

Колебательные спектры металл–металлоидных кристаллитов Fe_3P , Fe_2P : фононные и бризерные возбуждения

© О.А. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов

Государственный научный центр-РФ-физико-энергетический институт им. акад. А.И. Лейпунского, 249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: dubov@ippe.obninsk.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 июня 2002 г.)

Исследованы спектры малоамплитудных однофононных и высокоамплитудных нелинейных многофононных колебаний металл-металлоидных кристаллитов Fe_3P и Fe_2P . Для 3D кристаллитов постепенно увеличивающегося объема с использованием апробированных потенциалов межатомного взаимодействия в рамках микроскопического подхода рассчитаны спектры колебаний. При этом по сравнению с предыдущими работами теоретическое значение энергии основного низкочастотного пика находится ближе к экспериментальной величине, что уменьшает существовавшее значительное расхождение экспериментального и теоретических спектров. Обсуждается тонкая структура высокочастотной части спектра. Исследование высокоамплитудных нелинейных колебаний, определяющих диффузию атомов и процессы деструктуризации, показало, что в таких кристаллитах возможна генерация специфических нелинейных бризерных колебаний, являющихся генетическими предвестниками нелинейных самолокализованных колебаний.

Работа выполнена при поддержке Российской государственной научно-технической программы „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (направление „Нейтронные исследования вещества“), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Калужской области (проект № 01-02-96018).

В настоящее время на нейтронном спектрометре ФЭИ ДИН в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) методом неупругого рассеяния медленных нейтронов ведутся экспериментальные исследования спектров колебаний кристаллических и аморфных металл-металлоидных соединений типа Fe–P, представляющих определенный интерес для материаловедения ядерных реакторов. При решении практических задач радиационного материаловедения необходимо использовать возможно более точные значения параметров потенциалов атом-атомного взаимодействия, определяющих кинетические характеристики диффузионного переноса атомов в материалах. Основные из этих характеристик: во-первых, энергия активации (высота барьера) диффузионного движения атомов, определяющая экспоненциальный фактор феноменологического коэффициента диффузии, и, во-вторых, спектр предшествующих активации колебаний, определяющих предэкспоненциальный множитель этого коэффициента. В радиационном материаловедении для базовых характеристик используются в основном оценочные, эвристические значения. В ряде работ проводятся расчеты этих характеристик методом молекулярной динамики. Однако при этом вследствие эвристического выбора начальных условий не проявляются существенные особенности (см. далее) нелинейных предпороговых колебаний, определяющих предэкспоненциальный множитель.

Определение параметров атом-атомных потенциалов в конденсированных материалах наиболее точно может быть проведено экспериментально и теоретически при анализе спектров колебаний: фононных, для малых амплитуд колебаний и многофононных нелинейных высокоамплитудных колебаний с предпороговой

энергией. Интенсивные работы по изучению параметров межатомных потенциалов в широком наборе технологических материалов, их связи с однофононными спектрами малоамплитудных колебаний проводятся в различных научных центрах [1–5]. При этом в некоторых работах используется процедура тридиагонализации (tridiagonalization), существенно понижающая достоверность результатов. Высокоамплитудные нелинейные колебания большой энергии вследствие сложности эксперимента и теории исследуются только в относительно небольшом числе работ [6–11], хотя именно такие колебания непосредственно предшествуют диффузионным скачкам атомов, деструктуризации и разрушению материалов. Наибольший интерес при этом представляет изучение связанных многофононных комплексов — бифононов, трифононов, солитонов, бризеров [12–15], самолокализованных колебаний (СЛК) [8–11], микроударных волн.

В настоящей работе проведены расчеты спектров колебаний кристаллитов Fe_3P , Fe_2P , в которых не применялась процедура тридиагонализации [1], понижающая достоверность результатов при использовании большого числа ($N \cong 10^5$) атомов в модельном расчете. Мы применили альтернативный подход к изучению спектров колебаний 3D кристаллитов малых размеров, увеличивающихся в объеме вплоть до проявления асимптотики при $N \cong 0.5 \cdot 10^3$ при полном учете взаимодействия всех атомов с использованием ранее тестированных межатомных потенциалов. Показано, что в кристалле Fe_3P энергия найденного основного низкочастотного пика ниже, чем это было получено в [1], и ближе к полученной экспериментально в [2], что и объясняет существовавшее расхождение. Тонкая структура спектра

обсуждается далее. Последующее варьирование параметров потенциалов позволит при обработке проводимых на спектрометре ДИН экспериментов определить их наиболее точное значение.

Нелинейные колебания исследуются для элементарных кристаллитов типа Fe_2P и Fe_3P . Экспериментально СЛК до сих пор не обнаружены, и изучение возможности обнаружения многофононных комплексов подобного вида представляет интерес. Отметим, что в [8–11] изучались либо модельные неограниченные кристаллы, либо при численном счете кристаллические цепочки из 100, 128 атомов. При этом вследствие сложности аналитического решения использовались упрощающие предположения типа гладкости огибающих, процедура обрезания спектра и т.д.

В работе представлены результаты альтернативного подхода — исследование особенностей динамики нелинейных колебаний замкнутых кристаллитов типа цепочек малых размеров, или, что то же, неограниченных кристаллитов с периодическими условиями Борна–Кармана, но зато с получением точных аналитических решений, практически недоступных для кристаллов больших размеров, для метода молекулярной динамики. Отметим, что именно такой подход позволил найти FRIM (Fermi Resonance Interface Modes) солитоны (щелевые моды при Ферми-резонансе) принципиально нового типа [16,17]. Получены точные аналитические решения динамических нелинейных уравнений для колебаний большой амплитуды в кристаллитах наименьших размеров с элементами симметрии Fe_2P и Fe_3P . Показано, что в таких кристаллитах возможна генерация нелинейных периодических бризерных колебаний нового типа (НПБК), имеющих, но лишь отчасти, аналогию с бризерными колебаниями FRIM типа [16,17] и, возможно, являющихся генетическими предвестниками СЛК. Эти возбуждения имеют осциллирующий во времени модуль системы и как основной признак периодически осциллирующую во времени фазу системы, что в Фурье-разложении дает соответствующий бесконечный набор частот. Показано, что НПБК с замкнутыми многооборотными траекториями существуют только при рациональном дробном наборе фазы на периоде колебаний модуля с соответствующим фиксированным числом оборотов траектории. Траектории НПБК отвечают совершенно точным фиксированным начальным условиям, практически не реализуемым при эвристических произвольных начальных условиях, дающих в методе молекулярной динамики нерезонансные неперiodические колебания.

1. Фононные возбуждения

Кристалл Fe_3P относится к тетрагональной сингонии. Симметрия кристалла Fe_3P описывается пространственной группой $S_4^2(I\bar{4})$. Элементарная ячейка включает 32 атома восьми квазимолекул Fe_3P . Пространственные постоянные решетки, определяющие положения элементарных ячеек, $a_0n\mathbf{i} + b_0m\mathbf{j} + c_0p\mathbf{k}$ (n, m, p — целые),

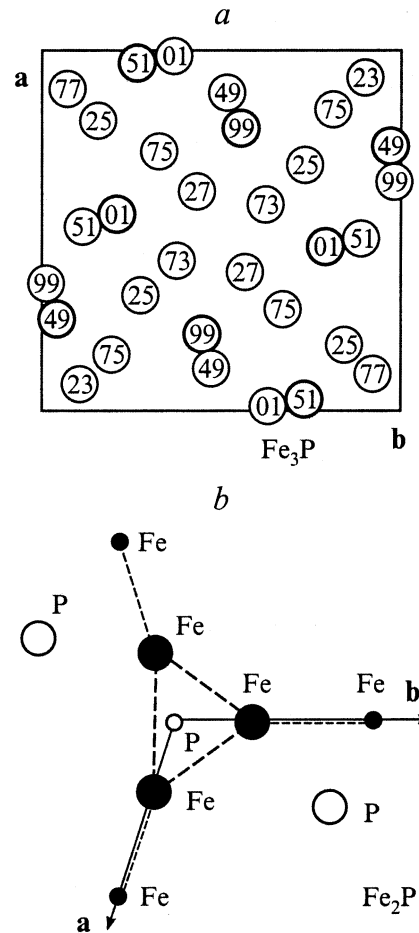


Рис. 1. Проекция на плоскость $c = 0$ атомов элементарной ячейки Fe_3P (a) и Fe_2P (b).

имеют следующие значения [18,19]: $a_0 = b_0 = 9.107 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.460 \text{ \AA}$. Все атомы объемноцентрированной элементарной ячейки находятся в следующих позициях: $xuz, \bar{x}\bar{y}z, y\bar{x}\bar{z}, \bar{y}x\bar{z}$. Координаты атомов одной из восьми квазимолекул в единицах a_0, b_0, c_0 равны для атомов железа Fe(1) 0.106, 0.079, 0.234; Fe(2) — 0.031, 0.361, 0.986; Fe(3) — 0.219, 0.172, 0.755; и для фосфора — 0.045, 0.292, 0.49. Координаты остальных атомов элементарной ячейки могут быть получены с помощью соответствующих симметрии операций вращения и отражения. Проекция 32 атомов одной элементарной ячейки на плоскость xu представлена на рис. 1, a. Кружки, отвечающие атомам фосфора, выделены жирными линиями. Число в центре каждого кружка указывает высоту данного атома над плоскостью xu (в процентах от c_0).

Кристалл Fe_2P относится к гексагональной сингонии и имеет симметрию, описываемую пространственной группой $P\bar{6}2m$. Элементарная ячейка включает девять атомов трех квазимолекул Fe_2P . Значения пространственной постоянной решетки следующие: $a_0 = b_0 = 5.865 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.456 \text{ \AA}$ [19]. Атомы элементарной ячейки имеют координаты Fe(f): $x, 0, 0$; $0, x, 0$; $\bar{x}, \bar{x}, 0$; $x = 0.256$; Fe(g): $x, 0, 1/2$; $0, x, 1/2$;

\bar{x} , \bar{x} , 1/2; $x = 0.594$; P(c): $\pm(1.3, 2/3, 0)$; P(b): 0, 0, 1/2. На рис. 1, b приведена проекция элементарной ячейки на базовую плоскость ab ($r_c = 0$). Обращает на себя внимание тот факт, что в базовой плоскости ab три ближайших сильно взаимодействующих атома Fe (большие черные кружки) образуют замкнутую систему типа тримера.

Гамильтониан H динамической системы атомов, осциллирующих вблизи положения равновесия в кристаллической решетке, включает кинетическую H_k и потенциальную Φ энергию взаимодействия атомов. Потенциальная энергия определяется парным взаимодействием атомов

$$H = H_k + \Phi, \quad H_k = \sum_{\alpha i} \frac{p_{\alpha i}^2}{2M_{\alpha}},$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} u_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}). \quad (1)$$

В (1) $p_{\alpha i}$ — i -ая декартова компонента импульса α -го атома с массой M_{α} . Потенциальная энергия $u_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta})$ взаимодействия α и β атомов зависит от расстояния $R_{\alpha\beta}$ между ними. Расстояние $R_{\alpha\beta}$ определяется равновесными позициями $r_{\alpha i}$ и малыми смещениями $x_{\alpha i}$

$$R_{\alpha\beta} = \sqrt{\sum_i (r_{\alpha i} + x_{\alpha i} - r_{\beta i} - x_{\beta i})^2}. \quad (2)$$

При отсчете полной энергии от энергии статического состояния потенциальная энергия при малоамплитудных однофононных колебаниях может быть представлена в квадратичной форме

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ij} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} x_{\alpha i} x_{\beta j}, \quad \Phi_{\alpha\beta}^{ij} \equiv \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\beta j}}, \quad (3)$$

где $\Phi_{\alpha\beta}^{ij}$ — силовые постоянные. Динамические уравнения движения для смещений атомов в гармоническом приближении имеют стандартный вид и стандартные решения

$$M_{\alpha} \frac{\partial^2 x_{\alpha i}}{\partial t^2} = - \sum_{\beta j} \Phi_{\alpha\beta}^{ij} x_{\beta j}, \quad x_{\alpha i} = \frac{B_{\alpha i}}{\sqrt{M_{\alpha}}} e^{-i\omega t}. \quad (4)$$

Частоты ω и амплитуды B колебательных возбуждений в (4) находятся как собственные значения и собственные векторы соответствующей динамической матрицы D

$$\omega^2 B_{\alpha i} = \sum_{\beta j} D_{\alpha\beta}^{ij} B_{\beta j}, \quad D_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}}} \Phi_{\alpha\beta}^{ij}. \quad (5)$$

При учете двухступенчатой зависимости $u_{\alpha\beta}$ от $R_{\alpha\beta}$ и $R_{\alpha\beta}$ от смещений атомов в (1)–(3) гармонические силовые постоянные имеют вид

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij} = (1 - \delta_{\alpha\beta}) \left[\frac{d^2 u_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}^2} \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta j}} + \frac{d u_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}} \frac{\partial^2 R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\beta j}} \right]$$

$$+ \delta_{\alpha\beta} \left\{ \sum_{\gamma \neq \alpha} \left[\frac{d^2 u_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}^2} \frac{\partial R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha i}} \frac{\partial R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha j}} + \frac{d u_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}} \frac{\partial^2 R_{\alpha\gamma}}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha j}} \right] \right\}. \quad (6)$$

Первые и вторые производные $R_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) имеют следующий вид:

$$\frac{\partial R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i}} = \frac{r_{\alpha i} - r_{\beta i}}{R_{\alpha\beta}}, \quad \frac{\partial^2 R_{\alpha\beta}}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\beta j}} = \frac{g_{\alpha\beta}^{ij} - \delta_{ij}}{R_{\alpha\beta}},$$

$$g_{\alpha\beta}^{ij} \equiv \frac{(r_{\alpha i} - r_{\beta i})(r_{\alpha j} - r_{\beta j})}{R_{\alpha\beta}^2}. \quad (7)$$

После подстановки (6) и (7) в (5) матрица D принимает вид

$$D_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\beta}}} \times \left\{ (\delta_{\alpha\beta} - 1) \left[g_{\alpha\beta}^{ij} \left(\frac{d^2 u_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}^2} - \frac{1}{R_{\alpha\beta}} \frac{d u_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}} \right) + \frac{\delta_{ij}}{R_{\alpha\beta}} \frac{d u_{\alpha\beta}}{dR_{\alpha\beta}} \right] \right.$$

$$\left. + \delta_{\alpha\beta} \left[\sum_{\gamma} \left[g_{\alpha\gamma}^{ij} \left(\frac{d^2 u_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}^2} - \frac{1}{R_{\alpha\gamma}} \frac{d u_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}} \right) + \frac{\delta_{ij}}{R_{\alpha\gamma}} \frac{d u_{\alpha\gamma}}{dR_{\alpha\gamma}} \right] \right] \right\}. \quad (8)$$

Для теоретического анализа экспериментальных спектров колебаний металлов и соединений металл–металлоид использовались различные парные потенциалы типа Морзе, Леннарда–Джонса и т.д. [1]. При этом для согласования с экспериментальными результатами необходимо вводить соответствующее обрезание, феноменологически учитывающее взаимодействие электронной и фононной подсистем. В качестве потенциала межатомного взаимодействия $u_{\alpha\beta}$ был использован апробированный в [1] для соединений железа с фосфором потенциал Морзе с соответствующей функцией обрезания $f(y)$

$$u_{\alpha\beta}(y) = u_0(y) \cdot f(y), \quad (9a)$$

$$u_0(y) = \varepsilon \left[\exp(-2\alpha(y-1)) - 2 \exp(-\alpha(y-1)) \right], \quad (9b)$$

$$f(y) = \begin{cases} 1, & y < 1, \\ 3z^4 - 8z^3 + 6z^2, & 1 < y < y_c, \\ 0, & y_c < y, \end{cases} \quad (9c)$$

$$y = \frac{R_{\alpha\beta}}{R_0}, \quad y_c = \frac{R_c}{R_0}, \quad z = \frac{y - y_c}{1 - y_c},$$

где R_c — радиус обрезания, равный $1.4R_0$. Функция обрезания $f(y)$ не меняет поведения потенциала и его производных при $R = R_0$. При $R \rightarrow R_c$ функция обрезания $f(y) \rightarrow 0$. Параметры потенциала межатомного взаимодействия R_0 и ε для пар Fe–Fe, Fe–P, P–P равны соответственно 2.6, 2.2, 3.8 Å; 0.51, 0.85, 0.19 eV; и $\alpha = 3.76$ для всех пар [1]. Границы для кристаллитов ограниченных размеров, как обычно, приняты свободными.

Численные расчеты колебательного спектра кристаллитов Fe₃P увеличивающихся размеров, т.е. решение системы секулярных уравнений (5), проводились на PC Pentium в системе MATHCAD. Отметим, что

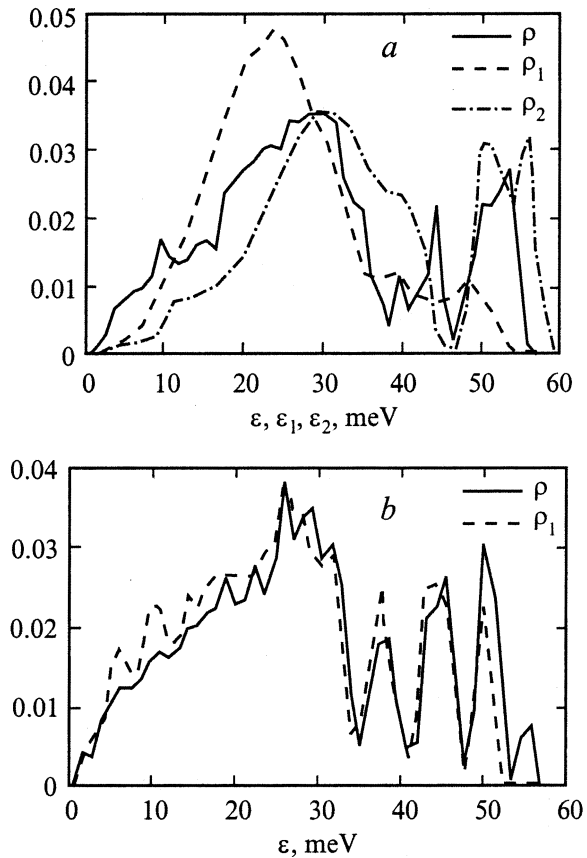


Рис. 2. Спектры фононных колебаний кристаллита Fe_3P (а) и Fe_2P (б).

такой метод решения системы секулярных уравнений непосредственно в координатном пространстве интенсивно используется в последнее время, поскольку переход в фурье-представление волновых векторов для ограниченных кристаллитов представляется необходимым усложнением. Полученные результаты приведены на рис. 2, а. Сплошной линией изображена плотность состояний ρ кристаллита, максимального по вычислительным возможностям РС объема, имеющего форму параллелепипеда и состоящего из 16 ($2 \times 2 \times 4$) элементарных ячеек Fe_3P с 512 атомами. Штриховой линией показан колебательный спектр Fe_3P , полученный из эксперимента по неупругому рассеянию медленных нейтронов [2]. Для сравнения штрих-пунктирной линией показан спектр, полученный в [1] путем численных расчетов с использованием процедуры тридиагонализации. Все три кривые нормированы на единичную интегральную плотность состояний. Из рисунка видно, что низкочастотные максимумы расчетных спектров, определяемые Fe–Fe взаимодействием, сдвинуты относительно низкочастотного максимума экспериментальной кривой в область более высоких энергий, однако проведенные нами расчеты дают положение максимума, более близкое к полученному в эксперименте. При этом существенное смещение полученного пика

в низкочастотную сторону по сравнению со спектром из [1] определяется большим смещением интегральной плотности „центра тяжести“ этого пика при относительно малом смещении его максимума. Отметим также наличие „плеча“ в обоих расчетных спектрах в области энергий $\varepsilon \sim 10\text{--}15\text{ meV}$. В высокочастотной области, определяемой Fe–P и P–P взаимодействием, на рис. 2, а наблюдается определенная тонкая структура из четырех дополнительных резонансных пиков. Заметим, что положения первого ($\sim 40\text{ meV}$) и третьего пика ($\sim 50\text{ meV}$) совпадают с экспериментально наблюдаемыми [2]. Отметим также, что в расчетных спектрах отношение некоторой средней интенсивности высокочастотных пиков к интенсивности низкочастотного пика составляет ~ 0.5 , в то время как для экспериментальных данных эта величина существенно ниже и составляет ~ 0.2 . Расчеты проводились для кристаллитов последовательно возрастающих размеров, начиная с простейшего случая одной элементарной ячейки и до приведенного выше максимально возможного, для использовавшегося РС, размера. Последовательное сравнение результатов показало, что на последних этапах увеличения размеров уже существует асимптотическая устойчивость спектра. В дальнейшем представляется необходимым провести варьирование параметров межатомных потенциалов с целью согласования расчетных и экспериментальных спектров и определения оптимальных параметров потенциалов.

На рис. 2, б приведены результаты расчетов плотности колебательных состояний кристаллитов Fe_2P . Сплошной линией изображена плотность состояний кристаллита максимального размера из ($3 \times 4 \times 5$) элементарных ячеек, включающего 540 атомов; штриховой линией — плотность состояний кристаллита меньшего размера из 36 ($3 \times 3 \times 4$) ячеек, включающего 324 атома. Из сравнения с рис. 2, а для Fe_3P видно, что общая картина спектра имеет те же низкочастотный широкий резонанс и определенную тонкую резонансную структуру в области высокочастотных колебаний. Вместе с тем можно отметить, что низкочастотный резонанс для Fe_2P является более узким, а высокочастотная тонкая структура наблюдается, наоборот, в более широкой области энергий, чем на рис. 2, а. Максимум низкочастотного резонанса для Fe_2P сдвинут относительно максимума для Fe_3P , наблюдаемого при 30 meV, в низкочастотную сторону на $\sim 5\text{ meV}$, что связано с уменьшением доли тяжелой компоненты. По той же причине низкочастотная часть высокочастотной тонкой структуры у Fe_2P увеличена по сравнению с Fe_3P . Полученные результаты могут быть использованы при подготовке экспериментальных исследований Fe_2P и Fe_3P на нейтронном спектрометре ДИН.

2. Бризерные возбуждения

Переходя к исследованию высокоамплитудных нелинейных колебаний кристаллитов типа Fe_2P , рассмотрим, как и в [8–11], кристаллическую систему колеблющихся

атомов с гармонической и ангармонической, 4-го порядка, составляющими энергии взаимодействия. Как это видно из рис. 1, *b*, в Fe₂P ближайшие три атома Fe образуют тример — нижайшую в иерархии замкнутую кристаллическую цепочку из трех атомов. Рассмотрим нелинейные колебания этого тримера с Fe–Fe взаимодействием, поскольку основная резонансная область спектра гармонических колебаний определяется этим взаимодействием, предполагая учет Fe–P, P–P взаимодействий в дальнейшем. Отметим, что рассмотрение как замкнутых кристаллических систем, так и безграничных кристаллических систем с использованием циклических условий Борна–Кармана дает совершенно адекватные результаты, поэтому терминология первого подхода используется лишь для большей наглядности. Применительно к поискам СЛК приведенное далее точное решение для тримера — нижайшего элемента в иерархии замкнутых кристаллических цепочек — может быть использовано как базовое для анализа нелинейных колебаний систем [8,11]. Применительно к соединениям типа Fe–P, в которых мотивы тримера или тетраэдра (см. далее) повторяются в каждой ячейке кристалла, полученные решения могут использоваться в дальнейших расчетах как базовые внутрячейечные решения, которые в дальнейшем модифицируются при учете межъчейечного взаимодействия. Уже на этом этапе точное решение (см. далее) имеет достаточно сложный вид. Гамильтониан такой кристаллической системы с ангармонизмом 4-го порядка в скалярной теории имеет следующий вид:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_{\text{Fe}}} + \frac{K_2}{2} \sum_{ij} (X_i - X_j)^2 + \frac{K_4}{3} \sum_{ij} (X_i - X_j)^4, \quad i, j = 1, 2, 3; \quad K_2, K_4 > 0. \quad (10)$$

Перенормировка величин X, t в (12)

$$X_i \equiv \left(\frac{K_2}{K_4} \right)^{1/2} x_i, \quad t \equiv \left(\frac{M}{K_2} \right)^{1/2} \tau \quad (11)$$

позволяет привести динамические уравнения к более простому виду

$$\frac{d^2 x_i}{d\tau^2} = -(2x_i - x_j - x_k) - (x_i - x_j)^3 - (x_i - x_k)^3, \quad (12)$$

где i, j, k равны 1, 2, 3 в циклической перестановке. При сохранении центра тяжести $x_1 + x_2 + x_3 = 0$ система уравнений (12) сводится к системе двух динамических уравнений для $r_1 = x_1 - x_2$ и $r_2 = x_2 - x_3$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 r_1}{d\tau^2} &= -3r_1 - 3r_1(r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2), \\ \frac{d^2 r_2}{d\tau^2} &= -3r_2 - 3r_2(r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2). \end{aligned} \quad (13)$$

Отметим, что в отсутствие нелинейности гармонические колебания имеют частоту $\sqrt{3}$ в приведенных единицах. Введем полярные координаты $R_1(\tau) =$

$= \rho(\tau) \cos(\varphi(\tau)), R_2(\tau) = \rho(\tau) \sin(\varphi(\tau))$ для переменных $R_1 = (r_1 - r_2)/\sqrt{2}, R_2 = \sqrt{3}(r_1 + r_2)/\sqrt{2}$, где $\rho(\tau), \varphi(\tau)$ — зависящие от времени модуль и полярный угол (фаза [15]) соответственно. Для $\rho(\tau)$ и $\varphi(\tau)$ из (13) находятся два уравнения. Не приводящийся для краткости сравнительный анализ этих уравнений показывает, что $\rho(\tau)$ находится из уравнения

$$\frac{d^2 \rho}{d\tau^2} = \frac{C^2}{\rho^3} - 3\rho - \frac{3}{2}\rho^3, \quad \varphi(\tau) = C \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{d\tau'}{\rho^2(\tau')}, \quad (14)$$

где C — константа интегрирования, определяющая в (14) $\varphi(\tau)$ как интегральную по ρ величину с $\rho(\tau')$ для $\tau_0 < \tau' < \tau$ при произвольном выборе τ_0 . Из (14) следует, что $\rho(\tau)$ осциллирует в определенных пределах $\rho_0 < \rho(\tau) < \rho_m$ и эти пределы фиксируют константу C в (14)

$$C = \frac{\sqrt{3}}{2} \rho_0 \rho_m \sqrt{\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}. \quad (15)$$

Из (14) получаем соотношение

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2\rho} \sqrt{(\rho^2 - \rho_0^2)(\rho_m^2 - \rho^2)(\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4 + \rho^2)}. \quad (16)$$

Из (16) непосредственно следует, что инвертированная зависимость величины $\tau(\rho)$ при изменении ρ от ρ_0 при $\tau = 0$ до ρ_m имеет как первый точный аналитический результат следующий вид:

$$\tau(\rho) = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}} F(\psi(\rho, \rho_0, \rho_m), k(\rho_0, \rho_m)), \quad (17a)$$

$$\psi(\rho, \rho_0, \rho_m) = \arcsin \left(\frac{1}{k} \sqrt{\frac{\rho^2 - \rho_0^2}{\rho^2 + \rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}} \right), \quad (17b)$$

$$k(\rho_0, \rho_m) = \sqrt{\frac{\rho_m^2 - \rho_0^2}{2\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}}, \quad (17c)$$

где $F(\psi, k)$ — эллиптический интеграл первого рода с аргументом ψ и параметром k , определяемым в (17c). В соответствии с (14) фаза $\varphi(\rho)$ имеет как второй результат точную функциональную зависимость

$$\begin{aligned} \varphi(\rho) &= \frac{1}{\sqrt{2\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}} \left(\frac{\rho_m^2 + 2\rho_0^2 + 4}{\rho_0^2(\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4)} \Pi(\psi, n, k) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4} F(\psi, k) \right), \\ n &= \frac{k^2}{\rho_0^2} (\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4), \end{aligned} \quad (18)$$

где $\Pi(\psi, n, k)$ — известная табулированная специальная функция — эллиптический интеграл 3-го рода с аргументом ψ , параметром k и дополнительным параметром n . При этом выбрано нулевое значение фазы $\varphi = 0$ при $\tau = 0, \rho = \rho_0$.

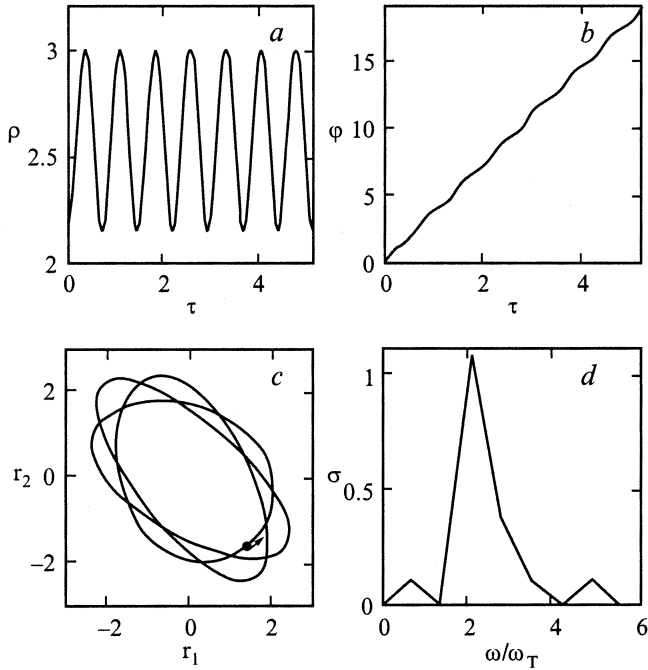


Рис. 3. Нелинейные периодические бризерные колебания в кристаллитах типа Fe_2P . *a* — временная зависимость модуля ρ , *b* — временная зависимость фазы ϕ , *c* — траектория системы, *d* — спектр колебаний σ .

Из анализа (17), (18) следует, что нелинейные колебания (НПК) имеют бризерный тип с осцилляциями во времени модуля и, что существенно, с осцилляциями фазы как интегральной по ρ величины. Такая зависимость фазы типа $\varphi(t) = \Omega t + \beta \sin \omega t$ с малым β найдена в [15] для бризерных FRIM солитонов. Первый член стандартен для гармонических колебаний, а второй, определяемый ангармонизмом, в соответствующем временном фурье-разложении величины $\exp(i\varphi(t))$ дает целый спектр частот.

Точные аналитические зависимости (17), (18) определяют динамику нелинейных колебаний в отрезок $0 < \tau < T_0/2$, где T_0 — период колебания ρ от ρ_0 до ρ_m и обратно до ρ_0

$$T_0 = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{\sqrt{2\rho_m^2 + \rho_0^2 + 4}} F\left(\frac{\pi}{2}, k\right). \quad (19)$$

Таким образом, за полупериод $T_0/2$ набор фазы $\varphi(\rho)$ не равен интуитивному значению $\pi/2$, а меньше, $\pi/2 > \varphi(\rho_m)$. На последующие отрезки времени производится функциональное продолжение. Так, в отрезок времени $T_0/2 < \tau < T_0$ продолжение для $\tau = \tau_1(\rho)$ и $\varphi = \varphi_1(\rho)$ имеет вид $\tau_1(\rho) = T_0 - \tau(\rho)$ и $\varphi_1(\rho) = 2\varphi(\rho_m) - \varphi(\rho)$, где $\tau(\rho)$, $\varphi(\rho)$ определяются из (17), (18). В результате за период времени $2T_0$ происходит недобор фазы $\varphi(\tau = 2T_0) < 2\pi$ и траектория системы в пространстве r_1, r_2 не замыкается, а при дальнейшем увеличении времени при произвольных ρ_0, ρ_m

происходит пересечение траектории с различными касательными, т.е. НПК с замкнутой траекторией и непрерывной касательной не реализуется. НПК происходят лишь при дробном рациональном значении набора фазы на полупериоде $T_0/2$, т.е. при условии $\varphi(\rho_m) = 2\pi r/q$, где r, q — целые числа. При этом происходит точное замыкание траектории с совпадающими касательными после $2r$ периодов колебания модуля и q наборов фазы $\varphi(\rho_m)$. В определенном смысле это условие для нелинейных колебаний дает квантование траекторий аналогично квантованию орбит в квантовой механике. Значения целых чисел r, q вследствие условия $\rho_m > \rho_0$ отнюдь не произвольны, и установление соответствующей систематики представляет определенный интерес.

По приведенным аналитическим соотношениям на PC PENTIUM получены соответствующие графические зависимости. Выбиралась фиксированная последовательность значений ρ_i в интервале между ρ_0 и ρ_m . По ним из (17), (18) с функциональным продолжением находились последовательности τ_i, φ_i , и после инвертирования определялись зависимости $\rho_i = \rho_i(\tau_i)$ и $\varphi_i = \varphi_i(\tau_i)$. На рис. 3, *a, b* представлены зависимости $\rho(\tau), \varphi(\tau)$ для $\rho_m = 3, \rho_0 = 2.153$ при значениях $r = 3, q = 14$. На рис. 3, *c* в плоскости r_1, r_2 представлена траектория движения. Начало стрелки указывает момент $\tau = 0$ и момент замыкания траектории с непрерывным касанием. На рис. 3, *d* представлен фурье-спектр частот НПК в единицах $\omega_1 = 2\pi/T$, где T — период прохода по траектории, изображенной на рис. 3, *c*. Видно, что наряду с основным тоном ω_T наиболее сильно представлен второй тон $2\omega_T$, затем с общим уменьшением интенсивности последующие тона с максимумом на $\sim 5\omega_T$ и далее высшие, не представленные для краткости тона.

Теперь перейдем к исследованию нелинейных бризерных возбуждений в кристаллах Fe_3P . Применительно к кристаллической структуре группы $S_4^2(I\bar{4})$, к которой относится кристалл Fe_3P , рассмотрим трехмерный элементарный кристаллит этого типа в виде правильного тетраэдра с четырьмя атомами в вершинах. Структуры такого типа можно выделить как квазимолекулы из четырех атомов (рис. 1, *a*). Отметим, что тетраэдр содержит в качестве элементов симметрии ось 4-го порядка с инверсией, так же как это имеет место для кристалла Fe_3P (рис. 1, *a*).

Будем полагать, что в дополнение к (10) с соответствующим 3D обобщением скалярных смещений X_i ($i = 1, 2, 3, 4$) гамильтониан включает дополнительное взаимодействие

$$H_4^{(a)} = \frac{K_4}{4} \left[(X_1 - X_3)^4 + (X_2 - X_4)^4 + 6(X_1 - X_3)^2 (X_2 - X_4)^2 \right]. \quad (20)$$

Эта составляющая удовлетворяет всем симметричным соображениям для гамильтониана и вполне реальна при наличии определенной анизотропии. Физически это может быть связано с тем обстоятельством, что для нелинейных колебаний с большой амплитудой при сближении атомов на противоположных ортогональных

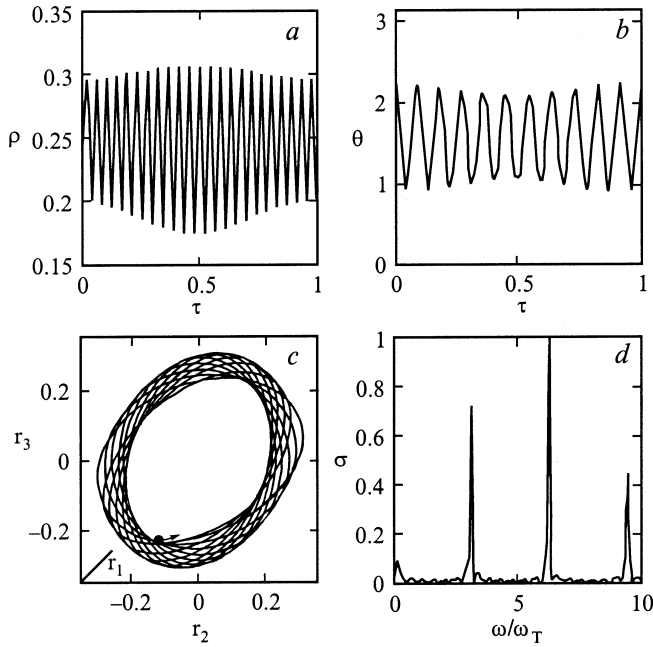


Рис. 4. Нелинейные периодические бризерные колебания в кристаллитах типа Fe_3P . *a* — временная зависимость модуля ρ , *b* — временная зависимость полярного угла θ , *c* — траектория системы, *d* — спектр колебаний σ .

ребрах увеличивается энергия отталкивания всех четырех атомов, а для касающихся ребер — только трех атомов. Выбор коэффициентов в H_4 в (20) определен тем обстоятельством, что только при таком выборе существенно упрощается аналитическое рассмотрение и можно аналитически произвести расчет по крайней мере азимутальной составляющей (см. далее). Обобщение теории, развитой выше, позволяет после некоторых вычислений привести систему четырех динамических уравнений для x_i ($i = 1, 2, 3, 4$) к системе двух уравнений для функций $\rho(\tau)$, $\theta(\tau)$, определяющих в сферической геометрии смещения $(x_1 - x_3)/\sqrt{2} = \rho \sin \theta \cos \varphi$, $(x_2 - x_4)/\sqrt{2} = \rho \sin \theta \sin \varphi$, $\sqrt{3}(x_1 + x_3)/\sqrt{2} = \rho \cos \theta$, где $\varphi(\tau)$ является интегральной по ρ и θ величиной. Эти два уравнения и определение $\varphi = \varphi(\rho, \theta)$ имеют вид

$$\frac{d^2\rho}{d\tau^2} - \rho \left(\frac{d\theta}{d\tau} \right)^2 = \frac{C^2}{\rho^3 \sin^2 \theta} - 3\rho^3 \sin^2 \theta - 2\rho(2 + 3\rho^2), \quad (21a)$$

$$\frac{d^2\theta}{d\tau^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\rho}{d\tau} \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{C^2 \cos^2 \theta}{\rho^4 \sin^3 \theta} - 3\rho^2 \sin \theta \cos \theta, \quad (21b)$$

$$\varphi(\tau) = C \int_0^\tau \frac{d\tau'}{\rho^2(\tau') \sin^2(\theta(\tau'))}, \quad (21c)$$

где по-прежнему $C > 0$ — константа, определяющая скорость стартового азимутального разгона эффективной частицы с начальными сферическими координатами ρ_0 , $\pi/2$, 0. Точное аналитическое решение сложной системы уравнений (21a)–(21b), по-видимому, весьма

затруднительно в настоящее время. Поэтому с целью выяснения возможности существования бризерных колебаний в более сложных системах, чем рассмотренный выше тример, было проведено численное решение системы уравнений (21a)–(21b). Необходимо учитывать, что бризерные колебания могут возбуждаться только при точно фиксированных, связанных соответствующей зависимостью значениях модуля и фазы колебаний. Выше эти значения определялись аналитически. В данном же случае вследствие отсутствия подобной аналитической зависимости определение необходимых для возбуждения бризера точных стартовых для численного решения значений ρ_0 , θ_0 , φ_0 довольно сложно. Поэтому такое определение проводилось сканированием по аналитической зависимости сохраняющейся полной энергии колебаний E в безразмерных единицах при фиксированной константе C от начального модуля ρ_0 и начального угла θ_0 при $\varphi_0 = (d\rho/d\tau)_0 = (d\theta/d\tau)_0 = 0$

$$E = 2\rho^2 \sin^2 \theta_0 + 3\rho^2 \cos^2 \theta_0 + \frac{9}{4} \rho_0^4 + \frac{C^2}{2\rho_0^2 \sin^2 \theta_0}. \quad (22)$$

Уравнение (22) при фиксированных E , C и ρ является квадратным уравнением на $\cos \theta_0$, и, варьируя ρ_0 , можно с помощью РС определить значение θ_0 , при котором и происходит samozamykanie многооборотной траектории с гладким касанием точки старта. Только в этом случае возбуждаются периодические нелинейные колебания бризерного типа. При отклонении от этих стартовых значений колебательный процесс является непериодическим, траектории не замыкаются с гладким касанием и нелинейные колебания имеют характер шума.

На рис. 4, *a, b* для рассмотренного выше кристаллита типа Fe_3P приведены зависимости $\rho(t)$, $\theta(t)$, полученные при найденных с помощью (22) начальных значениях $E = 0.3$, $C = 0.1$, $\rho_0 = 0.2$, $\theta_0 = 2.234$. Видны характерные для бризера периодические осцилляции модуля $\rho(\tau)$ и полярного угла $\theta(\tau)$ с периодом $T = 32.96$. При этом азимутальный угол имеет, как и на рис. 3, *b*, зависимость типа $\varphi(t) \sim c(t + \alpha \sin \omega t)$, характерную для бризера и дающую в фурье-разложении $\sin(c(t + \alpha \sin \omega t))$ весь спектральный набор частот $n \cdot 2\pi/T$, $n = 1, 2, 3, \dots$ с характерной спектральной зависимостью фурье-амплитуд. В пространстве r_1, r_2, r_3 на рис. 4, *c* в аксонометрической проекции представлена траектория системы, отвечающая полученным зависимостям $\rho(t)$, $\theta(t)$ и $\varphi(t)$. Место старта и финиша отмечено точкой, и стрелкой отмечено направление старта численного решения. На рис. 4, *d* представлен фурье-спектр частот ω НПБК в единицах ω_T . Видно, что наряду с основным тоном ω_T наиболее сильно представлены с увеличивающейся интенсивностью $\sim 3\omega_T$, $\sim 6\omega_T$ и затем с уменьшением интенсивности $\sim 9\omega_T$ и далее все высшие, не представленные для краткости кратные частоты. В дальнейших исследованиях такие спектры (рис. 3, *d* и 4, *d*) уже можно будет сравнивать с тонкой структурой экспериментальных спектров в области высших тонов [20,21]. Несомненно представляет интерес дальнейшее исследование

зависимости спектральной плотности для различных типов траекторий при $K_4 < 0$ и приближении полной энергии E системы к порогу развала, определяемому нелинейными колебаниями большой амплитуды [23,24].

Авторы выражают признательность В.М. Аграновичу, Ю.В. Конобееву и А.М. Минашину за обсуждение и поддержку.

Список литературы

- [1] Y. Ishii, T. Fujiwara. *J. Phys. F: Metal. Phys.* **10**, 2125 (1980).
- [2] N. Lustig, J.S. Lannin, J.M. Carpenter, R. Hasegawa. *Phys. Rev. B* **32**, 5, 2778 (1985).
- [3] M.S. Daw. *Phys. Rev. B* **39**, 11, 7441 (1989).
- [4] A.M. Guellil, J.B. Adams. *J. Mater. Res.* **7**, 3, 639 (1992).
- [5] S. Chantasiriwan, F. Milstein. *Phys. Rev. B* **53**, 21, 14080 (1996).
- [6] А.М. Косевич, А.С. Ковалев. *ЖЭТФ* **67**, 5 (11), 1713 (1974).
- [7] A.J. Sievers, S. Takeno. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 8, 970 (1988).
- [8] В.М. Бурлаков, С.А. Киселев. *ЖЭТФ* **99**, 5, 1526 (1991).
- [9] А.С. Ковалев, О.В. Усатенко, О.А. Чубыкало. *ФТТ* **35**, 3, 693 (1993).
- [10] S. Takeno, K. Kisoda, A.J. Sievers. *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **94**, 242 (1988).
- [11] V.M. Burlakov, S.A. Kiselev, V.N. Pyrkov. *Phys. Rev. B* **42**, 8, 4291 (1990).
- [12] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. *Phys. Lett.* **A119**, 2, 283 (1986).
- [13] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **36**, 10, 3131 (1994).
- [14] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. *Optical Properties of Mixed Crystals*. North-Holland, Amsterdam (1988). P. 97.
- [15] О.А. Дубовский. *ФТТ* **42**, 4, 665 (2000).
- [16] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. *ФТТ* **38**, 4, 1221 (1996).
- [17] V.M. Agranovich, S.A. Darmanyan, K.I. Grigorishin, O.A. Dubovsky, A.M. Kamchatnov, Th. Neidlinger, P. Reineker. *Phys. Rev. B* **57**, 26, 2461 (1998).
- [18] B.G. Hyde, S. Andersen. *Inorganic Crystal Structure*. Interscience Publishers. J. Wiley, N.Y. (1989).
- [19] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Vol. 2. J. Wiley, N.Y. (1964). P. 103.
- [20] S. Ikeda, N. Watanabe. *KEK Preprint*. 66 (1986).
- [21] A.I. Kolesnikov, M. Prager, J. Tomkinson, I.O. Bashkin, V.Yu. Malyshev, E.B. Ponyatovskii. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 6, 5297 (1991).
- [22] О.А. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. *Препринт ФЭИ-2870* (2001).
- [23] О.А. Дубовский, А.В. Орлов, В.А. Семенов. *Препринт ФЭИ-2909* (2001).