# Щелевые дискретные бризеры в 2D и 3D кристаллах

Дмитриев С.В.

dmitriev.sergey.v@gmail.com

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

## Gap discrete breathers in 2D and 3D crystals

## S.V. Dmitriev

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Дискретный бризер (ДБ) – это пространственно локализованная колебательная мода большой амплитуды в бездефектном кристалле. В последнее десятилетие роль ДБ активно изучается в физике конденсированного состояния и в материаловедении. В настоящем коротком обзоре собраны основные результаты по щелевым ДБ в двумерных и трехмерных кристаллах. К ним относятся: свойства ДБ в кристаллах при нулевой температуре; возможность идентификации ДБ при конечных температурах; механизмы генерации ДБ; возможность существования ДБ с частотами, лежащими в фононном спектре кристалла; влияние ДБ на свойства кристаллов; и ряд других.

Ключевые слова: кристалл, нелинейная динамика решетки, фононный спектр, дискретный бризер

### 1. Введение

Дискретные бризеры (ДБ) – это локализованные в пространстве и периодические во времени возбуждения большой амплитуды, широко распространенные в нелинейных дискретных системах [1-4]. В настоящей работе из многочисленных приложений, где ДБ играют важную роль, будут обсуждаться физика конденсированного состояния [5-10] и материаловедение [2,11], включая свойства наноразмерных полиморфов углерода [12-15].

Кратко опишем физические условия существования ДБ в кристаллах и их отличительные особенности от других колебательных мод, опираясь на известные литературные данные [1-4].

Возбуждения кристаллической решетки можно разделить на линейные (малоамплитудные) и нелинейные, когда отклонения атомов от решеточных положений настолько значительны, что необходимо учитывать нелинейную составляющую межатомных сил. К линейным возбуждениям относятся, например, плоские фононные волны малой амплитуды, а также линейные моды, локализованные на дефектах кристаллической структуры. Discrete breather (DB) is a spatially localized vibrational mode of large amplitude in a defect-free crystal. The role of DBs in condensed matter physics and materials science has been intensively studied during the last decade. In the present brief review we summarize the results on gap DBs in two- and three-dimensional crystals. We cover the following issues: properties of DBs in crystals at zero temperature; identification of DBs at finite temperature; mechanisms of DB formation; possibility to excite DBs with frequency lying inside phonon band; effect of DBs on crystal properties; etc.

Keywords: crystal, nonlinear lattice dynamics, phonon spectrum, discrete breather

Важной особенностью линейных мод является их независимость друг от друга, которая следует из того, что они являются точными решениями уравнений движения атомов, линеализованных относительно отклонений от их равновесных положений, а для линейных уравнений справедлив принцип суперпозиции решений. Рост амплитуды возбуждений приводит к включению нелинейных членов разложения межатомных сил по перемещениям, в результате чего различные колебательные моды начинают взаимодействовать друг с другом.

Причина, по которой ДБ существуют как локализованные колебательные моды в бездефектных кристаллах и не излучают энергию, состоит в том, что частота их колебаний лежит вне фононного спектра. Выход частоты ДБ из фононного спектра обусловлен зависимостью частоты нелинейного осциллятора от его амплитуды. В случае нелинейности жесткого типа частота осциллятора растет с увеличением амплитуды, а при мягком типе нелинейности происходит обратное. В кристаллах с жестким типом нелинейности частота ДБ, при достаточно большой амплитуде, лежит выше фононного спектра. При мягком типе нелинейности частота ДБ должна войти в щель фононного спектра, и в этом случае существование щели в фононном спектре является необходимым условием существования ДБ. Отметим, что при выполнении ряда весьма специфических условий частота ДБ может лежать в фононном спектре, и такие ДБ называют погруженными [16]. Ниже будет дан пример ДБ в графене, который имеет частоту в фононном спектре, но не является погруженным.

В работе [17] было показано, что в нелинейных решетках размерности больше чем 1, как правило, амплитуда ДБ должна превышать некоторое пороговое значение для того, чтобы его частота вышла из спектра. В этой связи возникает вопрос о механизмах генерации ДБ, ведь они не могут возникнуть путем медленной накачки энергии, а только за счет подведения определенной порции энергии к локальной области кристалла.

Для обсуждения роли ДБ в формировании физических свойств реальных кристаллов важным вопросом является возможность существования ДБ при конечных температурах.

Следует признать, что, несмотря на значительные успехи в теоретическом описании ДБ, вопросы их прикладного значения для физики конденсированного состояния и материаловедения изучены еще очень слабо. До недавнего времени не было работ по экспериментальному наблюдению ДБ в реальных кристаллах. Одним из первых достоверных наблюдений ДБ можно считать работу [5], опубликованную в 2009 году, где ДБ были идентифицированы в кристалле NaI методом рассеяния нейтронов при повышенной температуре. Ранее существование ДБ в этом кристалле при нулевой температуре было предсказано методом молекулярной динамики [6].

## 2. Результаты моделирования ДБ методом молекулярной динамики

#### Моделирование при нулевой температуре

В большинстве работ по изучению ДБ методами компьютерного моделирования рассматриваются весьма упрощенные законы межатомных взаимодействий, учитывающие, как правило, простейшие типы ангармонизма и взаимодействие только между ближайшими соседями.

В работах [6,8-10,12-15,18-25] ставилась задача исследования свойств ДБ при использовании реалистичных межатомных потенциалов. Были изучены двухкомпонентные кристаллы с потенциалами Морзе с учетом дальнодействующих взаимодействий [8,21,22], с ионно-ковалентной связью [6,9,25], а также углеродные нанотрубки и графен [12-15]. Полученные результаты свидетельствуют о мягком типе нелинейности во всех исследованных кристаллах. Если вывод о мягком типе нелинейности для межатомных связей окажется достаточно общим, то можно утверждать, что существование ДБ возможно только в кристаллах со щелью в фононном спектре. Отсюда вытекает невозможность существования ДБ в кристаллах с простой структурой, поскольку они, как правило, имеют сплошной спектр. С другой стороны, щель в спектре линейных колебаний появляется в многокомпонентных кристаллах при значительной разнице атомных весов компонент [8,14,15,21,22] или в однокомпонентных кристаллах со сложной примитивной ячейкой (содержащей более одного атома). Даже если щель в фононном спектре кристалла отсутствует, она может появиться под действием приложенной упругой деформации, приводящей к понижению симметрии кристаллической решетки [15,26,27].

В качестве примера, на рис. 1 показана зависимость плотности фононных состояний в двумерном кристалле состава А<sub>3</sub>В при различных отношениях атомных масс компонент [8]. В данном расчете использовались межатомные потенциалы Морзе. Для относительно небольшой разницы масс,  $m_A/m_B = 2.18$ , щель в спектре отсутствует [см. (а)], но при отношении масс  $m_{A}/m_{B} = 9.97$  имеется широкая запрещенная зона [см. (b)], что позволяет легко возбудить ДБ, представленный на рис. 2 (a). На рис. 2 (b) показана зависимость частоты ДБ от его амплитуды, свидетельствующая о мягком типе нелинейности. Уменьшение амплитуды ДБ приводит к росту его частоты, и при амплитудах A < 0.5Å существование ДБ становится невозможным, поскольку его частота входит в фононный спектр. Горизонтальная линия на рис. 2 (b) показывает верхнюю границу щели фононного спектра [см. рис. 1 (b)].



**Рис. 1.** Плотности фононных состояний двумерного кристалла состава  $A_3B$  при различных отношениях масс атомов компонент: (а)  $m_4/m_p = 2.18$ ; (b)  $m_4/m_p = 9.97$ .



**Рис. 2.** (а) Стробоскопическая картина атомных перемещений вблизи дискретного бризера в двумерном кристалле состава  $A_3B$  с отношением масс компонент  $m_A/m_B = 9.97$  [8]. Атомы вза-имодействуют посредством потенциалов Морзе.

Простейший способ возбуждения ДБ в молекулярно-динамических расчетах состоит в задании достаточно большого импульса одному из атомов в нулевой момент времени. Если существование хорошо локализованного ДБ с выбранной поляризацией возможно, то только часть энергии начального возбуждения будет рассеяна по кристаллу в виде малоамплитудных волн, а другая часть останется в пространственно локализованной форме. Однако слабо локализованные ДБ данным методом построить не удается ввиду того, что начальное возмущение имеет форму, слишком далекую от искомой колебательной моды. В работе [6] ДБ в щелочно-галоидном кристалле возбуждались с использованием так называемой «rotating wave approximation». Нами был успешно апробирован более простой, но весьма эффективный прием возбуждения ДБ, использующий принцип качели [9,22-24]. В нулевой момент времени одному из атомов задается небольшой импульс, и далее на атом действует внешняя сила, но только тогда, когда он движется к своему положению равновесия. Величина силы подбирается такой, чтобы амплитуда колебаний данного атома вырастала до желаемой величины за несколько десятков колебаний. По достижении заданной амплитуды действие внешней силы прекращается. В ряде работ ДБ возбуждались по механизму модуляционной неустойчивости коротковолновых фононных мод достаточно большой амплитуды [8,9,13], о чем пойдет речь ниже.

Полученные таким образом ДБ представляют собой устойчивые решения в кристаллах при нулевой температуре. Об этом можно судить по тому, что методы их построения в численных расчетах содержат достаточно сильные возмущения и, тем не менее, полученные ДБ практически не излучают энергии. Наличие тепловых колебаний решетки приводит к ускорению излучения энергии ДБ.



Рис. 3. Кристаллическая структура типа NaCl.

Возможность возбуждения ДБ в трехмерном кристалле со структурой NaCl (см. рис. 3) исследовалась методом молекулярной динамики в работах [6,9,24,25]. При значительной разнице масс ионов и катионов в фононном спектре кристалла образуется широкая щель, и появляется возможность существования щелевых ДБ [9]. В работе [6] были получены ДБ поляризации [111]. В работах [9,24], где использовались несколько иные межатомные потенциалы, наблюдались ДБ, представленные на рис. 4: на (а) атом с максимальной амплитудой колеблется в направлении [110], на (b) - в направлении [100], а на (c) два соседних атома совершают колебания в противофазе в направлении [100]. Во всех случаях большую амплитуду имеют лёгкие атомы, и частота ДБ уменьшается с ростом амплитуды.



**Рис. 4.** Стробоскопические картины атомных перемещений вблизи ДБ различных типов в трехмерном кристалле со структурой NaCl [9].

Интересен случай двумерного кристалла графена, который в естественном состоянии не имеет щели в фононном спектре, но при одноосном растяжении щель появляется, что делает возможным существование щелевых ДБ [15,26,27].

На рис. 5 (а) показан ДБ в кристалле графена, подвергнутого деформации exx=0.35, eyy=-0.1, exy=0. Два ближайших атома совершают колебания в противофазе с большой амплитудой. В расчет были заложены межатомные потенциалы, предложенные в работе [28] и успешно использованные при моделировании различных свойств графена [14,15,28-30]. На рис. 5 (b) представлена плотность фононных состояний деформированного графена. Заштрихованная плотность состояний не включает частоты мод, имеющих только перемещения, нормальные к плоскости листа графена. Заметим, что в спектре имеется щель, причем в заштрихованном спектре щель шире, чем в полном спектре. Точки, соединенные отрезками, показывают зависимость частоты ДБ от амплитуды. Как и в рассмотренных ранее примерах, частота ДБ падает с ростом его амплитуды. Оказывается, что ДБ имеет частоты, лежащие внутри спектра малоамплитудных колебаний атомов, но в щели заштрихованного спектра. Тем не менее, ДБ не излучает свою энергию в виде малоамплитудных колебаний. Это связано с тем, что если в двумерном кристалле графена все поперечные смещения равны нулю, то, согласно уравнениям движения, они останутся равными нулю и в ходе дальнейшей эволюции системы. Колебания атомов в ДБ происходят в плоскости листа графена, а часть спектра, куда попадают частоты ДБ, заполнена фононными модами, имеющими колебания нормально к листу графена и, по этой причине, данные моды не возбуждаются. Численно было по-





Рис. 5. (а) Стробоскопическая картина атомных перемещений вблизи ДБ в деформированном кристалле графена [15]. (b) Плотность фононных состояний в графене. Заштрихованная плотность состояний не включает частоты мод, имеющих только перемещения, нормальные к плоскости листа графена. Точки, соединенные отрезками, показывают зависимость частоты ДБ от амплитуды.

#### Учет влияния температуры

В работах [31-33] исследовалась возможность существования ДБ в двумерной модели кристалла в условиях термодинамического равновесия при конечной температуре с использованием упрощенных межатомных взаимодействий. Было показано, что в решетках, допускающих существование ДБ, растет время жизни высокоэнергетических атомов [31-33].

В работе [25] подобное исследование было проведено для двумерного кристалла состава АЗВ с реалистичными потенциалами Морзе. На рис. 6 показано, как концентрация высокоэнергетических тяжелых (жирная линия) и легких (тонкая линия) атомов меняется с температурой. Высокоэнергетическими считались атомы, имеющие среднюю за 0.18 пс (примерно три периода колебаний ДБ) кинетическую энергию в е=2.72 раз превосходящую среднюю по ансамблю кинетическую энергию. Рассмотрено два отношения масс атомов компонент: (a-c) mA/ mB=2.18 и (a'-c') mA/mB=9.97, причем, в первом случае, в отличие от второго, существование ДБ невозможно изза отсутствия щели в фононном спектре [см. рис. 1 (а)]. Температура минимальна на (a,a'), имеет среднее значение на (b,b') и максимальна на (c,c'). Очевидно, что в кристалле, не поддерживающем ДБ, время жизни атомов в высокоэнергетических состояниях не зависит от температуры. С другой стороны, в кристалле, допускающем существование ДБ, время жизни атомов в высокоэнергетическом состоянии растет с температурой, но только для легких атомов. Отметим, что ДБ в данном кристалле - это колебание именно легкого атома с большой амплитудой, как показано на рис. 2(а). Эти результаты свидетельствуют о существовании ДБ в тепловом равновесии и об увеличении их роли с ростом температуры. Важно также отметить, что результаты, представленные на рис. 6, были получены для диапазона температур, где время образования точечных дефектов значительно превосходит продолжительность расчета, то есть, они получены для бездефектного кристалла.



**Рис. 6.** Концентрация высокоэнергетических тяжелых (жирная линия) и легких (тонкая линия) атомов в двумерном кристалле состава  $A_3B$  для различных температур и при различных отношениях масс атомов компонент: (a-c)  $m_A/m_B = 2.18$ ; (a'-c')  $m_A/m_B = 9.97$ . Средняя кинетическая энергия атомов, пропорциональная температуре, равна: (a,a') 0.025 эВ; (b,b') 0.075 эВ; (c,c') 0.125 эВ. Результаты работы [25].

Возникает естественный вопрос: могут ли ДБ повысить вероятность образования точечных дефектов в кристалле? Для разных температур нами было рассчитано время ожидания возникновения пары Френкеля (вакансия – междоузельный атом) для кристаллов, поддерживающих и не поддерживающих ДБ. Было установлено, что в рассмотренном кристалле ДБ не приводят к сокращению времени ожидания появления пар Френкеля, и что основным механизмом гомогенного зарождения точечных дефектов является кооперативное движение атомов [34].

#### Механизмы зарождения ДБ в кристаллах

В тепловом равновесии ДБ образуются и исчезают термофлуктуационным путем.

Оказывается, что ДБ могут возникать и в процессах, далеких от термодинамического равновесия. Один из таких процессов связан с модуляционной неустойчивостью коротковолновых фононных мод, приводящей к локализации энергии в виде ДБ [35]. Данный механизм оказался достаточно общим, с его помощью удается возбудить ДБ не только в одномерных, но и в двумерных решетках [31], а также в двумерных и трехмерных кристаллических решетках с реалистичными межатомными потенциалами [8,9,12,13].

На рис. 7 показана стробоскопическая картина движения атомов в двумерном кристалле состава  $A_3B$  с отношением масс атомов компонент  $m_A/m_B=9.97$ . Хорошо видны ДБ в виде отдельных легких атомов, имеющих большие амплитуды колебаний. ДБ возникли в результате модуляционной неустойчивости коротковолновой фононной моды достаточно большой амплитуды [8].



**Рис. 7.** ДБ, возникшие в двумерном кристалле состава  $A_{_3}B$  с отношением масс атомов компонент  $m_A/m_B=9.97$  в результате модуляционной неустойчивости коротковолновой фононной моды [8].

Известны и другие неравновесные процессы, приводящие к возбуждению ДБ в кристаллах. Например, в двумерных и трехмерных кристаллах ДБ возникают в результате остывания области кристалла, локально разогретой до высокой температуры [31]. В одномерных кристаллах данный механизм не работает из-за сильного взаимодействия фононов с ДБ, что препятствует излучению малоамплитудных волн разогретой областью.

Следует отметить работу [21], где формирование ДБ в кристалле было обусловлено периодическим во времени внешним силовым воздействием.

#### 3. Заключение

Среди нерешенных проблем, связанных с ролью ДБ в физике конденсированного состояния и в материаловедении, отметим следующие:

- изучение роли ДБ в тепловом равновесии кристаллов, их вклад в теплоемкость;

- изучение роли ДБ в кристаллах, далеких от термодинамического равновесия, например, при фазовых переходах, высоких градиентах температуры, и т.д;

- изучение роли ДБ как триггеров структурных перестроек, образования дефектов кристаллической структуры, разрушения кристаллов; - исследование электронной структуры ДБ;

- возможность возбуждения ДБ с частотами, лежащими выше фононного спектра, то есть поиск кристаллов, где реализуется жесткий тип нелинейности;

- поиск возможных путей использования ДБ для решения технических и технологических задач. Отметим интересную идею использования ДБ для создания теплового диода [36].

### Литература

- 1. S. Flach, A.V. Gorbach, Phys. Rep. 467, 1 (2008).
- 2. M. E. Manley, Acta Mater. 58, 2926 (2010).
- 3. S. Flach, C.R. Willis, Phys. Rep. 295, 181 (1998).
- 4. D.K. Campbell, S. Flach, Yu.S. Kivshar, Phys. Today 57, 43 (2004).
- 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, 134304 (2009).
- 6. S.A. Kiselev, A.J. Sievers, Phys. Rev. B 55, 5755 (1997).
- A.R. Bishop, A. Bussmann-Holder, S. Kamba, M. Maglione, Phys. Rev. B 81, 064106 (2010).
- S.V. Dmitriev, A.A. Sukhorukov, A.I. Pshenichnyuk, L.Z. Khadeeva, A.M. Iskandarov, Yu.S. Kivshar, Phys. Rev. B 80, 094302 (2009).
- L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev, Phys. Rev. B 81, 214306 (2010).
- S.V. Dmitriev, N.N. Medvedev, R.R. Mulyukov, O.V. Pozhidaeva, A.I. Potekaev, M.D. Starostenkov, Russian Physics Journal 51, 858 (2008).[С.В.Дмитриев,Медведев H.H., Мулюков Р.Р., Пожидаева О.В., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. // Изв. вузов. Физика. 2008. Т.51. № 8. С. 73-79.]
- 11. V. Dubinko, Nucl. Instr. and Meth. B 267, 2976 (2009).
- 12. T. Shimada, D. Shirasaki, T. Kitamura, Phys. Rev. B 81, 035401 (2010).
- 13. Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura, Phys. Rev. B 77, 024307 (2008).
- 14. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, EPL, 89, 46001 (2010).
- 15. S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, Yu. S. Kivshar, Nonlinear Theory and Its Applications, submitted.
- Yu.S. Kivshar, G.P. Agrawal. Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals (Academic, New York, 2003).
- 17. S. Flach, K. Kladko, R. S. MacKay, Phys. Rev. Lett. 78, 1207 (1997).
- L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, Fundamental Problems and Modern Technologies of Materials Science №1, 119 (2008) (in Russian). [Л.З. Хадеева, Дмитриев С.В., Назаров А.А., Фундаментальные проблемы современного материаловедения №1 (2008) С. 119].
- S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, Fundamental Problems and Modern Technologies of Materials Science, 8, №1, 12 (2011) (in Russian). [Дмитриев С.В., Хадеева Л.З., Фундаментальные проблемы современного материаловедения 8, №1, 12 (2011)].
- 20. S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, A.I. Potekaev, A.I. Pshenichnyuk, L.Z. Khadeeva, Russian Physics Journal, 52, No. 2, 132 (2009). [С.В. Дмитриев, А.А. Назаров, А.И. Потекаев, А.И. Пшеничнюк, Л.З. Хадеева, Изв. вузов. Физика, 2009, №2, Т. 52, с. 21-26].

- N.N. Medvedev, M.D. Starostenkov, P.V. Zakharov, O.V. Pozidaeva, Technical Physics Letters, **37**, No. 2, 98 (2011). [H.H. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, О.В. Пожидаева, Письма ЖТФ, **37**, No. 3, 7 (2011)].
- S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, A.I. Pshenichnyuk, N.N. Medvedev, Physics of the Solid State, **52**, 1499 (2010).
  [С.В. Дмитриев, Хадеева Л.З., А.И. Пшеничнюк, Н.Н. Медведев, ФТТ, **52**, 1398 (2010)].
- L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, A.I. Pshenichnyuk, Journal of Advanced Materials, No. 7, 327 (2009) (in Russian). [Л.З. Хадеева, С.В. Дмитриев, А.А. Назаров, А.И. Пшеничнюк, Перспективные материалы, №7, 327 (2009)].
- 24. S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, Izvestiya vuzov. Prikladnaya nelineinaya dinamika, **18**. №6. 85 (2010) (in Russian) [Дмитриев С.В., Хадеева Л.З. Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. **18**. №6. 85 (2010)].
- S.V. Dmitriev, L.Z. Khadeeva, Physics of the Solid State, 53, 1425 (2011). [Дмитриев С.В., Хадеева Л.З. ФТТ, 53, №7, 1353 (2011)].
- 26. F. Liu, P. Ming, J. Li, Phys. Rev. B. 76, 064120 (2007).
- 27. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, JETP Lett., **93**, No 10, 571 (2011) [С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь, Письма в ЖЭТФ **93**, № 10, 632 (2011).]
- 28. A.V. Savin, B. Hu, Yu.S. Kivshar, Phys. Rev. B. **80**,195423 (2009).
- 29. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, Letters on Materials, 1, №1, 3 (2011) (in Russian). [Савин А.В., Кившарь Ю.С. Письма о материалах, 1, №1, 3 (2011)].
- 30. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, Phys. Rev. B. 81, 165418 (2010).
- M.V. Ivanchenko, O.I. Kanakov, V.D. Shalfeev, S. Flach, Physica D 198, 120 (2004).
- 32. M. Eleftheriou, S. Flach, Low Temperature Physics 34, 554 (2008).
- M. Eleftheriou, S. Flach, G.P. Tsironis, Physica D 186, 20 (2003).
- 34. Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Physics of the Solid State, 51, №4, 727 (2009). [Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. ФТТ, 51. №4. 686 (2009)].
- 35. T. Dauxois, R. Khomeriki, F. Piazza, S. Ruffo, Chaos 15, 015110 (2005).
- 36. M.E. Manley, arXiv:0905.2988.