 (2010).
- [15] Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura. *Phys. Rev. B* **77**, 024 307 (2008).
- [16] Y. Doi, A. Nakatani. *Procedia Eng.* **10**, 3393 (2011).
- [17] A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *EPL* **89**, 46 001 (2010).
- [18] Л.З. Хадеева, С.В. Дмитриев, Ю.С. Кившарь. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 580 (2011).
- [19] M.E. Manley, A.J. Sievers, J.W. Lynn, S.A. Kiselev, N.I. Agladze, Y. Chen, A. Llobet, A. Alatas. *Phys. Rev. B* **79**, 134 304 (2009).
- [20] S.A. Kiselev, A.J. Sievers. *Phys. Rev. B* **55**, 5755 (1997).
- [21] С.В. Дмитриев, Ю.А. Баймова. *Письма в ЖТФ* **37**, 10, 1320 (2011).
- [22] M. Eleftheriou, S. Flach. *Physica D* **202**, 142 (2005).