

Компьютерный метод расчета спектра колебаний наночастиц

© А.В. Покропивный, В.В. Покропивный*, Ю.Г. Красников

Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

*Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 15 апреля 1997 г.)

Предложен новый метод расчета спектра колебаний наночастиц. Метод основан на последовательном молекулярно-динамическом моделировании колебаний центра масс и отдельных атомов и последующем Фурье-анализе полученных временных рядов. На конкретном примере показано, что в зависимости от размеров нанокристаллита расчетный спектр собственных колебаний может состоять из одной или нескольких доминирующих гармоник. Показано соответствие этого метода модели открытого резонатора и расчетам продольных собственных колебаний стержня по теории упругости.

Колебательный спектр служит мерой механической устойчивости и определяет динамические свойства кристаллов [1]. В модели Эйнштейна плотность спектра представляется единственной частотой $g(\nu) = \nu_*$, а в модели Дебая — спектром частот $g(\nu) \approx 6\nu^2/\nu^3$ в пределах $0 < \nu < \nu_D$, где ν_D — частота Дебая, равная 7.78 THz для α -Fe, ν — скорость звука в изотропном кристалле. В модели кристалла как открытого плоскопараллельного резонатора с линейным размером L_y спектр резонансных частот продольных стоячих волн при сдвиге вдоль оси Y определяется выражением $\nu = (v/2)n_y/L_y$, где n_y — положительное целое число в пределах $0 \leq n_y \leq L_y$, $\nu_{\min} < \nu < \nu_{\max}$. Минималь-

ная длина волны $\lambda_{\min} = 2A$ определяет максимальную частоту $\nu_{\max} = v/2A = 9$ THz, где $A = 0.287$ nm — постоянная решетки α -Fe. Максимальная длина волны определяется условием $\lambda_{\max}/2 = L_y$, что соответствует узлам на закрепленных торцах и определяет минимальную частоту $\nu_{\min} = v/2L_y$, которая для α -Fe кристаллита $4A \times 8A \times 4A$ равна $\nu_{\min} = 1.1$ THz. Однако спектр реальных кристаллов значительно сложнее, чем в этих моделях, и зависит от типа материала, формы кристаллита и дефектной структуры.

Для вычисления спектра колебаний реальных кристаллов модель Дебая неприменима, так как не содержит никаких параметров, характеризующих фактическую

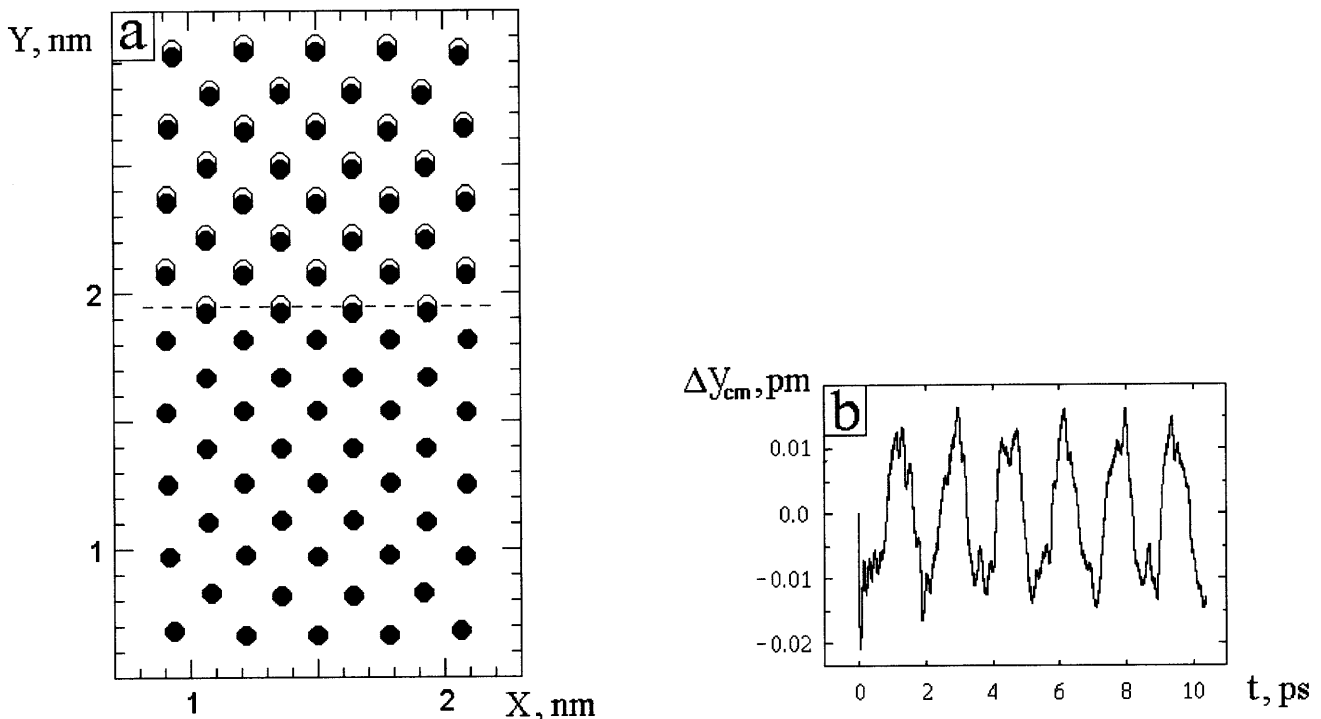


Рис. 1. *a)* Конфигурация плоского среза свободной наночастицы α -Fe размером $4A \times 8A \times 4A$ после начального сдвига атомов верхней части кристаллита (незакрашенный кружок под темным показывает положение атомов до смещения). *b)* Амплитуда колебания центра масс $\Delta Y_{cm}(t)$ в зависимости от времени $t = n\Delta t$ на n -м шаге колебательного процесса ($\Delta t = 2$ fs).

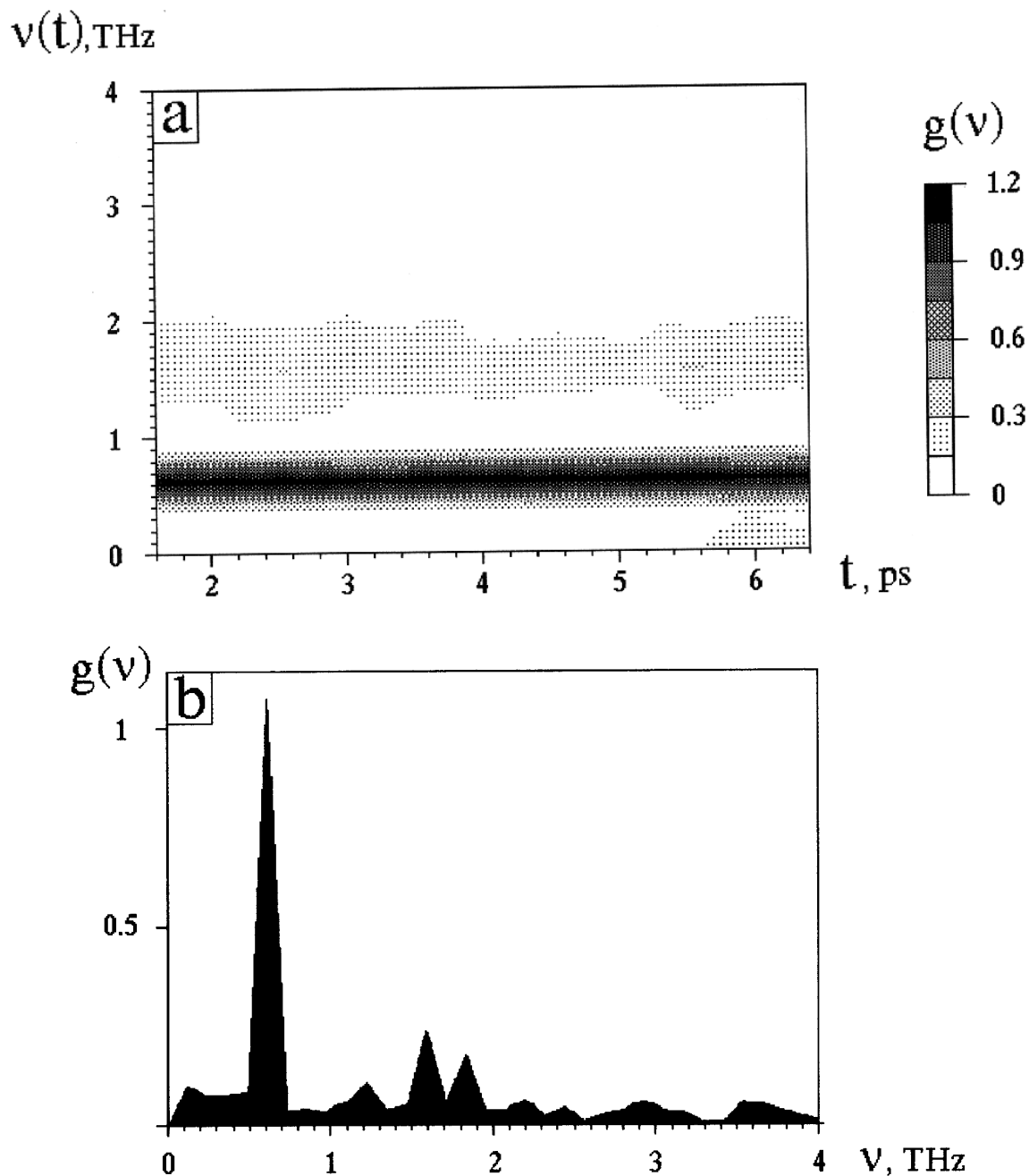


Рис. 2. Спектрально-временная диаграмма $\nu(t)$ (a) и амплитудный спектр $g(\nu)$ (b) акустических колебаний центра масс кристаллита размером $4A \times 8A \times 4A$ (в относительных единицах).

структуру кристалла [2]. Аналитический способ расчета практически ограничен, особенно, для общей нестационарной задачи динамики атомов в любой момент времени [3].

В данной работе предложен новый компьютерный способ расчета плотности спектра акустических и оптических колебаний наночастиц, состоящих из двух этапов: 1) молекулярно-динамического моделирования колебаний; 2) Фурье-анализа спектра колебаний центра масс (акустическая ветвь) и отдельных атомов (оптическая ветвь).

Подход основан на положении, что молекулярно-динамический расчет — это численный способ решения аналитической системы уравнений движения, а колебание центра масс — интегральная характеристика колебаний всех атомов кристаллита.

Продемонстрируем метод на примере. Моделировались колебания нанокристаллита $\alpha\text{-Fe}$ в форме параллелепипеда размером $4A \times 8A \times 4A$. Использовался комплекс программ СИДЕМ, реализующий стандартный метод молекулярной динамики [4]. Анализ спектра колебаний выполнялся с помощью пакета программ VRN [5].

Рассчитывалась спектрально-временная диаграмма, показывающая частоты и амплитуды Фурье спектра колебаний в каждый момент времени, а также усредненный по времени амплитудный спектр, показывающий плотность колебаний $g(\nu)$.

Стартовый кристаллит вследствие релаксации имеет бочкообразную форму (рис. 1, *a*). Функция радиального распределения показывает размытие пиков (отвечающих первой и второй координационным сферам), характерное для нанокристаллического состояния.

Колебания возбуждались путем первоначального толчка — продольного смещения вниз всех атомов верхней части кристаллита (рис. 1, *a*) на величину $\Delta y = 0.01A$. При сдвиге в систему вводится энергия ~ 10 eV. Далее кристаллит свободно релаксирует без диссипации энергии. Упругая волна движется и отражается от стенок кристаллита, что видно на дисплее компьютера по смещениям атомов. В результате возникают собственные колебания, для анализа которых рассчитывалась зависимость смещения центра масс кристаллита $\Delta y_{cm}(t)$ и отдельных атомов $\Delta y_i(t)$ от времени. Рис. 1, *b* иллюстрирует колебание центра масс кристаллита размером $4A \times 8A \times 4A$ в течение 10 ps после начального толчка (5000 временных шагов $\Delta t = 2$ fs). Из этого графика можно оценить частоту колебаний, равную 0.6 THz. Результаты расчета $\Delta y(t)$ служат исходными данными для Фурье-анализа.

На рис. 2 представлены спектрально-временная диаграмма (*a*) и амплитудный спектр (*b*) функции $\Delta y_{cm}(t)$, состоящие из двух гармоник с частотами 0.6 и 1.8 THz. Частота основной гармоники совпадает с оценкой по графику, приведенному на рис. 1, *b*.

Заметим, что эта частота меньше минимальной $\nu_{min} = 1.1$ THz в модели открытого резонатора. Причина в том, что для частиц со свободными концами возможна упругая волна с узлом на одном и пучностью на другом торце кристаллита. Это соответствует условию $\lambda_{max}/4 = L_y$ в модели полукрытого резонатора, т. е. с одним свободным торцом, поэтому частота первой моды будет в 2 раза меньше и равна $\nu_{min} = 0.55$ THz, что совпадает с предыдущей оценкой и расчетом. Это же значение получается и в теории упругости для нулевой гармоники в стержне длиной L_y с закрепленным концом [6].

Для кристаллита размером $4A \times 8A \times 4A$ расчетный спектр состоит из двух доминирующих частот (0.35 и 0.65 THz), которые соответствуют первой и второй моде в модели полукрытого резонатора: $\nu_1 = v/(48A) \simeq 0.36$ THz и $\nu_2 = 2\nu_1 = 0.73$ THz.

Метод позволяет рассчитывать и оптические моды по колебаниям центра масс отдельных атомов. Например, для атома на боковой грани кристаллита спектр содержит локализованные продольные и поперечные моды с частотой до 5 THz и амплитудой $\sim 0.1A$ (больше, чем в объеме).

Метод ограничен быстродействием компьютеров. Кроме того, необходимо учитывать рассеяние на тепловых колебаниях. Преимущество предложенного метода со-

стоит в том, что он позволяет рассчитывать спектр колебаний для более сложных структур (например, границ зерен) и процессов (например, трения [4], колебания острия атомно-силового микроскопа [7], удара и др.).

А.В. Покропивный выражает благодарность Международному научному фонду Дж. Сороса за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] M. Born, N. Kun. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford (1954).
- [2] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. М. (1966). 415 с.
- [3] А.С. Долгов. ФТТ **115**, 2, 421 (1973).
- [4] В.В. Покропивный, В.В. Скороход. Письма в ЖТФ **16**, 9, 70 (1996).
- [5] Атлас временных вариаций природных процессов / А.Г. Гамбургцев, С.И. Александров, А.С. Беляков и др. М. (1994). Т. 1. 176 с.
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. М. (1987). 248 с.
- [7] A. Briggs, O. Kolosov. MRS Bull. **21**, 10, 30 (1996).