

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов
Российской академии наук

На правах рукописи



Корзникова Елена Александровна

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
АНГАРМОНИЧЕСКИХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ**

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант

доктор физико-математических наук

профессор

Дмитриев Сергей Владимирович

Уфа – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ	
РЕШЕТКИ.....	18
1.1. Этимология основных терминов, историческая справка	18
1.2. Примеры дискретных бризеров в кристаллах.....	23
1.3. Экспериментальные исследования дискретных бризеров в кристаллах ..	29
1.4. Дискретные бризеры и квазибризеры.....	32
1.5. Размерность кристаллической решетки	33
1.6. Дальнодействующие межатомные связи.....	35
1.7. Взаимодействие дискретных бризеров с дефектами кристаллической решетки	36
1.8. Дискретные бризеры на поверхности кристаллов.....	39
1.9. Влияние упругой деформации решетки на свойства дискретных бризеров	40
1.10. Взаимодействие дискретных бризеров с электронной и магнитной подсистемой кристалла	41
1.11. Механизмы возбуждения дискретных бризеров в кристаллах	43
1.12. Движущиеся дискретные бризеры в кристаллах и их столкновения	45
1.13. Делокализованные нелинейные моды	47

1.14. Краудионы	48
1.15. Графен и нелинейная динамика его решетки	48
1.16. Вклад нелинейных возбуждений решетки в физические свойства кристаллов	50
1.17. Выводы по главе 1	53
ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДАННОЙ РАБОТЕ.....	57
2.1. О методе молекулярной динамики	57
2.2. Двумерные гексагональные решетки со связями, описываемыми полиномиальным потенциалом четвертой степени	59
2.3. Двумерный и трехмерный кристаллы Морзе	61
2.4. Графен	63
ГЛАВА 3. ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЫ В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ: ВЛИЯНИЕ НА УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОДУЛЯЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ.....	64
3.1. Дискретные бризеры в структурах с различными упругими характеристиками	64
3.1.1. Описание модели	64
3.1.2. Коэффициенты Пуассона	67
3.1.3. Плотности фононных состояний	68
3.1.4. Дискретные бризеры.....	71

3.1.5. Выводы по разделу 3.1	74
3.2. Влияние делокализованных нелинейных мод на упругие свойства двумерной решетки.....	74
3.2.1. Описание модели и двух исследованных ДНМ.....	75
3.2.2. Методика расчета констант упругости	77
3.2.3. Спектр малоамплитудных колебаний решетки	82
3.2.4. Зависимость констант упругости от амплитуды ДНМ	83
3.2.5. Совместное влияние возбуждения ДНМ и равноосного растяжения решетки	88
3.2.6. Выводы по разделу 3.2	89
3.3. Модуляционная неустойчивость делокализованных нелинейных мод	91
3.3.1. Описание модели	91
3.3.2. Результаты моделирования	92
3.3.3. Выводы по разделу 3.3	108
ГЛАВА 4. ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В КРИСТАЛЛАХ МОРЗЕ.....	109
4.1. Мотивация исследования.....	109
4.2. Моноатомный двумерный кристалл Морзе	112
4.2.1. Детали компьютерного эксперимента	112
4.2.2. Плотность фононных состояний	113
4.2.3. Возбуждение ДБ с использованием анзаца	114
4.2.4. Результаты моделирования свойств дискретных бризеров.....	115
4.2.5. Реализация делокализованных нелинейных мод и анализ их свойств	122

4.2.6. Возбуждение дискретных бризеров путем наложения локализующей функции на делокализованные нелинейные моды	124
4.3. Моноатомный трехмерный кристалл Морзе.....	135
4.3.1. Возбуждение дискретных бризеров в 3D ГЦК кристалле с помощью анзаца	136
4.3.2. Возбуждение дискретных бризеров путем наложения локализующих функций на делокализованные нелинейные моды	140
4.4. Выводы по главе 4	145
ГЛАВА 5. ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В ГРАФЕНЕ. ЯВЛЕНИЕ СУПРАТРАНСМИССИИ.....	
5.1. Дискретные бризеры в недеформированном графене с колебаниями атомов перпендикулярно листу графена	147
5.2. Дискретный бризер на краю растянутой наноленты графена.....	152
5.3. Явление супратрансмиссии в деформированном графене	159
5.3.1. Постановка задачи	160
5.3.2. Случай вынужденного перемещения атомного зигзаг ряда.....	162
5.3.3. Случай гармонической внешней силы	170
5.4. Выводы по главе 5	174
ГЛАВА 6. N-КРАУДИОНЫ.....	
6.1. Условие самофокусировки соударений в цепочке твердых шаров.....	176
6.2. Условие самофокусировки соударений в цепочке атомов.....	177
6.3. Постановка компьютерного эксперимента	179

6.4. Динамика n -краудионов	180
6.4.1. 1-краудион	180
6.4.2. 2-краудион	185
6.4.3. 4-краудион	188
6.4.4. Анализ результатов для n -краудионов.....	188
6.5. Выводы по главе 6	192
ГЛАВА 7. МОРЩИНЫ И РИНКЛОНЫ В ГРАФЕНЕ	193
7.1. Мотивация исследования.....	193
7.2. Описание модели	195
7.3. Результаты моделирования.....	197
7.3.1. Геометрические параметры морщин	197
7.3.2. Статические ринклоны	199
7.3.3. Динамические ринклоны.....	206
7.4. Выводы по главе 7	211
ГЛАВА 8. СТРУКТУРА И НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ГРАФЕНА, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ СИЛАМИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.....	213
8.1. Мотивация исследования	213
8.2. Цепная модель графеновой наноленты	216
8.3. Вторичные структуры наноленты	225
8.4. Рулонная упаковка наноленты	229
8.5. Частотный спектр рулона наноленты	234

8.6. Тепловое расширение рулонных упаковок	239
8.7. Линейные колебания рулонных упаковок нанолент	243
8.8. Высокоамплитудные низкочастотные колебания рулонных упаковок графеновых нанолент.....	246
8.9. Выводы по главе 8	250
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	252
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	255

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Физика нелинейных явлений активно развивается примерно с середины прошлого века, когда возникло понятие солитона, то есть уединенной волны, способной двигаться в нелинейной среде практически не рассеивая свою энергию и сохраняя свою индивидуальность при столкновении с другими солитонами [1,2]. Солитоны устойчивы по отношению к малым возмущениям и могут переносить энергию на значительные расстояния благодаря тому, что нелинейность среды компенсирует явление дисперсии, ответственное за расплывание волновых пакетов. Классические солитоны движутся в непрерывной среде и описываются нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных, такими как уравнение Кортевега-де-Фриза, Клейн-Гордона, нелинейное уравнение Шредингера и другие.

Долгое время считалось, что в дискретных средах (нелинейных решетках), где трансляционная инвариантность отсутствует, невозможно распространение волн солитонного типа с длиной волны близкой к шагу решетки. Поворотной стала работа Тоды [3], где была представлена полностью интегрируемая нелинейная цепочка, описываемая системой обыкновенных дифференциальных уравнений и поддерживающая дискретные солитоны. Тода показал, что в континуальном пределе его цепочка переходит в уравнение Кортевега-де-Фриза. Вскоре была открыта и интегрируемая цепочка Абловица-Ладика [4], в пределе длинных волн переходящая в нелинейное уравнение Шредингера. Эти работы показали, что дискретность среды не является препятствием для

существования нелинейных пространственно локализованных возбуждений, однако число полностью интегрируемых дискретных нелинейных систем было весьма ограниченным. Тридцать лет назад Долгов показал возможность пространственной локализации колебательной энергии в неинтегрируемой дискретной нелинейной цепочке [5]. Два года позже Сиверс и Такено независимо пришли к тому же заключению [6], и начался бум исследований в данном направлении [7,8]. В целом ряде математических работ было доказано, что локализованные колебательные моды могут быть точными и устойчивыми решениями нелинейных дискретных уравнений [7-9]. Такие решения были названы дискретными бризерами (ДБ). Спустя десятилетие после открытия ДБ как явления, появилась первая работа, где ДБ был описан методом молекулярной динамики в щелочно-галогидном кристалле NaI [10]. Еще через тринадцать лет, в 2009г., появились первые экспериментальные свидетельства их существования [11].

Важно подчеркнуть, что ДБ является пространственно локализованной колебательной модой в бездефектной нелинейной решетке. Кристаллические твердые тела характеризуются упорядоченным расположением атомов, но этот порядок неидеален. Разнообразные дефекты во многом определяют физические и механические свойства кристаллов. Помимо дефектов весьма важную роль играют тепловые колебания атомов, которые приводят к эволюции дефектов, их зарождению, движению, аннигиляции. Все процессы трансформации дефектов происходят посредством преодоления потенциальных барьеров, для чего требуется определенная локализация энергии в кристалле. Механизмы локализации энергии и передачи ее по кристаллу в концентрированной форме до конца не ясны. Экспериментальных методов, способных напрямую показать движение отдельных атомов на сегодняшний день не существует. Поэтому

трудно переоценить роль методов компьютерного моделирования при изучении динамики кристаллической решетки.

ДБ дополнили перечень ранее известных нелинейных локализованных возбуждений в кристаллах, таких как нелинейные колебательные моды, локализованные на дефектах, краудионы, дислокации, доменные стенки и др. В 1998г. была разработана теория делокализованных нелинейных мод (ДНМ), иначе называемых бушами нормальных мод [12]. Эти моды также оказались в сфере внимания специалистов в области нелинейной динамики, при этом важно понять какова взаимосвязь между различными нелинейными возбуждениями кристаллической решетки. Можно заключить, что атомистическое моделирование ангармонических возбуждений в кристаллах с целью установления их роли в формировании свойств кристаллов, является актуальной и важной задачей. Настоящая диссертационная работа призвана внести вклад в решение этой задачи.

В работе помимо модельных двумерных и трехмерных кристаллов с простыми межатомными взаимодействиями большое внимание уделяется графену – двумерному кристаллу, представляющему собой гексагональную решетку атомов углерода. Интерес к графену со стороны широкой научной общественности обусловлен его уникальными свойствами, которые находят применение в развитии новых нанотехнологий [13-16].

Таким образом, **целью диссертационной работы** являлось возбуждение различных нелинейных мод движения в молекулярно-динамических моделях кристаллов, анализ свойств этих мод и взаимосвязи между ними, с перспективой установления их роли в формировании свойств кристаллов.

Для достижения поставленной цели **решались следующие задачи:**

1. разработка молекулярно-динамических моделей для изучения нелинейной динамики кристаллических решеток;

2. поиск способов задания начальных условий, приводящих к возбуждению требуемых нелинейных мод движения атомов;
3. анализ свойств нелинейных мод движения кристаллической решетки, таких, как делокализованные нелинейные моды (ДНМ), дискретные бризеры (ДБ), краудионы, топологические солитоны;
4. изучение распространения энергии по кристаллу графена при периодическом внешнем воздействии;
5. описание равновесных морщин и устойчивых статических и динамических ринклонов в графене;
6. анализ вторичных структур на основе графена, обусловленных действием ван-дер-ваальсовых сил и нелинейных колебаний данных структур;
7. создание теоретического фундамента для определения возможной роли нелинейных мод движения атомов в кристаллах в формировании их механических и физических свойств.

Научная новизна:

1. Впервые исследовано влияние ДНМ на упругие характеристики двумерной решетки. Установлен новый механизм появления акустических свойств решетки за счет возбуждения в ней ДНМ совместно с приложением однородного растяжения.
2. Впервые предложены начальные условия для возбуждения ДБ в моноатомных двумерных и трехмерных кристаллах Морзе. Установлено, что ДБ с жестким типом нелинейности в данных кристаллах существуют потому, что, в отличие от одномерного кристалла Морзе, в них удастся повысить вклад жесткого ядра потенциала в динамику решетки.
3. Впервые в молекулярно-динамических моделях кристаллов Морзе и графена ДБ были возбуждены путем наложения локализирующих функций на ДНМ, частота которой в нелинейном режиме выходит из фононного спектра

малоамплитудных колебаний кристалла. Данный метод позволил получить ДБ нового типа в двумерном и трехмерном кристаллах Морзе и в графене.

4. Впервые показана возможность существования щелевого ДБ на краю растянутой графеновой наноленты и установлено, что его свойства существенно отличаются от свойств щелевых ДБ внутри листа однородно деформированного графена.

5. Исследовано явление супратрансмиссии в графене, однородно деформированном так, что в спектре его фононных колебаний открывается щель и появляется возможность возбуждения щелевых ДБ. Впервые показана возможность наблюдения супратрансмиссии даже при **малых** амплитудах внешнего периодического воздействия, за счет резонансной накачки ДБ с переменной во времени амплитудой. Данный ДБ излучает фотон на частоте модуляции амплитуды.

6. Понятие сверхзвукового краудиона обобщено до n -краудиона, в котором с большой скоростью движется не один, а $n > 1$ атомов плотноупакованного ряда кристалла. Дальность пробега у n -краудиона выше, чем у классического краудиона, поскольку при той же максимальной скорости движения атомов n -краудион имеет более высокую энергию, а самофокусирующееся движение краудиона возможно, только если максимальная скорость движения атомов не превышает порогового значения.

7. Предложена модель цепи, движущейся в плоскости, для анализа нелинейной динамики графеновых нанолент с учетом их продольной и изгибной жесткости, а также сил Ван-дер-Ваальса. Применение модели к изучению рулонов графеновых нанолент при повышенных температурах показало их аномально высокий коэффициент радиального теплового расширения, который на два порядка выше, чем у алмаза.

Научная и практическая ценность:

1. Показана возможность существования ДБ с жестким типом нелинейности в **моноатомных** двумерных и трехмерных кристаллах Морзе, что развеяло существовавшее долгое время предположение о том, что в кристаллах с реалистичными межатомными взаимодействиями ДБ с частотами выше фононного спектра существовать не могут. Данное предположение строилось на математически обоснованном факте, что в одномерных кристаллах Морзе такие ДБ действительно не существуют. Следовательно, в диссертации наглядно продемонстрировано нетривиальное значение размерности кристаллической решетки в вопросах существования и изучения свойств ДБ. Настоящая работа стимулирует постановку экспериментальных исследований по обнаружению ДБ с жестким типом нелинейности в кристаллах с простой структурой, не имеющих щели в фононном спектре, например, в чистых металлах.

2. Установление нового механизма появления акустических свойств у нелинейной решетки за счет возбуждения ДНМ совместно с приложением однородного растяжения представляют научный интерес. Установленный факт взаимосвязи между нелинейными колебаниями решетки и ее аномальными упругими свойствами может иметь прикладное значение, поскольку в руках инженеров появляется новый канал управления упругими свойствами материала или конструкции.

3. В работе описаны n -краудионы, имеющие длину пробега вдоль плотноупакованных атомных рядов на порядок больше, чем классические краудионы. Поскольку n -краудионы переносят массу, то можно говорить о том, что открыт новый эффективный механизм массопереноса в кристаллах. Эти результаты имеют большое значение для анализа накопления радиационных дефектов в материалах.

4. Исследование нелинейных тепловых колебаний рулонов графеновых нанолент выявило, что они имеют коэффициент радиального теплового расширения на два порядка больше, чем у алмаза. Следовательно, на основе графеновых рулонов могут быть созданы чувствительные сенсоры температуры, работающие в широком диапазоне температур.

5. Возбуждение щелевого ДБ на краю растянутой графеновой наноленты открывает новое направление в изучении ДБ на поверхности кристаллов. Такие исследования важны, поскольку ДБ на поверхности могут оказаться более удобными для экспериментального изучения, чем ДБ в объеме кристаллов.

Достоверность результатов диссертации гарантируется использованием стандартных, хорошо апробированных алгоритмов метода молекулярной динамики для решения новых задач о нелинейной динамике кристаллических решеток различного типа и размерности. Использовались как простейшие парные потенциалы: полиномиальный с ангармонизмом четвертой степени (для анализа динамики гексагональной решетки), потенциал Морзе (для двумерной треугольной и для ГЦК решеток), потенциал Леннарда-Джонса (для описания сил Ван-дер-Ваальса при анализе вторичных структур на основе графена), так и непарные потенциалы AIREBO и Савина (для описания ковалентной связи графена). Простейшие потенциалы использовались для изучения новых физических эффектов. Для описания поведения реального материала, графена, использовались сложные потенциалы. Получаемые результаты всесторонне тестировались на сходимость при увеличении размеров расчетной ячейки и уменьшении шага численного интегрирования уравнений движения атомов. Сопоставлялись результаты, полученные с использованием схем численного интегрирования различной точности, контроль точности вычислений осуществлялся, в том числе, по точности сохранения полной энергии системы в

задачах для NVE ансамблей. Показана непротиворечивость численных результатов базовым физическим законам и известным результатам по изучению нелинейной динамики модельных и реальных кристаллов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В отличие от одномерных моноатомных кристаллов, в двумерных и трехмерных кристаллах Морзе возможно существование ДБ с жестким типом нелинейности с частотами выше бесщелевого фононного спектра. Их существование обеспечивается тем, что в кристаллах размерности выше единицы повышается вклад жесткого ядра потенциала Морзе в динамику атомов, по сравнению с его мягким хвостом.

2. Эффективным способом возбуждения ДБ в кристаллах является наложение колоколообразной функции с правильно выбранными параметрами (степень локализации при заданной амплитуде и положение центра функции по отношению к узлам решетки) на ДНМ, частота которой в режиме больших амплитуд колебаний выходит из фононного спектра кристалла.

3. Возбуждение ДНМ достаточно большой амплитуды совместно с однородным растяжением двумерной решетки с кубической нелинейностью может приводить к ее трансформации в ауксетик.

4. В результате модуляционной неустойчивости тех ДНМ, частота которых лежит вне спектра фононных колебаний, возможна самопроизвольная пространственная локализация энергии в виде ДБ.

5. Для наблюдения явления супратрансмиссии, амплитуда внешнего периодического воздействия не обязательно должна быть большой.

6. n -краудионы более эффективно переносят массу, чем классические краудионы.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих научных форумах: II, III и IV открытая школа - конференция стран СНГ "Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы" Уфа, (2012, 2014, 2016). X, XII, XIV школа семинар "Эволюция дефектных структур в конденсированных средах" Барнаул, (2012, 2014, 2016). Всероссийская научно-практическая конференция "Современное состояние и проблемы естественных наук" Юрга (2014). Международная конференция "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" Челябинск (2015). International Workshop "Discrete Breathers in Crystals", Уфа (2015). International Workshop on Nonlinear Energy Localization in Crystals and Related Media, Япония, Киото (2015, 2016). Всероссийская молодежная научная конференция «Мавлютовские чтения» Уфа (2015, 2016). Всероссийская конференция "Актуальные проблемы прочности", Севастополь (2016). Nonlinear 2016 Севилья, Испания (2016). International Symposium: «The soliton concept and its inter-, trans- and pluri-disciplinary ubiquity. Truth and Consequences. From the Macro- to the Nano-World». Испания, Мадрид (2016). Международная конференция "Nonlinear Waves -- Theory and Applications" Китай, Пекин (2016). International Symposium on Nonlinear Theory and Its Applications (NOLTA-2016) Югавара, Япония, (2016).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 39 научных публикациях в рецензируемых журналах, включенных в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 26 из которых индексируются в Scopus и/или Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы из 373 наименований. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста и содержит 119 рисунков и 2 таблицы.

Благодарности.

Работа велась при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 16-12-10175 "Локализованные колебания и волны в нелинейных решетках и ансамблях консервативных и активных частиц: дискретные бризеры, диссипативные солитоны, химеры", грант РНФ № 14-13-00982 "Управление механическими, физическими и функциональными свойствами графена путем его упругой и неупругой деформации"); Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 14-02-97029р_поволжье_a "Моделирование структуры, механических и физических свойств объемных наноматериалов из скомканного графена", грант РФФИ 16-42-220002 р_a "Физическая природа дискретных бризеров в наноразмерных ГЦК металлах и сплавах"); Совета Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МК-5283.2015.2 "Анализ динамики объемных sp^2 углеродных наноматериалов с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий для разработки новых наноустройств на их основе").

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКЕ РЕШЕТКИ

Материалы данной главы опубликованы в обзорных работах автора (в соавторстве) [53,78,256].

1.1. Этимология основных терминов, историческая справка

Прежде всего, коснемся этимологии основных используемых терминов.

Термин «дискретный бризер» (ДБ) (по-английски *discrete breather*) означает, во-первых, то, что он может существовать только в дискретной (и нелинейной) среде и происходит от английского слова «*breath*», что переводится как «дыхание», отражая периодичность колебаний ДБ, подобно периодическому процессу дыхания (см. обзоры [7,8]). Отметим, что наравне с термином «*discrete breather*» в англоязычной литературе используется эквивалентный термин «*intrinsic localized mode*» [6], то есть «внутренняя локализованная мода». Данный термин подчеркивает, что локализация колебаний происходит в бездефектной решетке, оттеняя принципиальное отличие ДБ от колебательных мод, локализованных на топологических дефектах.

Термин «буш нормальных мод» происходит от английского слова «*bush*», то есть «куст». Теория бушей нормальных мод была разработана в статьях [17,18], а сам термин был предложен авторами этой теории. Буши мод – это инвариантные многообразия, соответствующие подгруппам группы симметрии Гамильтониана изучаемой физической системы. Их можно рассматривать как обобщение понятия нормальных мод для случая нелинейных систем с

дискретной симметрией, в частности, нелинейных решеток. В данной работе будут рассматриваться только одномерные буши, то есть те, амплитуда которых определяется лишь одним параметром. В данном диссертационном исследовании вместо «буш нормальных мод» будет использоваться термин «делокализованная нелинейная мода» (ДНМ), поскольку он, на наш взгляд, точнее передает суть объекта, который он обозначает, в контексте данного диссертационного исследования.

Термин «ауксетик» (по-английски auxetic) происходит от греческого слова «αὐξητικός» (ауксетикос), что означает «стремящийся расшириться». Имеется в виду, что упругий материал при растяжении в одном направлении растет в поперечном размере, то есть имеет отрицательный коэффициент Пуассона. Термин придумал проф. Эванс, внесший значительный вклад в изучение ауксетиков [19].

Три десятилетия назад в физике нелинейных явлений было сделано важное открытие. Было показано, что нелинейная дискретная система идентичных частиц, периодически расположенных в пространстве, способна поддерживать пространственно локализованные колебательные моды [5,6,20]. Предвестниками данного открытия можно назвать работы о локализации колебательной энергии в молекулах и молекулярных кристаллах при высоких уровнях возбуждения [21], а также о локализации энергии в нелинейной цепочке, рассматриваемой с континуальных позиций [22]. Оказалось, что именно дискретность и нелинейность среды являются двумя главными условиями необходимыми для существования ДБ. При этом размерность системы и конкретный вид потенциала взаимодействия между частицами, как правило, влияют лишь на характеристики ДБ. Пионерские работы по ДБ были направлены на строгое доказательство их существования и устойчивости и, чаще всего, ограничивались рассмотрением одномерных цепочек частиц,

взаимодействующих с ближайшими соседями посредством простых нелинейных потенциалов [5,6,9,20,23,24].

Среди популярных одномерных моделей, активно использовавшихся для изучения ДБ, назовем модель Ферми-Паста-Улама [25]

$$\ddot{x}_n = V'(u_{n+1}) - V'(u_n), \quad u_n = x_n - x_{n-1}, \quad (1.1)$$

описывающую цепочку частиц, взаимодействующих с ближайшими соседями посредством полиномиального потенциала

$$V(u_n) = \frac{1}{2}u_n^2 + \frac{\alpha}{3}u_n^3 + \frac{\beta}{4}u_n^4, \quad (1.2)$$

с коэффициентами α и β , определяющими вклады от членов третьей и четвертой степени, соответственно.

Для описания взаимодействия между частицами вместо полиномиального разложения (1.2) нередко используют потенциалы Тоды

$$V(u_n) = \exp(-u_n) + u_n - 1, \quad (1.3)$$

Леннарда-Джонса

$$V(u_n) = D \left[\left(\frac{r_0}{u_n} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{u_n} \right)^6 \right], \quad (1.4)$$

или Морзе (иногда транслитерируется как Морсе) [26]

$$V(u_n) = D \{1 - \exp[-\alpha(u_n - r_0)]\}^2. \quad (1.5)$$

Силы взаимодействия, определяемые потенциалами (1.2) и (1.3), не обращаются в ноль на больших расстояниях, что не позволяет использовать их для описания дальнедействующих межатомных связей в кристаллах. Потенциалы (1.4) и (1.5) лишены этого недостатка. Параметры D и r_0 в (1.4) и (1.5) определяют энергию связи и равновесную длину связи соответственно. Потенциал Морса имеет третий важный параметр α , позволяющий контролировать жесткость связи и через нее жесткость кристалла, что делает

его наиболее привлекательным среди простых парных потенциалов для описания межатомных сил в кристаллах. Потенциал (1.4) в молекулярно-динамических расчетах чаще используют для моделирования свойств жидкостей, сжимаемостью которых можно пренебречь. С другой стороны, для твердых тел потенциал (1.4) хорошо описывает силы Ван-дер-Ваальса.

Помимо межатомных взаимодействий в одномерных упрощенных моделях часто учитывают локальный потенциал, который описывает взаимодействие атомов цепочки с ее окружением.

Одной из таких моделей, широко используемых в физике конденсированного состояния для описания динамики дислокаций или доменных стенок, является модель Френкеля-Конторовой [27]

$$\ddot{u}_n = \frac{1}{h^2} (u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}) - \sin(u_n), \quad (1.6)$$

где h - межатомное расстояние. В данной модели межатомные взаимодействия являются гармоническими, а нелинейный локальный потенциал периодическим. Гармонический межатомный потенциал в (1.6) может быть заменен одним из нелинейных потенциалов (1.2)-(1.5).

Модели, которые приводят к ДБ, тесно связаны с дискретным нелинейным уравнением Шредингера (ДНУШ) [28], а также с более общей моделью Салерно [29], интерполирующей между ДНУШ и моделью Абловица-Ладика [30],

$$i \frac{d\psi_n}{dt} + \frac{1}{2h^2} (\psi_{n-1} - 2\psi_n + \psi_{n+1}) + \delta |\psi_n|^2 \psi_n + \frac{1-\delta}{2} |\psi_n|^2 (\psi_{n-1} - \psi_{n+1}). \quad (1.7)$$

Здесь ψ_n - это комплексная динамическая переменная для n -го узла решетки, точка сверху означает дифференцирование по времени, i - мнимая единица, h - шаг решетки и δ является вещественным параметром, который определяет кроссовер между моделью Абловица-Ладика ($\delta=0$) и ДНУШ ($\delta=1$). Обзор по

дискретным солитонам в 1D и 2D нелинейных системах, генерируемых моделью Салерно, можно найти в [31].

Модели низкой размерности, сходные с перечисленными выше, позволили всесторонне изучить явление пространственной локализации колебаний в нелинейных дискретных системах. Теоретическое предсказание ДБ породило вопрос о существовании подобных объектов в реальном мире, и спустя примерно одно десятилетие их стали обнаруживать экспериментально в нелинейных дискретных системах различной физической природы, например: в массивах оптических волноводов [32-34], в атомных волновых пакетах [35], массивах сверхпроводящих джозефсоновских контактов [36-38], периодических нелинейных электрических цепях [39,40], массивах механических кантилеверов и нано-электромеханических челноков [41-43] и других [7,8].

Внимание исследователей, безусловно, привлекали и кристаллы, которые также являются дискретными нелинейными системами. Однако микроскопический размер таких локализованных возбуждений кристаллической решетки сильно затрудняет постановку эксперимента по их прямому наблюдению. Тем не менее было выполнено несколько успешных экспериментов, подтверждающих существование ДБ в кристаллах [11,44-53].

Перед специалистами в физике твердого тела и материаловедении открылось новое научное направление. Предстоит досконально изучить свойства ДБ в различных кристаллах, механизмы их возбуждения, накачки энергией, возможность их движения по кристаллу, описать как они взаимодействуют друг с другом, с дефектами кристаллической решетки, с тепловыми колебаниями и с внешними полями. На основе этих знаний будет понята роль ДБ в физике и механике кристаллов, и в перспективе ДБ могут стать частью новых технологий.

1.2. Примеры дискретных бризеров в кристаллах

Приведем несколько примеров нелинейных пространственно локализованных колебательных мод, именуемых дискретными бризерами (ДБ), в различных бездефектных кристаллах, опираясь на результаты молекулярно-динамического моделирования [53]. При отсутствии тепловых колебаний решетки данные моды имеют очень большое время жизни, измеряемое тысячами и более периодов колебаний.

Исторически первым является результат для щелочно-галогидного кристалла NaI с ионным типом межатомных связей (рисунок 1.1) [10]. Подрешетки натрия и йода имеют ГЦК структуру с параметром решетки a , при этом одна из них сдвинута относительно другой на вектор $(a/2, 0, 0)$, так что атомы кристалла занимают узлы простой кубической решетки. Колебания с большой амплитудой совершает один атом Na в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$ с частотой, лежащей в щели фононного спектра кристалла, поэтому такой ДБ называют щелевым. Частота ДБ убывает с ростом амплитуды, отражая мягкий тип нелинейности данной колебательной моды. Наличие щели в фононном спектре обусловлено значительной разницей масс компонент кристалла (атом йода в 5.5 раз тяжелее атома натрия). Позже было показано, что долгоживущие щелевые ДБ в ионных кристаллах со структурой NaCl могут иметь поляризацию $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ [54,55].

Следующий пример – это ДБ в ковалентных кристаллах Si и Ge, полученные в работе [56] с использованием межатомных потенциалов Терсоффа (см. рисунок 1.2).

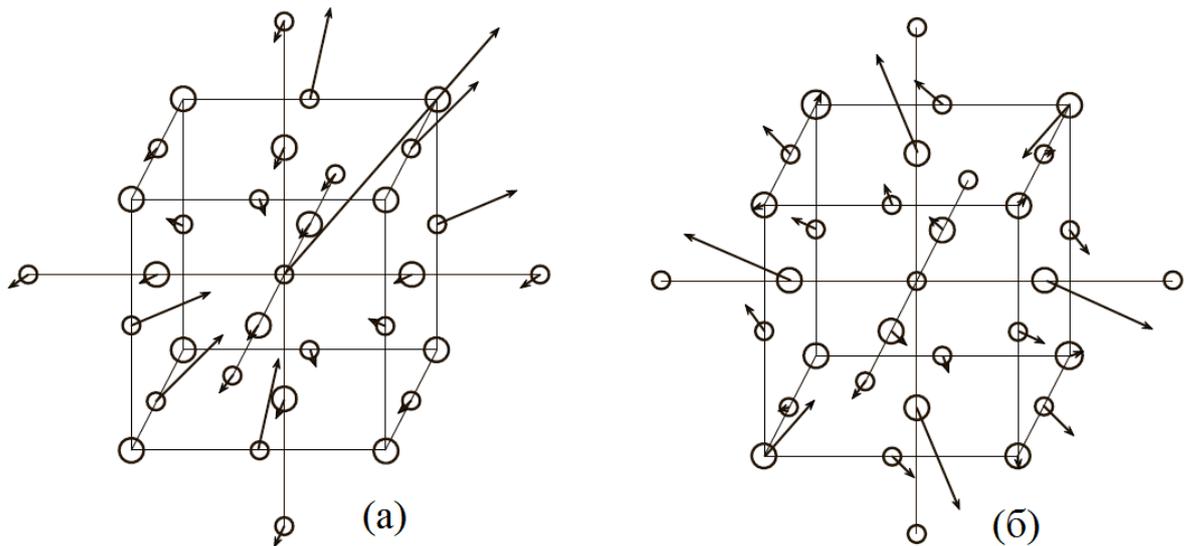


Рисунок 1.1 – ДБ в кристалле NaI по результатам работы [10]. Более тяжелые атомы йода имеют на рисунке больший размер. На (а) показаны амплитуды колебаний атомов, а на (б) даны смещения центров колебаний атомов (увеличены в 10 раз). Видно, что колебания совершают преимущественно легкие атомы Na, причем максимальную амплитуду имеет один атом, колеблющийся в направлении $\langle 111 \rangle$

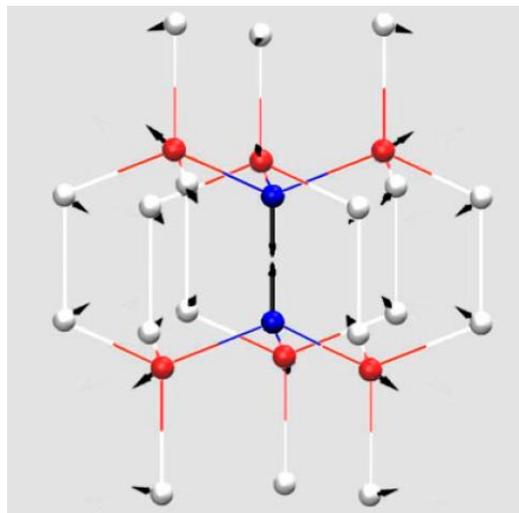


Рисунок 1.2 – ДБ в кристалле Si по результатам работы [56]. Колебания с большой амплитудой в противофазе совершают два атома кремния (показаны синим). Данный ДБ имеет частоты выше бесцелевого фононного спектра, сначала возрастающие, а по достижении максимума убывающие с ростом амплитуды

Данный ДБ имеет частоты выше бесщелевого фононного спектра. Частота ДБ сначала возрастает, а после достижения максимального значения начинает падать с ростом амплитуды.

Легко могут быть возбуждены щелевые ДБ в моделях упорядоченных сплавов с большой разницей масс компонент, обеспечивающей наличие широкой щели в фононном спектре, например в Pt_3Al [57-65]. Данные работы базировались на парных межатомных потенциалах Морзе [66]. Отметим, что в Pt_3Al можно возбудить как щелевой ДБ, так и ДБ с частотой выше фононного спектра (см. рисунок 1.3) [63,64]. Щелевой ДБ локализован преимущественно на одном атоме алюминия и является немобильным. В отличие от него, ДБ с частотой выше фононного спектра локализован преимущественно на четырех-пяти атомах алюминия и может двигаться вдоль плотноупакованного ряда. В работе [63] изучены столкновения подвижных ДБ друг с другом и с немобильными щелевыми ДБ.

Вопросы изучения квазибризеров при наличии точечных дефектов в кристалле состава A_3B затрагивались авторами работы [65].

Японскими исследователями изучались ДБ в графене и в углеродных нанотрубках [67-71]. Для запуска ДБ в графене использовалась сложная процедура выбора начальных условий [67]. ДБ имел частоты выше бесщелевого фононного спектра и оказался неустойчивым. Щель в фононном спектре графена может быть открыта приложением однородной упругой деформации, что позволило легко возбудить сильно локализованный щелевой ДБ [72,73], представленный на рисунке 1.4. Кластеры таких ДБ изучались в работе [74], где была показана возможность обмена энергией между ДБ в кластерах.

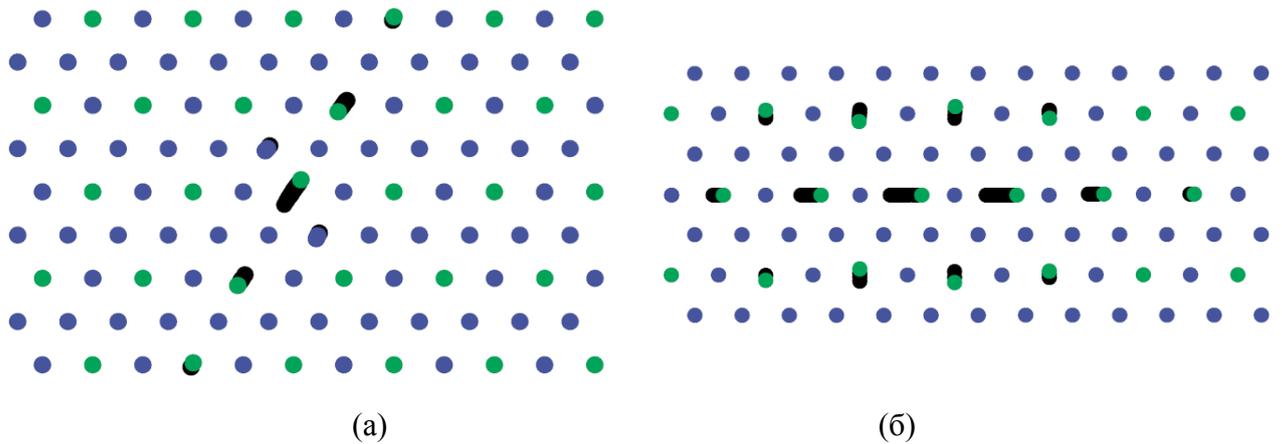


Рисунок 1.3 – Стробоскопическая картина движения атомов вблизи ДБ в кристалле Pt_3Al по результатам работы [63]. Тяжелые атомы Pt изображены темнее легких атомов Al. (а) Щелевой ДБ, локализованный преимущественно на одном легком атоме, совершающем колебания в противофазе с соседними легкими атомами в плотноупакованном атомном ряду. (б) ДБ с частотой выше фононного спектра, локализованный преимущественно на четырех-пяти атомах алюминия, расположенных в одном плотноупакованном ряду и совершающих синфазные колебания. Данный ДБ, в отличие от щелевого, может двигаться вдоль плотноупакованного ряда

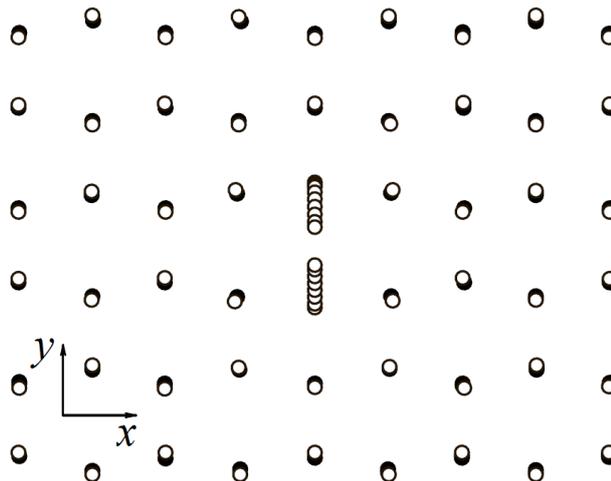


Рисунок 1.4 – Стробоскопическая картина движения атомов вблизи ДБ в однородно деформированном графене по результатам работ [72,73]. Изучены и кластеры таких ДБ [74]. Частота ДБ лежит в щели фононного спектра графена, появившейся в результате приложения однородной деформации

Пример ДБ в двумерном кристалле графана (полностью наводороженного графена) показан на рисунке 1.5 [75,76]. ДБ представляет собой один атом водорода, колеблющийся с большой амплитудой перпендикулярно листу графана. Частота ДБ лежит в щели фононного спектра и убывает с ростом амплитуды [76]. Обмен энергией между ДБ и влияние температуры на время жизни ДБ в графана изучались в работе [77], где сделан вывод о возможном участии ДБ в процессе разводороживания графана при повышенных температурах.

Обзор по ДБ в углеродных и углеводородных материалах дан в [78].

Начиная с работы [79], где впервые были успешно возбуждены подвижные ДБ в ГЦК Ni и ОЦК Nb, ведутся активные исследования ДБ в чистых металлах [80-84]. Обнаруженные к настоящему времени ДБ во всех чистых металлах имеют одинаковую структуру. Атомы, расположенные в одном плотноупакованном ряду, совершают колебания в противофазе с соседями на частоте выше фононного спектра, растущей с ростом амплитуды ДБ. Пример колебания длин межатомных связей вблизи ДБ в ГЦК никеле дан на рисунке 1.6 [84]. ДБ практически во всех чистых металлах могут перемещаться вдоль плотноупакованных атомных рядов, в которых они возбуждены, на сотни и тысячи межатомных расстояний со скоростью от 0 до некоторого максимального значения. Для различных металлов максимальная скорость ДБ составляет от 0,1 до 0,5 скорости звука [79-84]. На примере двумерной гексагональной решетки для запуска движущихся ДБ в металлах был предложен анзац, содержащий небольшое число параметров, имеющих ясный физический смысл [85,86]. Исследовалось взаимодействие движущихся ДБ друг с другом [87,88] и с дефектами кристаллической решетки [89,90].

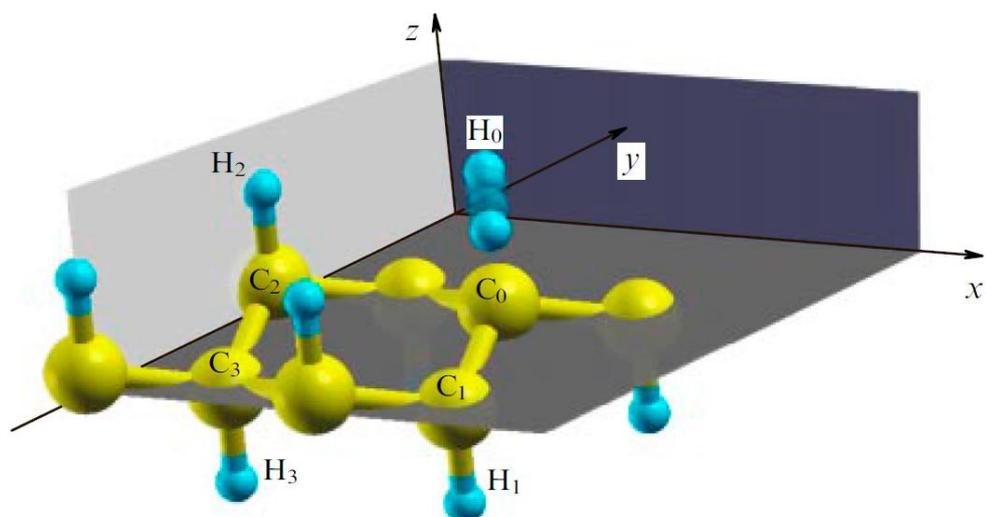


Рисунок 1.5 – ДБ в графене (наводороженном графене) [75,76]. ДБ представляет собой один атом водорода, H_0 , совершающий колебания на частоте в щели фононного спектра в направлении перпендикулярно плоскости листа графана

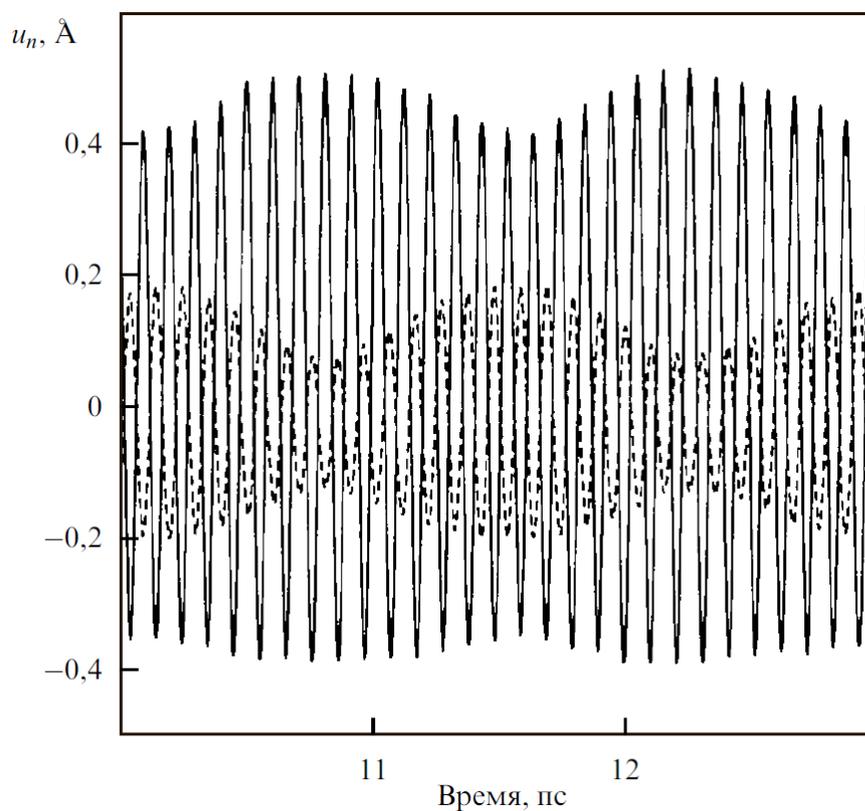


Рисунок 1.6 – ДБ в ГЦК Ni [84]. Показаны колебания длин межатомных связей: центральной (сплошная кривая) и третьей от центра (штриховая кривая).

Частота ДБ лежит выше фононного спектра и растет с амплитудой

1.3. Экспериментальные исследования дискретных бризеров в кристаллах

В работе [44] сообщалось об экспериментальном обнаружении ДБ в сильно нелинейном и сильно анизотропном кристалле $\{[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4\}$ (en=этилендиамин, атомы водорода опущены). Эти локализованные состояния определены из анализа структуры кристалла и по результатам изучения резонансных рамановских спектров, демонстрирующих значительный красный сдвиг старших гармоник. В последующих теоретических статьях [45-47] были получены убедительные доказательства того, что данные особенности рамановских спектров действительно связаны с возбуждением локализованных колебаний связи Pt-Cl, сопровождающимся возбуждением колебательных поляронов.

Неупругое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов использовалось в работах [48,49] для анализа колебательных мод кристаллической решетки а-урана на границе зоны Бриллюэна $[01z]$. Было показано возбуждение колебательной моды в результате флуктуации амплитуды другой моды, представляющей собой ее зеркальный образ, что может свидетельствовать о возбуждении ДБ. Найденные моды вытянуты в направлении их поляризации $[010]$ и практически полностью локализованы в перпендикулярном направлении $[001]$. Поскольку ДБ являются существенно нелинейными модами, они более активно возбуждаются при повышенных температурах. При температурах выше 450~К оба экспериментальных метода показали смягчение и резкое снижение интенсивности продольной оптической ветви вдоль $[00z]$. С превышением этого значения температуры также отмечено появление новой динамической моды вдоль границы зоны Бриллюэна $[01z]$ с частотой несколько выше фононного спектра. Авторы ассоциируют эту моду с ДБ, возникшими в результате сильного электрон-фононного взаимодействия [49].

В работе по измерению высокотемпературных колебательных спектров кристалла NaI методом неупругого рассеяния нейтронов в условиях теплового равновесия при температуре 555 К в щели фононного спектра был обнаружен слабый пик, появление которого было связано авторами с возбуждением щелевых ДБ [11], существование которых было предсказано ранее путем молекулярно-динамических расчетов [10]. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [50]. Однако в теоретической работе [51] было показано, что вероятность термофлуктуационного зарождения ДБ в кристалле NaI невелика. Имеются данные, свидетельствующие об упорядоченном расположении ДБ в NaI [91,92]. Работа, в которой термофлуктуационные ДБ не были обнаружены в кристалле NaI [93], вероятнее всего свидетельствует лишь о сложности постановки подобных экспериментов, чем об отсутствии ДБ, поскольку многочисленные теоретические исследования говорят в пользу их существования [94-103].

Аномальное (неэкспоненциальное) затухание медленной компоненты люминесценции ряда щелочно-галогидных кристаллов, допированных свинцом или таллием [104], может быть объяснено зарождением ДБ в непосредственной близости от примесного атома [105,106].

Методом рассеяния нейтронов были измерены частоты фононов в твердом ${}^4\text{He}$ с ОЦК решеткой [107]. В дополнение к трем акустическим ветвям фононов была найдена новая мода с оптическими колебаниями атомов вдоль направления [110]. Одной из возможных интерпретаций полученных данных является спонтанное возбуждение локализованных колебаний [107].

Весьма убедительные доказательства существования движущихся ДБ в германии были представлены в тонкой экспериментальной работе [52]. Авторы обрабатывали монокристалл германия высокой чистоты плазмой и изучали спектры, выявляющие пять характерных дефектов кристаллической структуры. Воздействие плазмы сводится к бомбардировке поверхности кристалла ионами

с энергией в диапазоне от 2 до 8 эВ. Такая бомбардировка привела к отжигу дефектов достаточно глубоко в материале, на удалении от поверхности в несколько микрон. Интересно, что простой нагрев не приводит к аналогичному эффекту отжига дефектов в германии. Таким образом, результаты, полученные в работе [52], могут быть объяснены только в предположении, что энергия в концентрированной форме передается от поверхности вглубь кристалла, и носителями такой энергии могут быть ДБ.

Ускорение диффузии на границе контакта медь-никель за счет бомбардировки поверхности биметаллического образца ионами Ag^+ с энергией 500~эВ было обнаружено для случаев, когда граница раздела была удалена от поверхности на расстояние 0,5, 1,0 и 1,5~мм [108]. Известно, что структурные изменения, вызванные ударами ионов в условиях проведенного эксперимента, не способны проникать на столь значительные глубины, поэтому естественно предположить, что существует эффективный механизм транспорта энергии от поверхности вглубь кристалла, и в качестве такого механизма авторы работы рассматривают ДБ.

В работе [109] было показано, что бомбардировка тяжелыми ионами поверхности кристалла слюды-мусковита при комнатной температуре приводит к выбиванию атомов на противоположной поверхности из кристалла толщиной 7~мм. Авторы предполагают, что именно ДБ ответственны за перенос энергии, достаточной для выбивания атома с противоположной поверхности кристалла толщиной порядка 10^7 трансляционных ячеек. Интерес к изучению нелинейных возбуждений в слюде побудил Рассел [110-112], высказав гипотезу о том, что темные линии, видимые невооруженным глазом в кристаллах слюды, могут быть треками квазичастиц, которые он в последствии назвал кудонами (quodon).

В теоретических работах [113-117] исследовались ДБ в ферромагнитных спиновых решетках. Возможность возникновения ДБ в слоистом

квазиодномерном ферромагнетике $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ в результате неустойчивости однородной колебательной моды была показана экспериментально [118].

Используя метод Кикучи-дифракции, было показано наличие нелинейных колебаний в графене, поляризационные свойства которых кардинально отличаются от поляризации линейных мод [119]. В качестве возможного объяснения данного факта авторами рассматривается возбуждение ДБ.

1.4. Дискретные бризеры и квазибризеры

Введение концепции квазибризера (КБ) [120] стало важным шагом на пути от теории ДБ к практическому знанию. Колебания отдельных частиц КБ не являются полностью синхронизированными, в силу чего КБ имеют конечное, но достаточно большое время жизни. Степень квазибризерности может быть оценена, например, близостью КБ к одночастотной колебательной моде [120]. Происхождение КБ может быть связано, во-первых, с неточностью начальных условий, использованных для запуска идеализированного ДБ. Во-вторых, рассматриваемый кристалл может и вовсе не допускать точного решения в виде идеализированного ДБ, но поддерживать долгоживущие пространственно локализованные колебательные моды, то есть КБ. В третьих, идеализированный ДБ может превратиться в КБ при наличии различного рода возмущений, неизбежно присутствующих в реальных физических системах. Например, ДБ, расположенный недалеко от топологического дефекта, будет испытывать дисторсию кристаллической решетки, и время его жизни станет конечным. Различные механизмы излучения фононов дискретным бризером изучались в работе [121].

1.5. Размерность кристаллической решетки

Кристаллические твердые тела обладают трансляционной симметрией в одном, двух или трех пространственных измерениях. Примеры одномерных кристаллов -- это полимерные цепочки [122], углеродные нанотрубки типа зигзаг или кресло и др. Среди двумерных кристаллов в последние годы большой интерес исследователей привлекают графен (моноатомный слой углерода) [67,72-74] и графан (полностью наводороженный графен) [75,76]. Однако подавляющее большинство кристаллов, с которыми имеет дело современная физика, являются трехмерными. Влияние размерности кристаллической решетки на существование, устойчивость, подвижность и способы возбуждения ДБ в реальных кристаллах изучено далеко не в полной мере.

Теоретический фундамент по изучению свойств ДБ в модельных нелинейных дискретных системах различной размерности был заложен в классических работах [9,123-132]. Существование ДБ, не перемещающихся по решетке, в решетках различной размерности было строго доказано авторами работы [9], отправляясь от анти-континуального предела, то есть от случая невзаимодействующих осцилляторов. Оценка верхнего предела параметра межчастичного взаимодействия, обеспечивающего существование ДБ, была дана, например, в работах [133,134].

Одним из важных вопросов является наличие или отсутствие нижней границы энергии ДБ. Было установлено, что для широкого класса гамильтоновых решеток размерности один, два или три ДБ могут иметь сколь угодно малую энергию [129,130]. Данные работы уточнили более раннюю

оценку [127], основанную на более жестких предположениях, согласно которой только в одномерных решетках ДБ могут иметь сколь угодно малую энергию, а в решетках большей размерности энергия ДБ не может быть меньше определенного значения. Тем не менее в молекулярно-динамических расчетах для трехмерных кристаллов ДБ нередко имеют ярко выраженную нижнюю границу энергии [63].

В одномерных кристаллах возможно лишь два типа поляризации ДБ - вдоль и поперек направления трансляции. Для кристаллов большей размерности возрастает число возможных направлений колебания атомов в ДБ. Например, уже отмечалось, что в кристалле со структурой NaCl, где атомы занимают узлы простой кубической решетки, один атом легкой ГЦК подрешетки в центре ДБ может колебаться с большой амплитудой в высокосимметричных направлениях $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ [10,54,55]. Данные щелевые ДБ имеют различные зависимости частоты от амплитуды, различные минимальные и максимальные энергии.

Для движущихся ДБ в одномерных кристаллах существует лишь одно направление движения, в то время как в двумерных и трехмерных кристаллах вопрос о направлении возможного движения ДБ представляет собой открытую проблему. В серии работ, посвященных ДБ в двумерных моделях кристаллов (слюда-мусковит, купраты), ДБ могли двигаться вдоль плотноупакованных атомных рядов [135-139]. То же самое относится и к ДБ в двумерном кристалле Морзе [83,85,86] и в чистых металлах [79-82]. В кристалле со структурой NaCl возможен обмен энергией между близко расположенными ДБ, что делает возможным случайное блуждание ДБ по кристаллу [140,141].

1.6. Дальнодействующие межатомные связи

Теоретические работы, как правило, рассматривают цепочки в приближении, которое учитывает взаимодействие только между ближайшими частицами [7,8]. Однако в кристаллах межатомные силы могут быть дальнодействующими (например, кулоновское взаимодействие в ионных кристаллах или металлическая связь). Полиномиальные потенциалы типа α, β -Ферми-Паста-Улама (1.2), а также потенциал Тоды (1.3) не годятся для описания дальнодействующих сил в реальных кристаллах, поскольку на больших расстояниях они не обращаются в ноль, что нефизично для межатомных взаимодействий. Реалистичные межатомные потенциалы, как отмечалось выше, являются жесткими на малых межатомных расстояниях и становятся мягкими с увеличением расстояния, отражая структуру атомов, состоящих из ядер и электронных оболочек.

В основе метода молекулярной динамики, широко используемого для изучения ДБ в кристаллах, лежат потенциалы межатомного взаимодействия, параметры которых подбираются таким образом, чтобы воспроизвести как можно больше экспериментальных данных, прежде всего структуру кристалла и параметр решетки, энергию сублимации, константы упругости. Наиболее простыми являются парные межатомные потенциалы, например потенциалы Леннарда-Джонса (1.4) и Морзе (1.5). Использование таких потенциалов основано на предположении, что присутствие других атомов не влияет на взаимодействие рассматриваемой пары атомов. Данное допущение не всегда оправдано, например для многих металлов и сплавов непарная составляющая взаимодействий может быть существенной. Классические (одномынные) парные потенциалы могут воспроизвести только плотнейшие упаковки, например двумерную треугольную решетку или трехмерную ГЦК решетку, но более

рыхлые упаковки, например двумерная квадратная решетка или трехмерная ОЦК решетка всегда оказываются неустойчивыми для однокомпонентного вещества. Кроме того, при использовании парных потенциалов для кристаллов кубической симметрии всегда выполняется соотношение Коши между константами упругости $C_{12}=C_{44}$ [142,143], однако из эксперимента известно, что, например, для многих ГЦК и ОЦК металлов возможно заметное отклонение от данного равенства, по величине которого можно судить о степени непарности межатомных взаимодействий. Данные трудности можно преодолеть используя многочастичные потенциалы, построенные, например, с использованием модели погруженного атома [144].

1.7. Взаимодействие дискретных бризеров с дефектами кристаллической решетки

Согласно классическому определению ДБ - это пространственно локализованная колебательная мода в **бездефектной** нелинейной решетке. Однако в физике конденсированного состояния и материаловедении дефекты кристаллической решетки играют исключительно важную роль. ДБ могут взаимодействовать напрямую с дефектами, которые порождают искажения кристаллической решетки и локальные изменения массы и жесткости связей, а также и опосредованно, путем возбуждения колебательных мод, локализованных на дефекте, или путем получения энергии от таких мод.

Первые работы по изучению взаимодействия ДБ с вакансией были выполнены в рамках одномерной модели Френкеля-Конторовой с нелинейным взаимодействием между частицами [145,146]. Было показано, что движущийся ДБ, взаимодействуя с вакансией, может приводить к ее миграции. Более того,

существенную роль в этом процессе может играть нелинейная колебательная мода, локализованная на атоме соседнем с вакансией [146]. В рамках той же модели изучалось взаимодействие подвижных ДБ с межузельным атомом [147]. Рассеяние ДБ на межузельном атоме приводит к его миграции, причем, в соответствии с экспериментальными результатами, межузельный атом более подвижен, чем вакансия. Таким образом, было установлено, что ДБ могут повышать мобильность точечных дефектов, что, в свою очередь, связано с диффузией (массопереносом) и, кроме того, может облегчать переползание дислокаций.

Двумерный кристалл Морзе поддерживает движущиеся ДБ [85], что позволяет изучить их взаимодействие с дефектами кристаллического строения, например, с вакансией [89]. На рисунке 1.7 представлены результаты такого исследования. На (а) дана стробоскопическая картина движения атомов двумерного кристалла Морзе, показывающая ДБ, движущийся вдоль плотноупакованного атомного ряда в направлении вакансии. Для оценки потенциального барьера миграции атома I в вакантный узел исследуется эволюция во времени расстояния между атомами II и III, обозначенного $2Y$. На (б,в) представлены примеры взаимодействия ДБ с вакансией, положение которой отмечено вертикальной пунктирной линией. На (б) скорость движения ДБ в 2 раза меньше, чем на (в), при этом на (б) наблюдается практически упругое отталкивание ДБ от вакансии, а на (в) ДБ рассеивается на вакансии. На (г,д) построена зависимость отклонения расстояния Y от равновесного значения Y_0 как функция времени, измеряемого в периодах колебаний ДБ, θ , для случаев: (г) -- ДБ упруго отражается от вакансии, (д) -- ДБ рассеивается на вакансии. Увеличение расстояния Y означает снижение потенциального барьера миграции атома I в вакансию. По данным результатам можно заключить, что в двумерном кристалле Морса ДБ не вызывает перемещения вакансии, но понижает

энергетический барьер ее миграции в течение примерно 10^2 атомных колебаний, пока длится ее взаимодействие с ДБ [62].

Взаимодействие ДБ с вакансией, дислокацией и поверхностью исследовалось методом молекулярной динамики для ОЦК железа [90]. Во всех случаях установлено, что ДБ, взаимодействуя с дефектом, приводит группу атомов вблизи дефекта в возбужденное колебательное состояние, что может способствовать структурным перестройкам в кристалле.

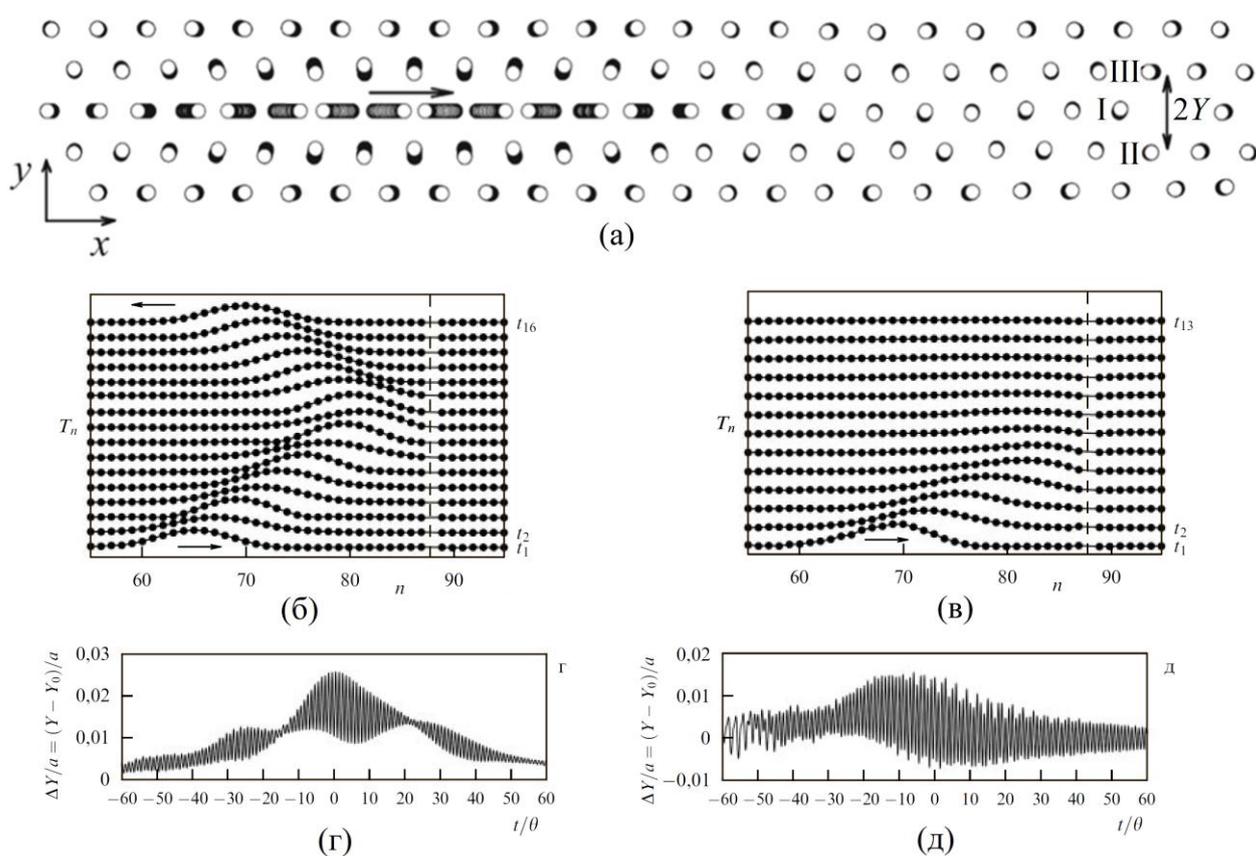


Рисунок 1.7 – (а) Движение ДБ в направлении вакансии. Для оценки потенциального барьера миграции атома I в вакантный узел исследуется эволюция во времени расстояния между атомами II и III, обозначенного $2Y$. (б,в) Примеры взаимодействия ДБ с вакансией, положение которой отмечено вертикальной пунктирной линией. (г,д) Зависимость отклонения расстояния Y от равновесного значения Y_0 как функция времени: (г) -- ДБ упруго отражается от вакансии, (д) -- ДБ рассеивается на вакансии [89]

Взаимодействие ДБ с дефектом замещения изучалось в работе [148] для одномерной цепочки с ближайшим взаимодействием, учитывающим линейную составляющую и кубический ангармонизм. Было найдено несколько сценариев взаимодействия ДБ с дефектом в зависимости от массы атома замещения, параметров межатомного взаимодействия, а также степени локализации и скорости движения ДБ.

Захват одного или нескольких ДБ примесью изучался в одномерной модели ДНК [149]. Было показано, что примесь может облегчить слияние двух ДБ в один, приводя к большей пространственной локализации энергии [150]. Взаимодействие движущихся ДБ с несколькими примесями изучалось экспериментально и теоретически в одномерной нелинейной цепочке чтобы выявить различные механизмы их взаимодействия и, тем самым, охарактеризовать вид примеси [151].

Существование локализованных колебательных мод на **тяжелом** примесном атоме было показано в работе [132].

1.8. Дискретные бризеры на поверхности кристаллов

Атомно-гладкая поверхность трехмерного кристалла может рассматриваться как двумерная периодическая система, которая может поддерживать локализованные нелинейные колебания, то есть ДБ. Ступеньки на вицинальной поверхности трехмерного кристалла имеют квази-одномерную периодическую структуру, на которых также могут существовать ДБ. Подобные ДБ могут вносить свой вклад в физику поверхности твердого тела.

ДБ были успешно идентифицированы методом молекулярной динамики на большой ступеньке щелочно-галогенидного кристалла NaI и в моноатомном слое

водорода на поверхности (111) кремния [152]. Авторы этой работы проводят мысль о том, что ДБ на поверхности кристаллов легче изучать экспериментально, чем ДБ в объеме кристаллической решетки.

В одномерной модели адсорбированного слоя было найдено три типа ДБ, два из которых оказались устойчивыми [153]. Отметим ряд работ по анализу линейных и нелинейных колебательных мод, локализованных на концах одномерных цепочек [154-157] и на краю графеновой наноленты [158]. Подобные работы развивают идею, высказанную в пионерских работах Тамма [159] и Шокли [160], заложивших основу физики поверхности. Моды, локализованные на краю одномерных цепочек, не могут классифицироваться как ДБ, поскольку трансляционная симметрия системы в этом случае нарушена.

1.9. Влияние упругой деформации решетки на свойства дискретных бризеров

Однородная упругая деформация кристалла способна заметно влиять на его свойства за счет изменения симметрии кристалла и межатомных взаимодействий, зависящих от расстояний между решеточными положениями атомов [161]. С наибольшей эффективностью данный способ управления свойствами применим к наноматериалам (графен, нановолокна и др. [71,161-163]), которые способны выдерживать значительную упругую деформацию без перестройки структуры и разрушения.

Для одномерной цепочки с ангармонизмами третьей и четвертой степени было показано, что упругая деформация приводит к перераспределению вкладов этих ангармонизмов, что влияет на свойства ДБ в цепочке [164].

Упругая деформация графена и графеновой наноленты индуцирует щель в фоннном спектре, что обеспечивает возможность существования щелевых ДБ в данных материалах [72,74]. Упругая деформация порядка 0,01 заметно влияет на фоннные спектры и на частоты щелевых ДБ в кристалле со структурой NaCl [165].

1.10. Взаимодействие дискретных бризеров с электронной и магнитной подсистемой кристалла

В недавней работе Веларде [166] была предложена концепция солектрона, которая расширила понятие полярона, то есть связанного электрон-фоннного состояния, рассматривая вместо малоамплитудной фоннной волны нелинейные локализованные возбуждения решетки (солитоны, ДБ и др.). Было показано, что солектроны могут участвовать в транспорте электронов [166-175]. Основываясь на том факте, что число ангармонических возбуждений в кристаллах растет с температурой [176,177] и на недавно развитой теории транспорта электронов [170], авторы работы [178] получили степенную зависимость электрического сопротивления от температуры для достаточно общей одномерной модели кристалла.

На рисунке 1.8 представлены численные результаты, полученные в рамках одномерной модели, описываемой системой двух связанных уравнений, одно из которых определяет динамику решетки (решетка Тоды), а второе -- плотность электронных состояний (уравнение Шредингера) [166]. Δl – относительное перемещение узлов решетки Тоды, ПВ – плотность вероятности электронных состояний. На (а), (б) взаимодействие между решеткой и электронной подсистемой выключено. В начальный момент времени возмущение вводится в

обе подсистемы, что приводит к солитонному возбуждению, распространяющемуся по решетке, и к полной делокализации электронной плотности. При наличии взаимодействия между подсистемами [см. (в), (г)] был запущен решеточный солитон при полной делокализации электронов в нулевой момент времени. С течением времени наблюдается захват электрона солитоном и его транспорт.

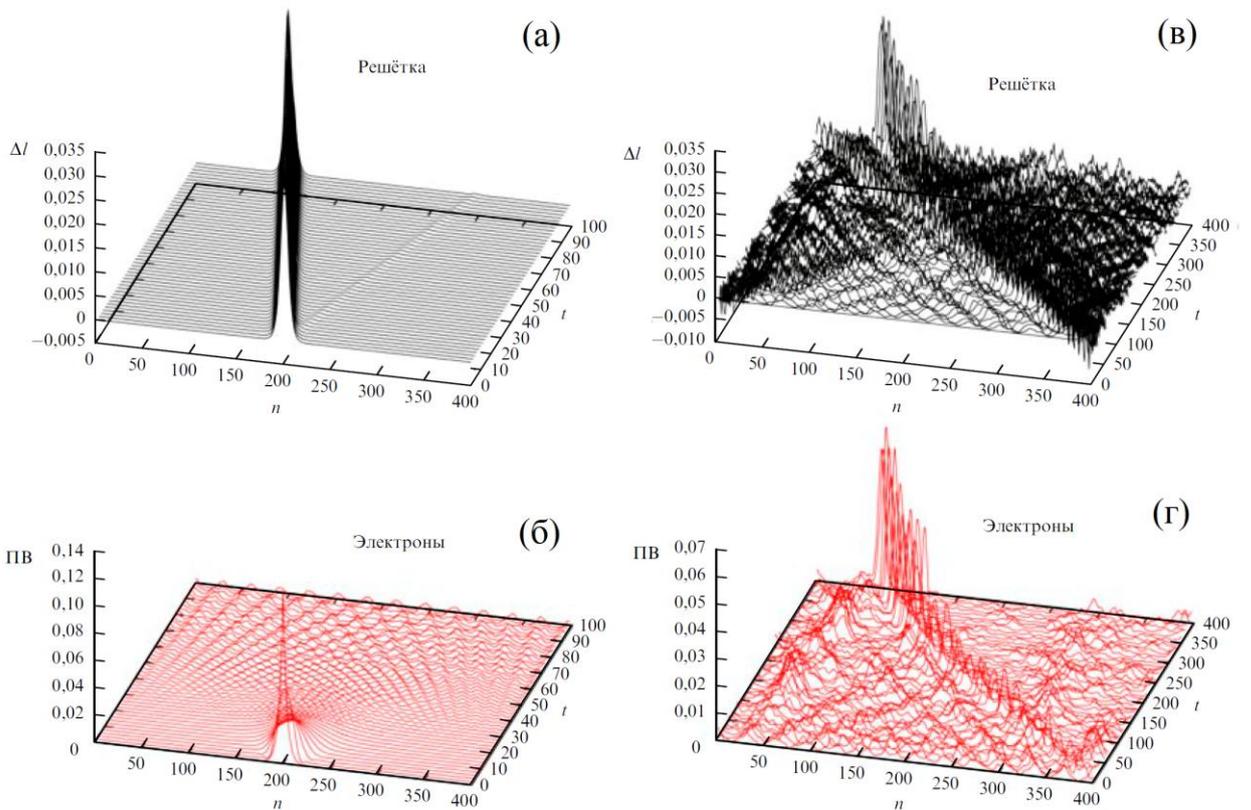


Рисунок 1.8 – Динамика одномерной дискретной системы, описываемой двумя связанными уравнениями, одно из которых определяет динамику решетки (решетка Тоды), а второе -- плотность электронных состояний (уравнение Шредингера) [166]. На (а), (б) решеточная и электронная подсистемы не взаимодействуют. Исходное возмущение, вводимое в обе подсистемы, приводит к солитону, бегущему по решетке и к полной делокализации электронной плотности. На (в), (г) две подсистемы взаимодействуют между собой. Электронная подсистема в нулевой момент времени не возбуждалась. Решеточный солитон захватывает и транспортирует электрон

Колебания решетки большой амплитуды в окрестности ДБ приводят к дилатации решетки [179], что может влиять на локальные магнитные свойства за счет магнитоупругих эффектов [180]. Дискретные бризеры в ферромагнетиках исследовались теоретически [181-184] и экспериментально [185].

1.11. Механизмы возбуждения дискретных бризеров в кристаллах

Наиболее естественный механизм возбуждения ДБ в кристаллах состоит в их спонтанном термофлуктуационном зарождении в условиях термодинамического равновесия [11,94-100]. Тепловые колебания решетки, с одной стороны, уменьшают время жизни ДБ [62], но с другой стороны, с ростом температуры увеличивается вероятность их термофлуктуационного возбуждения [94-99].

Весьма интересный механизм генерации ДБ был открыт в работах [186,187], который затем обсуждался для одномерных [116,188-191] и двумерных [192] моделей, а также для трехмерного кристалла со структурой NaCl [54]. Согласно данному механизму ДБ возникают спонтанно в результате модуляционной неустойчивости [193,104] фононной коротковолновой колебательной моды не слишком малой амплитуды. Развитие неустойчивости приводит к пространственной локализации энергии в форме ДБ большой амплитуды, которые затем медленно излучают энергию в виде малоамплитудных волн, и в итоге система приходит к тепловому равновесию с равным распределением энергии по всем колебательным модам. Пример такой динамики для цепочки магнитных спинов представлен на рисунке 1.9.

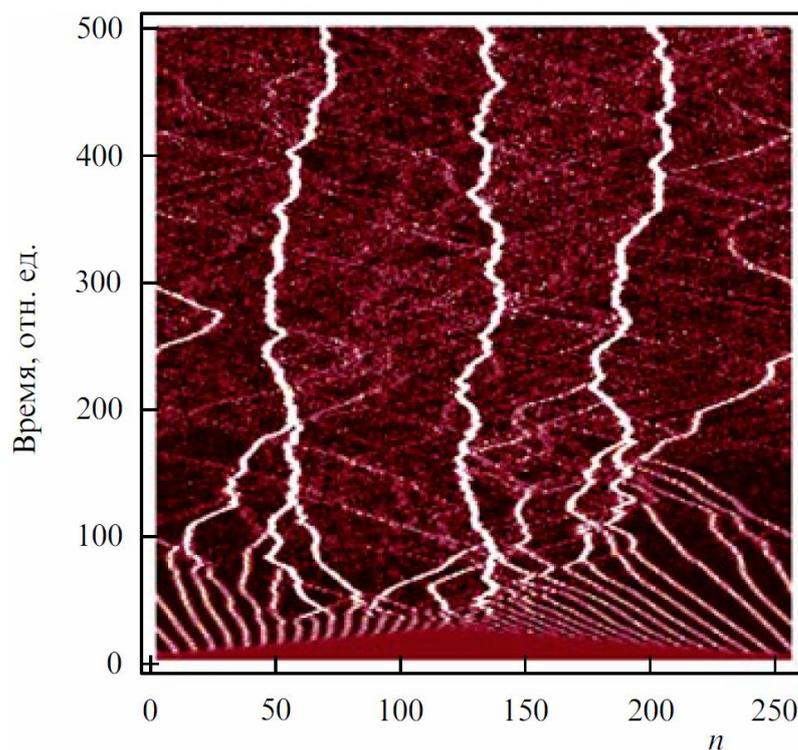


Рисунок 1.9 – Эволюция плотности энергии в цепочке магнитных спинов [116]. В результате модуляционной неустойчивости коротковолновой фононной моды не слишком малой амплитуды однородное распределение энергии по цепочке разрушается, возникающие при этом ДБ сталкиваются друг с другом и обмениваются энергией так, что амплитуда высокоэнергетических ДБ возрастает. В результате в системе возникает три малоподвижных ДБ большой амплитуды, которые медленно излучают энергию, и в конце концов система приходит к тепловому равновесию с равным распределением энергии по всем колебательным модам (этот режим на рисунке не показан)

Строгий анализ модуляционной неустойчивости различных фононных мод для двумерной нелинейной решетки был выполнен в работе [195].

Известно, что если на нелинейную дискретную систему воздействовать периодической силой на частоте вне спектра ее малоамплитудных колебаний, то энергия не будет передаваться по системе, если амплитуда силы меньше определенного значения, поскольку бегущие фононные волны не будут

возбуждаться. Однако в нелинейном режиме, когда амплитуда силы выше порогового значения, становится возможным возбуждение нелинейных колебательных мод (например ДБ), которые способны переносить энергию по системе. Данный механизм возбуждения нелинейных мод внешней периодической силой с частотой вне малоамплитудного спектра системы был назван нелинейной супратрансмиссией (nonlinear supratransmission) [196] и в последствии он изучался для различных дискретных нелинейных систем [197,198].

В работе [199] предпринята успешная попытка генерации щелевых ДБ в кристалле Pt_3Al путем воздействия на него с частотой близкой к частоте ДБ.

Возможность возбуждения ДБ в процессе облучения кристаллов частицами различной энергии обсуждалась в работах [80,200].

Теоретические основы наблюдения в кристаллах ДБ, инициированных внешним воздействием, заложены в работах [201-203].

1.12. Движущиеся дискретные бризеры в кристаллах и их столкновения

Строгое определение движущегося ДБ в одномерной цепочке подразумевает точное повторение его профиля через время T со сдвигом на некоторое число узлов решетки k . Возможность существования таких решений в нелинейных цепочках активно обсуждалась и были предложены алгоритмы для построения машинно-точных движущихся ДБ [7,8,190,204-208]. В недавней работе Сато и др. был дан рецепт построения движущихся ДБ в цепочке, включающей нелинейный локальный потенциал, за счет компенсации одного типа нелинейности межатомных связей противоположным типом нелинейности локального потенциала [209]. Для квазибризеров [120] в реальных кристаллах

следует смягчить понятие движущихся ДБ, потребовав, чтобы пространственно локализованная мода в процессе движения по решетке излучала энергию достаточно медленно.

Движущиеся ДБ в двумерных моделях кристаллов, включавших локальный потенциал, изучались в работах [135-139]. Известно, что по крайней мере в чистых металлах ДБ могут двигаться со скоростями 0,1-0,5 скорости звука [79,81,210]. Однако в α -уране, имеющем уникальную для металлов орторомбическую решетку, ДБ практически неподвижны [211].

Кроме того известно, что сильно локализованные ДБ в деформированном графене могут обмениваться энергией [74]. Таким образом, ДБ могут участвовать в процессе переноса энергии по кристаллу. Сталкиваясь, ДБ приводят к еще большей пространственной локализации энергии в точке столкновения [87]. Возможен обмен энергией и импульсом между сталкивающимися ДБ [87,88].

В квадратично-нелинейной 2D решетке дискретные солитоны могут двигаться в произвольном направлении [212].

Для системы параллельных слабо связанных цепей с потенциалом Ферми-Паста-Улама в работе [213] показано существование перехода делокализации, когда бризер, изначально возбужденный на заданной цепи, внезапно распределяет свою колебательную энергию по всей двумерной системе цепей при уменьшении своей амплитуды (или частоты) ниже пороговой. В работе [213] также показано существование двух режимов - туннелирования между цепями и самозахвата на одной цепи - для стационарных или движущихся бризеров в системе двух слабо-связанных Ферми-Паста-Улама цепей. Эти два режима разделены сепаратрисой, на которой частота обмена энергией между двумя цепями стремится к нулю. Эти два режима межцепного обмена подобны и описываются аналогичной парой уравнений, полученных для линейных джозефсоновских плазменных колебаний и нелинейного самозахвата в

туннельном контакте двух слабо-связанных Бозе-Эйнштейновских конденсатов [214].

ДБ движутся по решетке сравнительно медленно, смещаясь на один период решетки за десяток периодов колебаний [79,135-141].

1.13. Делокализованные нелинейные моды

В одномерных цепочках обычно выделяют два типа различных по симметрии ДБ: симметричный (мода Сиверса-Такено) и антисимметричный (мода Пейджа). В работе [215] на примере плоской квадратной решетки впервые были использованы методы теории групп для выделения всех возможных инвариантных многообразий кристаллической решетки, на которых могут локализоваться ДБ. В этой же работе для исследования устойчивости дискретных бризеров была использована доказанная в [216] теорема о возможности расщепления многомерных вариационных систем (получаемых в рамках теории Флоке) на независимые подсистемы малой размерности. Метод такого расщепления, основанный на применении аппарата неприводимых представлений групп симметрии, является общим и может быть использован для исследования устойчивости ДБ разного типа симметрии в различных двумерных и трехмерных кристаллических структурах вне зависимости от типа межатомных взаимодействий [17,18].

В недавней работе Чечина с соавторами [217] было показано, что гексагональная двумерная решетка допускает 4 одномерных, 14 двумерных, 1 трехмерный и 6 четырехмерных колебательных делокализованных нелинейных мод (бушей), являющихся точными решениями динамических уравнений движения. Данные моды, если их частота растет с амплитудой, могут

использоваться для получения пространственно локализованных колебательных мод путем наложения колоколообразных функций. Кроме того, данные моды, при значительных амплитудах колебаний, могут влиять на упругие константы решеток [218].

1.14. Краудионы

Краудион – это лишний атом, внедренный в плотноупакованный атомный ряд кристалла [219-224]. Движение краудиона связано с переносом массы. Принято считать, что краудионы играют большую роль, например, при нейтронном облучении и накоплении повреждений в материалах ядерных реакторов. В работе [224] было показано, что для двумерного и трехмерного плотноупакованного кристалла существует диапазон скоростей краудиона, когда он движется в условиях самофокусировки [221].

1.15. Графен и нелинейная динамика его решетки

Графен и другие sp^2 углеродные материалы продолжают активно изучаться во всем мире, при этом не иссякают новые предложения по модификации свойств графена путем его деформации, контролируемого введения дефектов, частичной sp^3 полимеризации, химического модифицирования, посредством создания гетероструктур на основе графена. Также множатся предложения по использованию в технологических целях уникальных свойств получаемых таким образом новых материалов.

Опубликовано значительное число обзоров, описывающих достигнутые результаты и определяющих направления дальнейших исследований. Невозможно перечислить все обзорные работы по графену, поэтому упомянем лишь часть из них, опубликованных только в 2016 году, для того, чтобы дать представление о том, насколько бурно развивается данное научное направление. В работах [225,226] описаны последние достижения в области применения графена в качестве сенсоров и биосенсоров, в работах [227,228] рассмотрены вопросы очистки и опреснения воды, каталитические способности низкоразмерных углеродных наноматериалов обсуждаются в [229,230], композиционные материалы на основе графена рассмотрены в обзорах [231-233], графен как основа устройств хранения электрической энергии представлен в обзоре [234], применение графена и других двумерных материалов для разработки электронных, фоновых и опто-электронных устройств освещено в обзорах [235,236], применение графена в солнечных батареях и других устройствах трансформации энергии описано в обзорных работах [237-241], графен может выступать защитным материалом [242], он также находит все большее применение в биологических и медицинских исследованиях [243-245].

Графен обладает колоссальной жесткостью на растяжение и практически нулевой жесткостью на изгиб, поэтому он легко теряет свою плоскую форму под действием внешних сил и температуры. Морщины в графене можно рассматривать как особый тип дефекта в графене, и было показано, что они сильно влияют на электронные свойства путем индуцирования эффективных магнитных полей и изменения локального химического потенциала [246,247]. Эти работы говорят о том, что контролируя структуру морщин графена [248-253], можно в значительном диапазоне изменять и улучшать его свойства.

Весьма актуальной является задача нелинейной динамики кристаллической решетки графена [67-74,254-257].

Известно, что четырехвалентный углерод способен создавать колоссальное разнообразие полиморфов, начиная с одномерных нитей sp^1 атомов, далее идут многообразные sp^2 структуры, такие как фуллерены, углеродные нанотрубки и графен, и, наконец, разнообразные трехмерные структуры, например, смятый графен, аморфный углерод, гибридные sp^2 - sp^3 структуры и др. Дополнительное разнообразие углеродных структур обеспечивают невалентные (Ван-дер-Ваальсовы) взаимодействия [258-261]. Так, открытые одностенные нанотрубки при большом диаметре будут схлопываться, образуя закрытые состояния, а длинные наноленты – образовывать складчатые или рулонные структуры. Эти вторичные структуры стабилизируются слабыми невалентными связями, которые при высоких температурах будут разрываться в первую очередь, и вторичные структуры будут переходить в первичные, а понижение температуры должно обратно приводить к появлению вторичных структур. Следовательно, меняя температуру можно открывать и закрывать полые нанотрубки, разворачивать и сворачивать рулоны нанолент.

1.16. Вклад нелинейных возбуждений решетки в физические свойства кристаллов

Знание свойств дискретных бризеров (ДБ), делокализованных нелинейных мод (ДНМ), краудионов и других нелинейных возбуждений кристаллической решетки позволяет говорить об их влиянии на свойства кристаллов.

ДБ могут вносить вклад в теплоемкость кристаллов [48], а подвижные ДБ также и в теплопроводность. ДБ эффективно рассеивают фононы, поэтому они снижают теплопроводность [262]. Помимо энергии нелинейные

локализованные возбуждения могут переносить электрический заряд [166-175,178]. Колебания большой амплитуды в ядре ДБ приводят к локальной дилатации решетки, что должно отражаться на тепловом расширении кристалла [179]. Возбуждение ДБ в сегнетоэлектрических релаксорах позволяет объяснить многие экспериментально наблюдаемые в этих материалах явления [263,264].

Перенос энергии на значительные расстояния, ДБ, возбужденные при плазменной обработке поверхности монокристалла германия, способны трансформировать дефекты кристаллической структуры на значительной глубине [52]. Велика роль нелинейных колебаний в образовании вакансий [265].

Весьма значительным представляется вклад ДБ в кинетику термоактивируемых реакций в кристаллах. Несмотря на низкую концентрацию ДБ, скорость химических реакций и фазовых превращений в окрестности ДБ экспоненциально зависит от их энергии. Эта энергия может быть меньше высоты активационного барьера реакции, но больше средней энергии тепловых колебаний атомов, что приводит к гигантскому ускорению реакции в окрестности ДБ [266]. Так например, для типичной энергии ДБ порядка 0,5~эВ скорость реакции в его окрестности при средней температуре 300~К возрастает на восемь порядков [267]. При этом наблюдаемая скорость фазовых превращений зависит от концентрации ДБ и возрастает на 4-5 порядков величины в полном согласии с экспериментальными данными [266-268].

Особенно велик вклад ДБ и краудионов [219-224] в кинетику радиационно-индуцированных реакций [269]. Это связано с тем, что облучение является эффективным механизмом возбуждения ДБ и краудионов вследствие локализованного смещения атомов из положения равновесия. Если смещение

слишком велико, возникает пара Френкеля - вакансия и междоузельный атом, или целый каскад первично выбитых атомов, эволюцией которых занимается физика радиационных повреждений кристаллов. Пороговая энергия образования пары Френкеля порядка десятка эВ. Поэтому большая часть энергии налетающих частиц расходуется на возбуждение колебательных смещений атомов, то есть на образование ДБ. Следствием этого является не только радиационно-индуцированное ускорение химических реакций, но и качественно новые реакции и фазовые превращения, не связанные с разогревом кристалла. Так например, взаимодействие подвижных ДБ с вакансионными порами приводит к выбиванию из них вакансий, т.е. к растворению пор, которое было названо радиационным отжигом [270], так как его скорость определяется, в первую очередь, не температурой кристалла, а интенсивностью облучения. Более того, естественная анизотропия распространения квадонов в кристалле (вдоль плотно-упакованных кристаллографических направлений) приводит к селективному растворению пор и, как следствие, к образованию сверхрешетки пор, копирующей решетку кристалла (ОЦК решетка пор в ОЦК металлах, ГЦК решетка в ГЦК металлах и плоское упорядочение пор в ГПУ кристаллах, где ДБ распространяются в базисных плоскостях) [270,271].

Другим примером качественного отличия явлений, связанных с радиационно-индуцированным образованием ДБ, от известных явлений, связанных с радиационными повреждениями, является радиационно-индуцированная пластификация (РИП) металлов [272,273]. Радиационные дефекты приводят к широко известному радиационному упрочнению (и, как следствие, к охрупчиванию) материалов атомных реакторов, которое является следствием стопорения дислокаций на структурных дефектах. Оно накапливается годами и представляет серьезную технологическую проблему. В

то же время облучение приводит к мгновенному разупрочнению материала (РИП) вследствие облегчения отрыва дислокаций от стопоров, вызванного взаимодействием с ДБ [272,273]. Этот эффект является обратимым, т.е. он исчезает вне реактора, и поэтому долгое время РИП игнорировалась радиационным научным сообществом, несмотря на имеющиеся экспериментальные наблюдения данного явления непосредственно в реакторе [274]. В последнее время, благодаря пониманию физики этого явления в его связи с ДБ, интерес к нему возобновился, что привело к ряду новых экспериментальных работ по его изучению в лабораторных условиях [273]. Список новых работ по изучению роли ДБ в радиационной физике растет, и в качестве примера приведем работы по фазовым превращениям [275] и явлению радиационного роста ГПУ металлов [276], которые позволяют взглянуть на старые проблемы под новым углом зрения.

Делокализованные нелинейные моды (ДНМ) при не слишком малых амплитудах колебаний могут влиять на упругие константы решетки [218].

1.17. Выводы по главе 1

В представленной обзорной главе освещены главные достижения в изучении нелинейных возбуждений кристаллической решетки. Отражено основное содержание классических работ, выполненных в течение последних трех десятилетий и составивших теоретический фундамент, на который опирается изучение нелинейной динамики кристаллической решетки. Подавляющее большинство таких работ было выполнено для модельных

дискретных нелинейных систем низкой размерности с сильно упрощенными потенциалами, что позволяло применять математические методы анализа. Основная парадигма исследований состояла в доказательстве того факта, что ДБ являются вездесущими объектами в нелинейных дискретных системах.

Переход к изучению нелинейных возбуждений в реальных кристаллах связан с постановкой экспериментальных работ и с повышением роли численных методов, поскольку возможности аналитических методов невелики при использовании сложных межатомных потенциалов. Акцент исследований смещается с поиска общих закономерностей, наблюдаемых в широком спектре нелинейных дискретных систем, к анализу отличительных особенностей нелинейных возбуждений в конкретных кристаллах. Именно эта задача должна быть решена для объяснения роли нелинейных возбуждений в формировании свойств реальных кристаллов и для того, чтобы в перспективе заставить их работать в новых технологиях.

Чтобы очертить круг возможных дальнейших исследований, отметим следующие слабо изученные вопросы.

1. Разработка методов возбуждения нелинейных локализованных мод движения в кристаллах в молекулярно-динамических расчетах. Имеется ряд подходов к поиску начальных условий, генерирующих долгоживущие локализованные колебания, например, приближение вращающейся волны (rotating wave approximation) [67], метод градиентного спуска [277], спонтанное возбуждение хаотических ДБ в результате модуляционной неустойчивости определенных колебательных мод [54,67,116,186-192], путем быстрого отвода тепловых колебаний от расчетной ячейки [101], путем наложения колоколообразных функций на определенные коротковолновые фононные моды в нелинейном режиме [278-280]. Сложность данной проблемы состоит в

том, что один и тот же кристалл может поддерживать ДБ различных типов [63,281,282].

2. Определить базовые свойства ДБ в кристаллах с различным типом связи при нулевой температуре: их минимальную и максимальную энергии, диапазон частот и амплитуд колебаний, степень пространственной локализации, способность или неспособность к движению по кристаллу, создаваемые ими поля упругих напряжений и другие физические характеристики. Основным инструментом при решении данных задач может выступить метод молекулярной динамики.

3. Проведение расчетов из первых принципов с целью уточнения данных, получаемых методом молекулярной динамики. На сегодняшний день с использованием теории функционала плотности проведены лишь единичные расчеты для ДБ в кристаллах низкой размерности [73,76,283], что связано с высокими затратами вычислительных ресурсов при использовании данного метода. Тем не менее, расчеты с использованием теории функционала плотности, в отличие от метода молекулярной динамики, более доказательны, поскольку они не используют предположений о функциональной зависимости межатомных потенциалов и их параметрах.

4. Поскольку ДБ являются нелинейными колебательными модами, их возникновение наиболее вероятно при интенсивных внешних воздействиях (облучение, высокоскоростной нагрев, протекание электрического тока высокой плотности, пластическая деформация, протекающий фазовый переход и т.п.), когда кристалл получает энергию значительными порциями [52,200,267,269,272]. Естественно предполагать, что роль ДБ существенно возрастает в процессах далеких от термодинамического равновесия [284].

Таким образом, важно изучить вклад ДБ в физику кристаллов далеких от равновесия и при интенсивных внешних воздействиях.

5. Оценка вклада нелинейных возбуждений решетки на свойства кристаллов.

6. Участие нелинейных возбуждений решетки в генерации дефектов и их взаимодействие с дефектами кристалла [89,90,145-147].

7. Особенно важным остается проведение экспериментальных работ по изучению ДБ и других нелинейных возбуждений в кристаллах. Наиболее прямым методом исследования ДБ является анализ спектров различных волн, взаимодействующих с кристаллами (см. раздел 1.3). С ростом знаний о влиянии ДБ на свойства кристаллов появится возможность постановки экспериментальных работ по непрямой идентификации ДБ путем изменения физических свойств, чувствительных к присутствию ДБ.

Решение этих проблем приблизит нас к пониманию роли нелинейных возбуждений кристаллической решетки в физике твердого тела.

ГЛАВА 2. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ДАННОЙ РАБОТЕ

В данной главе даны общие сведения о методе молекулярной динамики, и для исследуемых модельных кристаллов описаны кристаллические решетки и потенциалы межатомного взаимодействия.

2.1. О методе молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики является одним из наиболее разработанных численных методов [285]. Он очень прост по сути и сводится к численному интегрированию системы обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка, описывающих движение N материальных точек,

$$m_n \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \mathbf{F}_n, \quad n=1, \dots, N, \quad (2.1)$$

где m_n -масса n -ой материальной точки, \mathbf{r}_n – ее радиус-вектор, который является искомой функцией времени t , а \mathbf{F}_n – сумма всех сил, действующих на данную частицу со стороны других частиц и, возможно внешних силовых полей.

Для интегрирования дифференциальных уравнений второго порядка необходимо сформулировать начальные условия, задав начальные положения и начальные скорости всех атомов,

$$\mathbf{r}_n(0) = \mathbf{r}_n^0, \quad \mathbf{v}_n(0) = \mathbf{v}_n^0, \quad n=1, \dots, N. \quad (2.2)$$

Кроме того, следует задать граничные условия. Периодические граничные условия являются наиболее используемыми в методе молекулярной динамики,

но можно рассматривать и свободные границы и другие виды граничных условий.

К достоинствам метода относятся: его разработанность и наличие готовых программных продуктов, например, свободно распространяемый пакет LAMMPS [286]. Метод позволяет отслеживать траектории всех атомов рассматриваемой системы. К недостаткам метода относят то, что он ограничен рассмотрением малых объемов вещества на коротких временных интервалах.

Следует отметить, что задачи, решаемые в данной диссертационной работе, очень удобны для применения метода молекулярной динамики. Дело в том, что дискретные бризеры сильно локализованы в пространстве [7,8,53], и для их изучения достаточно рассматривать небольшие расчетные ячейки. Период колебания бризера составляет порядка 10^{-13} с, и моделирование, скажем, 10^3 периодов займет всего лишь 100 пикосекунд, что немного для современных персональных компьютеров, если рассматривается не очень большое число атомов. При изучении динамики коротковолновых делокализованных нелинейных мод колебаний [17,18,217], достаточно рассмотреть одну трансляционную ячейку с периодическими граничными условиями. При изучении краудионов [219-224] в данной работе используется тот факт, что они движутся быстрее звука, что позволяет передвигать расчетную ячейку небольшого размера вслед за движущимся краудионом.

Практически все задачи данной работы решались с использованием программ, написанных автором или соавторами публикаций. Исключение составляет задача о возбуждении в графене ДБ с колебаниями атомов по нормали к листу, которая решалась с применением пакета LAMMPS [286]. Задачи о нелинейной динамике двумерных гексагональных решеток с полиномиальным потенциалом, кристаллов Морзе, о вынужденных колебаниях в графене и о морщинах графена были запрограммированы на языке C++ автором работы. Программы для анализа вторичных графеновых структур,

возникающих за счет сил Ван-дер-Ваальса, были написаны Савиным А.В. на ФОРТРАНе.

Численное интегрирование уравнений движения атомов (2.1) проводилось с использованием алгоритмов Верле четвертого порядка точности или Штормера шестого порядка точности. Шаг по времени выбирался для каждой задачи на основании тестовых расчетов. Основными критериями при выборе временного шага были: сохранение полной энергии NVE системы с относительной точностью не ниже 10^{-8} - 10^{-6} и то, чтобы при дальнейшем уменьшении шага результаты моделирования оставались неизменными.

Размер расчетной ячейки также выбирался в соответствии с решаемой задачей, как уже было упомянуто выше.

Отдельным вопросом всегда стоит проблема анализа и визуализации получаемых численных результатов. С этой целью автором были разработаны необходимые подпрограммы в среде Borland C++ Builder, на некоторые из которых получены свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ [287,288].

2.2. Двумерные гексагональные решетки со связями, описываемыми полиномиальным потенциалом четвертой степени

В главе 3 исследуется нелинейная динамика двумерной гексагональной решетки с различными типами связи между узлами, как показано на рисунке 2.1. На (а) гексагональная решетка имеет три типа связей: вертикальные длинные 1, вертикальные короткие 2 и связи в направлении зигзаг 3, показанные тонкими линиями. На (б) каждый узел связан с тремя

ближайшими (связи 1) и с тремя третьими (связи 2) соседями. Связи между вторыми соседями не учтены для упрощения модели.

Все виды связей описываются пружинами с кубической нелинейностью, потенциальная энергия которых определяется выражением

$$\varphi(r) = \frac{k}{2}(r-L)^2 + \frac{\beta}{4}(r-L)^4, \quad (2.3)$$

где r – текущая длина пружины, L – равновесная длина пружины, k – коэффициент линейной жесткости пружины, β – коэффициент при слагаемом четвертой степени (степень нелинейности связи). Данный потенциал называют β -ФПУ в честь Ферми, Паста и Улама. По сравнению с потенциалом (1.2) здесь опущен кубический член. При $\beta=0$ выражение (2.3) описывает линейную связь, подчиняющуюся закону Гука. Значения параметров L , k и β будут даны для каждого типа связи в последующих главах.

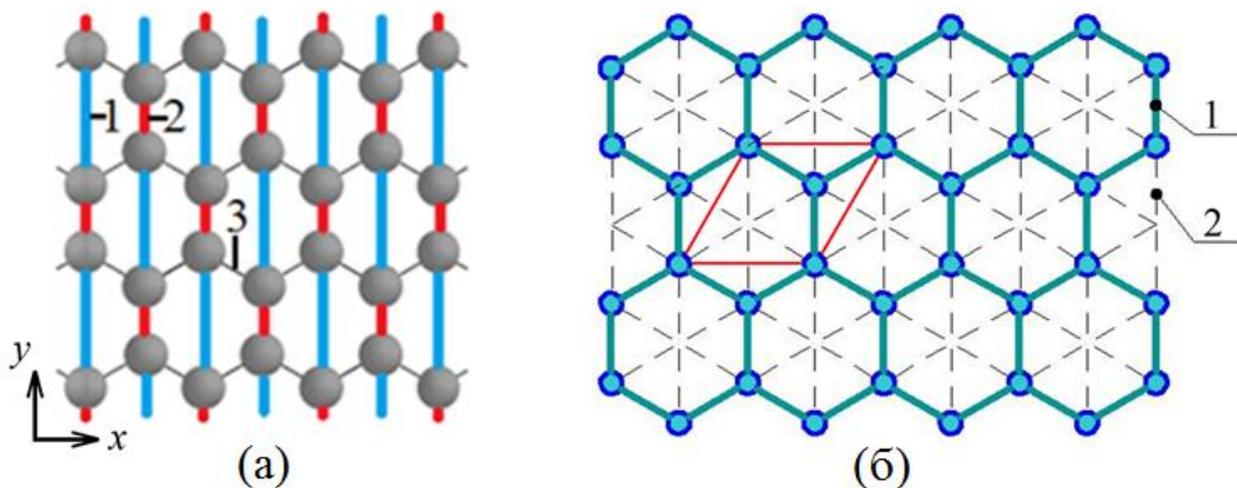


Рисунок 2.1 – Структура связей рассматриваемых гексагональных решеток. На (а) решетка имеет три типа связей: вертикальные длинные 1, вертикальные короткие 2 и связи в направлении зигзаг 3, показанные тонкими линиями. На (б) каждый узел связан с тремя ближайшими (связи 1) и с тремя третьими (связи 2) соседями

Масса частиц, без потери общности, принята равной единице. Во всех случаях использовались периодические граничные условия. Размеры расчетных ячеек будут указаны для каждой решаемой задачи.

Начальные условия назначались в соответствии с поставленной задачей и будут описаны ниже.

2.3. Двумерный и трехмерный кристаллы Морзе

Парный межатомный потенциал Морзе [289] в данной работе брался в форме

$$\varphi(r) = D(e^{-2\alpha(r-r_m)} - 2e^{-\alpha(r-r_m)}), \quad (2.4)$$

где φ – энергия взаимодействия пары атомов, расположенных на расстоянии r друг от друга а D , r_m , α – параметры потенциала, определяющие энергию разрыва связи, равновесное межатомное расстояние и жесткость связи, соответственно (см. рисунок 2.2).

Все результаты по кристаллам Морзе в данной работе представлены в безразмерных величинах, полагая без потери общности $D=r_m=1$, чего всегда можно достичь выбором единиц измерения энергии и расстояния. Масса атомов также равна 1, что достигается должным выбором единицы измерения времени.

На рисунке 2.2 показана зависимость $\varphi(r)$ для трех значений безразмерного параметра $\alpha=\{5;10;20\}$ при $D = r_m = 1$. Вертикальными пунктирными линиями показаны радиусы второй координационной сферы для случаев одномерной (1D), двумерной (2D) и трехмерной (3D) решеток. Как видно из зависимости $\varphi(r)$, в двумерном кристалле при $\alpha = 10$ и $\alpha = 20$ взаимодействие имеет место

лишь между соседними атомами, т.е. потенциал, по сути, является ближкодействующим. В данной работе бралось значение $\alpha=5$, при радиусе обрезки потенциала равным 5.

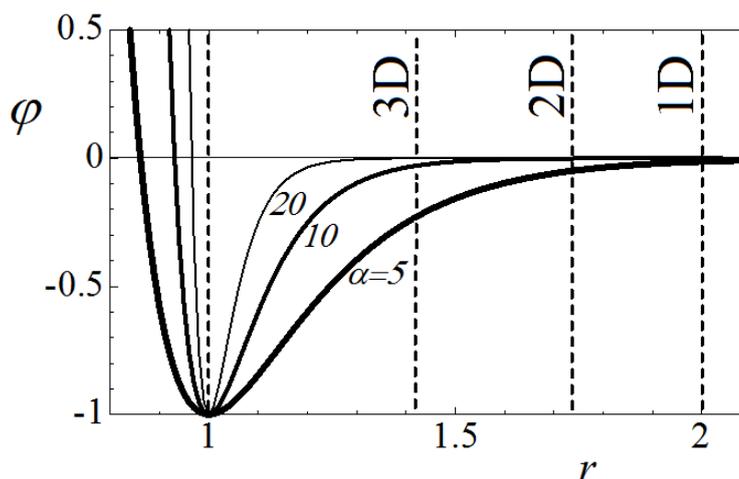


Рисунок 2.2 – Межатомный потенциал Морзе (2.2) для трех значений параметра $\alpha=\{5;10;20\}$ при $D=r_m=1$. Вертикальные пунктирные линии показывают положения вторых соседей для кристаллов различной размерности, если принимать расстояние между ближайшими соседями равным 1

Известно, что только плотнейшие упаковки атомов устойчивы при использовании парных одноямных потенциалов. В связи с этим, в работе, при использовании потенциала Морзе, рассматривались только 1D кристалл в виде цепочки равноудаленных атомов, 2D кристалл на основе треугольной решетки [рисунок 2.3 (а)] и 3D гранцентрированный кубический (ГЦК) кристалл [рисунок 2.3 (б)].

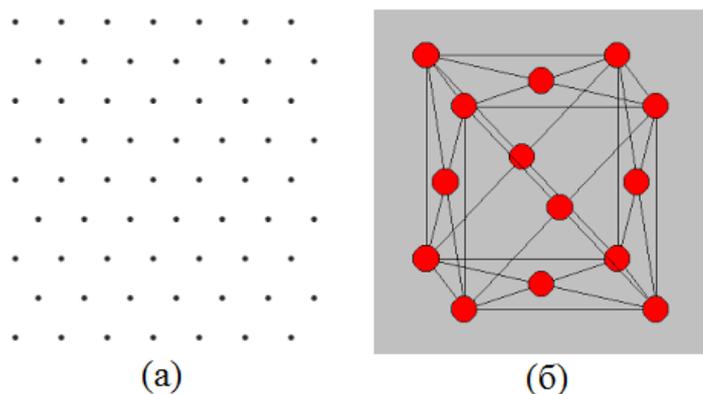


Рисунок 2.3 – (а) Двумерная треугольная решетка. (б) Трехмерная ГЦК решетка

2.4. Графен

Плоский лист графена имеет двумерную гексагональную решетку, показанную на рисунке 2.1, но атомы углерода в нем соединены непарными ковалентными связями, которые в данной работе моделируются с использованием либо потенциала Савина [290] либо потенциала AIREBO [291]. Оба потенциала хорошо апробированы при решении различных задач о структуре и свойствах графена и других углеродных наноструктур.

В данной работе рассматривается плоский однородно деформированный графен при анализе его вынужденных колебаний, плоские графеновые наноленты с краем кресло при изучении краевых ДБ, неплоские листы графена при изучении морщин и ринклонов, возникающих под действием сжимающих усилий, а также вторичные структуры на основе графена (складки, рулоны и т.п.), возникающие за счет сил Ван-дер-Ваальса, моделируемых потенциалом Леннарда-Джонса.

Детали постановок задач даны ниже при описании полученных результатов.

ГЛАВА 3. ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ МОДЫ В ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ: ВЛИЯНИЕ НА УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОДУЛЯЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

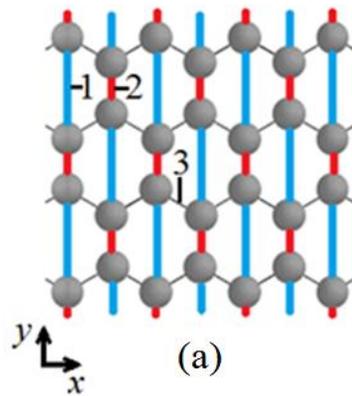
В данной главе исследуется нелинейная динамика и упругие характеристики двумерной гексагональной решетки с полиномиальными межатомными потенциалами. Глава написана на основе опубликованных работ [218, 287, 292-294].

3.1. Дискретные бризеры в структурах с различными упругими характеристиками

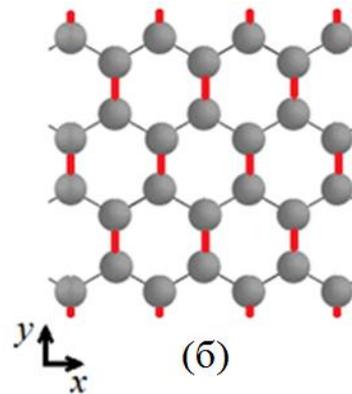
Поставим задачу получения гексагональных решеток с сильно различающимися константами упругости и выясним поддерживают ли они дискретные бризеры.

3.1.1. Описание модели

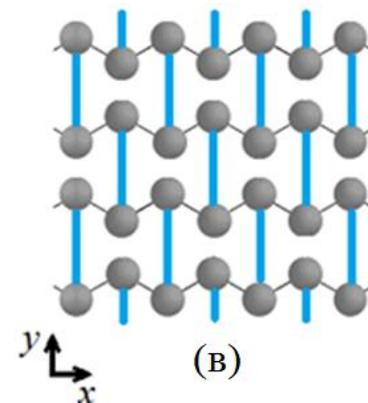
На рисунке 3.1 представлены двумерные решетки взаимодействующих частиц единичной массы, исследуемые в разделе 3.1. Имеется три типа связей: длинные вертикальные связи 1, короткие вертикальные связи 2 и связи в направлении зигзаг 3.



Структура I



Структура II



Структура III

Рисунок 3.1 – Двумерная гексагональная решетка взаимодействующих точечных частиц единичной массы. Имеется три типа связей: вертикальные длинные 1, вертикальные короткие 2 и связи в направлении зигзаг 3, показанные тонкими линиями. Рассмотрены различные сочетания жесткостей трех видов связи. (а) В структуре I длинные и короткие вертикальные связи имеют одинаковый коэффициент линейной жесткости. (б) Случай слабых длинных вертикальных связей (не показаны), структура II. (в) Случай слабых коротких вертикальных связей (не показаны), структура III

Расчеты проводились для следующих трех наборов параметров полиномиального потенциала (2.3):

структура I: $k_1=1$, $k_2=1$;

структура II: $k_1=10^{-3}$, $k_2=1$;

структура III: $k_1=1$, $k_2=10^{-3}$;

при этом остальные параметры брались одинаковыми для всех трех структур: $k_3=1$, $L_1=2$, $L_2=L_3=1$, $\beta_1=\beta_2=\beta_3=10$. Заметим, что в структуре I линейная жесткость длинных и коротких вертикальных связей одинакова, в структуре II длинные связи намного слабее коротких, а в структуре III слабыми являются короткие связи. Слабые связи не показаны на рисунке 3.1 (б) и (в) для более наглядного выявления их структурных особенностей.

Выбор единичной массы частиц не снижает общности рассмотрения, поскольку это соответствует определенному выбору единицы измерения времени. Выбор единичной длины связи между ближайшими частицами также достигается соответствующим выбором единицы измерения длины и не влияет на общность рассматриваемой модели. Наконец, выбором единицы измерения энергии всегда можно добиться равенства единице линейной жесткости связи Z (зигзаг). Выбор остальных параметров межчастичных взаимодействий уже влияет на результат существенно. Высокое значение коэффициента нелинейной жесткости обеспечивает заметный вклад нелинейного слагаемого при смещениях частиц на 10% от межатомного расстояния. Это типичное значение для кристаллических твердых тел.

Положительное значение коэффициента нелинейной жесткости означает, что межчастичные взаимодействия демонстрируют жесткий тип нелинейности. Для выбранного полиномиального потенциала связь между частицами не может быть разорвана, если β неотрицательно.

Сразу же отметим, что структура на рисунке 3.1 (в) многократно обсуждалась в литературе, поскольку, в силу своего строения, она имеет отрицательный коэффициент Пуассона.

Все три структуры анизотропны, но степень анизотропии структуры II минимальна, в то время как анизотропия структур I и III велика. Слабые связи не могут быть отброшены, поскольку без них структуры II и III превратились бы в механизмы, то есть были бы линейно неустойчивы и могли бы деформироваться сколь угодно малыми внешними силами.

Примитивная трансляционная ячейка для всех трех структур имеет форму ромба и содержит две частицы, каждая из которых имеет две степени свободы – компоненты вектора перемещения в плоскости (x,y) . Расчетная ячейка включала 32×32 примитивных ячеек. Использовались периодические граничные условия. Уравнения движения частиц решались численно методом Штормера шестого порядка точности.

Константы упругости рассчитывались по хорошо известной методике, путем приложения малых деформаций (порядка 10^{-4}) и расчета возникающих при этом напряжений. Далее использовался закон Гука для плоского напряженного состояния.

3.1.2. Коэффициенты Пуассона

Коэффициент Пуассона является важной характеристикой упругих свойств материала, широко используемой в инженерных расчетах. Коэффициент Пуассона определяется как отношение поперечной деформации ε_T к продольной ε_L , взятое со знаком минус,

$$\nu = -\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_L}, \quad (3.1)$$

из опыта на одноосное нагружение, когда напряженное состояние описывается тензором напряжений с единственной ненулевой компонентой, стоящей на диагонали.

Как отмечалось, все три исследуемые структуры анизотропны (точнее сказать, ортотропны), поэтому были рассчитаны коэффициенты Пуассона из опытов на малое растяжение вдоль оси x (ν_{xy}) и вдоль оси y (ν_{yx}). Получены следующие результаты:

структура I: $\nu_{xy} = 0.003$, $\nu_{yx} = 0.013$;

структура II: $\nu_{xy} = 0.851$, $\nu_{yx} = 0.858$;

структура III: $\nu_{xy} = -0.454$, $\nu_{yx} = -0.714$.

Отмечается, что структура I имеет коэффициент Пуассона близкий к нулю при приложении растягивающего напряжения как вдоль x , так и вдоль y . Известен природный материал с коэффициентом Пуассона близким к нулю, это – пробка. Это означает, что при осевом нагружении пробки ее поперечный размер практически не меняется. Структура II показывает большие положительные значения коэффициента Пуассона и высокую степень изотропии, то есть близость коэффициентов Пуассона, рассчитанных из опытов на растяжение вдоль разных координатных осей. Структура III, как и ожидалось, является ауксетиком, поскольку коэффициент Пуассона при растяжении вдоль x и вдоль y отрицателен.

3.1.3. Плотности фононных состояний

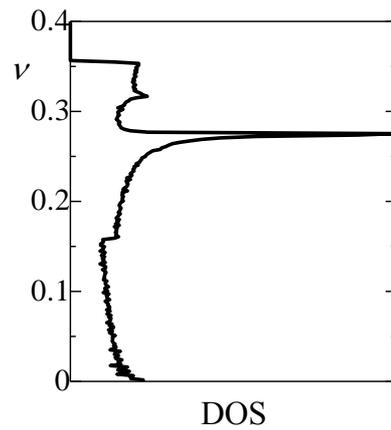
Информация о спектрах фононных колебаний важна для изучения ДБ, поскольку частоты ДБ должны лежать вне спектра малоамплитудных колебаний. При наличии щели (запрещенной зоны) в спектре, структура может допускать существование щелевых ДБ, имеющих частоты в щели. В отсутствии

щели в спектре, можно рассчитывать лишь на существование ДБ с частотами выше спектра.

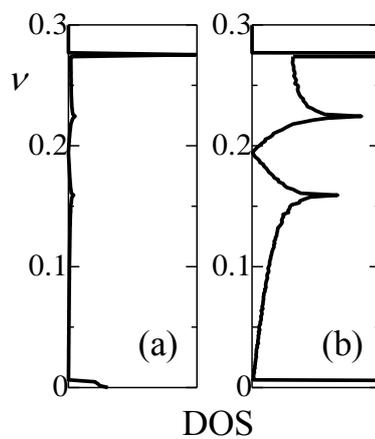
На рисунке 3.2, сверху вниз показаны плотности состояний малоамплитудных (фононных) колебаний структур с I по III, соответственно. Как и ожидалось, спектры всех трех структур являются бесщелевыми, и это означает, что данные структуры могут поддерживать только ДБ с частотами выше фононного спектра. Жесткий тип нелинейности межчастичных взаимодействий, обеспеченный выбором положительного значения параметра β в потенциале (2.3), должен привести к росту частоты локализованных колебаний с амплитудой и их выход выше фононного спектра. Верхняя граница спектра структуры I соответствует отметке 0,356, а для структур II и III она совпадает при значении 0,276.

Ввиду того, что в структурах II и III имеются связи с сильно различающейся линейной жесткостью, в фононных спектрах их колебаний имеется два резких пика вблизи верхнего и нижнего края спектра. Для того, чтобы увидеть детали плотности фононных состояний во всем интервале частот, для этих структур спектр представлен на (а) и (б) с выбором разных масштабов для оси абсцисс.

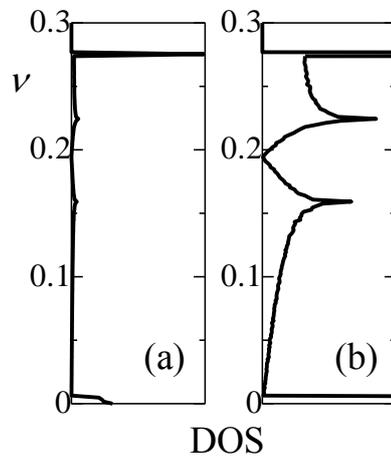
Заметим попутно, что спектры были рассчитаны для линеаризованных уравнений движения частиц, то есть в предположении малости их перемещений по сравнению с межчастичным расстоянием, равным 1. Поэтому величина коэффициента нелинейной жесткости β никак не сказалась на результате расчета.



Структура I



Структура II



Структура III

Рисунок 3.2 – Плотности состояний малоамплитудных колебаний решетки I (сверху), II (в центре) и III (снизу). На (a) и (б) показано одно и то же, но с выбором различных масштабов по оси абсцисс, чтобы показать детали спектров между двумя острыми пиками, расположенными вблизи нижней и верхней границ спектров

3.1.4. Дискретные бризеры

Во всех трех структурах удалось возбудить ДБ (см. рисунок 3.3). В качестве начальных условий использовалось отклонение пары частиц, соединенных вертикальной связью, в противоположные стороны в направлении оси y .

Начальные скорости всех частиц были равны нулю. Успех столь простых начальных условий связан с тем, что ДБ сильно локализованы на паре атомов, как это видно из рисунка 3.3 (а) и (б), где приводятся примеры ДБ в структурах II и III, соответственно. Видно, что колебания с большой амплитудой совершают только две частицы, двигаясь в противофазе в направлении оси y , так что простые начальные условия оказались близкими к существующей колебательной моде. Амплитуды колебаний других частиц малы и экспоненциально быстро убывают с удалением от центра ДБ. Более того, оказалось, что в структурах I и III, ДБ можно запустить как на коротких, так и на длинных вертикальных связях.

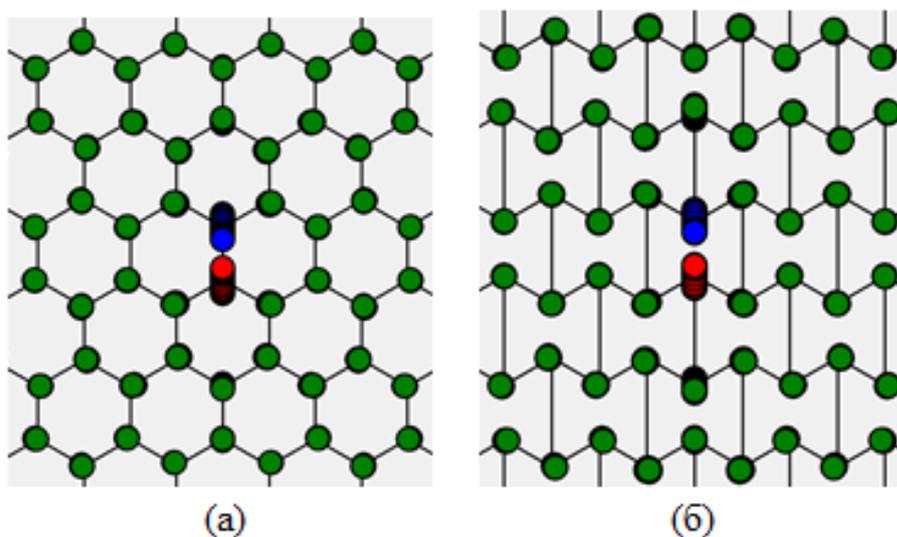
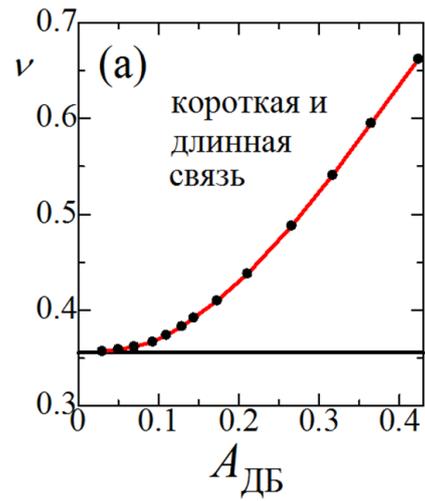


Рисунок 3.3 – Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ, возбужденных в структуре (а) II и (б) III

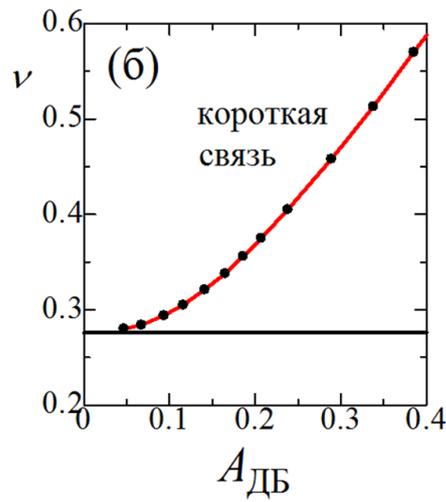
На рисунке 3.4 показаны зависимости частоты от амплитуды для всех найденных ДБ. Отметим, что на (а) и (в) даны результаты для ДБ, возбужденных как на длинной, так и на короткой связи, а на (б) только для ДБ на короткой связи, так как на длинной связи в структуре II возбудить ДБ не удалось. Отсутствие ДБ на длинной связи в структуре II объясняется весьма малой жесткостью этих связей, практически их отсутствием. С другой стороны, структура III поддерживает ДБ на короткой связи, которая также имеет весьма малую жесткость. В данном случае ДБ существует благодаря наличию жесткости, созданной связями зигзаг.

Горизонтальные линии на рисунке 3.4 показывают верхнюю границу фононного спектра. Видно, что во всех случаях частота ДБ растет с амплитудой, отщепляясь от верхней границы спектра. Рост частоты ДБ с амплитудой говорит о жестком типе нелинейности данной колебательной моды. Такой результат и ожидался при выборе положительного значения коэффициента β в потенциале (2.3).

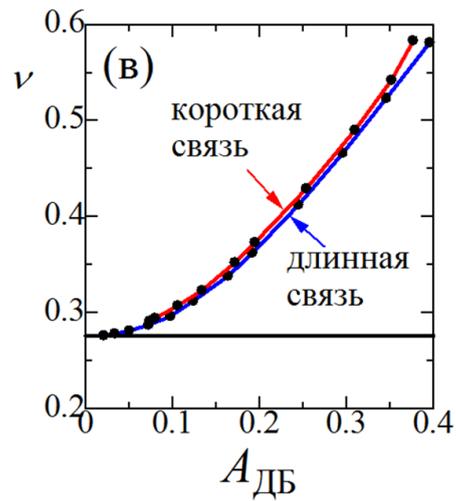
Итак, все три рассмотренные структуры имеют существенно различающиеся значения коэффициентов Пуассона, но это не сказалось на возможности существования в них ДБ. Данный факт лишний раз свидетельствует в пользу тезиса о том, что дискретность и нелинейность среды, являясь необходимыми условиями существования ДБ, часто оказываются и достаточными условиями.



Структура I



Структура II



Структура III

Рисунок 3.4 – Зависимости частоты ДБ от амплитуды в структурах (а) I, (б) II и (в) III. Верхняя граница спектра показана горизонтальной линией

3.1.5. Выводы по разделу 3.1

На примере двумерной гексагональной решетки точечных масс с кубически нелинейными связями исследована зависимость между значением коэффициентов Пуассона и возможностью существования ДБ. Рассмотрены три варианта параметров модели, обеспечивающих практически нулевой, положительный, либо отрицательный коэффициент Пуассона (структуры I, II и III, соответственно). Несмотря на значительные различия в упругих свойствах рассмотренных структур, все они поддерживают существование дискретных бризеров одного и того же типа. Частоты ДБ растут с амплитудой, отщепляясь от верхнего края фононного спектра. Единственной отличительной особенностью оказалось то, что в структурах I и III ДБ существуют как на длинной, так и на короткой вертикальных связях, а в структуре II – только на коротких.

Таким образом, показано, что в двумерной решетке с полиномиальным потенциалом взаимодействия с кубической нелинейностью, можно возбудить ДБ с высокой степенью пространственной локализации.

3.2. Влияние делокализованных нелинейных мод на упругие свойства двумерной решетки

В настоящем разделе описано влияния делокализованных нелинейных мод (ДНМ) на упругие свойства изотропной двумерной решетки точечных частиц, взаимодействия между которыми определяется посредством парных полиномиальных потенциалов с кубической нелинейностью. Известно, что материалы обычно демонстрируют нелинейный тип поведения при приложении

достаточно больших деформаций. В данном случае речь идет об исследовании влияния нелинейных коротковолновых колебательных мод на упругие свойства материалов.

3.2.1. Описание модели и двух исследованных ДНМ

На рисунке 3.5 показана структура гексагональной двумерной решетки точечных масс (показаны желтыми точками), где каждая частица взаимодействует с первыми и третьими соседями. Взаимодействие вторых соседей не учитывалось, чтобы избежать излишнего усложнения модели. Взаимодействие между частицами описывается посредством полиномиального потенциала β -Ферми-Паста-Улама (2.3) (см. раздел 2.2).

Опишем выбор параметров потенциала взаимодействия. Без потери общности мы принимаем межчастичное расстояние равным единице и, следовательно, $L=1$ для ближайших взаимодействий и $L=2$ для взаимодействий с третьими соседями. Данный выбор основан на возможности использования произвольной единицы измерения расстояния и, следовательно, общность рассмотрения от этого не снижается. Для коэффициента линейной жесткости мы всегда принимаем $k=1$ для обоих типов связей. Для одной из связей, например, между ближайшими соседями, этого всегда можно добиться выбором единицы измерения энергии. Линейная жесткость второй связи является параметром модели, и она выбрана равной единице из соображений удобства и простоты модели.

Нами рассмотрены случаи линейного взаимодействия при $\beta=0$ и нелинейного взаимодействия с $\beta=10$ для обоих типов связей. Следует принимать во внимание, что неотрицательное значение β гарантирует невозможность разрыва связей между частицами.

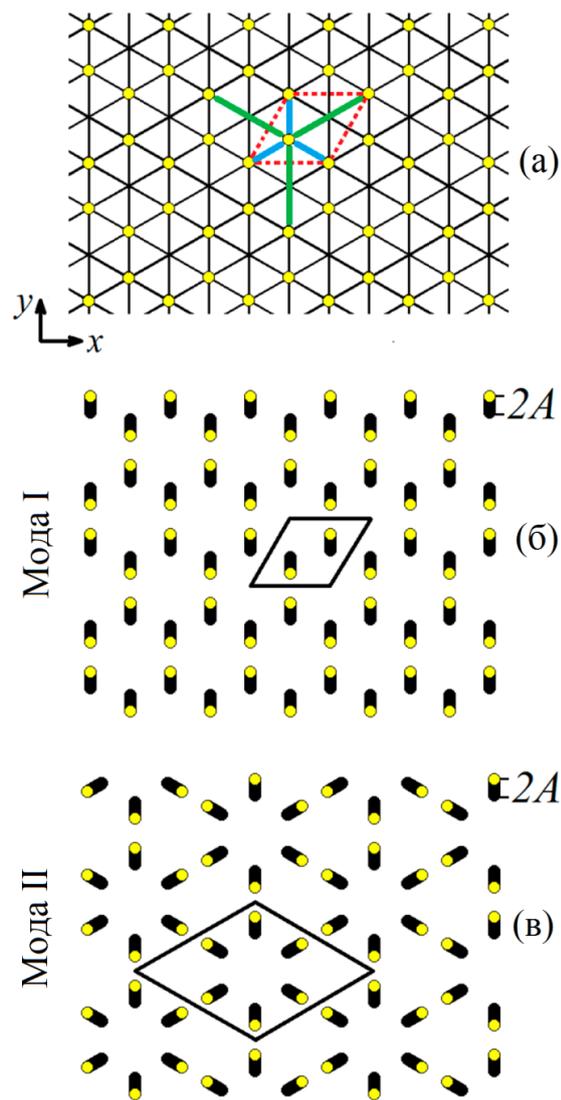


Рисунок 3.5 – (а) Структура рассматриваемой двумерной решетки. Точечные массы, взаимодействующие посредством парного β -ФПУ потенциала, расположенные в узлах гексагональной решетки, показаны желтыми точками. Прimitивная трансляционная ячейка, обозначенная красными пунктирными линиями, включает в себя две частицы. Каждая частица взаимодействует с тремя ближайшими соседями (синие линии) и с тремя третьими соседями (зеленые линии). (б,в) Две делокализованные нелинейные моды, представленные стробоскопической картиной движения частиц. Все частицы совершают колебания с амплитудой A . Моды имеют пространственную группу симметрии (б) C_{2v} и (в) D_{2d} . Обозначены primitive трансляционные ячейки для мод

Масса частицы устанавливается равной единице, что всегда может быть достигнуто путем надлежащего выбора единицы измерения времени.

В зависимости от решаемой задачи использовались разные размеры расчетных ячеек. При расчете спектра малоамплитудных колебаний достаточно использовать одну трансляционную ячейку, содержащую две частицы и, следовательно, четыре степени свободы. Расчетный блок из 18 частиц размером 3×3 элементарные ячейки использовался для расчета упругих констант как функции амплитуды колебательной моды A . Во всех случаях применялись периодические граничные условия.

Производилось численное интегрирование ньютоновских уравнений движения частиц методом Штримера шестого порядка точности с шагом по времени $\tau=10^{-3}$. В ходе интегрирования, полная энергия системы была постоянной величиной в пределах относительной погрешности порядка 10^{-8} .

3.2.2. Методика расчета констант упругости

Опишем детали расчета упругих констант решетки с возбужденной в ней колебательной модой. Колебательные моды амплитуды A , представленные на рисунке 3.5 (б,в), могут быть легко возбуждены путем задания начальных векторов смещений длиной A для всех частиц, в соответствии с симметрией моды. Начальные скорости частиц устанавливаются равными нулю. Когда колебательная мода возбуждена, усредненная за период кинетическая энергия частицы, $\langle K \rangle$, больше нуля и формально можно вычислить температуру d -мерной системы (в нашем случае $d=2$) следующим образом

$$T = \frac{2 \langle K \rangle}{d k_B}, \quad (3.2)$$

где $k_B = 8,617 \times 10^{-5}$ эВ K^{-1} - постоянная Больцмана.

С другой стороны, термин температура обычно используется для описания систем близких к тепловому равновесию, когда энергия равномерно распределяется между всеми колебательными модами. В нашем случае возбуждена только одна колебательная мода и более уместно говорить не о температуре, а о средней за период полной энергии частиц $\langle e \rangle$.

Приведем примеры динамики Моды I в линейном и нелинейном режимах. На рисунке 3.6 показаны (а) зависимость y -перемещения одной из частиц и (б) значений напряжений от времени для Моды I с амплитудой $A=0,01$ в нелинейной решетке с $\beta=10$. Как уже упоминалось ранее, расстояние между частицами равно 1, так что амплитуда моды весьма мала по сравнению с межчастичным расстоянием. Для такой малой амплитуды эффект нелинейности слаб и частицы совершают почти синусоидальные колебания вдоль оси y [рисунок 3.6 (а)]. Из периода колебаний $T=2,56$ усл. ед. была рассчитана частота колебаний $\omega=1/T=0.390$ усл. ед. Из рисунка 3.6 (б) видно, что компоненты напряжений σ_{xx} и σ_{yy} осциллируют практически по закону синуса с той же частотой, что и перемещения, и их значения достигают нуля при прохождении частицами равновесных положений, то есть при $\Delta y=0$. В силу симметрии Моды I значение сдвигающего напряжения $\sigma_{xy} \equiv 0$.

Поучительно сопоставить результаты, полученные для малой амплитуды колебательной моды с результатами для большой амплитудой, чтобы увидеть эффект кубической нелинейности в межчастичных взаимодействиях. Результаты, полученные при $A=0,2$, что сравнимо с расстоянием между частицами, приведены на рисунке 3.7, и они резко отличаются от тех, которые показаны на рисунке 3.6. Во-первых, заметим, что для большого значения амплитуды A частота колебаний возросла и достигла $\omega=0,533$. Это ожидаемый результат, учитывая жесткий тип нелинейности межчастичных связей, обусловленным положительностью параметра нелинейности β . Функция $\Delta y(t)$ на рисунке 3.7 (а) показывает сильный ангармонизм (отклонение от синусоиды).

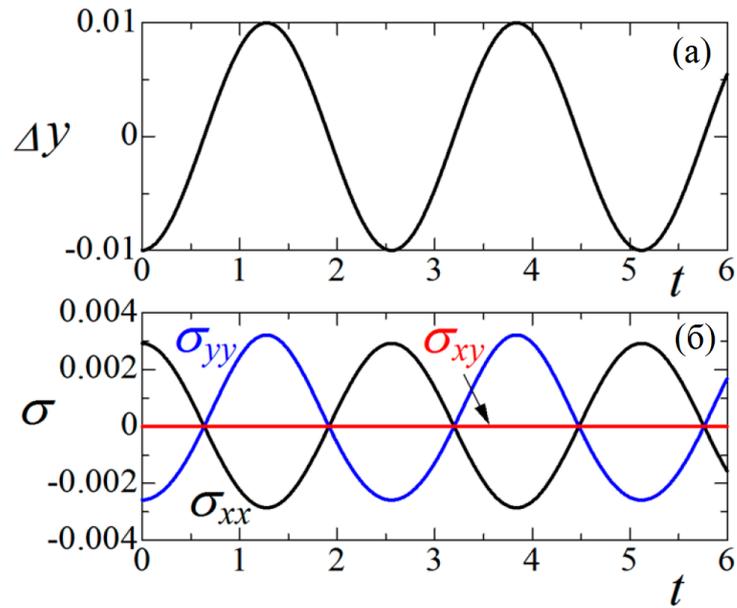


Рисунок 3.6 – Результаты для Моды I с амплитудой $A=0,01$ в случае $\beta=10$. Как функции времени показаны: (а) y -перемещение одной из частиц, (б) напряжения σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{xy} . Амплитуда моды мала по сравнению с параметром решетки, равным 1, поэтому эффекты нелинейности не сказываются

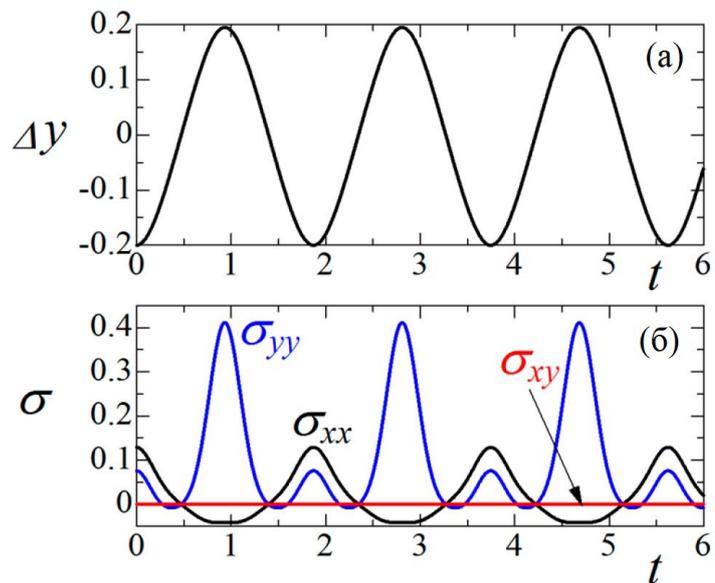


Рисунок 3.7 – То же, что и на рисунке 3.6, но для большей амплитуды Моды I, $A=0,2$, когда начинают существенно сказываться эффекты нелинейности

Функции $\sigma_{xx}(t)$ и $\sigma_{yy}(t)$ на рисунке 3.7 (б) являются более сложными, чем в случае малой амплитуды моды. Обратим внимание на то, что решетка с большой амплитудой колебательной Моды I заметно анизотропна, поскольку максимальные и минимальные значения напряжений σ_{xx} и σ_{yy} сильно отличаются, в то время как они очень близки на рисунке 3.6 (б) для малой амплитуды моды.

Средне-интегральные за период значения напряжений могут быть рассчитаны как

$$\langle \sigma_{ij} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \sigma_{ij}(t) dt. \quad (3.3)$$

Для случая, показанного на рисунке 3.6 (б), значения $\langle \sigma_{xx} \rangle = 1.99 \times 10^{-5}$, $\langle \sigma_{yy} \rangle = 1.53 \times 10^{-4}$. Средние напряжения $\langle \sigma_{yy} \rangle$ имеют на порядок большее значение чем $\langle \sigma_{xx} \rangle$ ввиду того что в случае Моды I частицы совершают колебания вдоль направления y . Ввиду слабой нелинейности, максимальные значения напряжений превосходят соответствующие средние значения на два порядка.

Усредненные значения компонентов напряжения для случая, показанного на рисунке 3.7 (б), являются $\langle \sigma_{xx} \rangle = 0,0181$ и $\langle \sigma_{yy} \rangle = 0,100$. В данном случае, ввиду заметной нелинейности, максимальные значения напряжений превосходят соответствующие средние значения только на один порядок.

Компоненты тензора деформаций решетки не изменяются со временем, поэтому закон Гука для случая плоского напряженного состояния берем в форме

$$\begin{bmatrix} \langle \sigma_{xx} \rangle \\ \langle \sigma_{yy} \rangle \\ \langle \sigma_{xy} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix}. \quad (3.4)$$

Для расчета значений упругих констант использовался известный метод, широко используемый в практике молекулярно-динамического моделирования. Производился расчет средних за период значений компонент напряжений $\langle \sigma_{ij} \rangle$ после задания поочередно каждой из компонент деформации расчетной ячейки малого приращения δ , как с положительным, так и с отрицательным знаком. То есть средние значения напряжений вычислялись для следующих шести деформированных состояний:

$$(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = (\pm\delta, 0, 0),$$

$$(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = (0, \pm\delta, 0),$$

$$(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy}) = (0, 0, \pm\delta).$$

Затем из (3.4) находились коэффициенты жесткости C_{ij} и усреднялись для положительных и отрицательных значений δ . В наших расчетах был получен практически одинаковый результат для δ в интервале $10^{-3} \leq \delta \leq 10^{-7}$. В итоге мы использовали значение $\delta = 10^{-7}$ для минимизации эффекта анизотропии, наведенного вариацией деформации решетки.

Наконец, зная константы жесткости C_{ij} , вычислялись инженерные константы упругости следующим образом.

Коэффициенты Пуассона

$$\nu_{xy} = C_{21}/C_{22}, \quad \nu_{yx} = C_{12}/C_{11}, \quad (3.5)$$

модули Юнга

$$E_x = C_{11}(1 - \nu_{xy}\nu_{yx}), \quad E_y = C_{22}(1 - \nu_{xy}\nu_{yx}), \quad (3.6)$$

и модуль сдвига

$$G_{xy} = C_{33}. \quad (3.7)$$

Для случая малой амплитуды Моды I, показанного на рисунке 3.6, были найдены следующие значения инженерных констант упругости:

$$E_x = 0,898, E_y = 0,901, \nu_{xy} = 0,378, \nu_{yx} = 0,379, G_{xy} = 0,325.$$

Вообще говоря, Мода I разрушает изотропию решетки, но для малых амплитуд A , как в рассмотренном примере, имеем $E_x \approx E_y = E$, $\nu_{xy} \approx \nu_{yx} = \nu$, и $G_{xy} \approx E/2(1 + \nu)$, как должно быть для упруго-изотропного тела.

Для случая большой амплитуды Моды I, показанного на рисунке 3.7, были найдены следующие значения инженерных констант упругости:

$E_x = 1,52$, $E_y = 2,84$, $\nu_{xy} = 0,162$, $\nu_{yx} = 0,362$, и $G_{xy} = 1,01$. В данном случае модули Юнга и коэффициенты Пуассона сильно различаются для различных направлений, что свидетельствует о сильной анизотропии решетки, наведенной Модой I.

3.2.3. Спектр малоамплитудных колебаний решетки

Расчет спектров проводился с использованием самостоятельно разработанного программного обеспечения. Знание спектра позволяет определиться с максимальной частотой колебаний, поддерживаемых рассматриваемой системой. Кроме того, при изучении нелинейных колебаний важно знать структуру спектра – наличие или отсутствие запрещенных зон (щелей).

Для изучаемой изотропной гексагональной решетки [см. рисунок 3.5 (а)], несмотря на то, что одна трансляционная ячейка содержит два атома, теоретически доказано отсутствие щели в спектре малоамплитудных колебаний, подобно тому, как нет щели в спектре графена, имеющего ту же гексагональную решетку (но, разумеется, другие потенциалы взаимодействия).

Проведенные нами расчеты полностью подтвердили данный теоретический вывод.

Итак, исследуемая решетка имеет бесщелевой спектр фононных колебаний с максимальной частотой $\omega=0.390$ усл. ед., что в точности соответствует частоте колебания Моды I в пределе малых амплитуд.

3.2.4. Зависимость констант упругости от амплитуды ДНМ

В данном разделе будет исследовано влияние амплитуды колебательных Мод I и II на их частоты и энергии, а также на упругие характеристики исследуемой гексагональной решетки [см. рисунок 3.5 (а)]. Последовательно будут рассмотрены случаи линейных связей, когда в выражении (2.3) полагается $\beta=0$ и случай нелинейных связей для $\beta=10$. Нелинейность, заложенная в потенциал межчастичного взаимодействия, принято называть физической нелинейностью. Уже здесь отметим, что даже в случае линейных связей, при больших амплитудах колебания Мод I и II, на результаты будет влиять так называемая геометрическая нелинейность, связанная со значительным изменением длин связей и углов между ними. Подобные эффекты геометрической нелинейности отмечались и ранее [295,296].

Молекулярно-динамические расчеты проводились с использованием самостоятельно разработанного программного обеспечения.

Случай линейных связей. Нелишне будет напомнить, что рассматриваемые колебательные Моды I и II определены только симметрией решетки и поэтому, они являются точными решениями уравнений движения частиц, независимо от используемого типа потенциала взаимодействия и независимо от амплитуды мод. С другой стороны, симметричное рассмотрение не гарантирует устойчивого движения частиц в данных модах. Устойчивость Мод I и II может зависеть как от потенциала взаимодействия между частицами, так и от амплитуды мод.

Итак, прежде всего, выясним влияние одной только геометрической нелинейности на свойства решетки с возбужденной в ней колебательной модой, исключив физическую линейность, полагая $\beta=0$.

На рисунке 3.8 и рисунке 3.9 приводятся результаты расчетов для Моды I и Моды II, соответственно, в случае физически линейных связей, $\beta=0$.

В зависимости от амплитуды моды A рассчитаны: (а) модули Юнга E_x, E_y ; (б) коэффициенты Пуассона ν_{xy}, ν_{yx} ; (в) частота моды ω ; (г) осредненная за период полная (кинетическая плюс потенциальная) энергия в расчете на частицу $\langle e \rangle$; (д) осредненные за период напряжения $\langle \sigma_{xx} \rangle, \langle \sigma_{yy} \rangle$ ($\sigma_{xy}=0$). Отметим, что, как уже говорилось, несмотря на линейность межчастичного взаимодействия, система проявляет нелинейные свойства за счет изменения геометрии при больших амплитудах колебательных мод.

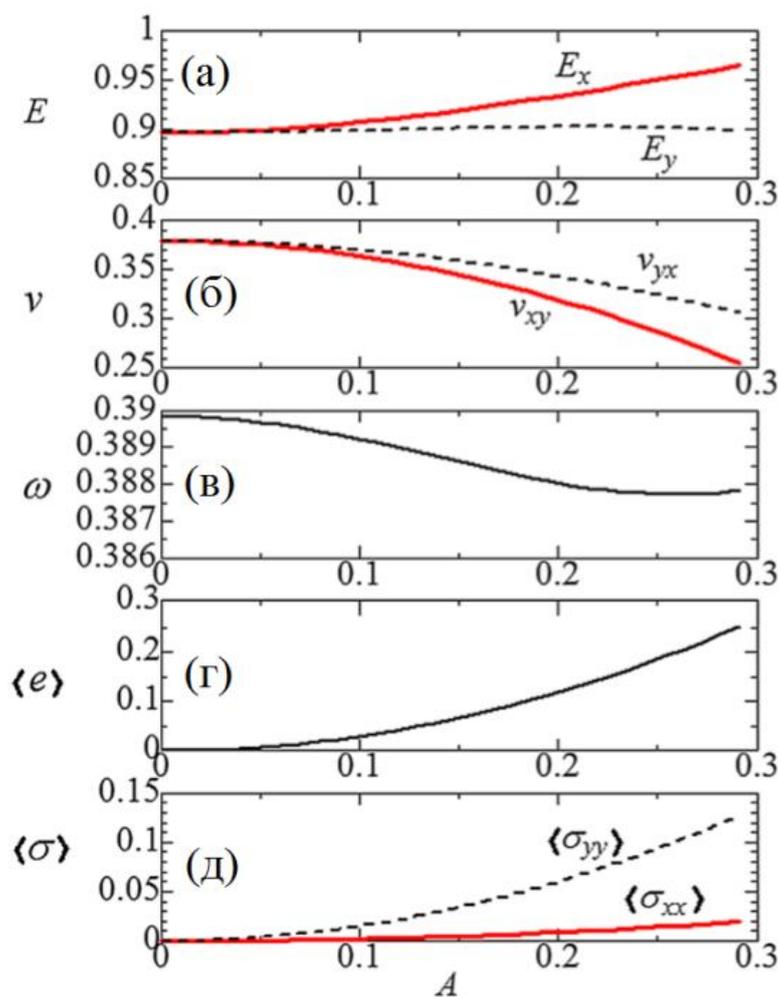


Рисунок 3.8 – Результаты для Моды I в случае линейных связей, $\beta=0$. Как функции амплитуды моды A показаны: (а) модули Юнга E_x, E_y ; (б) коэффициенты Пуассона ν_{xy}, ν_{yx} ; (в) частота моды ω ; (г) осредненная за период полная (кинетическая плюс потенциальная) энергия в расчете на частицу $\langle e \rangle$; (д) осредненные за период напряжения $\langle \sigma_{xx} \rangle, \langle \sigma_{yy} \rangle$ ($\sigma_{xy}=0$)

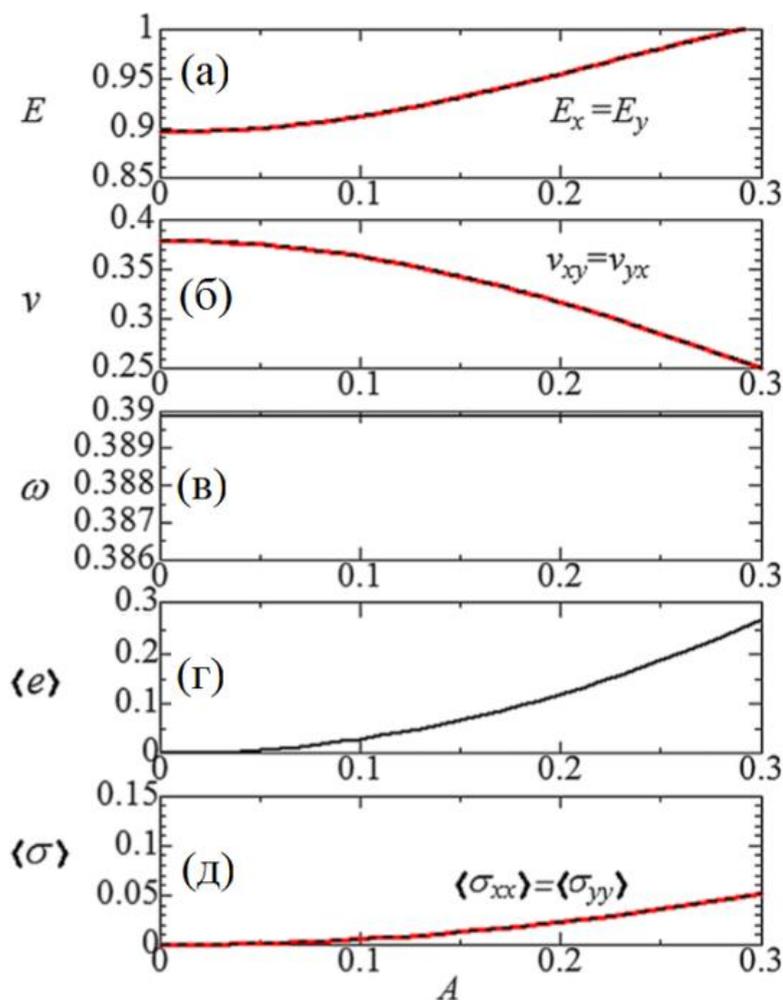


Рисунок 3.9 – То же, что и на рисунке 3.8, но для Моды II

Одним из важных отличий между колебательными Модами I и II является то, что первая из них разрушает упругую анизотропию решетки, а вторая нет. Обе моды неустойчивы при не очень малых амплитудах A и результаты, представленные на рисунках для больших A были получены на отрезках времени до развития неустойчивости. Видно, что на графиках даны результаты только для $A \leq 0,3$, так как для больших амплитуд неустойчивость колебательных мод развивается слишком быстро для того, чтобы успеть снять характеристики мод. Развитие неустойчивости будет обсуждаться более подробно в следующей главе диссертации. Как видно из рисунков 3.8 и 3.9, с увеличением A решетка становится более жесткой, поскольку увеличиваются

модули Юнга [на рисунке 3.8 (а) возрастает только E_x]. С другой стороны, коэффициенты Пуассона уменьшается с ростом A . На рисунке 3.8 (в) можно наблюдать слабую зависимость частоты Моды I от амплитуды. Полная энергия решетки возрастает с амплитудой почти квадратично, $\langle e \rangle \sim A^2$. Также отметим, что решетка с возбужденными в ней колебательными модами находится под действием средних во времени сжимающих напряжений, о чем свидетельствуют положительные значения $\langle \sigma_{xx} \rangle$ и $\langle \sigma_{yy} \rangle$.

Случай нелинейных связей. Теперь положим $\beta = 10$ в (2.3) и повторим расчет упругих свойств решетки с возбужденными колебательными модами. На рисунке 3.10 и рисунке 3.11 представлены те же результаты, что и на рисунке 3.8 и рисунке 3.9, но для случая нелинейных связей, $\beta = 10$. В данном случае эффекты нелинейности проявляются значительно ярче, что приводит к большим изменениям параметров системы с увеличением амплитуды колебательных мод, A .

Действительно, модули Юнга увеличиваются, а коэффициенты Пуассона уменьшаются с ростом амплитуды намного быстрее на рисунке 3.10 и рисунке 3.11, по сравнению со случаем линейных связей, представленном на рисунке 3.8 и рисунке 3.9. Частота колебательных мод монотонно увеличивается на рисунке 3.10 и рисунке 3.11. Полная энергия системы в расчете на частицу увеличивается быстрее, чем $\langle e \rangle \sim A^2$. Сжимающие напряжения также увеличиваются с амплитудой быстрее в случае ангармонических связей.

Однако ни в случае линейных связей, ни в случае связей с жесткой кубической нелинейностью, коэффициенты Пуассона, уменьшаясь с амплитудой мод, не достигли отрицательных значений в исследованном диапазоне амплитуд $A < 0,3$. Более высокие амплитуды не рассматривались из-за весьма быстрого развития неустойчивости данных мод при $A > 0,3$.

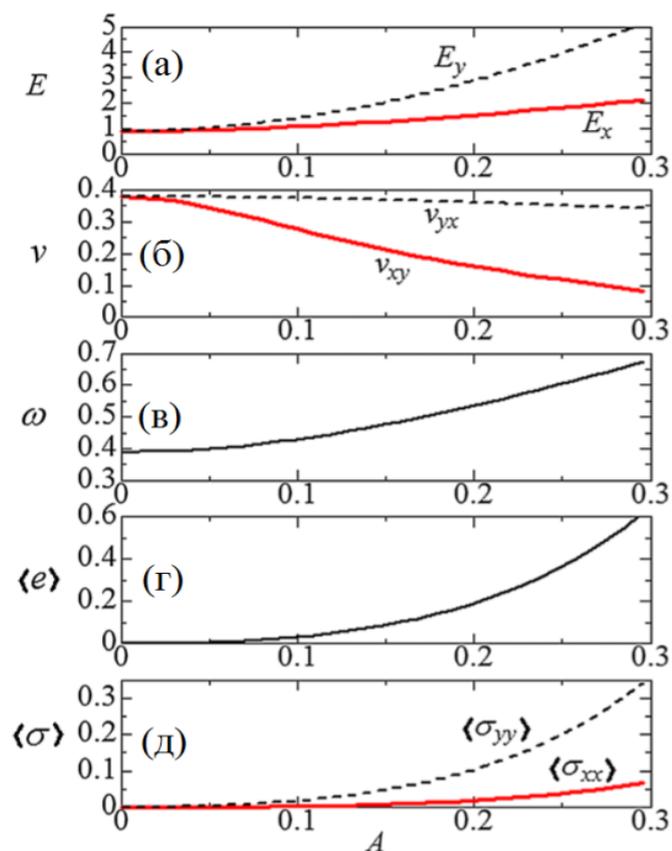


Рисунок 3.10 – То же, что и на рисунке 3.8, но для случая нелинейных связей, $\beta=10$

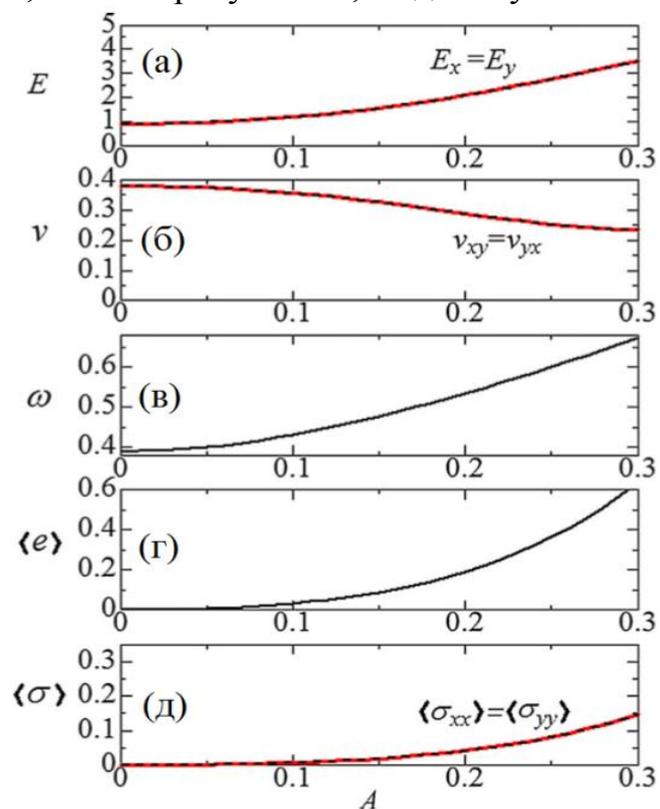


Рисунок 3.11 – То же, что и на рисунке 3.8, но для Моды II и для случая нелинейных связей, $\beta=10$

3.2.5. Совместное влияние возбуждения ДНМ и равноосного растяжения решетки

Как отмечалось, с ростом амплитуд Мод I и II наблюдается снижение значений коэффициентов Пуассона (см. рисунки с 3.8 по 3.11), но они не достигают отрицательных значений в пределах исследованных амплитуд $A < 0,3$.

Войцеховским было доказано, что отрицательное гидростатическое давление достаточной величины превращает любое изотропное упругое тело в ауксетик в пределах области его термодинамической устойчивости [297].

Представляется интересным изучить совместный эффект влияния ДНМ и всестороннего растяжения решетки (т.е. отрицательного гидростатического давления) на коэффициенты Пуассона. Результаты таких вычислений приведены на рисунке 3.12. Величина равноосной деформации растяжения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ указана в процентах для каждой кривой. Рассмотрены случаи (а) Мода I, $\beta=0$, (б) Мода II, $\beta=0$, (в) Мода I, $\beta=10$, и (г) Мода II, $\beta=10$. На (а) и (в) сплошные (пунктирные) кривые показывают ν_{xy} (ν_{yx}). На (б) и (г) изотропия решетки сохраняется и $\nu_{xy} = \nu_{yx}$. Отметим, что на всех четырех панелях рисунка 3.12 видны отрицательные значения коэффициентов Пуассона для достаточно больших A и достаточно большой равноосной растягивающей деформации.

Можно заключить, что одновременное действие ДНМ и равноосной растягивающей деформации могут превратить рассматриваемую решетку в ауксетик.

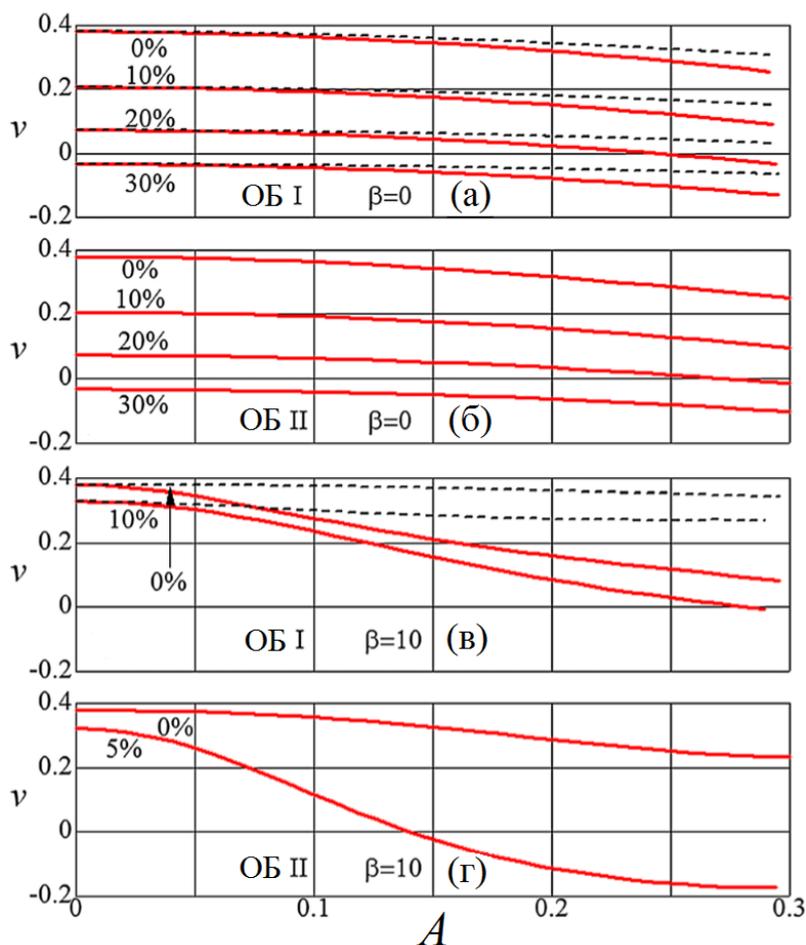


Рисунок 3.12 – Комбинированный эффект амплитуды Мод I и II, A , и равноосного растяжения решетки $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ на коэффициенты Пуассона (величина деформации указана для каждой кривой в процентах). (а) Мода I, $\beta=0$, (б) Мода II, $\beta=0$, (в) Мода I, $\beta=10$, и (г) Мода II, $\beta=10$. На (а) и (в) сплошные (пунктирные) кривые показывают ν_{xy} (ν_{yx}). На (б) и (г) $\nu_{xy} = \nu_{yx}$

3.2.6. Выводы по разделу 3.2

Методом молекулярной динамики для гексагональной решетки с кубически нелинейными связями изучено влияние двух ДНМ большой

амплитуды на константы упругости. Мода I, в отличие от Моды II, разрушает изотропию решетки. Обе моды проявляют модуляционную неустойчивость, которая развивается тем быстрее, чем больше амплитуда моды.

Изучено влияние только геометрической нелинейности (когда межчастичные связи подчиняются закону Гука), а также совместное влияние геометрической и физической нелинейности (когда учитывается кубическая нелинейность в межчастичных взаимодействиях).

Установлено, что с ростом амплитуды мод модули Юнга возрастают, а коэффициенты Пуассона уменьшаются, причем, эффекты нелинейности проявляются значительно сильнее в случае нелинейных межчастичных связей, что не противоречит здравому смыслу. Тем не менее, в пределах исследованного диапазона амплитуд мод $A < 0,3$, коэффициенты Пуассона не достигают отрицательных значений. При $A > 0,3$ развитие модуляционной неустойчивости мод происходит слишком быстро (в течение нескольких колебательных периодов).

Исследовано совместное влияние колебательных мод и всестороннего растяжения на константы упругости гексагональной решетки. Показано, что для достаточно больших значений амплитуды мод A и достаточно большого отрицательного гидростатического давления решетка становится частичным или полным ауксетиком, то есть один или оба коэффициента Пуассона становятся отрицательными (см. рисунок 3.12).

Таким образом, обнаружен новый источник ауксетизма, состоящий в возбуждении в нелинейной (геометрически или геометрически и физически) решетке ДНМ большой амплитуды и приложении достаточно большого всестороннего растяжения.

3.3. Модуляционная неустойчивость делокализованных нелинейных мод

В данном разделе подробно анализируется явление модуляционной неустойчивости, упоминавшееся в разделе 3.2, для всех четырех ДНМ, поддерживаемых двумерной гексагональной решеткой.

3.3.1. Описание модели

Исследуется та же гексагональная решетка, что и в разделе 3.2 [см. рисунок 3.5 (а)]. Единичные точечные массы (частицы) расположены в узлах решетки. Расстояние между ближайшими частицами были установлены равными единице. Примитивная трансляционная ячейка решетки содержит две частицы и определяется векторами трансляции $(\sqrt{3}, 0)$ и $(\sqrt{3}/2, 3/2)$, как показано красными пунктирными линиями на рисунке 3.5 (а). Каждая частица имеет две степени свободы, которые являются компонентами вектора перемещения в плоскости $xу$.

Каждая частица взаимодействует с тремя ближайшими частицами и с тремя третьими соседями. Параметры потенциала (2.3) следующие: $L=1$ для ближайших взаимодействий и $L=2$ для взаимодействий с третьими соседями. Для коэффициента линейной жесткости принимаем $k=1$ для обоих типов связей. Коэффициент при кубическом слагаемом для обоих типов связей берется $\beta=10$ (жесткий тип нелинейности).

Для того, чтобы изучить влияние размера расчетной ячейки на результат, вычисления проводились для ячеек, содержащих 30×30 и 60×60 примитивных трансляционных ячеек (1800 и 7200 частиц, соответственно). В обоих направлениях использовались периодические граничные условия. Шаг по времени при численном интегрировании уравнений движения частиц был равен

0,004 безразмерных единиц времени, а продолжительность численных экспериментов составляла 6000 безразмерных единиц времени, что оказалось достаточным для наблюдения изучаемых явлений. Тепловые флуктуации в систему изначально не вводились.

ДНМ возбуждались путем задания начальных перемещений и нулевых начальных скоростей частицам решетки в соответствии с симметрией моды (более подробная информация приведена ниже).

Степень пространственной локализации энергии в двумерной решетке можно охарактеризовать безразмерным параметром L , который рассчитывался следующим образом

$$L = \frac{\sum_{n=1}^N e_n^2}{\left(\sum_{n=1}^N e_n\right)^2}. \quad (3.8)$$

Здесь e_n – это полная (кинетическая плюс потенциальная) энергия n -й частицы, а N – число частиц в системе. Потенциальная энергия частицы рассчитывается путем суммирования половин энергий ее связи с шестью частицами (трех ближайших соседей и трех третьих соседей). Как следует из выражения (3.8), если вся энергия системы локализована на одной частице, т.е. $e_n=0$ для всех n , за исключением одной частицы, то $L = 1$. Если энергия равномерно распределяется между всеми частицами, то есть $e_n=e$ для всех n , то $L=1/N$, что близко к нулю для большого числа частиц N .

3.3.2. Результаты моделирования

Чечин и др. с помощью теоретико-группового подхода нашли четыре ДНМ в двумерной гексагональной решетке, которые являются точными решениями уравнений движения частиц, независимо от типа взаимодействия между

частицами и от амплитуды моды [217]. Стробоскопические картины движения частиц в пределах одного полупериода для этих мод представлены на рисунке 3.13. Такие моды легко возбудить путем задания начальных смещений частицам согласно симметрии моды, при нулевых начальных скоростях. В модах I и III все частицы колеблются с одинаковой амплитудой. В моде II половина частиц неподвижна, а в моде IV каждая четвертая частица неподвижна, в то время как остальные частицы колеблются с одинаковой амплитудой. Все моды характеризуются одним параметром, а именно амплитудой колебания движущихся частиц. По этой причине эти ДНМ являются одномерными.

Мода I разрушает изотропию гексагональной решетки, в то время как три остальные моды сохраняют ее.

На рисунке 3.14 показаны зависимости частоты от амплитуды колебаний, рассчитанные для четырех мод, показанных на рисунке 3.13. Моды I и III имеют почти идентичные зависимости частоты амплитуды и самые высокие частоты колебаний. Мода II имеет самую низкую частоту, в то время как мода IV имеет промежуточные значения частот. Все четыре моды демонстрируют жесткий тип нелинейности, т.е. их частота возрастает с увеличением амплитуды. Такое поведение связано с выбором положительного значения β в выражении (2.3) для межчастичного потенциала. Верхний край спектра малоамплитудных колебаний решетки составляет около 0,39 условных единиц (горизонтальная пунктирная линия на рисунке 3.14). Частоты мод I и III ответвляются от верхнего края спектра, а две других моды (II и IV) имеют частоты в спектре и только при очень больших амплитудах колебаний ($A > 0,1$) частота моды IV выходит выше верхней границы спектра.

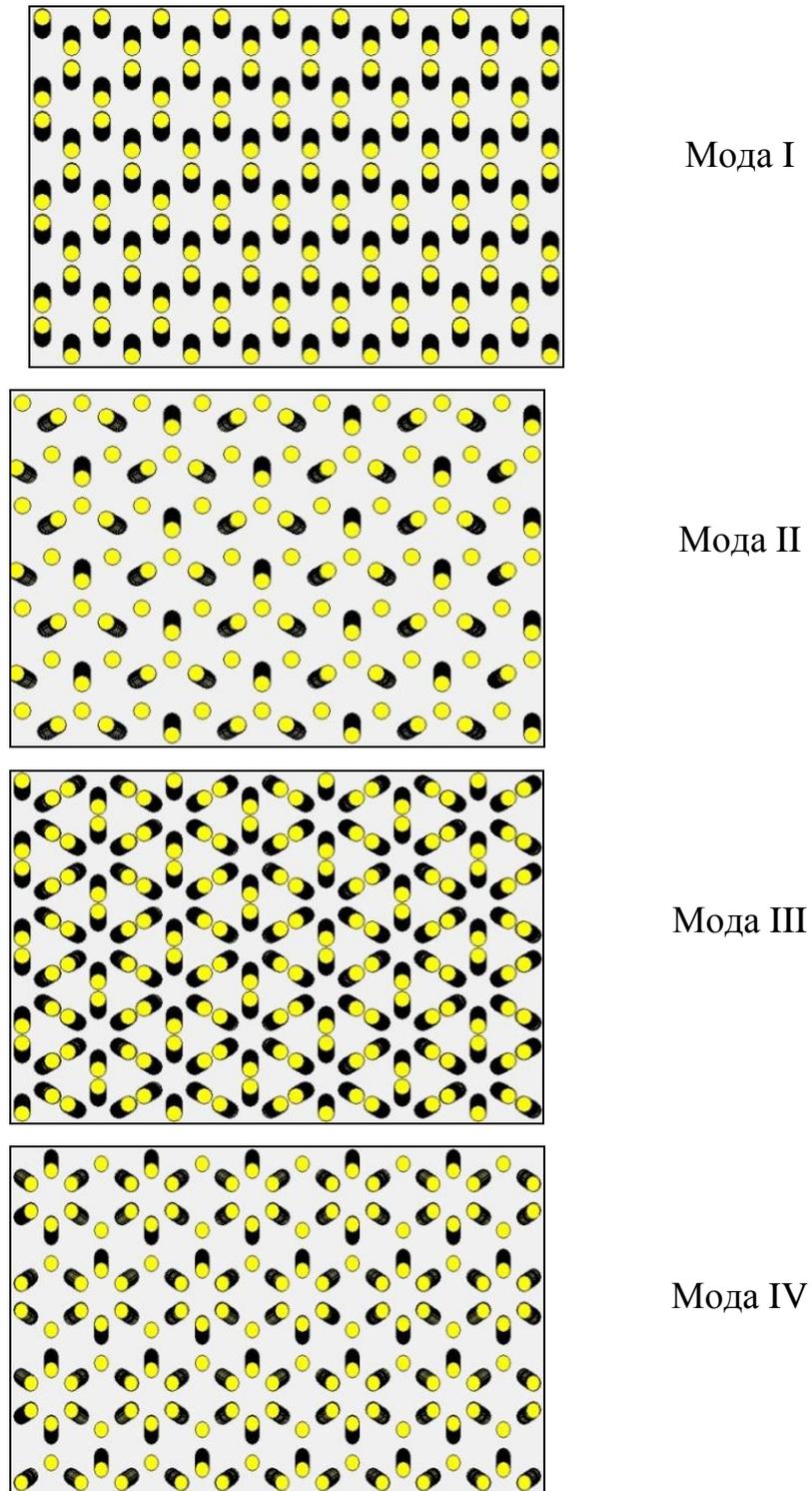


Рисунок 3.13 – Четыре ДНМ в гексагональной решетке, найденные в работе [217] с помощью теоретико-группового подхода. Показаны стробоскопические картины движения частиц за один полупериод колебания

Исследуемая нелинейная решетка поддерживает существование дискретных бризеров (ДБ). Пример такой пространственно-локализованной моды колебаний приведен на рисунке 3.15, где показаны (а) стробоскопическая картина движения частиц в окрестности ДБ и (б) зависимость y -компоненты смещения центральной и ближайшей к ней частицы от времени. Две центральные частицы ДБ осциллируют в противофазе с амплитудой 0,184 усл. ед. и частотой 0,44 усл. ед. Обратим внимание на то, что амплитуда ДБ определяется как амплитуда колебаний его центральных частиц. Как видно из рисунка 3.15, частица соседняя с центральной осциллирует в противофазе с центральной частицей и отношение их амплитуд приблизительно равно 2. Прочие частицы имеют намного меньшие амплитуды колебаний. Амплитудно-частотная зависимость для ДБ приведена на рисунке 3.14 (кружки соединенные линией). Частота ДБ возрастает с увеличением амплитуды и лежит выше спектра малоамплитудных колебаний решетки, что и обеспечивает его существование в течение долгого времени без затухания.

На рисунке 3.14 зависимость частоты ДБ от амплитуды дается для амплитуд $A > 0,11$. Это связано с тем, что ДБ в данной работе возбуждались простым отклонением двух частиц, связанных короткой связью, вдоль оси y в противоположных направлениях. Начальные смещения других атомов, а также их скорости были равны нулю. Такие начальные условия довольно далеки от истинной колебательной моды, поэтому часть энергии, данной системе в нулевой момент времени, рассеивается по решетке в виде малоамплитудных тепловых колебаний. Для начальных перемещений меньше определенного порогового значения, ДБ не возбуждается из-за диссипации энергии. Для того, чтобы получить ДБ с амплитудами $A < 0,11$, следует использовать более точные начальные условия.

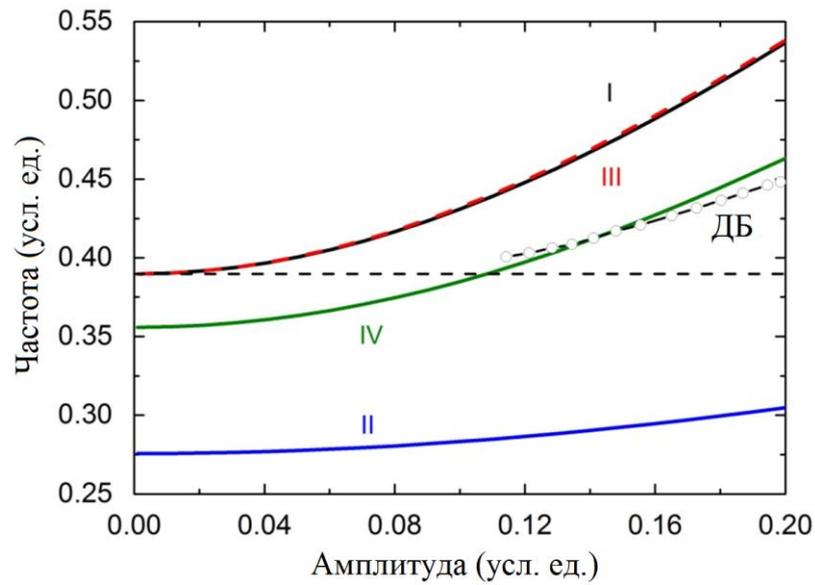


Рисунок 3.14 – Зависимость частоты колебаний от амплитуды для четырех делокализованных коротковолновых колебательных мод, представленных на рисунке 3.13. Горизонтальная пунктирная линия показывает верхний край спектра малоамплитудных колебаний решетки. Кругками, соединенными линией, показана зависимость частоты от амплитуды, вычисленная для ДБ (см. рисунок 3.15)

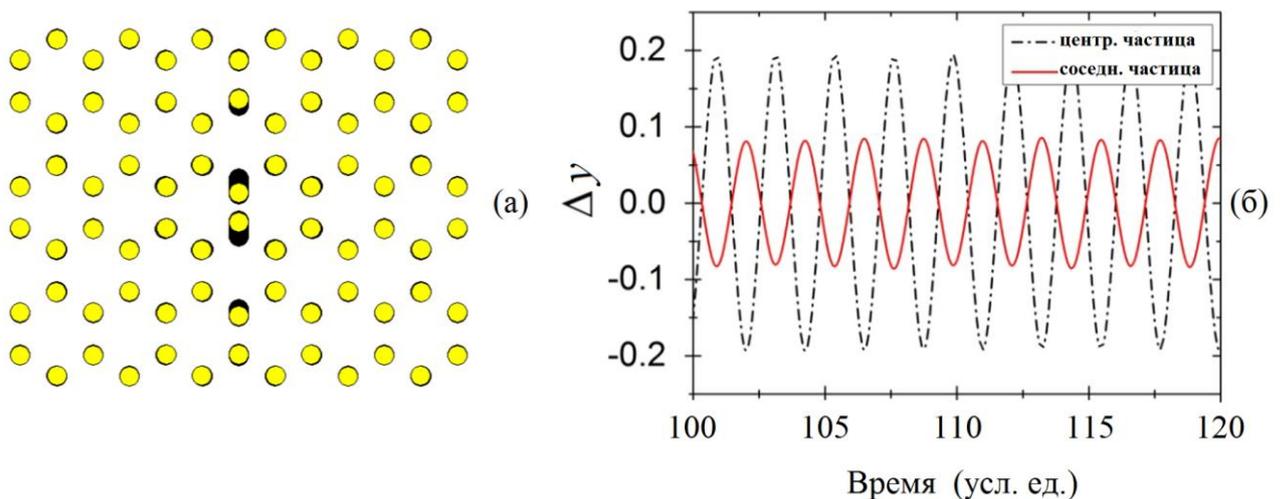


Рисунок 3.15 – (а) Стробоскопическая картина движения частиц в окрестности ДБ за один полупериод колебания. (б) y -компоненты смещений центральной частицы ДБ и соседней с ней частицы как функции времени

Проанализируем неустойчивую динамику мод I, II, III и IV, представленных на рисунке 3.13.

Зависимости параметра локализации L от времени для моды I с различными значениями начальных амплитуд (указаны для каждой кривой) изображены на рисунке 3.16 для двух размеров расчетной ячейки: (а) 30×30 и (б) 60×60 примитивных трансляционных ячеек. Все кривые ведут себя аналогичным образом. В начальный период времени энергия равномерно распределена между всеми частицами и, следовательно, параметр локализации L близок к нулю. Обратим внимание на то, что начальное возмущение не вводилось в систему. Тем не менее, ошибки округления, а также ошибки численного интегрирования играют роль возмущений. Как видно из рисунка 3.16, развитие неустойчивости колебательных мод приводит к резкому увеличению параметра локализации, что связано с образованием высокоэнергетических ДБ в системе. Возникшие ДБ очень медленно излучают энергию в виде волн малой амплитуды, что приводит к постепенному уменьшению параметра локализации. В конце концов, система достигает теплового равновесия, когда энергия близка к равномерному распределению по всем частицам и параметр локализации колеблется вокруг небольшого значения в силу короткоживущих тепловых флуктуаций. Амплитуда этих колебаний очень мала и не заметна в масштабе рисунка 3.16.

Для моды III поведение кривых $L(t)$ аналогично тому, что наблюдалось для моды I (см. рисунок 3.17). Для обеих мод существует четкая тенденция: время до наступления модуляционной неустойчивости (момент резкого скачка параметра локализации) и максимальное значение параметра локализации L увеличиваются с уменьшением начальной амплитуды мод, A . Кроме того, максимальная величина параметра локализации L примерно в два раза выше для моды III, чем для моды I и в 5-6 раз выше для малой расчетной ячейки, чем для большой.

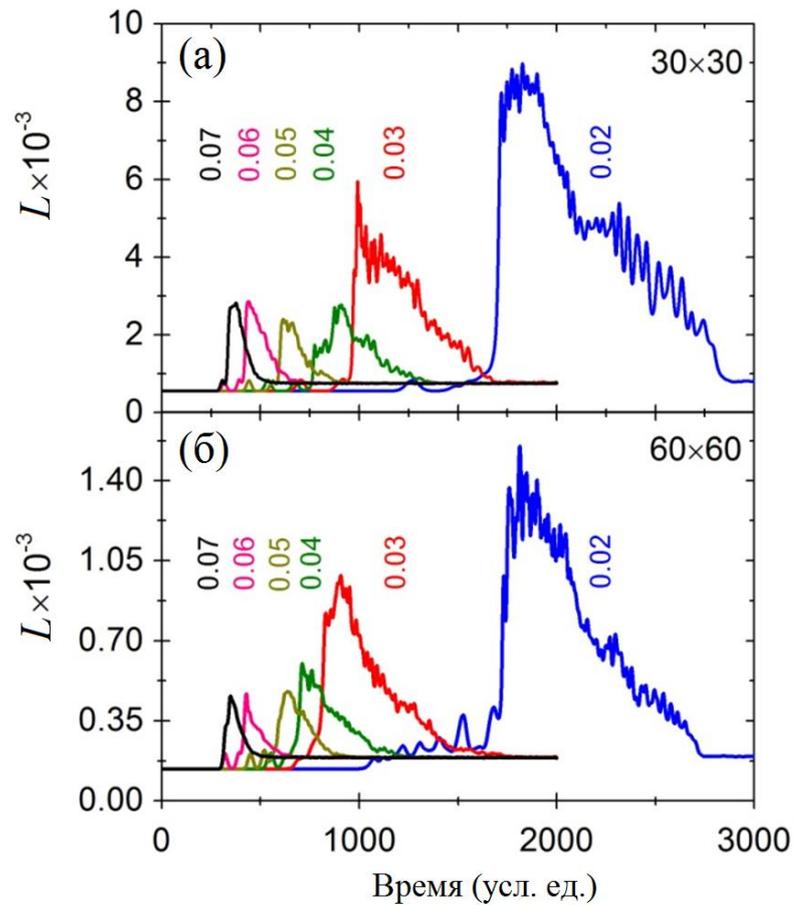


Рисунок 3.16 – Параметр локализации L как функция времени для различных значений начальных амплитуд A моды I (указаны для каждой кривой). Результаты получены для расчетных ячеек, содержащих (а) 30×30 и (б) 60×60 примитивных ячеек

Приведем картины эволюции распределения энергии по площади моделируемой двумерной решетки. С этой целью окрасим частицы так, что минимальной по всем частицам энергии соответствует белый цвет, а максимальной – черный.

Для моды I результаты показаны на рисунке 3.18. В начальный момент времени энергия распределена поровну между всеми частицами (данный режим тривиален и не представлен на рисунке). Развитие неустойчивости моды I приводит в момент времени $t=680$ к появлению неоднородности распределения

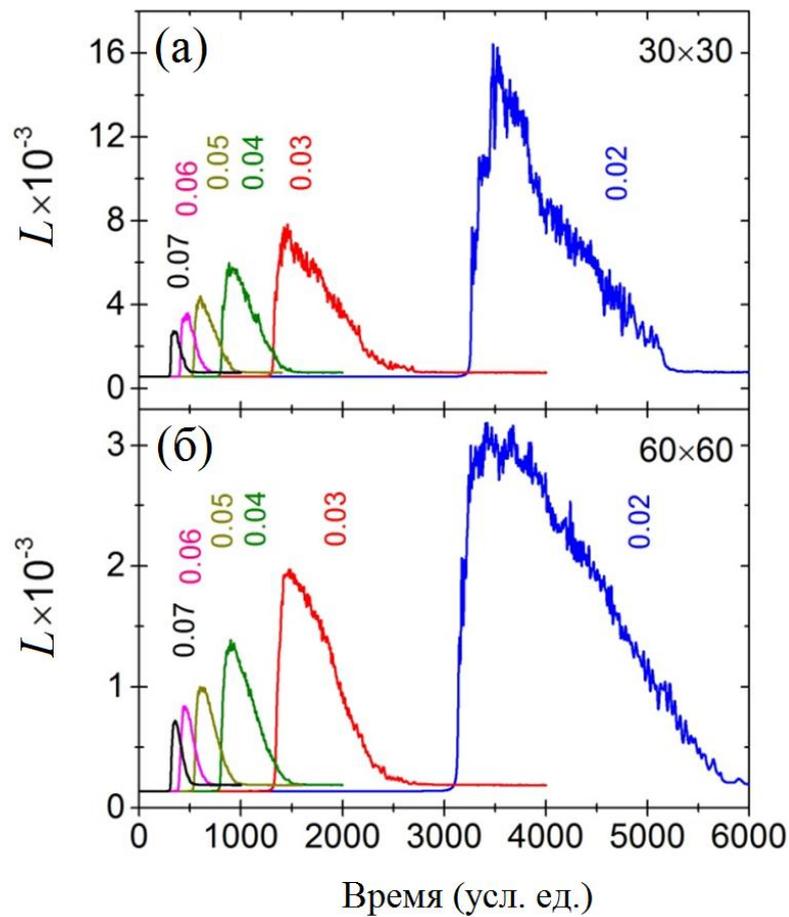


Рисунок 3.17 – Параметр локализации L как функция времени для различных значений начальных амплитуд A моды III (указаны для каждой кривой). Результаты получены для расчетных ячеек, содержащих (а) 30×30 и (б) 60×60 примитивных ячеек

энергии, которая проявляется в виде волны вдоль оси y [рисунок 3.18(а)]. Тем не менее, такое распределение энергии также нестабильно, и к моменту времени $t=1120$ формируются пять ДБ, которые выглядят как пары соседних частиц с высокой энергией. Один из пяти ДБ оказался движущимся, что видно из сравнения рисунков 3.18 (б) и (в). Возникшие ДБ медленно излучают энергию в виде низкоамплитудных фоновых волн и, наконец, в момент $t=2400$ система приходит в состояние, представленное на рисунке 3.18 (г), где наблюдаются тепловые флуктуации с коротким временем жизни.

Распад моды III происходит по сценарию, отличающемуся от того, что наблюдался для моды I (сравните рисунок 3.18 и рисунок 3.19). При $t=1100$ мода III трансформируется в коротковолновую моду колебаний, в которой две подрешетки периодически обмениваются своей энергией, как показано на рисунке 3.19 (а). Эти колебания также неустойчивы и их эволюция приводит к образованию при $t=1350$ четырех локализованных областей с высокой плотностью энергии (рисунок 3.19 (б)). В дальнейшем, при $t=1500$, эти области трансформируются в шесть долгоживущих ДБ, см. рисунок 3.19 (в). ДБ медленно излучают свою энергию и к моменту времени $t=2400$ устанавливаются равновесные тепловые колебания с кратковременными флуктуациями энергии. Таким образом, модуляционная неустойчивость мод I и III заканчивается равномерным распределением энергии по всем колебательным степеням свободы, но достигается это состояние через пространственную локализацию энергии в виде долгоживущих ДБ.

Модуляционная неустойчивость наблюдается также и для мод II и IV. Однако распад этих мод не приводит к пространственной локализации энергии, как это наблюдалось для мод I и III, а происходит прямой переход к тепловым колебаниям с короткоживущими флуктуациями энергии. Это связано с тем, что частоты мод II и IV при малых амплитудах находятся глубоко в спектре фононных колебаний решетки (см. рисунок 3.14). При этих условиях не может произойти формирование ДБ с частотами выше спектра колебаний решетки. На рисунке 3.20 дана эволюция во времени параметра локализации L для мод (а) II и (б) IV при начальных амплитудах мод $A=0,03$. Продолжительность развития неустойчивости составляет около 2500 единиц времени для моды II и 600 единиц времени для моды IV. Представленный результат был получен для расчетной ячейки, содержащей 30×30 примитивных трансляционных ячеек, но он слабо зависит от размера расчетной ячейки.

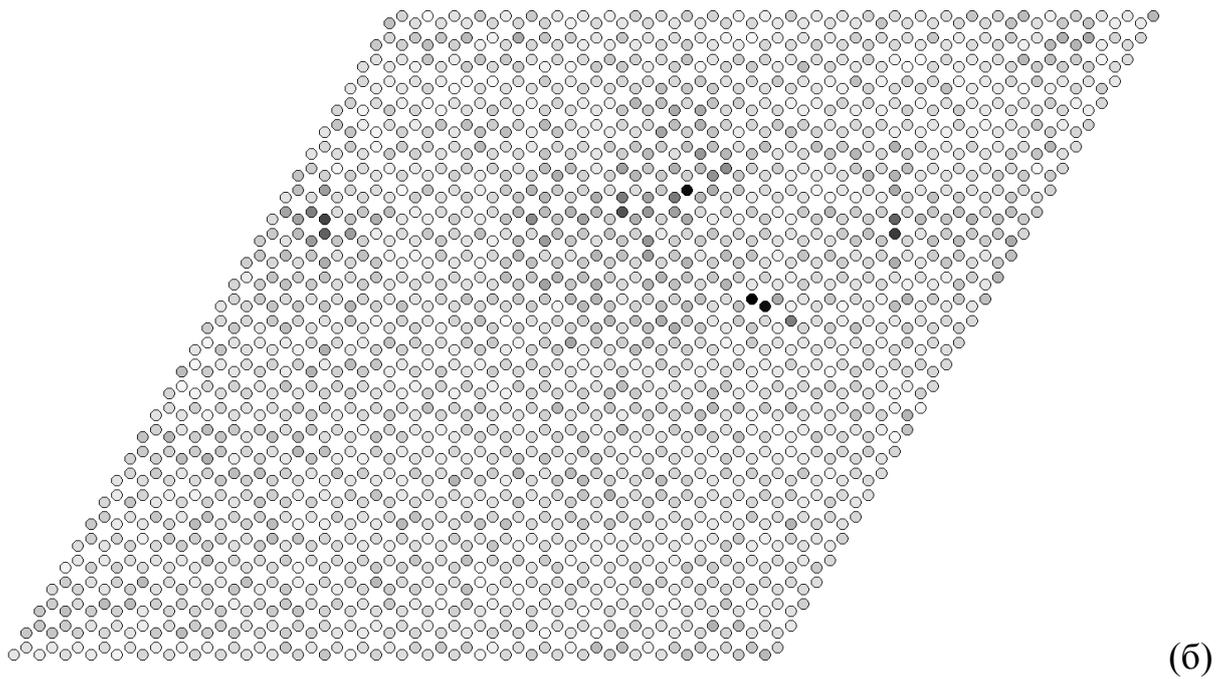
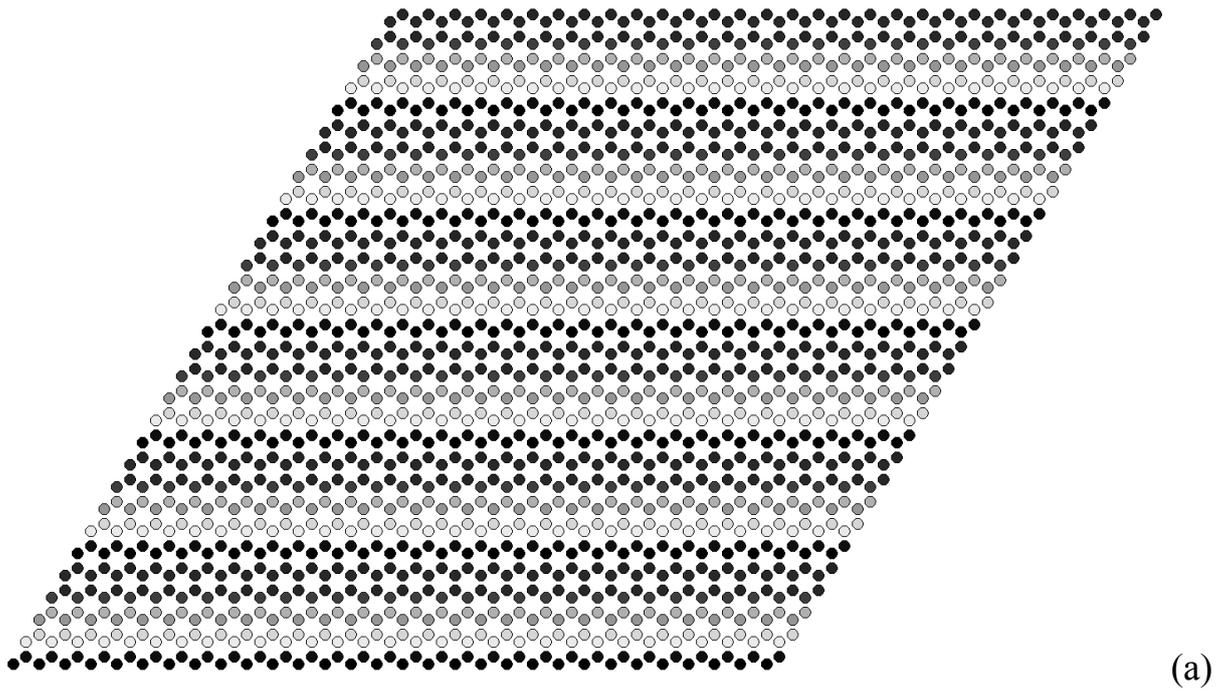


Рисунок 3.18 – Эволюция распределения энергии по частицам в результате развития модуляционной неустойчивости моды I с начальной амплитудой $A=0.03$ в расчетной ячейке из 30×30 примитивных ячеек. Черный цвет – максимальная энергия, белый – минимальная. (a) $t=680$, (б) $t=1120$

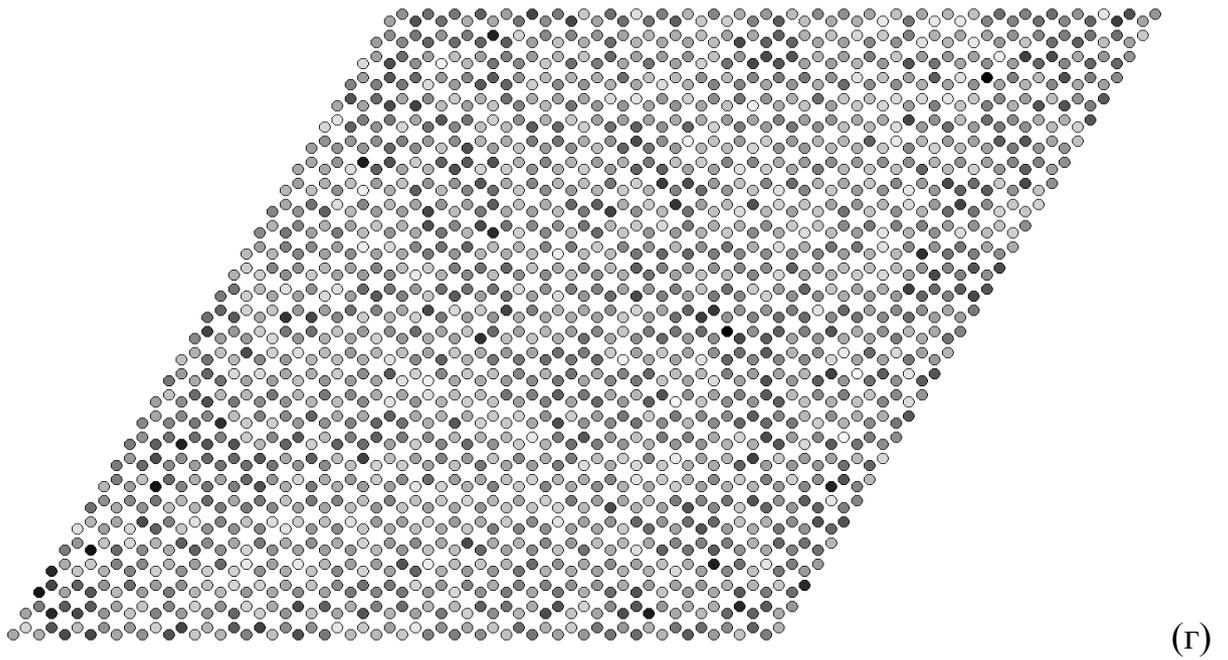
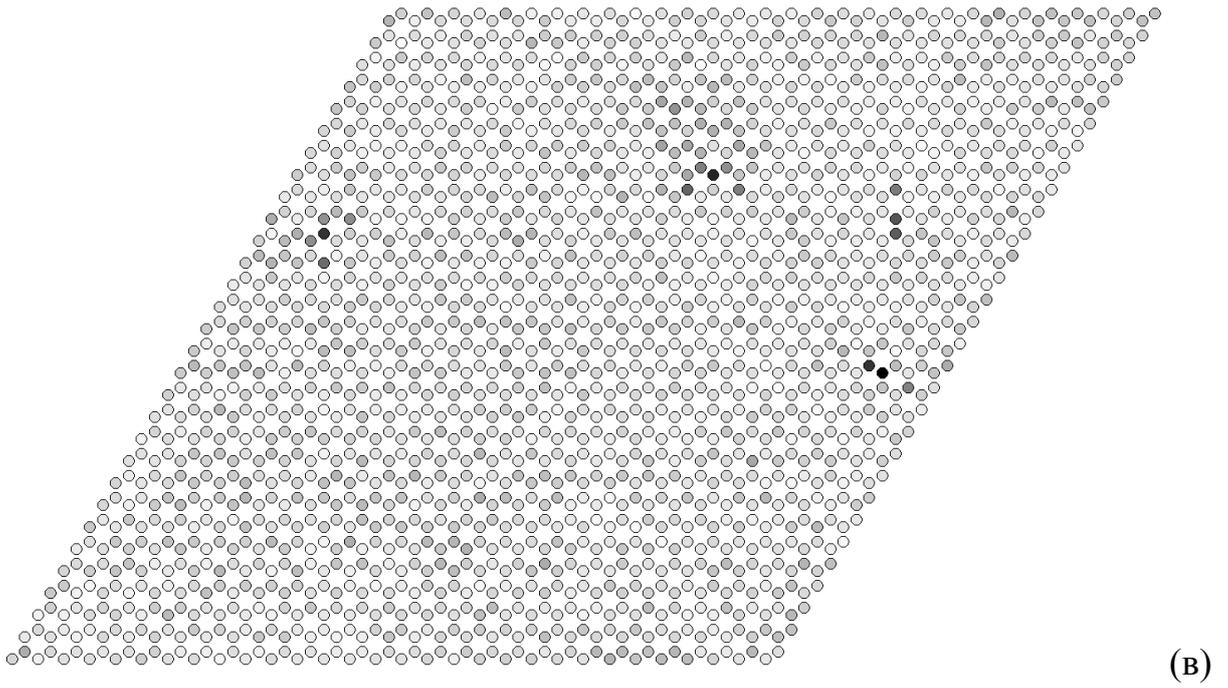


Рисунок 3.18 (продолжение). (B) $t=1160$, (Г) $t=2400$

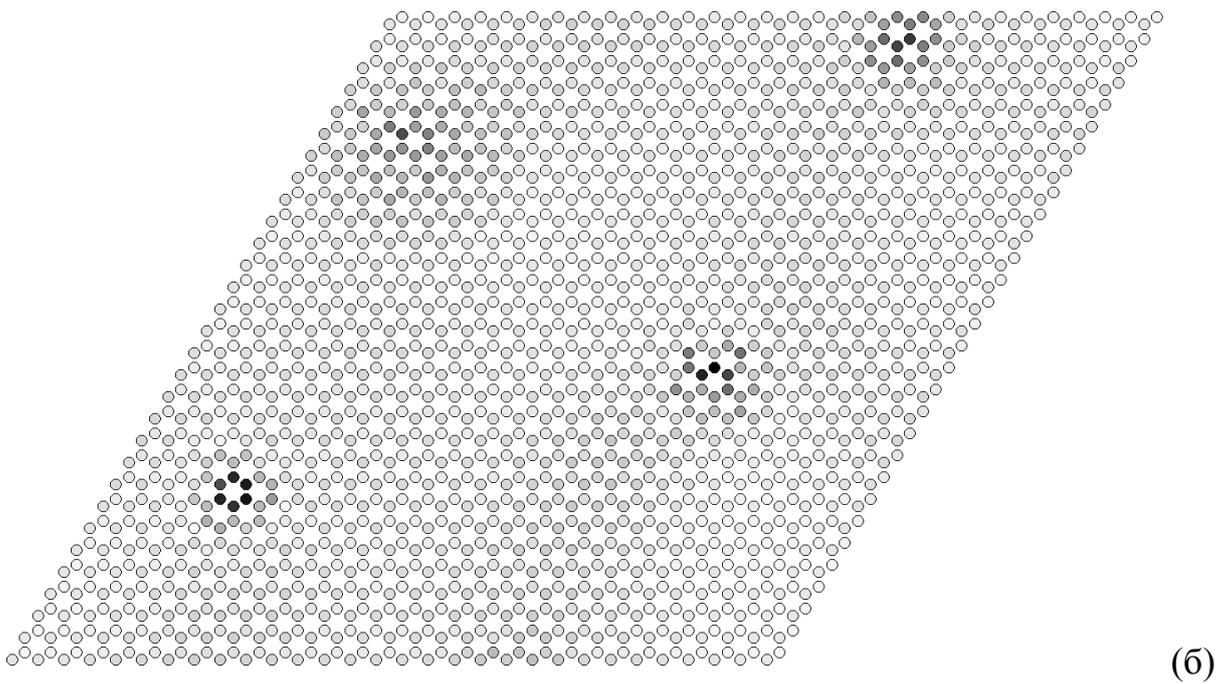
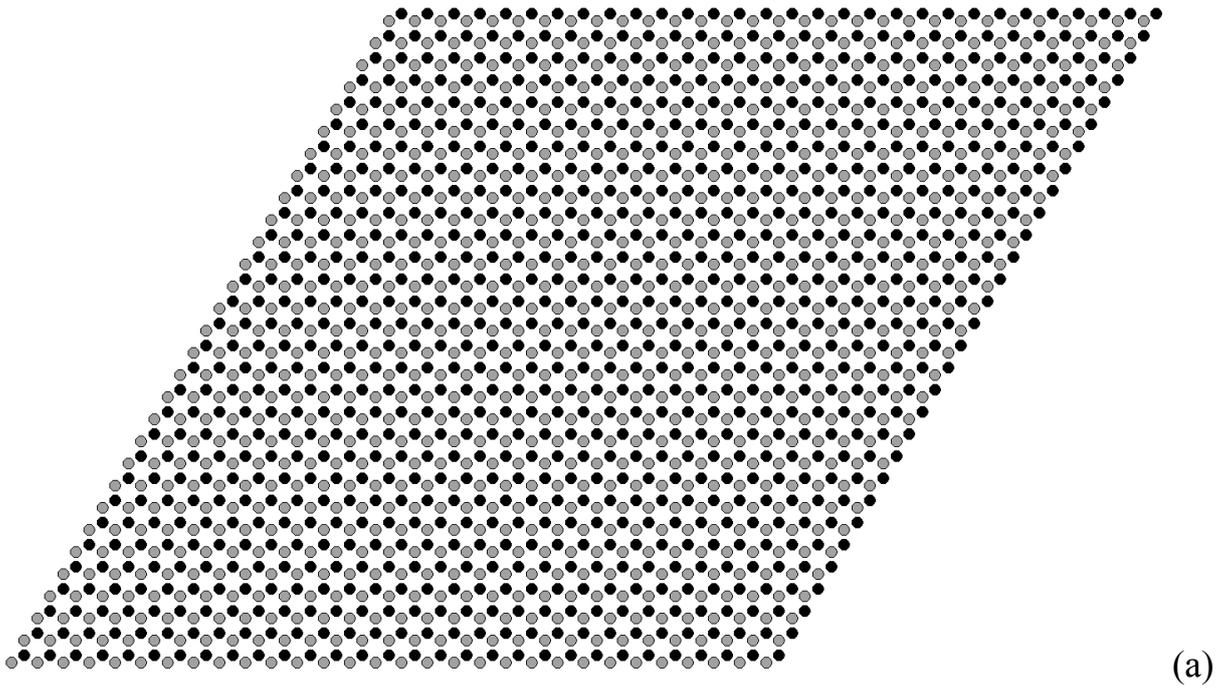


Рисунок 3.19 – Эволюция распределения энергии по частицам в результате развития модуляционной неустойчивости моды III с начальной амплитудой $A=0.03$ в расчетной ячейке из 30×30 примитивных ячеек. Черный цвет – максимальная энергия, белый – минимальная. (а) $t=1100$, (б) $t=1350$

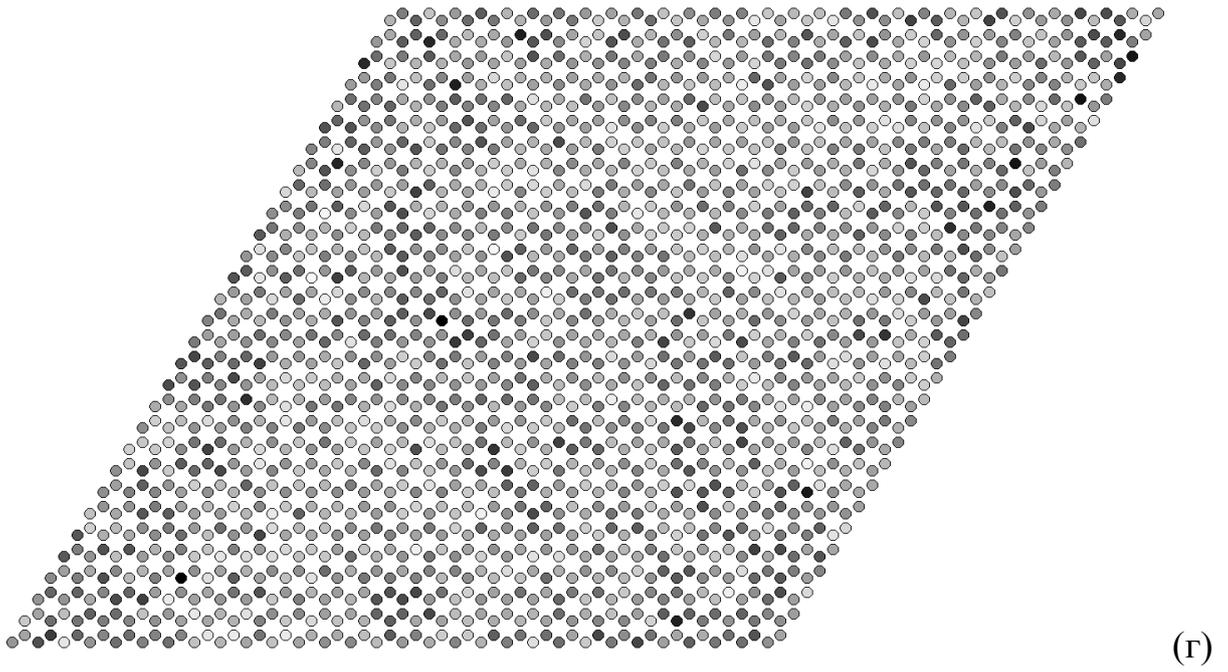
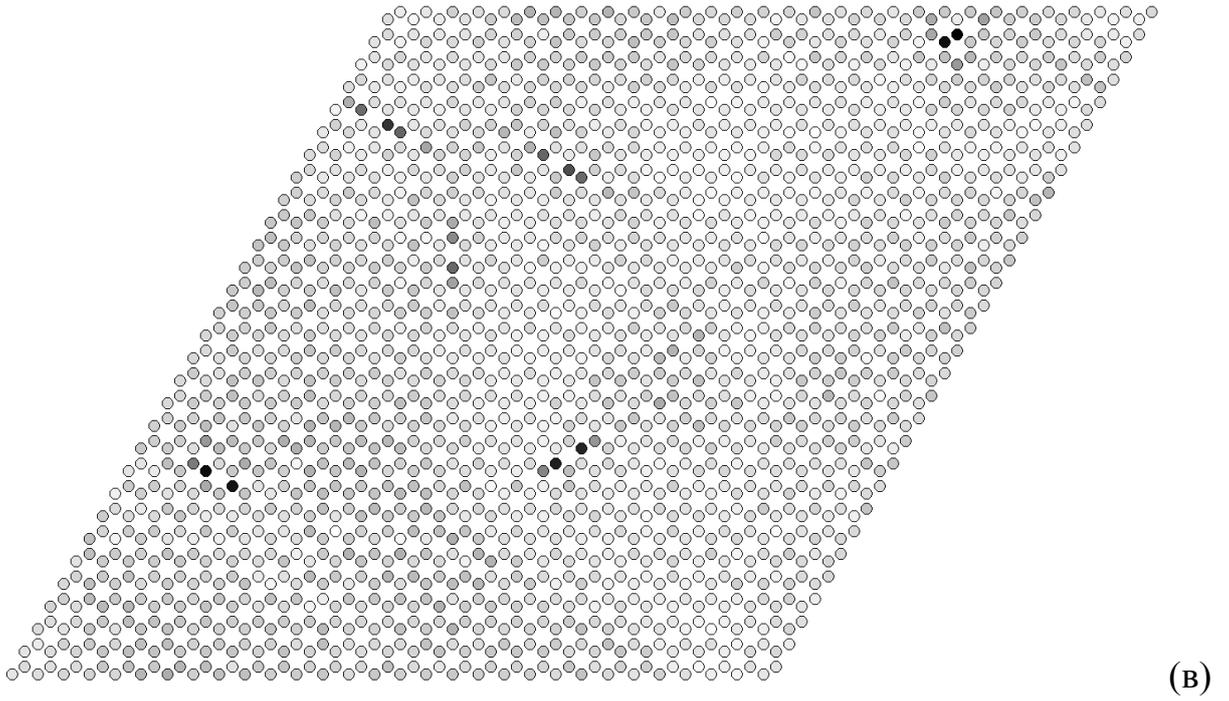


Рисунок 3.19 (продолжение). (в) $t=1500$, (г) $t=2400$

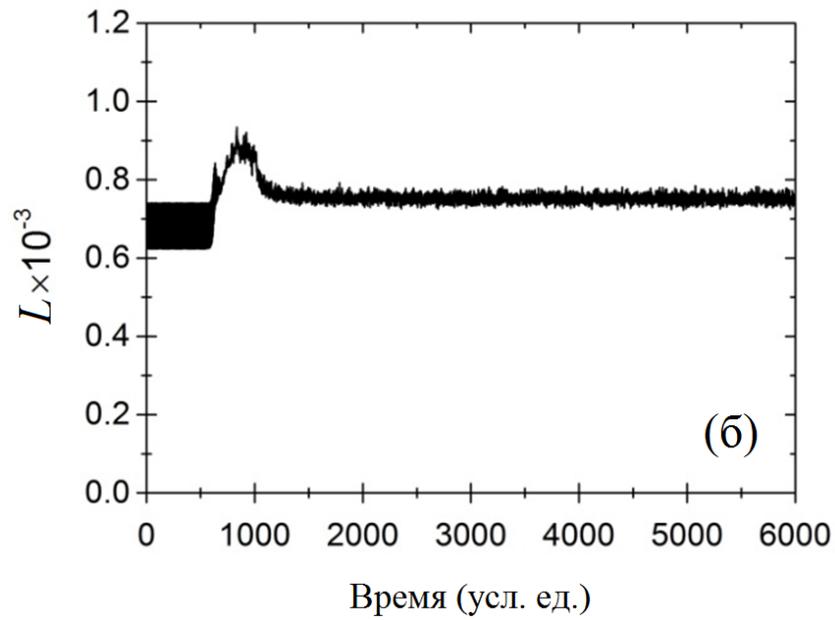
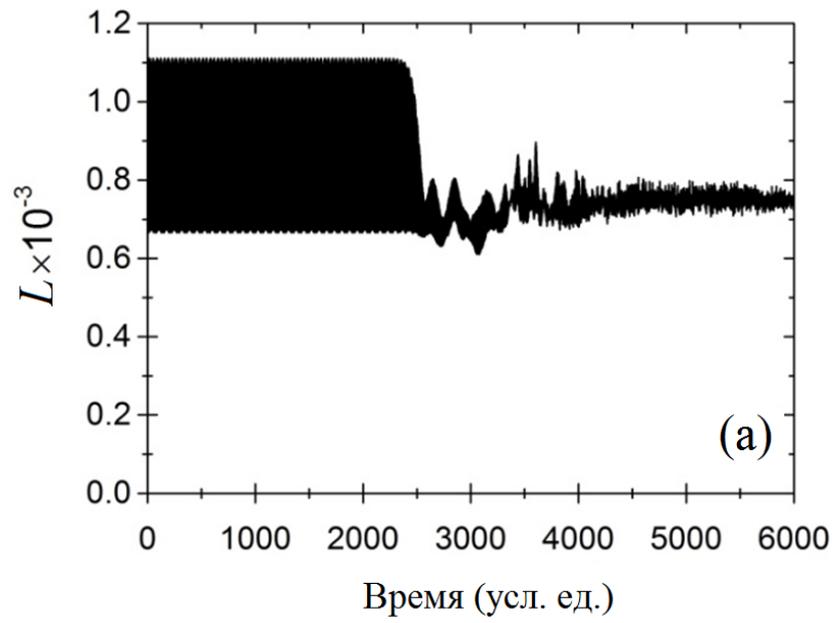


Рисунок 3.20 – Параметр локализации L как функция времени для мод (а) II и (б) IV при начальных амплитудах мод $A=0,03$. Результаты получены для расчетной ячейки, содержащей 30×30 примитивных ячеек

Следует отметить, что параметр локализации для мод II и IV не показывает внезапного роста, что связано с отсутствием режима пространственной локализации энергии в процессе эволюции этих мод.

Приведем некоторые характеристики эволюции параметра локализации L мод I и III. Как видно из рисунка 3.16 и рисунка 3.17, параметр локализации L для мод I и III изменяется по одному и тому же сценарию, который состоит из трех этапов: (1) развитие неустойчивости, когда L мало и не зависит от времени в масштабе рисунка; (2) формирование ДБ, когда L резко возрастает и остается на высоком уровне до тех пор, пока они существуют в системе; (3) L падает до малого значения, которое практически не зависит от времени, поскольку его изменение определяется короткоживущими тепловыми флуктуациями. Продолжительность первой стадии обозначим через t_1 . Эта величина в зависимости от амплитуды мод A показана на рисунке 3.21 для двух исследованных размеров расчетной ячейки. Можно сделать вывод, что время t_1 уменьшается с увеличением A и что развитие неустойчивости для моды III требует больше времени, чем для моды I. Кроме того, рисунок 3.21 ясно показывает, что размер расчетной ячейки не оказывает существенного влияния на время начала роста параметра локализации t_1 . Это особенно заметно в диапазоне высоких амплитуд, $A \geq 0,03$, где точки, полученные для двух размеров расчетных ячеек, практически сливаются.

Время жизни ДБ (продолжительность второго этапа) обозначим через t_2 . Эта величина рассчитывается как ширина пика на кривых $L(t)$. Она показана как функция амплитуды мод на рисунке 3.22. Видно, что t_2 также почти не зависит от размера расчетной ячейки для амплитуд $A > 0,04$. Стоит отметить, что при более высоких начальных амплитудах разница между режимами I и III, в терминах t_1 и t_2 постепенно исчезает, как показано на рисунке 3.21 и рисунке 3.22. По-видимому, для $A \geq 0,08$ эти различия и вовсе исчезают.

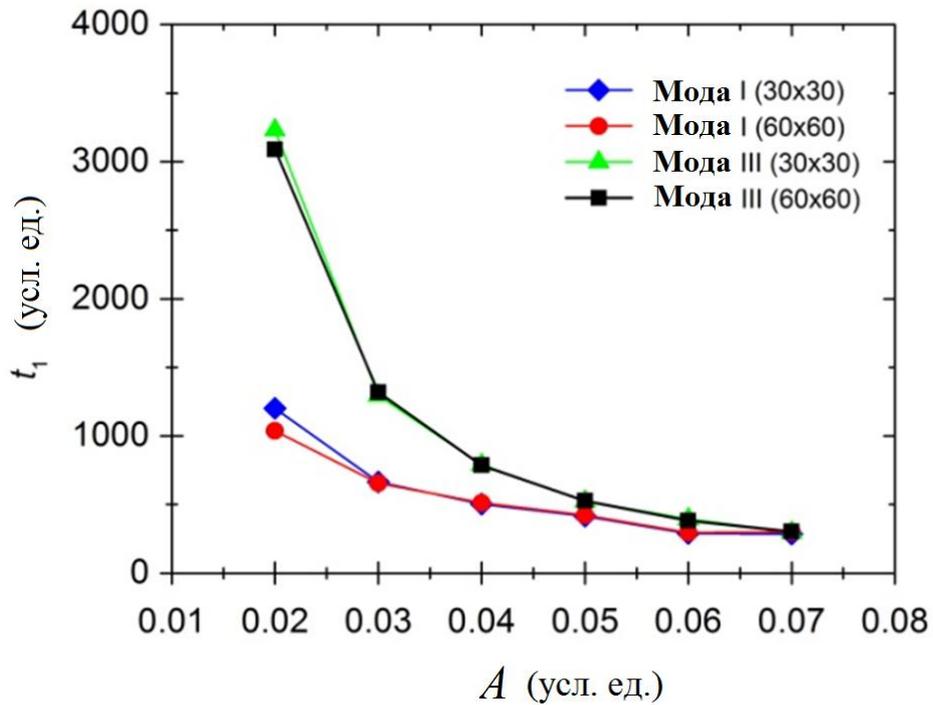


Рисунок 3.21 – Время развития модуляционной неустойчивости как функция амплитуды для мод I и III, рассчитанные для расчетных ячеек, содержащих 30×30 и 60×60 примитивных ячеек

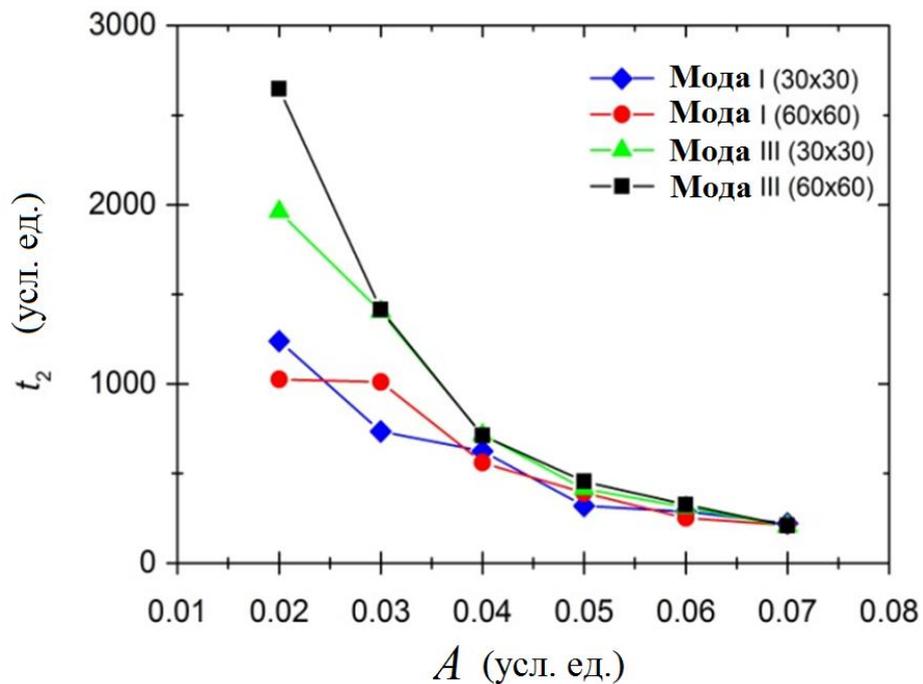


Рисунок 3.22 – Время жизни ДБ как функция амплитуды для мод I и III, рассчитанные для расчетных ячеек, содержащих 30×30 и 60×60 примитивных ячеек

3.3.3. Выводы по разделу 3.3

Впервые было изучено явление модуляционной неустойчивости для всех четырех ДНМ в двумерной гексагональной решетке с использованием метода молекулярной динамики. Основные выводы можно сформулировать следующим образом.

1. Распад мод I и III приводит к появлению долгоживущих дискретных бризеров с частотами выше спектра малоамплитудных колебаний решетки. Возникшие дискретные бризеры медленно излучают энергию в виде малоамплитудных волн и, наконец, система приходит к тепловому равновесию. Дискретные бризеры образуются потому, что моды I и III имеют частоты выше спектра малоамплитудных колебаний решетки.

2. Моды II и IV также модуляционно неустойчивы, но распадаясь, они приводят непосредственно к тепловым колебаниям с короткоживущими флуктуациями энергии, минуя фазу формирования долгоживущих дискретных бризеров. Дискретные бризеры не образуются, поскольку моды II и IV имеют частоты в спектре малоамплитудных колебаний решетки, и они не могут производить локализованные моды с частотами выше спектра.

3. Уменьшение начальной амплитуды мод I и III сопровождается увеличением максимального значения параметра локализации, длительности развития неустойчивости и времени жизни дискретных бризеров.

4. При более высоких амплитудах колебательных мод различия между эволюцией мод I и III постепенно исчезают с точки зрения длительности развития неустойчивости и времени жизни дискретных бризеров.

Представленные результаты расширяют наше понимание о динамике нелинейных решеток и о роль дискретных бризеров в процессах перехода от неравновесных состояний к тепловому равновесию.

ГЛАВА 4. ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В КРИСТАЛЛАХ МОРЗЕ

В данной главе будет показано, что вопреки сложившемуся мнению, основанному на результатах анализа одномерной цепочки Морзе, ДБ с частотой выше фононного спектра могут существовать в моноатомных двумерных и трехмерных кристаллах Морзе. Представленные в данной главе результаты были опубликованы в работах [278,281,281,299-306].

4.1. Мотивация исследования

Отправной точкой является статья Киселева и др. [298], где исследовался одномерный кристалл [рисунок 4.1 (а)] с атомами, взаимодействующими посредством одного из пяти парных межатомных потенциалов: полиномиального K_2 - K_3 - K_4 , Тоды, Борн-Маера, Леннарда-Джонса и Морзе, которые изображены на вставке на рисунке 4.1(б) под цифрами от 1 до 5, соответственно. Потенциалы нормированы так, что совмещены их точки минимума, в которых совпадают значения потенциалов, а также первые и вторые производные. Сразу заметим, что потенциалы 1 и 2 не могут применяться для описания межатомных взаимодействий в кристаллах, поскольку они описывают связь, которая не разрывается на бесконечном удалении атомов. Потенциалы 3, 4 и 5 качественно подходят для этих целей и широко используются в МД расчетах.

Строгие математические расчеты, проведенные в работе [298], показали, что в одномерных моноатомных кристаллах с потенциалами 2, 3, 4 и 5 ДБ существовать не могут, поскольку данные потенциалы обеспечивают мягкий тип нелинейности, а щели в спектре моноатомного кристалла нет.

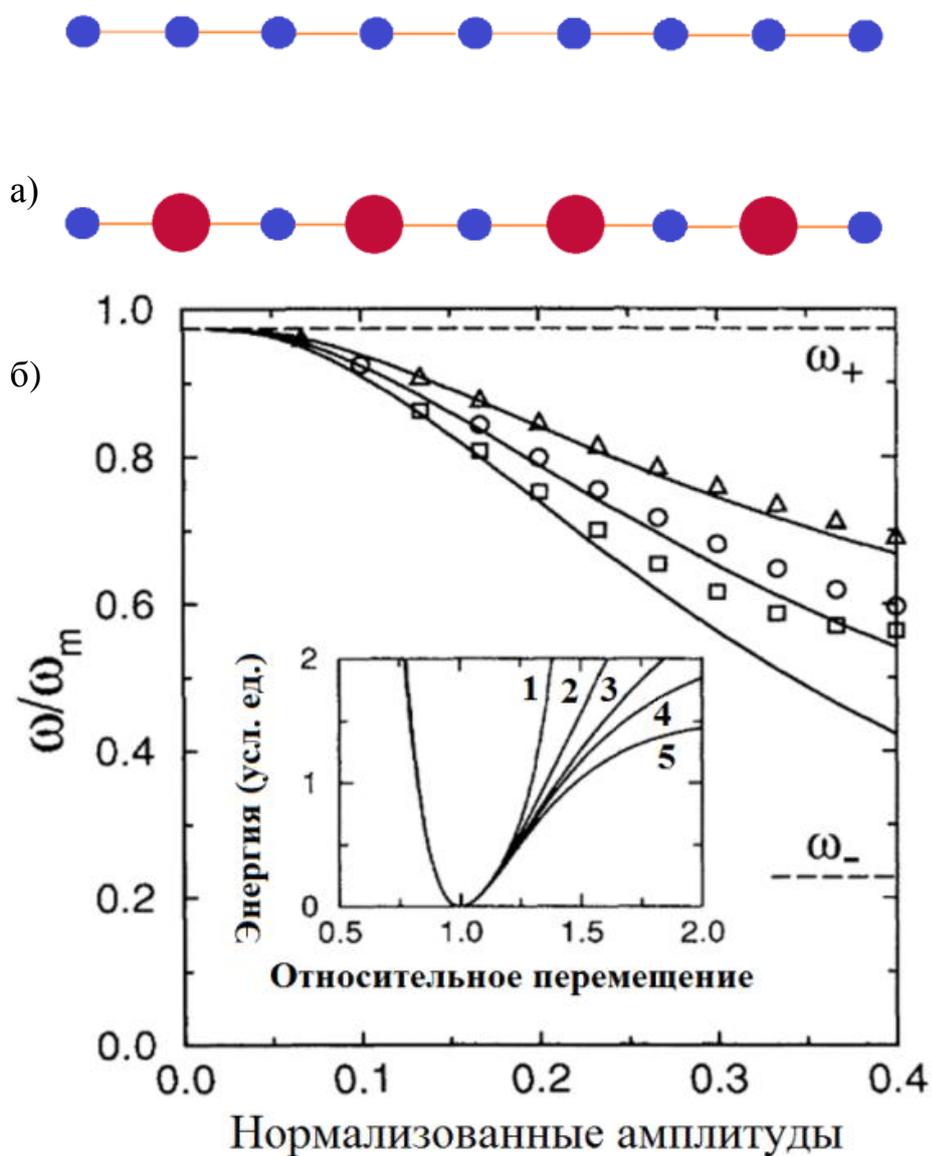


Рисунок 4.1 – На вставке показаны пять парных межатомных потенциалов: 1- K_2 - K_3 - K_4 , 2 - Тоды, 3 - Борн-Маера, 4 - Леннарда-Джонса и 5 - Морзе.
 (а) Одномерные моноатомный (сверху) и биатомный (снизу) кристаллы.
 (б) Безразмерная частота ДБ как функция амплитуды щелевого ДБ для биатомного кристалла для потенциалов 3 (треугольники), 4 (кружки) и 5 (квадраты). Щель в фоновом спектре биатомного кристалла располагается в диапазоне частот от ω_- до ω_+ . Адаптировано из работы [298]

Рассмотрев биатомный кристалл с чередующимися легкими и тяжелыми атомами, авторам удалось возбудить щелевые ДБ, то есть ДБ с частотами, лежащими в щели фононного спектра. Безразмерная частота щелевого ДБ как функция его амплитуды представлена на рисунке 4.1(б) для потенциалов 3 (треугольники), 4 (кружки) и 5 (квадраты). Отметим, что среди трех данных потенциалов наиболее мягким является потенциал Морзе, поскольку частота ДБ для него спадает с амплитудой быстрее, чем для двух других потенциалов.

На основании результатов данной работы был сделан вывод о том, что реалистичные парные межатомные потенциалы дают мягкий тип нелинейности и в кристаллах со сплошным спектром не могут реализовываться ДБ с частотами выше фононного спектра. Следовательно, при поиске ДБ внимание следует уделять только кристаллам, имеющим достаточно широкую щель в фононном спектре. Например, атом натрия в 5,5 раз легче атома йода, что обеспечивает наличие щели в фононном спектре кристалла NaI и, следовательно, возможность существования в нем щелевых ДБ. Совершенно не случайно, что первая работа, выполненная с использованием метода молекулярной динамики (МД), в которой была показана возможность возбуждения ДБ в кристалле, касалась щелочно-галогенидного кристалла NaI [10]. Для этого же кристалла был проведен ряд экспериментов, доказывающих наличие в них ДБ в условиях теплового равновесия при повышенных температурах [11].

Вывод, сделанный в работе [298], затормозил поиски ДБ в чистых металлах и других важных кристаллах, не имеющих щели в фононном спектре.

Возникает вопрос, не является ли сделанный вывод следствием одномерности кристалла, рассмотренного в [298]? Нет ли возможности возбудить ДБ с частотами выше фононного спектра в моноатомных кристаллах Морзе размерности два и три? Исследование, представленное в данной главе, было направлено на то, чтобы ответить на эти вопросы и ответы оказались положительными.

4.2. Моноатомный двумерный кристалл Морзе

4.2.1. Детали компьютерного эксперимента

Рассматривается треугольная двумерная решетка, показанная на рис. 2.3(а). Прimitivesкая трансляционная ячейка треугольной решетки включает лишь один атом.

Взаимодействие атомов задавалось посредством парного потенциала Морзе, описанного в разделе 2.3, формула (2.2).

Для анализа влияния жесткости связи на характеристики нелинейной динамики решетки были выбраны значения параметра потенциала Морзе $\alpha=4$ и $\alpha=5$, при $D=r_m=1$, при которых проявляется дальнедействующий характер потенциала. Как уже отмечалось, все расчеты проводятся в относительных единицах. Равновесное межатомное расстояние, достигнутое после релаксации структуры, составило $a=0.9881329$ в случае $\alpha=5$ и $a=0.96555659$ для $\alpha=4$. Для меньшего значения жесткости связи характерно большее сжатие решетки и, следовательно, меньшее межатомное расстояние. Радиус обрезки потенциала в обоих случаях составил $6.5a$.

Расчеты были проведены без учета тепловых колебаний атомов, иными словами, при температуре $T = 0$ К.

Интегрирование уравнений движения атомов в процессе молекулярно-динамических расчетов производилось с использованием метода Штормера шестого порядка точности. Интегрирование проходило с условием, что на один период колебания атома приходилось 20-30 шагов по времени. Это условие обеспечивало сохранение полной энергии системы с относительной точностью порядка 10^{-7} - 10^{-8} .

В ходе численного интегрирования отслеживались следующие параметры: перемещения и скорости атомов, их потенциальная, кинетическая и полная энергии.

4.2.2. Плотность фононных состояний

На рисунке 4.2 представлены плотности фононных состояний для значений параметра межатомного взаимодействия $\alpha = 4$ и $\alpha = 5$. Верхняя граница фононного спектра для моноатомной решетки с коэффициентом межатомного взаимодействия $\alpha = 4$ принимает значение 2.68, а для $\alpha = 5$ верхний предел фононного спектра равен 2.99.

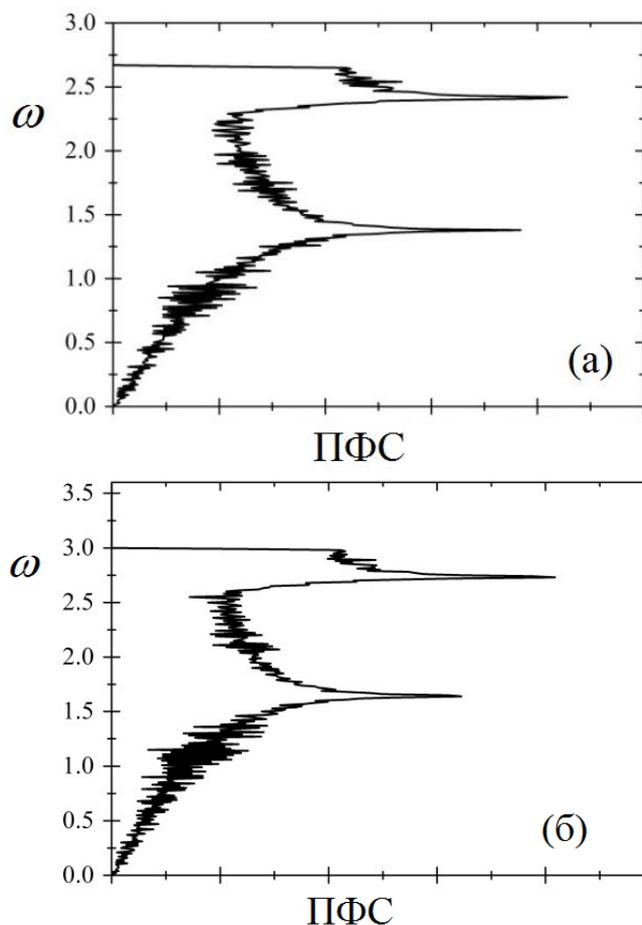


Рисунок 4.2 – плотность фононных состояний для 2D кристалла Морзе для (а) $\alpha = 4$ и (б) $\alpha = 5$

4.2.3. Возбуждение ДБ с использованием анзаца

Первым способом, использованным для возбуждения ДБ, стало использование анзаца – начальных условий, определяющих смещения и скорости атомов в некотором плотноупакованном атомном ряду в нулевой момент времени. ДБ возбуждался в центре расчетной ячейки с периодическими граничными условиями, которая содержала 160×160 атомов. Атомы имели две степени свободы – компоненты вектора перемещения в плоскости xu . Излучаемые ДБ малоамплитудные колебания поглощались введенным на периферии расчетной ячейки вязким трением.

Для изученного в данной работе *неподвижного* ДБ начальные условия задавались следующим образом

$$x_n(t) = S_n^0 + T_n^0 \cos(\omega t + \varphi_0 + \delta), \quad (4.1)$$

$$y_n(0) = 0, \quad \dot{y}_n(0) = 0. \quad (4.2)$$

где x_n^0 , y_n^0 и \dot{x}_n^0 , \dot{y}_n^0 – компоненты векторов начальных перемещений и начальных скоростей атомов выбранной плотноупакованной цепочки, n – номер атома в цепочке. Для других атомов кристалла брались нулевые начальные значения перемещений и скоростей. Функции T_n^0 и S_n^0 в (4.1) описывают амплитуду колебания атомов и смещения их центров колебания, соответственно. Данные функции имеют вид

$$T_n^0 = \frac{(-1)^n A}{\cosh[\beta(n - x_0)]}, \quad (4.3)$$

$$S_n^0 = \frac{-B(n - x_0)}{\cosh[\gamma(n - x_0)]}, \quad (4.4)$$

где амплитуду колебания ДБ определяет параметр A , амплитуду смещений центров колебаний атомов определяет параметр B , а степень пространственной локализации ДБ задают параметры β и γ . Параметр x_0 задает начальное

положение ДБ. При значении $x_0=0$ получаем ДБ центрированный на атоме плотноупакованного ряда, а при $x_0=1/2$ в центре между двумя соседними атомами.

4.2.4. Результаты моделирования свойств дискретных бризеров

В работе [302] были определены оптимальные параметры анзаца для получения ДБ и показана возможность запуска ДБ с жестким типом нелинейности в моноатомном кристалле. В данной работе был исследован стационарный ДБ, который был локализован на десятке атомов, совершающих свои колебания в противофазе в одном плотноупакованном ряду двумерной кристаллической решетки. Стробоскопическая картина движения атомов в данном ДБ показана на рисунке 4.3.

Зависимости частоты от амплитуды для полученного ДБ и соответствующие плотности фононных состояний представлены на рисунке 4.4. Интервал амплитуд A находится в пределах значений (0,0727 - 0,1298) a . При этом частота ДБ изменялась от 2,72 до 2,86 [отн. ед.] для $\alpha=4$ и от 3,039 до 3,24 [отн. ед.] для $\alpha=5$. Нижняя граница частоты бризера практически совпадает с верхней границей фононного спектра, находящегося на уровне 2,67 [отн.ед.] для $\alpha=4$ и 3,01 [отн.ед.] для $\alpha=5$ (рисунок 4.4).

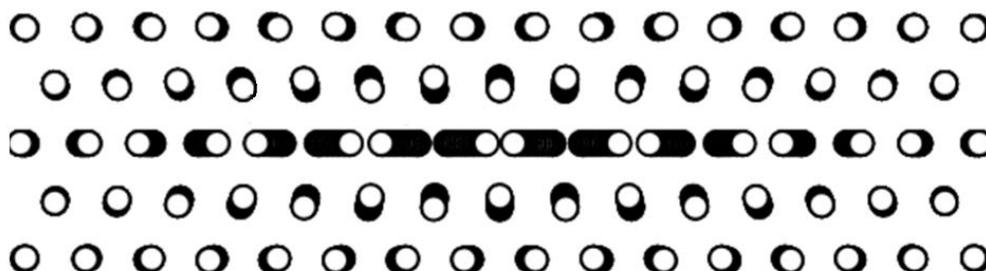
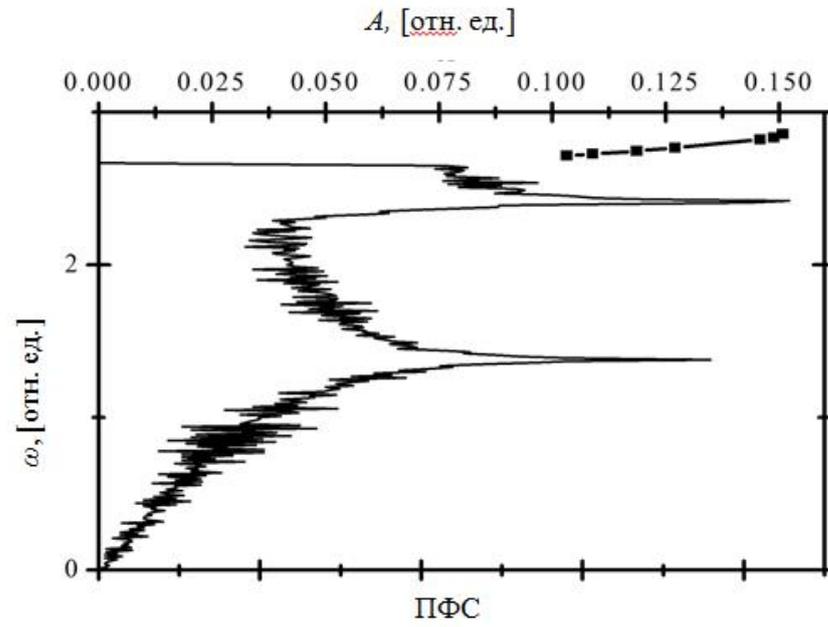
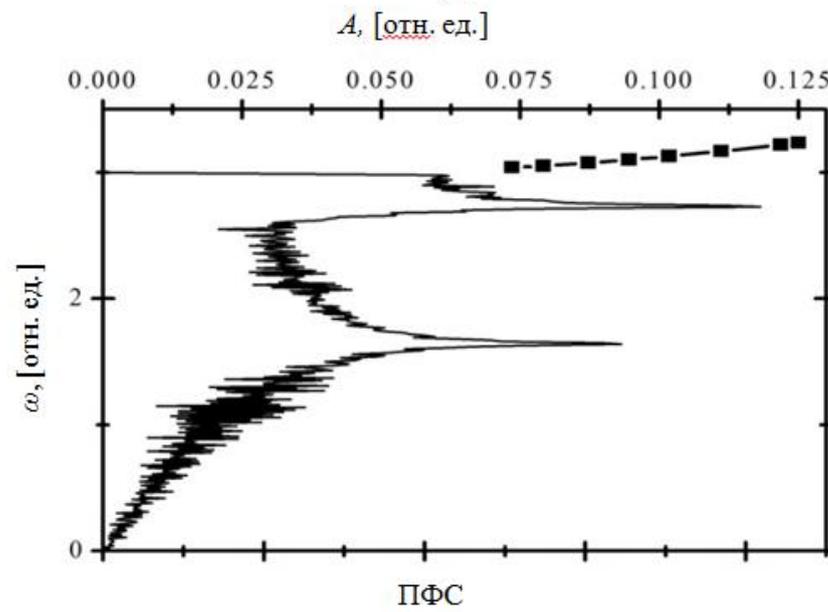


Рисунок 4.3 – Стробоскопическая картина движения атомов в двумерном моноатомном кристалле Морзе для случая ДБ, инициированного посредством применения анзаца (4.1)-(4.4)



(a)



(б)

Рисунок 4.4 – Плотности фононных состояний и амплитудно-частотные характеристики ДБ с жестким типом нелинейности в двумерном морзевском кристалле для (а) $\alpha = 4$ and (б) $\alpha = 5$

Спектр моноатомного кристалла является сплошным, поэтому ДБ с жестким типом нелинейности, для которого график зависимости $A(\omega)$ отщепляется от верхней границы фононного спектра, является единственной реализуемой возможностью существования ДБ в таком кристалле.

Было установлено, что с течением времени амплитуда ДБ квазипериодически изменяется. Это связано с тем, что данный ДБ не является точным аналитическим решением уравнения движения атомов в данной решетке при заданных начальных условиях, и в данном случае ему свойственно медленное рассеяние энергии. На рисунке 4.5 представлена средняя амплитуда колебаний A и интервалы амплитуд колебаний ДБ A_{\min} и A_{\max} как функции средней амплитуды. Можно отметить, что разброс значений практически во всем исследованном интервале изменяется незначительно и составляет $\pm 6\%$ для минимальных и $\pm 4\%$ для максимальных значений амплитуды ДБ. Параметр α , который определяет жесткость межатомной связи, является одним из важных факторов, влияющих на разброс значений амплитуды. Уменьшение параметра α приводит к возрастанию интервала $A_{\max} - A_{\min}$.

Со временем происходит осцилляция не только амплитуды, но и частоты ДБ. Проанализировав интервал частот ДБ ω_{\min} , ω , ω_{\max} (рисунок 4.6) можно сказать, что (i) относительные значения разброса частот на много меньше тех же величин для амплитудной зависимости и располагаются в пределах от 0,1% до 0,5% ω и (ii) степень разброса при увеличении амплитуды меняется не монотонно. Наибольшее время жизни возбужденного ДБ можно ожидать в интервале амплитуд $0,09 < A < 0,105$, где вариации значений ω являются наименьшими. Энергетические характеристики исследуемых бризеров как функция их амплитуды показаны на рисунках 4.7 и 4.8.

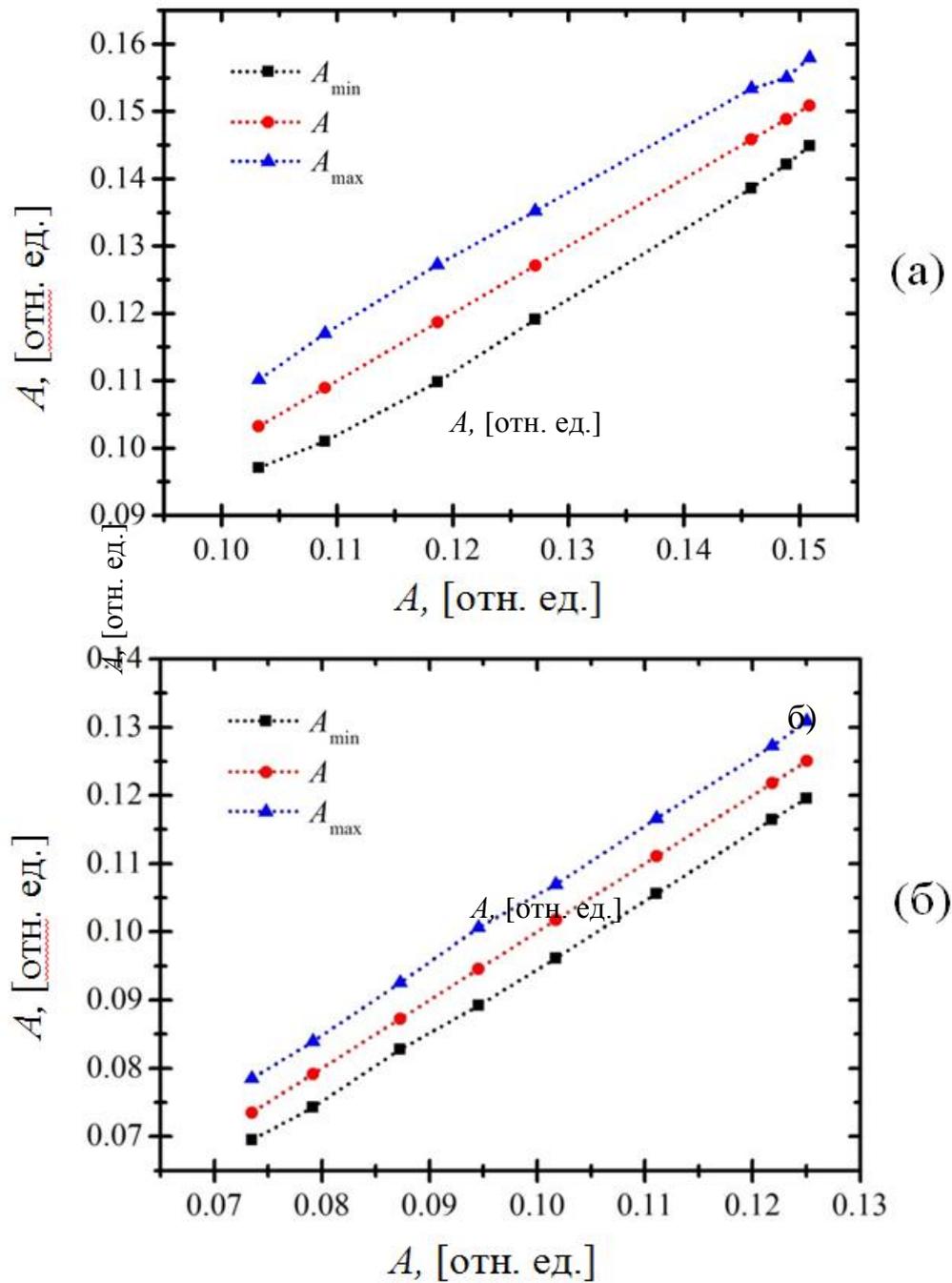


Рисунок 4.5 – Границы вариации амплитуды ДБ с течением времени как функции средней амплитуды A для двумерного морзевского кристалла для (а) $\alpha=4$ и (б) $\alpha=5$

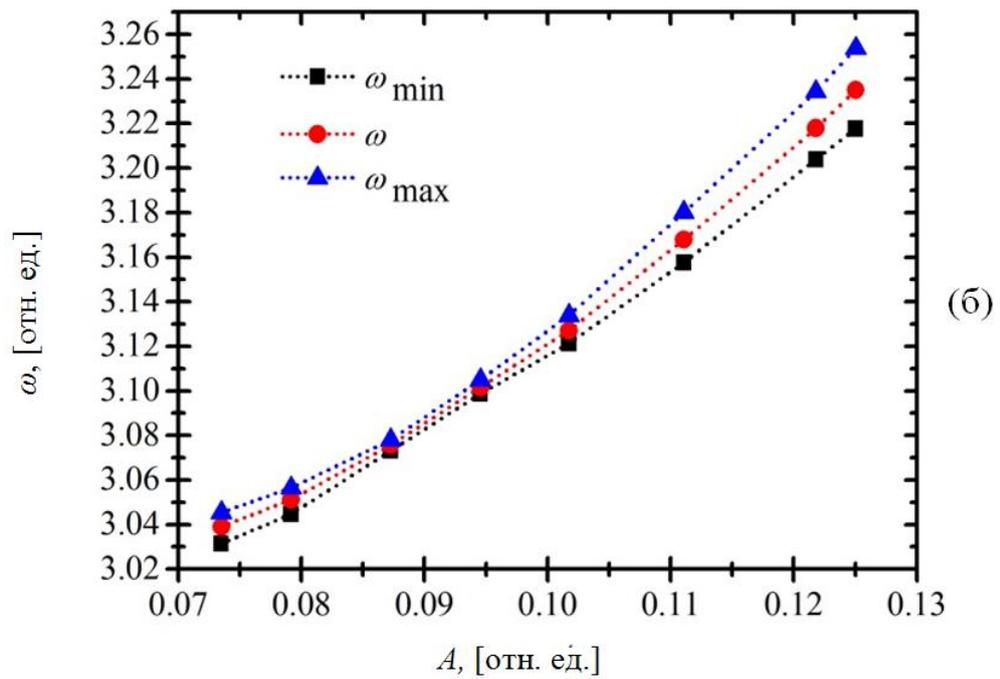
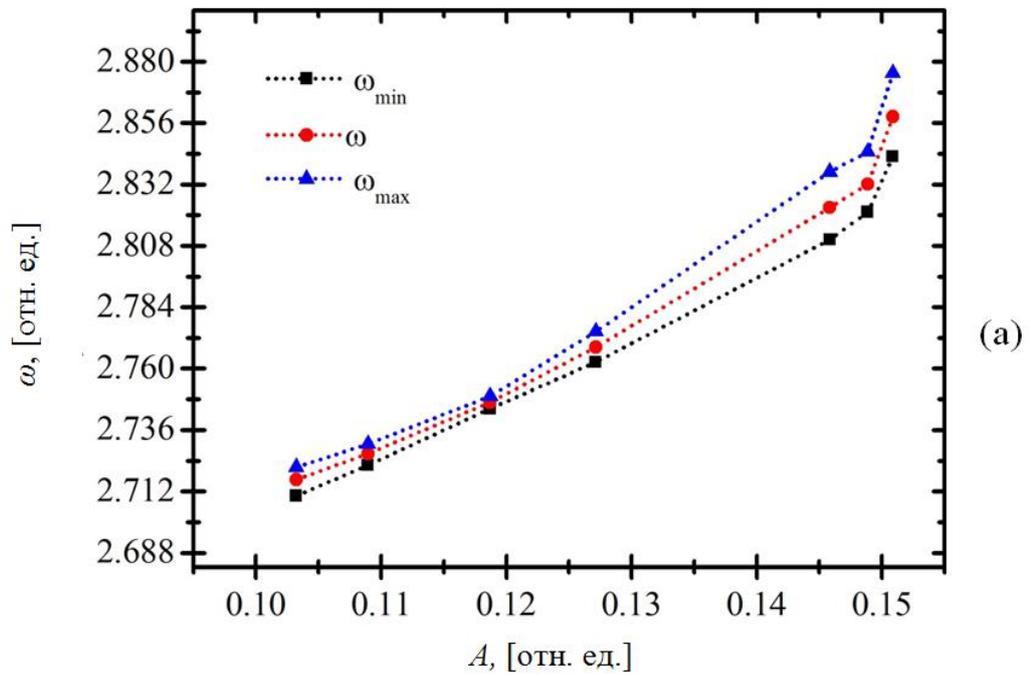


Рисунок 4.6 – Границы вариации частоты ДБ с течением времени как функции средней амплитуды A ДБ в двумерном морзевском кристалле для (а) $\alpha=4$ и (б) $\alpha=5$

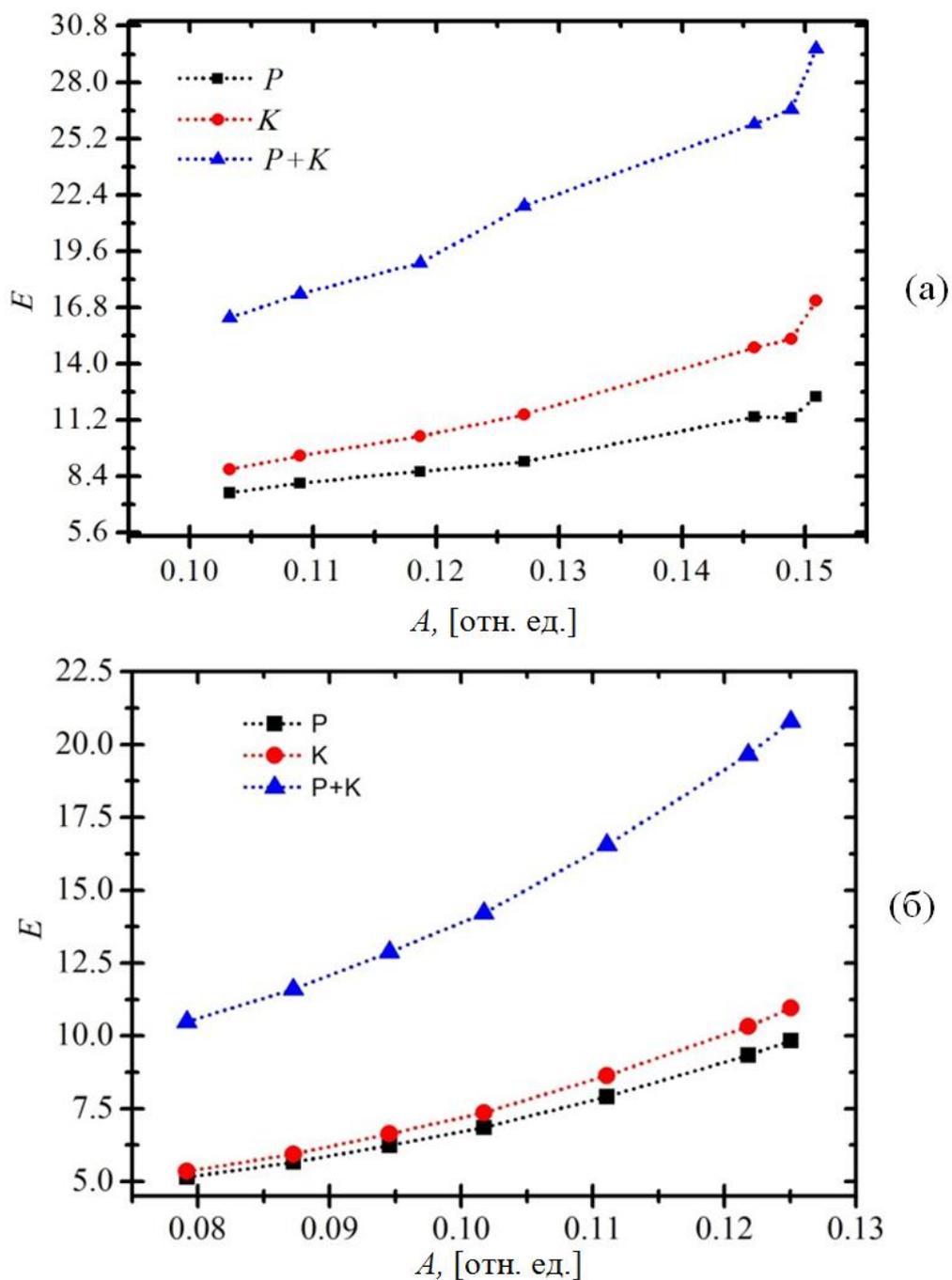


Рисунок 4.7 – Зависимости кинетической (K), потенциальной (P) и общей ($P+K$) энергии ДБ от амплитуды в двумерном морзевском кристалле для (а) $\alpha=4$ и (б) $\alpha=5$

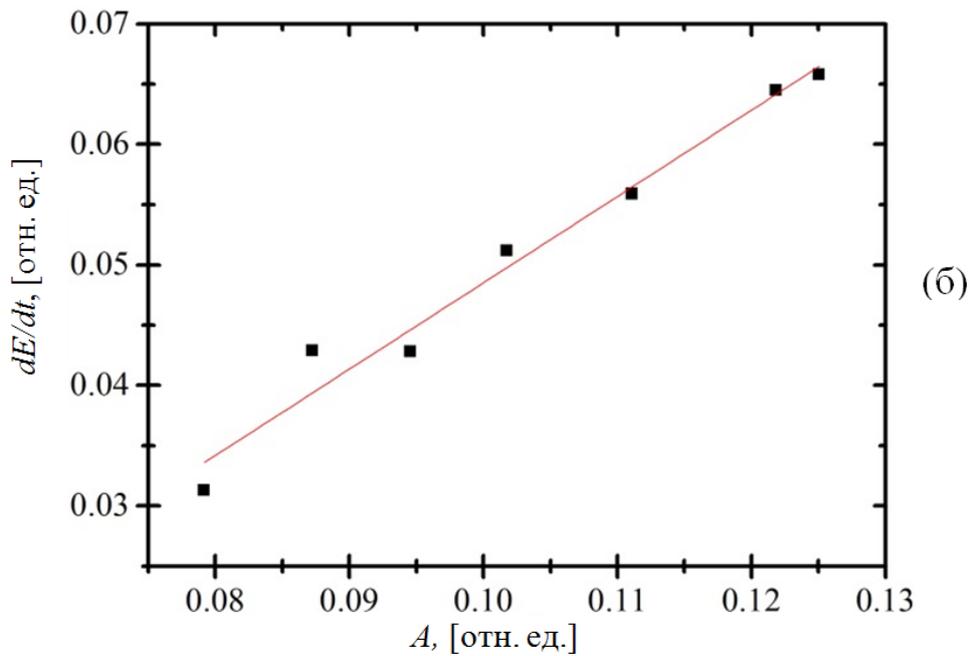
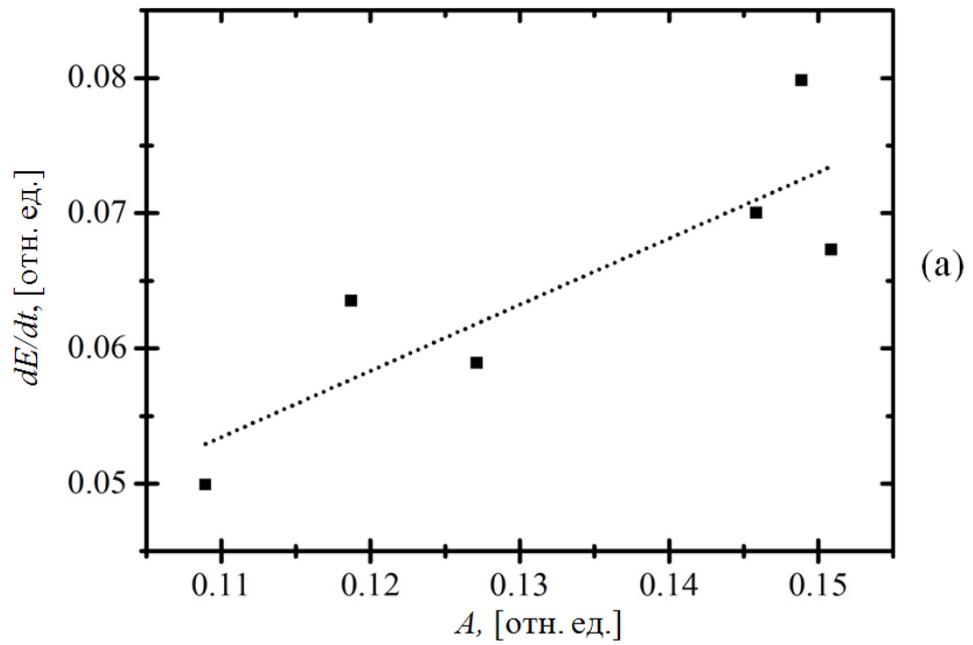


Рисунок 4.8 – Зависимость величины dE/dt , характеризующей скорость излучения энергии бризером, от его амплитуды в двумерном морзевском кристалле для (а) $\alpha=4$ and (б) $\alpha=5$

Отметим, что вариации амплитуды и частоты ДБ с течением времени могут выступать характеристикой квазибризерности ДБ в реальных кристаллах [120].

4.2.5. Реализация делокализованных нелинейных мод и анализ их свойств

В предыдущем разделе ДБ в двумерном моноатомном морзевском кристалле запускался с помощью анзаца (4.1)-(4.4). Можно отметить, что по структуре данный ДБ аналогичен мобильным бризерам, описанным в работе Хааса с соавторами [79,210,307] и, при задании определенных начальных условий, он может передвигаться по кристаллу [79].

Рассмотрим, возможно ли возбудить в этом же кристалле другой ДБ, демонстрирующий жесткий тип нелинейности.

В данном исследовании используется расчетная ячейка, содержащая 80×80 атомов, на которую были наложены периодические граничные условия. Треугольная решетка поддерживает как минимум две ДНМ, стробоскопические картины движения атомов для каждой из мод показаны на рисунках 4.9 (б) и 4.9 (в). Для анализа возможности реализации ДБ на основе данных мод был проведен анализ зависимости их частоты от амплитуды в нелинейном режиме, то есть, при значительных амплитудах колебаний. Если такая мода проявляет жесткий тип нелинейности, т.е. её частота растет с амплитудой, то посредством наложения колоколообразной функции можно локализовать в пространстве нелинейную колебательную моду и тем самым получить ДБ.

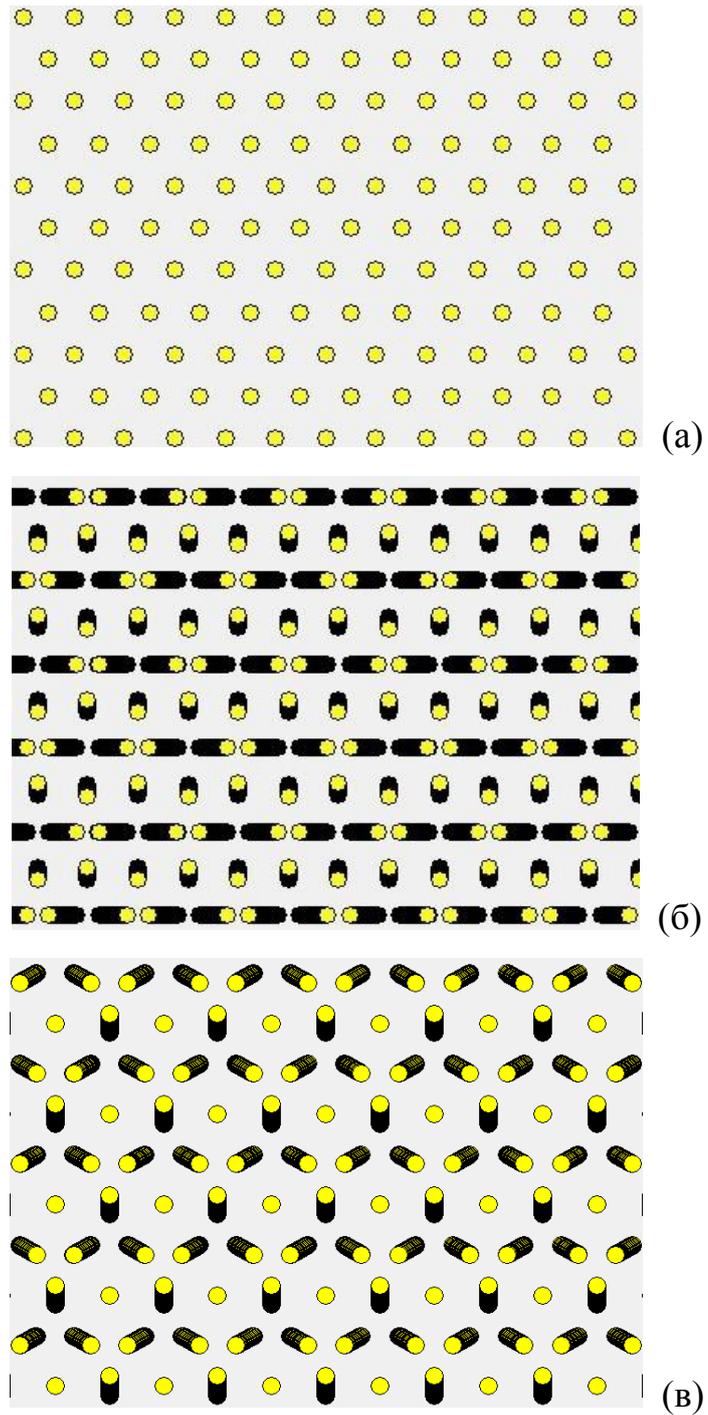


Рисунок 4.9 – (а) Двумерный кристалл, атомы которого расположены в узлах треугольной решетки. (б, в) Стробоскопическая картина движения атомов для двух ДНМ, поддерживаемых данной решеткой

На рисунке 4.10 показаны амплитудно-частотные зависимости двух ДНМ для двух случаев. В первом случае рассматривался постоянный объем расчетной ячейки (сплошная линия), а во втором сохранялось нулевое давление в системе (пунктирная линия) и было разрешено термическое расширение атомов. Горизонтальная штриховая линия отображает верхнюю границу фононного спектра кристалла где $\omega_{\max} = 2.995$. Из рисунка 4.10 видно, что при постоянном объеме частоты данных фононных мод в нелинейном режиме возрастают с амплитудой, отщепляясь от верхней границы фононного спектра. А при нулевом внешнем давлении частоты этих мод убывают с увеличением амплитуды. Следовательно, ДБ может существовать только при условии, что кристалл будет в достаточной степени сдерживать тепловое расширение, порождённое ДБ, так, чтобы частота ДБ находилась выше фононного спектра кристалла. Далее будет показано, как в двумерном морзевском кристалле выдержать это условие.

4.2.6. Возбуждение дискретных бризеров путем наложения локализирующей функции на делокализованные нелинейные моды

Возбуждение низкосимметричного ДБ. Для получения ДБ применим наложение экспоненциально локализованных колоколообразных функций на ДНМ. Расчетная ячейка содержала 80×80 атомов, с наложенными периодическими граничными условиями. Для погашения малоамплитудных волн, которые вследствие неточности начальных условий излучает ДБ, на границе расчетных ячеек была введена вязкость. Расположение центра колоколообразной функции как на одном из покоящихся атомов, так и в точке равноудаленной от трех соседних атомов, приводило к получению ДБ с осью симметрии второго порядка. Относительно малая степень локализации, полученных нами ДБ, показала слабую зависимость результатов от точки центрирования.

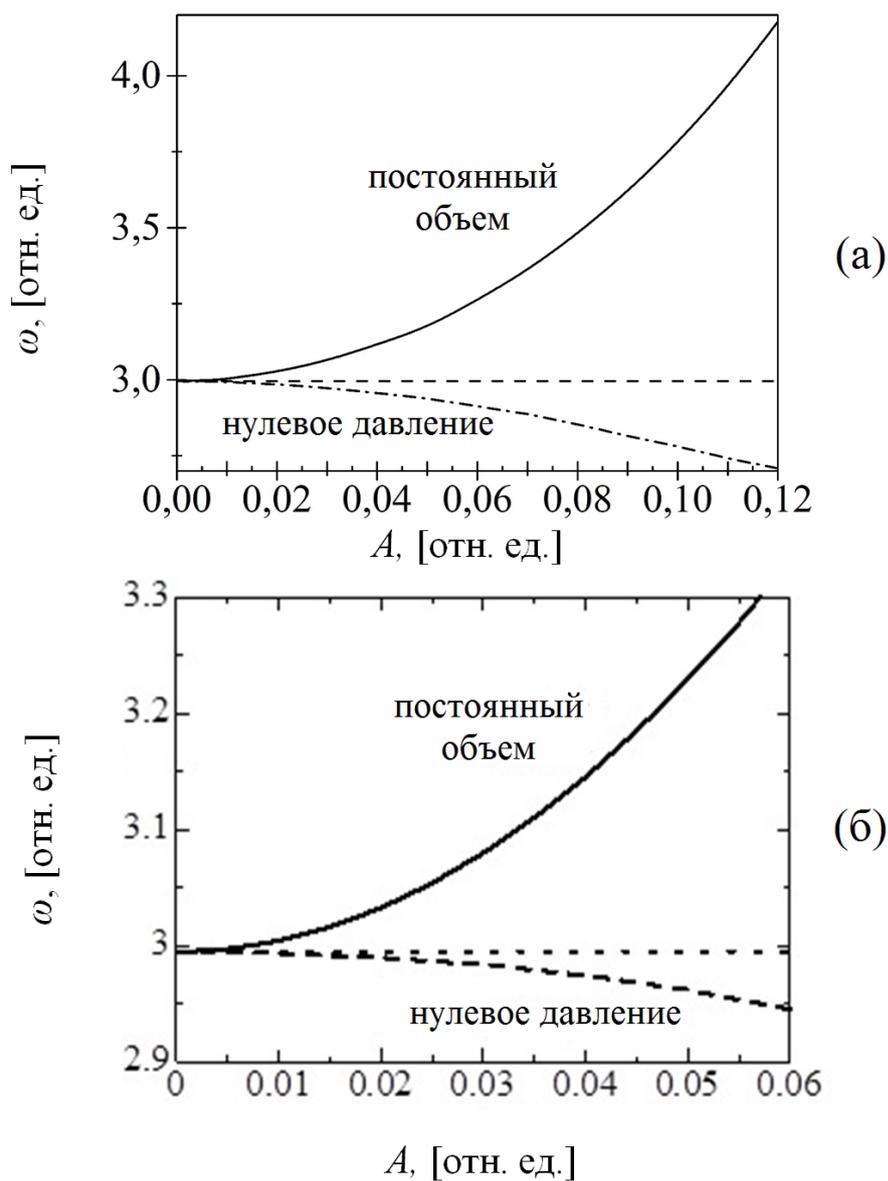


Рисунок 4.10 – Зависимости частот ДНМ от амплитуды в нелинейном режиме: (а) для моды, стробоскопическая картина которой показана на рисунке 4.9 (б) и (б) для моды, стробоскопическая картина которой показана на рисунке 4.9 (в).

Сплошная кривая соответствует зависимости при постоянных размерах расчетной ячейки, пунктирная кривая – зависимости при нулевом давлении.

Горизонтальная прямая показывает верхнюю границу фоновонного спектра

Рассмотрим подробнее ДБ, центрированный в точке равноудаленной от трёх соседних атомов. Обозначим координаты данной точки как (x_0, y_0) , тогда амплитуду колебания атома с координатами (x, y) примем равной

$$A_x(x) = \frac{A_1}{\cosh[\beta(x - x_0)]}, \quad (4.5)$$

$$A_y(y) = \frac{A_2}{\cosh[\gamma(y - y_0)]}, \quad (4.6)$$

где A_1, A_2 – амплитуды колоколообразных функций накладываемых вдоль координатных направлений x и y , соответственно. Параметры β и γ определяют степень их локализации вдоль направлений x и y , соответственно.

На рисунке 4.11 представлен ДБ, возбужденный при следующих значениях параметров: $A_1=0.07$, $A_2=0.0286$, входящих в (4.5), (4.6). Для получившегося ДБ на рисунке 4.12 представлены (а) амплитуды колебаний атомов как функция расстояния от центра дискретного бризера, которая задана выражением (4.5), и (б) смещение центров колебаний атомов как функция расстояния от центра ДБ, определенная в (4.6).

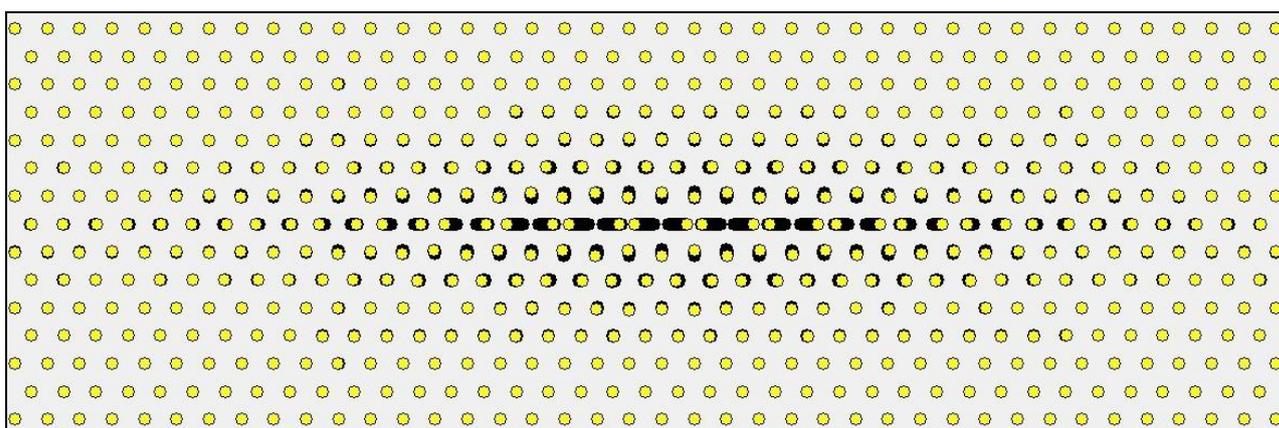


Рисунок 4.11 – Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ, полученного путем наложения колоколообразных функций с различной степенью локализации вдоль x и y на ДНМ в нелинейном режиме

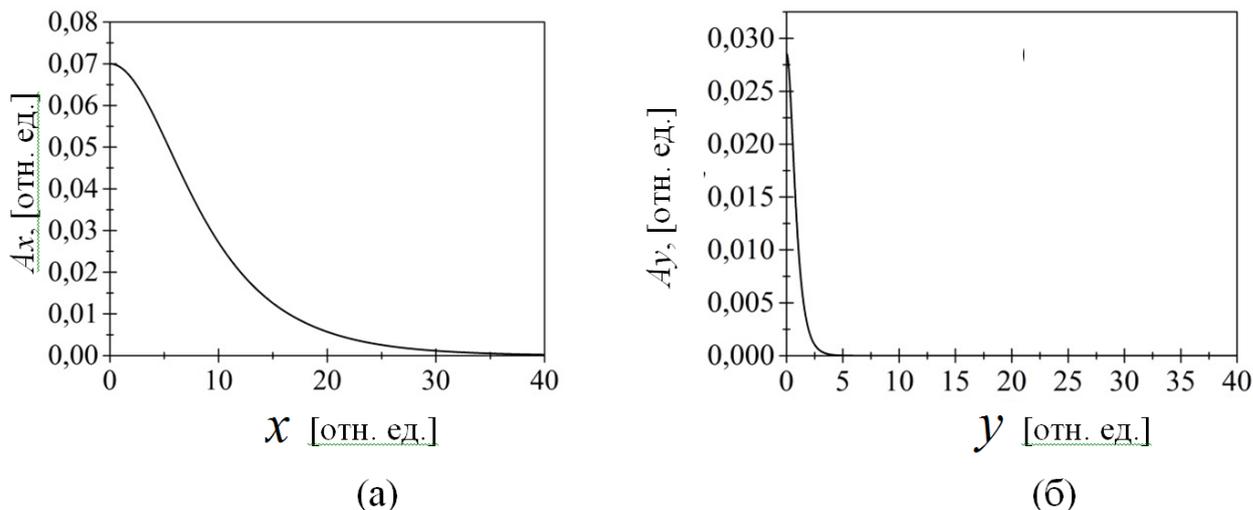


Рисунок 4.12 – (а) Амплитуда колебаний атомов $A_x(x)$ как функция расстояния от центра ДБ вдоль координаты x , заданная выражением (4.5). (б) Амплитуда колебаний атомов $A_y(y)$ как функция расстояния от центра ДБ вдоль координаты y , заданная выражением (4.6). Значения параметров: $A_1=0.07$, $A_2=0.0286$, $\beta = \gamma = 0.16$

На рисунке 4.13 приводится зависимость перемещения атома в центре ДБ в горизонтальном направлении от времени для ДБ, показанного на рисунке 4.11.

Определенная из графика частота ДБ (рисунок 4.13) имеет значение 3.02 и лежит выше фононного спектра кристалла (см. рисунок 4.14).

Аналогично с данным ДБ были возбуждены и другие, для различных значений параметра T , задающих амплитуду ДБ. По результатам расчетов для ДБ была построена зависимость частоты ДБ от его амплитуды. Зависимость представлена на рисунке 4.14 точками и соединена кривой. Она дана в сравнении с частотами ДНМ в условиях постоянства объема и нулевого давления. Как оказалось, частота ДБ возрастает с амплитудой, т.е. демонстрирует жесткий тип нелинейности. Как видно из графика, скорость возрастания частоты с увеличением амплитуды для ДБ меньше по сравнению с ДНМ при постоянном объеме. Это говорит об увеличении расстояния между

центрами колебаний атомов в ядре ДБ, что увеличивает вклад мягкого хвоста потенциала Морзе в динамику системы по сравнению с ДНМ в условиях постоянства объема.

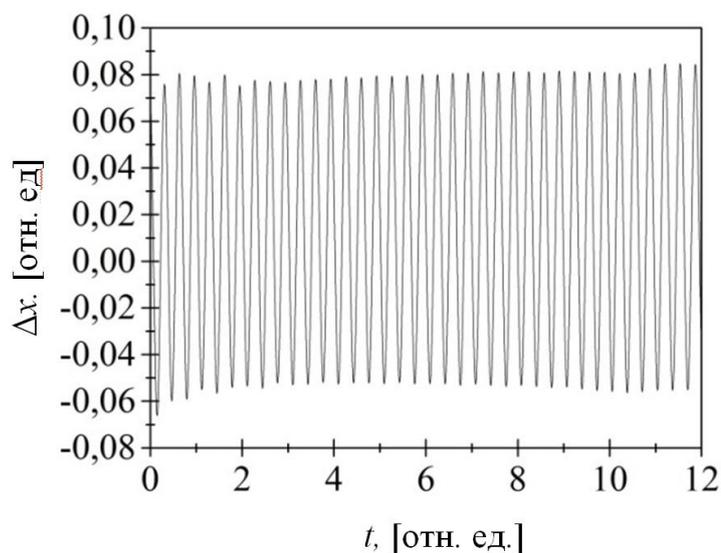


Рисунок 4.13 – Зависимость перемещения атома в центре ДБ в горизонтальном направлении от времени для ДБ, показанного на рисунке 4.11

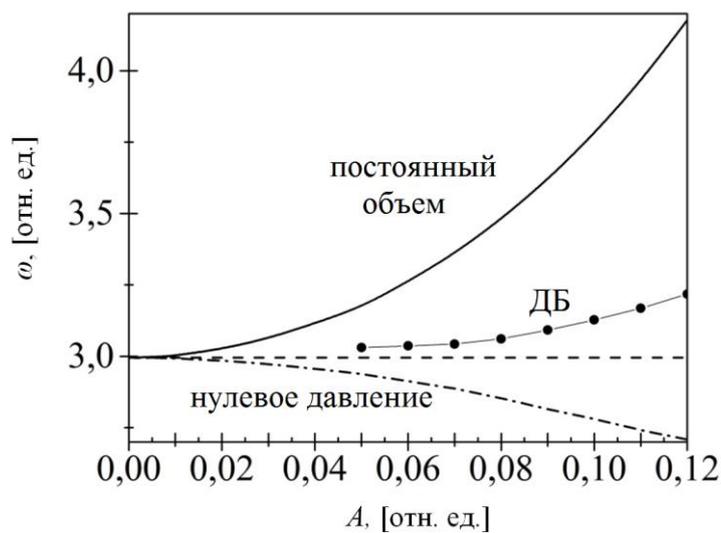


Рисунок 4.14 – Зависимость частоты ДБ, показанного на рисунке 4.11, от амплитуды колебания

Возбуждение высокосимметричного ДБ. Для получения ДБ на основе ДНМ, представленной на рисунке 4.9 (в), применим экспоненциально локализованную колоколообразную функцию радиальной симметрии. Расчетная ячейка содержала 192×192 атомов, с наложенными периодическими граничными условиями. Для погашения малоамплитудных волн, которые вследствие неточности начальных условий излучает ДБ, на границе расчетной ячейки была введена вязкость. Расположение центра колоколообразной функции как на одном из покоящихся атомов, так и в точке равноудаленной от трех соседних атомов [рисунок 4.9 (в)], приводило к получению ДБ с осью симметрии третьего порядка. Оказалось, что ДБ слабо зависят от точки его центрирования ввиду своей относительно низкой степени локализации.

Рассмотрим подробнее ДБ, центрированный в точке равноудаленной от трёх соседних атомов. Обозначим координаты данной точки как (x_0, y_0) , тогда амплитуду колебания атома с координатами (x, y) , удаленного от центра на расстояние $R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$ примем равной

$$A(R) = \frac{T}{\cosh(\beta R)}, \quad (4.7)$$

где T – амплитуда колоколообразной функции, а β определяет степень ее локализации.

Задавая начальные условия для ДБ, также следует учитывать смещение центров колебаний атомов радиально от точки (x_0, y_0) . Это происходит вследствие асимметричности потенциала Морзе, по аналогии с тепловым расширением кристаллов. На периферии ДБ атомы имеют небольшое смещение в радиальном направлении. Эти смещения слабо изменяются с расстоянием, что хорошо должно описываться линейной теорией упругости.

Расчет полей перемещений в окрестности высокосимметричного ДБ в 2D кристалле. Приведем известное решение задачи линейной теории упругости для круглой тонкой пластины диаметра b с концентрическим круглым отверстием диаметра $2a$ [308]. Предположим, что данная пластина выполнена из изотропно-упругого материала с модулем Юнга E и коэффициентом Пуассона μ . Радиальное давление p приложено к краям внутреннего выреза. В полярных координатах имеем неизвестное радиальное перемещение $u(r)$, две ненулевых компоненты тензора напряжений σ_r и σ_θ и три ненулевых компоненты тензора деформаций ε_r , ε_θ и ε_z . Уравнение равновесия, записанное в перемещениях, имеет вид

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{du}{dr} - \frac{u}{r^2} = 0, \quad (4.8)$$

общее решение которого

$$u = C_1 r + \frac{C_2}{r}, \quad (4.9)$$

константы интегрирования выражаются следующим образом,

$$C_1 = \frac{1-\nu}{E} \frac{a^2 p}{b^2 - a^2}, \quad (4.10)$$

$$C_2 = \frac{1+\nu}{E} \frac{a^2 b^2 p}{b^2 - a^2}, \quad (4.11)$$

что было получено путем подчинения общего решения заданным граничным условиям. Состоят граничные условия в том, что радиальное напряжение приобретает значения на внутреннем вырезе $\sigma_r(a) = -p$, а на внешней границе $\sigma_r(b) = 0$. Бесконечную пластину с круговым отверстием следует рассматривать в пределе $b \rightarrow \infty$, из чего получается $C_1 = 0$, $C_2 = a^2 p(1+\nu)/E$. Учитывая это, из (4.9) для радиального перемещения получаем

$$u = a^2 p \frac{1+\nu}{E} \frac{1}{r}. \quad (4.12)$$

Это выражение задает дальнедействующее статическое поле радиальных перемещений атомов вдали от центра ДБ в двумерном кристалле. Первый множитель уравнения (4.10) $a^2 p$ имеет размерность силы и он определяет эффективную сосредоточенную силу со стороны ДБ, действующую на бесконечный двумерный кристалл.

На относительно большом расстоянии от центра ДБ центры колебаний атомов радиально смещаются согласно выражению (4.12), однако в центре ДБ, в силу симметрии, они должны равняться нулю. Расчеты показали, что зависимость, аппроксимирующую сдвиг центров колебаний атомов от расстояния до центра ДБ, R , можно принимать в виде

$$S(R) = \frac{P \tanh^2(\delta R)}{R}, \quad (4.13)$$

где P и δ – параметры. Множитель $\tanh^2(\delta R)$ в выражении (4.13) обеспечивает обращение в ноль $S(R)$ для $R=0$ и асимптотическое поведение $S(R) \approx P/R$ на больших R .

Свойства высокосимметричного ДБ. Дискретный бризер, представленный на рисунке 4.15, был возбужден при использовании следующих значений параметров, входящих в (4.7) и (4.13): $T=0.04$, $\beta = 0.245$, $P = 0.12$, $\delta = 0.19$. Определяющий амплитуду ДБ параметр T изначально был назначен, и для него эмпирическим путем были подобраны другие параметры.

Для данных значений параметров на рисунке 4.16 показаны (а) амплитуда колебаний атомов как функция расстояния от центра ДБ, полученная выражением (4.6), и (б) смещение центров колебаний атомов как функция расстояния от центра ДБ, заданная выражением (4.12). Точками показаны рассчитанные (а) амплитуды колебаний атомов и (б) смещение центров колебаний атомов в момент времени $t = 20$. Темные точки отображают атомы подрешеток 1- 3, имеющие в фононной моде одинаковые амплитуды

колебаний, а светлые точки показывают атомы подрешетки 4 в фонной моде (рисунок 4.9 в), которые имеют нулевые амплитуды колебаний.

Отметим малые отличия реальных амплитуд колебаний атомов и смещений их центров колебаний от предсказаний, следующих из аппроксимирующих зависимостей (4.7) и (4.13), соответственно.

Из графика на рисунке 4.17 была определена частота ДБ, равная 3.002. Полученная частота лежит выше спектра фонных колебаний (см. рисунок 4.18). Аналогично с данным ДБ были возбуждены и другие, для различных значений параметра T , задающих амплитуду ДБ. По результатам была построена зависимость частоты ДБ от его амплитуды. Зависимость представлена на рисунке 4.18 светлыми точками, соединенными кривой. Как оказалось, частота ДБ возрастает с амплитудой, т.е. демонстрирует жесткий тип

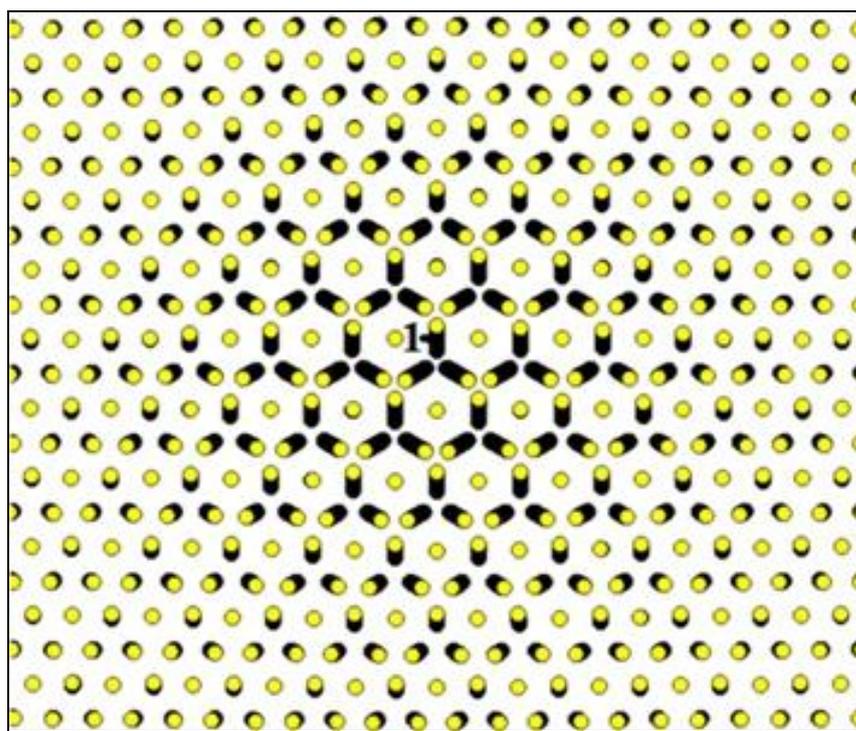


Рисунок 4.15 – Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ДБ, полученного путем наложения колоколообразной функции радиальной симметрии на коротковолновую фонную моду в нелинейном режиме.

Перемещения атомов увеличены для наглядности

нелинейности. Как видно из графика, скорость возрастания частоты с увеличением амплитуды для ДБ меньше по сравнению с ДНМ при постоянном давлении, на основе которой был получен ДБ. Это говорит об увеличении расстояния между центрами колебаний атомов в ядре ДБ, и в отличие от ДНМ в условиях постоянства объема увеличивает рост вклада мягкого хвоста потенциала Морзе в динамику системы.

Отметим, что полученный ДБ не является точным решением нелинейных уравнений движений атомов и должен рассматриваться как квазибризер [120], имеющий достаточно большое время жизни.

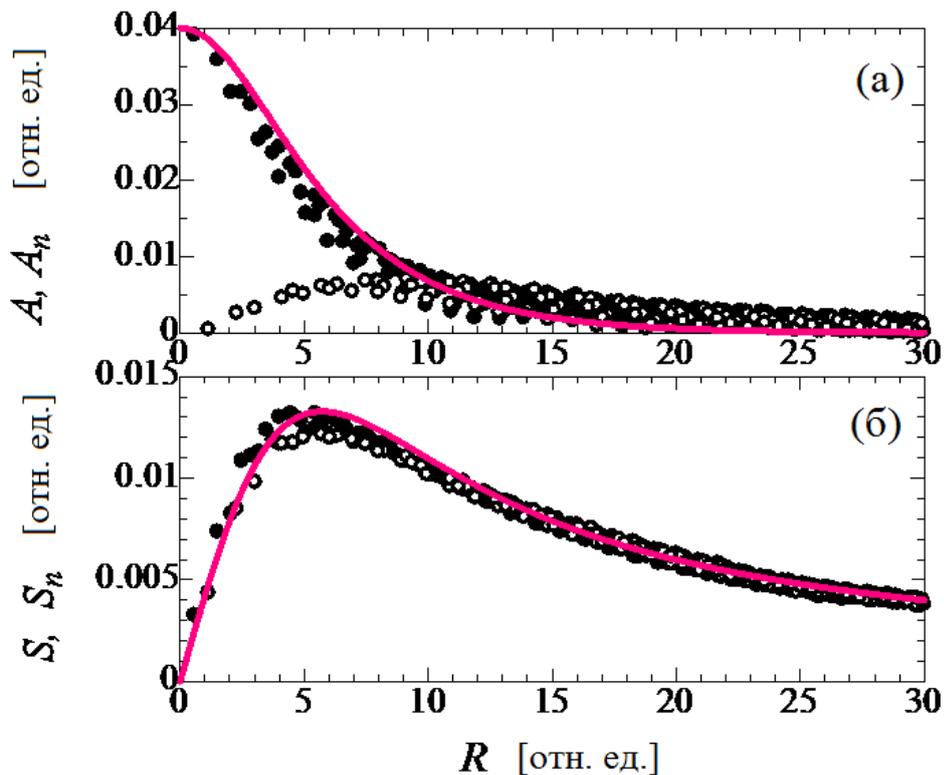


Рисунок 4.16 – Сплошные линии: (а) амплитуда колебаний атомов как функция расстояния от центра ДБ, заданная выражением (4.7); (б) смещение центров колебаний атомов как функция расстояния от центра ДБ, определенная в (4.13). Темные и светлые точки показывают результат вычислений в момент времени $t = 20$ для подрешеток 1-3 и 4, соответственно. Все значения даны в относительных единицах. Значения параметров, входящих в (4.7) и (4.13):

$$T=0.04, \beta = 0.245, P = 0.12, \delta=0.19$$

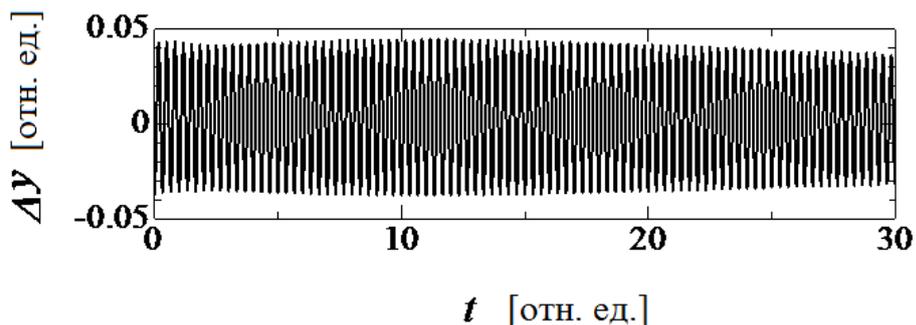


Рисунок 4.17 – Зависимость вертикального перемещения атома 1 от времени для ДБ, показанного на рисунке (4.15)

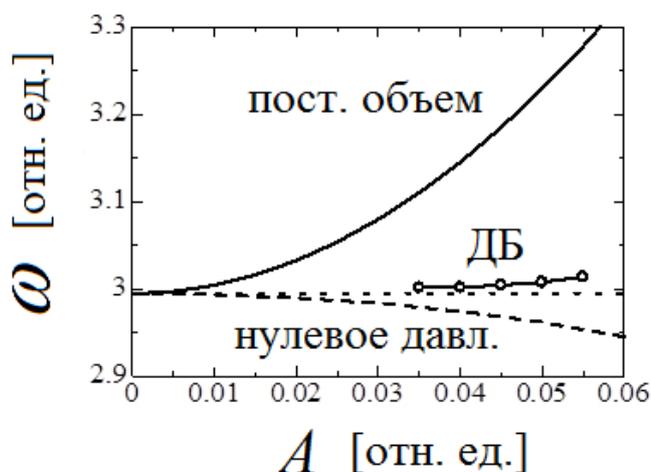


Рисунок 4.18 – Зависимость частоты ДБ, показанного на рисунке 4.15 от его амплитуды колебания

Таким образом, в двумерном моноатомном морзевском кристалле был найден новый ДБ с жестким типом нелинейности. В сравнении с ДБ, полученным в работе [85], найденный нами ДБ имеет более высокую симметрию, и судя по всему, не способен перемещаться по кристаллу. Отметим, что каждый четвертый атом полученного ДБ практически неподвижен. Это касается и ядра дискретного бризера. На место данных атомов можно поставить тяжелые или более легкие атомы и это практически не изменит динамики ДБ. Следовательно, ДБ данного вида может существовать не только в моноатомном кристалле, но и в кристалле стехиометрического состава A_3B .

Результаты данной работы позволяют приблизиться к поиску высокосимметричных дискретных бризеров в трехмерных кристаллах.

4.3. Моноатомный трехмерный кристалл Морзе

Большинство кристаллов, с которыми имеют дело физика и технологии, являются трехмерными, поэтому в данной работе представляется важным рассмотреть ДБ в трехмерных кристаллах Морзе в сравнении с ДБ в двумерных кристаллах. Поскольку щелевым ДБ в трехмерных биатомных кристаллах Морзе было посвящено большое количество работ [13], в данном исследовании акцент сделан на рассмотрении ДБ с жестким типом нелинейности в моноатомных кристаллах.

В данном разделе проведен анализ трехмерного ГЦК кристалла, атомы в котором взаимодействуют посредством парного потенциала Морзе (2.4). Для проведения численных экспериментов было выбрано значение коэффициента жесткости связи $\alpha = 5$ при $D=r_m=1$. Масса атомов, как и ранее, бралась равной единице.

Принимая радиус обрезки потенциала равным 7.5, равновесный параметр трехмерной ГЦК решетки составляет 1.36 (равновесное межатомное расстояние при этом равно 0.962). Для сравнения напомним, что двумерная треугольная решетка при $\alpha = 5$ имела равновесное расстояние равное 0.988.

Трехмерная расчетная ячейка была составлена из $32 \times 32 \times 32$ кубических трансляционных ячеек с наложенными периодическими граничными условиями. Расчеты проводились при $T=0$ К, т.е. тепловые колебания атомов не учитывались.

Во время моделирования велась оценка таких параметров как: перемещение и скорость атомов, а так же поведение кинетической, потенциальной и полной энергии системы.

4.3.1. Возбуждение дискретных бризеров в 3D ГЦК кристалле с помощью анзаца

Рассмотрим 3D модель плотноупакованного ГЦК кристалла. Применяя соотношения (4.1)-(4.4) для задания начальных условий атомам одного плотноупакованного атомного ряда (все остальные атомы кристалла имели нулевые начальные смещения и начальные скорости), можно без труда возбудить ДБ, показанный на рисунке 4.19(б). Для сравнения на рисунке 4.19(а) воспроизведен ДБ в двумерной треугольной ячейке. Структура этих ДБ одинакова, они локализованы в одном плотноупакованном атомном ряду.

Проведем сравнение характеристик ДБ в двумерном и трехмерном кристаллах Морзе. Амплитудно-частотные зависимости для ДБ в моноатомных 2D и 3D кристаллах представлены на рисунках 4.20(а) и (б), соответственно. Горизонтальными пунктирными линиями отмечены верхние границы фононных спектров кристаллов. ДБ демонстрируют увеличение их частот с ростом амплитуды, что характерно для жесткого типа нелинейности системы.

На рисунке 4.21 приведен пример неподвижного ДБ в плотноупакованном ряду двухмерного кристалла, с начальными условиями (4.1)-(4.4) для значений параметров: $A = 0.0945$, $B = 0.011$, $\beta=\gamma=0.22$, $x_0 = 1/2$. На рисунке 4.21(а), показана эволюция во времени смещений $x_0(t)$ и $x_1(t)$ двух центральных атомов ДБ [атомы 0 и 1 на рисунке 4.19 (а)]. Функции T_n и S_n на рисунке 4.21 (б) показывают амплитуду и сдвиг центров колебаний атомов плотноупакованного атомного ряда.

На рисунке 4.22 представлены аналогичные результаты для дискретного бризера в трехмерном кристалле с параметрами анзаца (4.1)-(4.4): $A= 0.21$, $B = 0.07$, $\beta=\gamma=0.6$, $x_0 = 1/2$.

ДБ, возбужденные в 2D и 3D кристаллах с примерно одинаковыми амплитудами колебаний, показаны на рисунке 4.23. Параметры анзаца (4.1)-

(4.4), используемые для возбуждения ДБ, были: $A=0.24$, $B=0.014$, $\beta=\gamma=0.22$, $x_0=1/2$ – для 2D кристалла, $A=0.19$, $B=0.04$, $\beta=\gamma=0.65$, $x_0=1/2$ для 3D случая. Результаты для 2D кристалла показаны открытыми кружками, для 3D – черными кружками. Отметим, что степень локализации в 3D кристалле выше, чем в 2D кристалле.

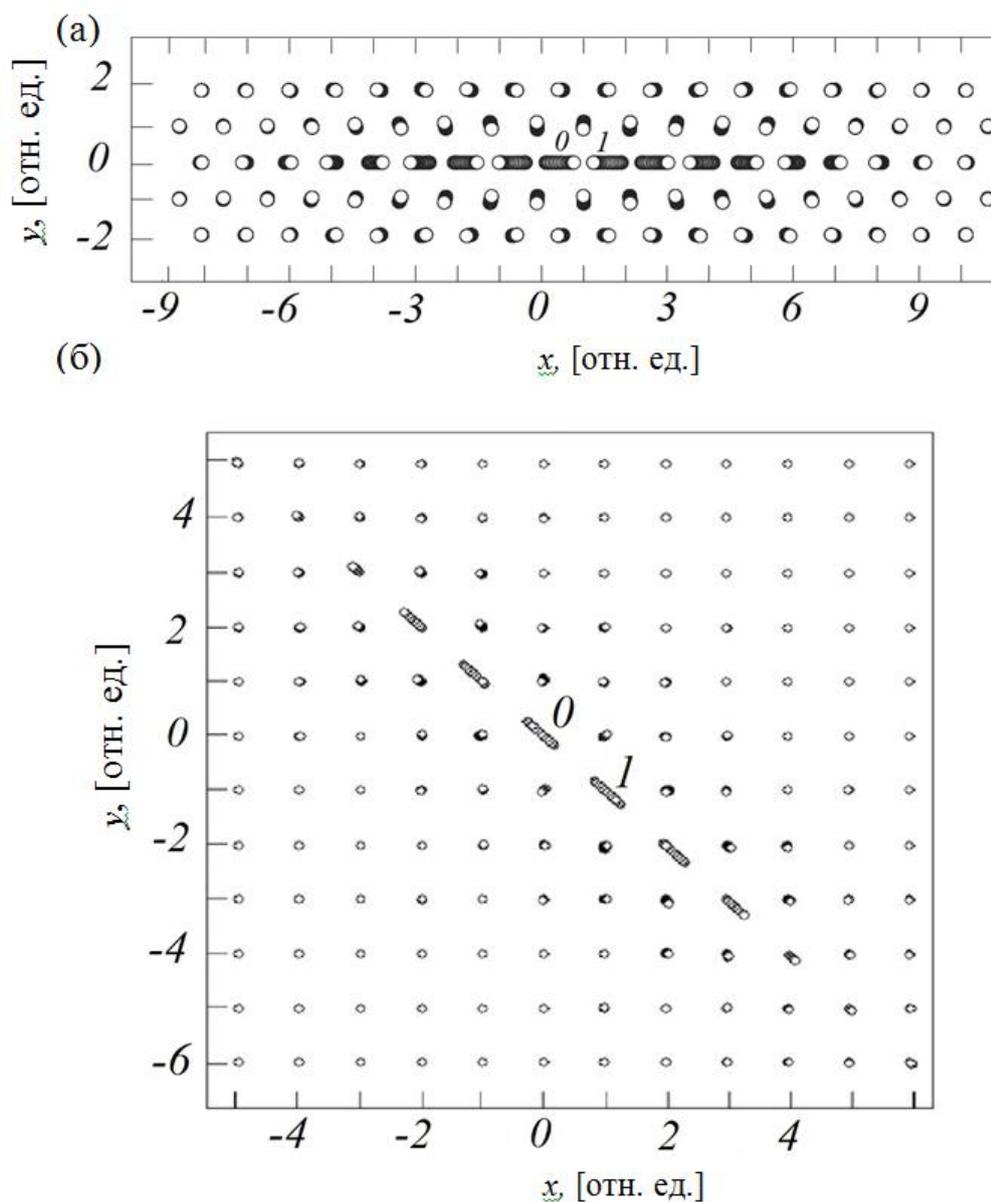


Рисунок 4.19 – Стробоскопическая картина движения атомов ДБ, возбужденных в плотно упакованном ряду (а) 2D и (б) 3D ГЦК кристаллах Морзе. Для наглядности смещения атомов были увеличены в 4 раза

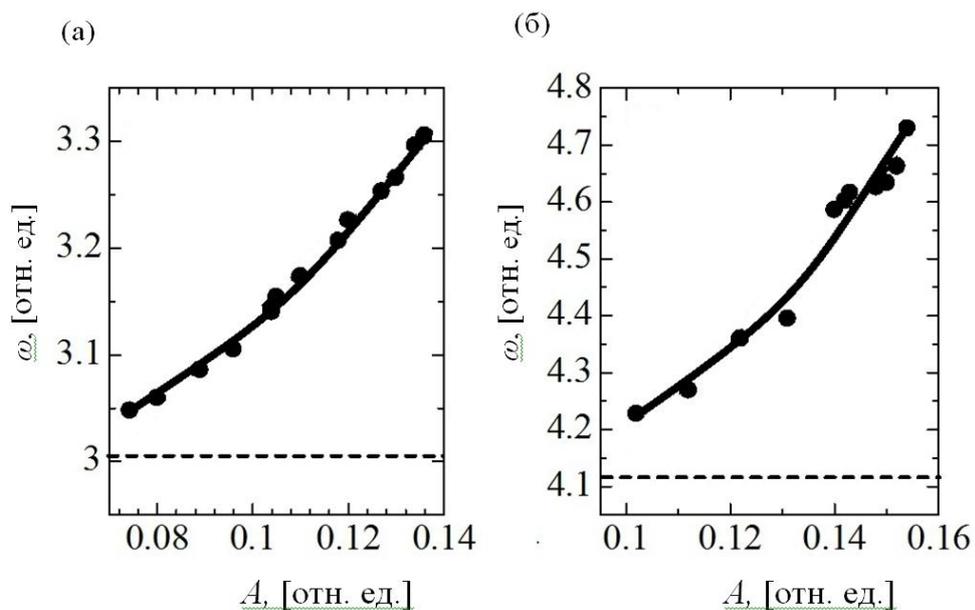


Рисунок 4.20 – Зависимости частоты от амплитуды ДБ в (а) 2D и (б) 3D моноатомных кристаллах Морзе

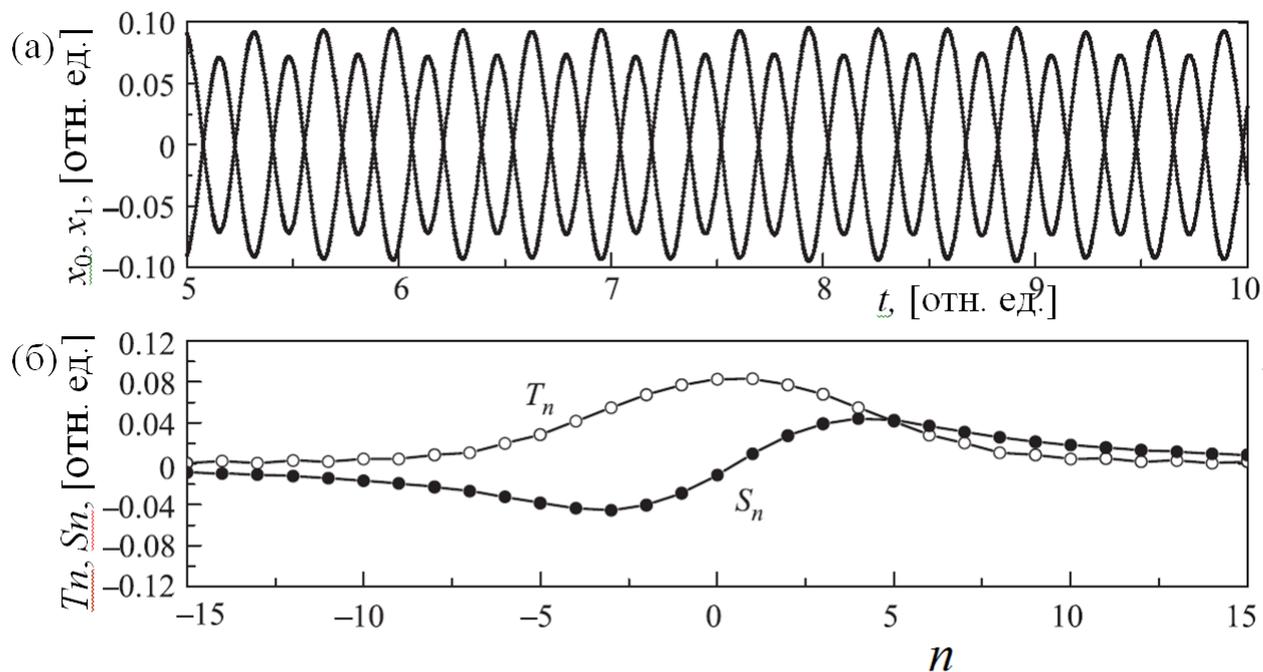


Рисунок 4.21 – Пример стационарного ДБ в плотно упакованном 2D кристалле.

(а) Временная зависимость смещения атомов ДБ [атомы 0 и 1 на рисунке 4.19(а)]. (б) Амплитуды T_n и смещения S_n позиций атомов плотно упакованного ряда, где возбужден ДБ

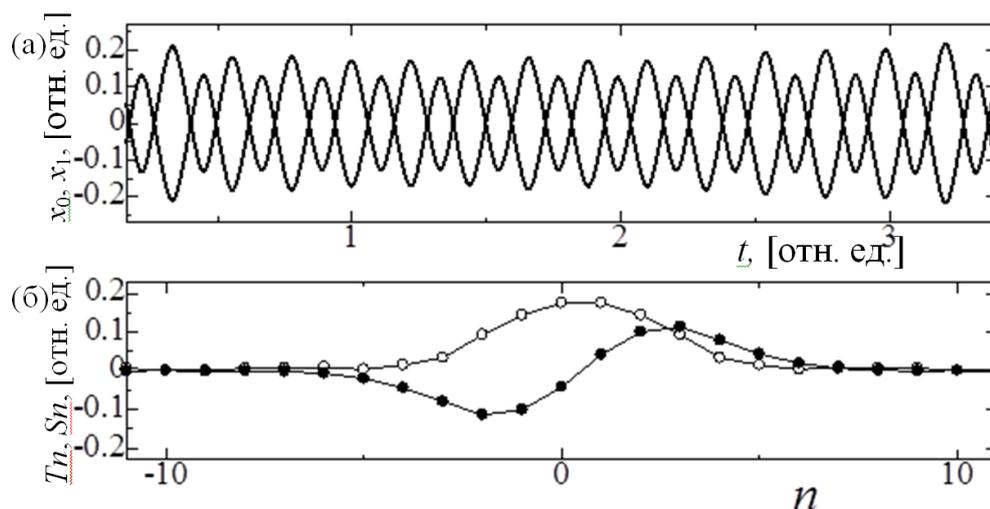


Рисунок 4.22 – (а) Временная зависимость смещения $x_0(t)$ и $x_1(t)$ атомов ДБ 0 и 1 [рисунок 4.19 (б)] и (б) функции T_n и S_n для ДБ в 3D ГЦК кристалле

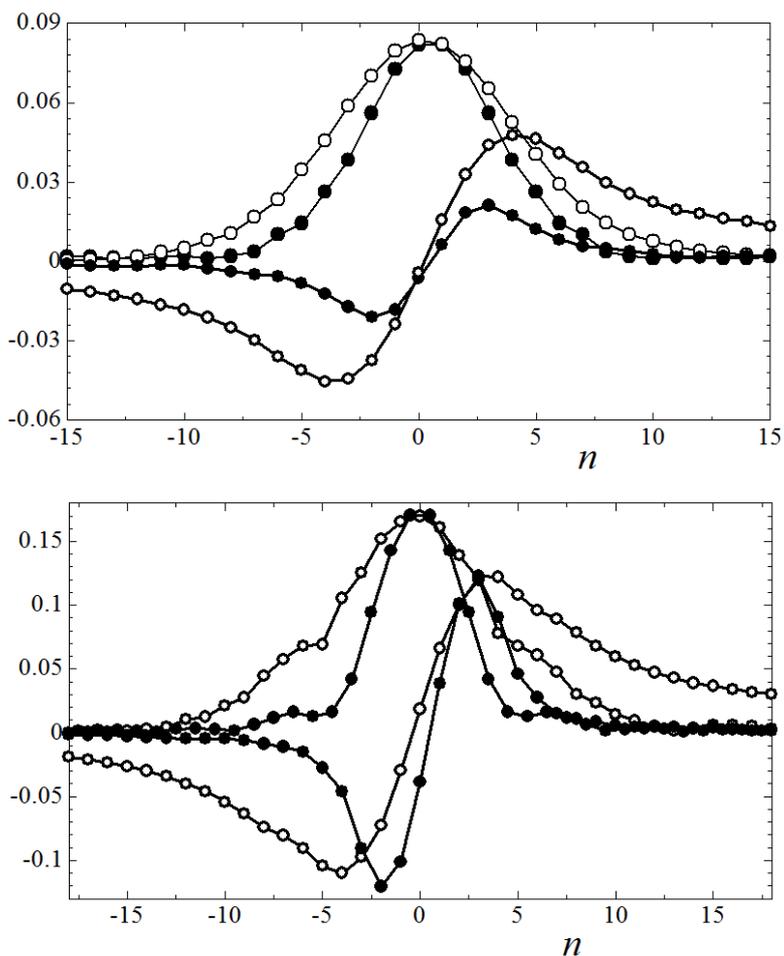


Рисунок 4.23 – Сравнение ДБ в 2D и 3D кристаллах с примерно одинаковыми амплитудами колебаний. Открытые кружки показывают смещение атома ДБ в 2D кристалле, черные круги для 3D случая

4.3.2. Возбуждение дискретных бризеров путем наложения локализирующих функций на делокализованные нелинейные моды

В рассмотренном 3D ГЦК кристалле оказалось возможным возбуждение как минимум двух ДНМ, изображенных на рисунке 4.24 (а),(б). На рисунке показаны восемь атомов транслируемой ячейки и векторы трансляции данной ячейки в направлениях от атома, обозначенного 0, к атомам под номерами 1, 2 и 4. Система координат для решетки выбрана так, чтобы плотноупакованная плоскость ГЦК кристалла (111) была параллельна плоскости $xу$. Атомы транслируемой ячейки под номерами 0-3 располагаются на одной плотноупакованной плоскости, а атомы 4-7 на параллельной к ней плотноупакованной плоскости. ДНМ I [рисунок 4.24 (а)] задавалась смещением атомов 0, 1, 2 и 4 на расстояние T к равноудаленной от этих атомов точке. Аналогично отклонялись атомы 3,5,6 и 7. Мода II [рисунок 4.24 (б)] задавалась смещением атомов 0, 1, 2 и 4 смещением на величину T к равноудаленной точки, а атомы 3, 5, 6 и 7 смещались от равноудаленной точки. Скорости всех атомов в начальное время равнялись нулю.

Полученные моды I и II являются точными решениями уравнений движения атомов, обусловленные симметрией ГЦК решетки. Полученные моды существуют вне зависимости от типа межатомного потенциала и от амплитуд колебаний. Как и в двумерном кристалле Морзе, для 3D кристалла были рассмотрены два случая. В первом, размер расчетной ячейки был фиксирован ($V=const$). Во втором случае он увеличивался с ростом амплитуды коротковолновой моды так, что сохранялось нулевое давление. Зависимости частоты от амплитуды исследуемых мод I и II для этих случаев представлены на рисунке 4.25. Как видно из графиков, по аналогии с двумерным случаем, в нелинейном режиме при условии постоянного объема имеем рост частоты с амплитудой, а в случае нулевого внешнего давления частота мод уменьшается с амплитудой.

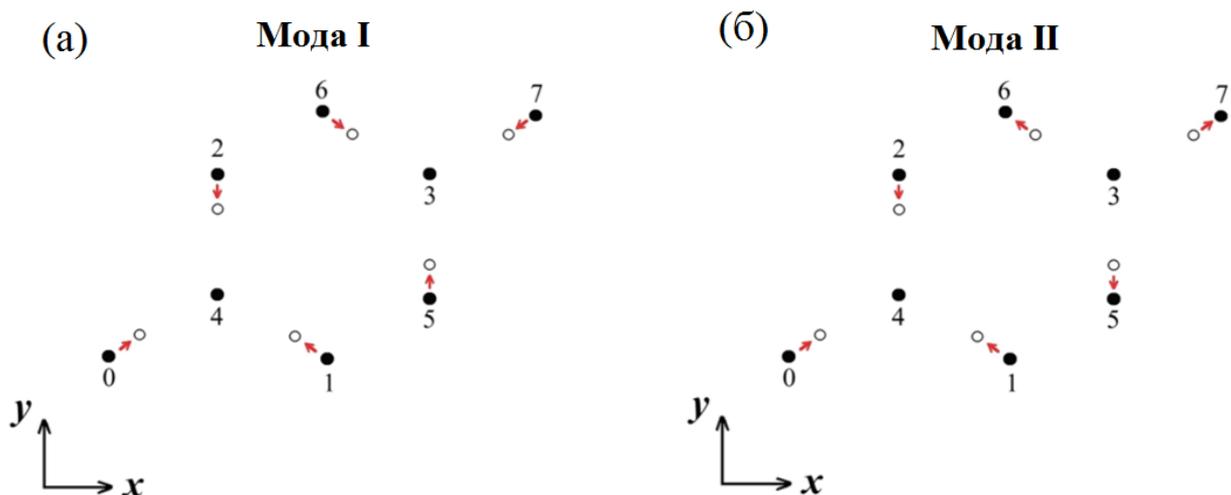


Рисунок 4.24 – Схематическое изображение колебаний атомов (а) ДНМ I и (б) ДНМ II в ГЦК кристалле Морзе. Плоскость xy совпадает с плоскостью (111) ГЦК решетки

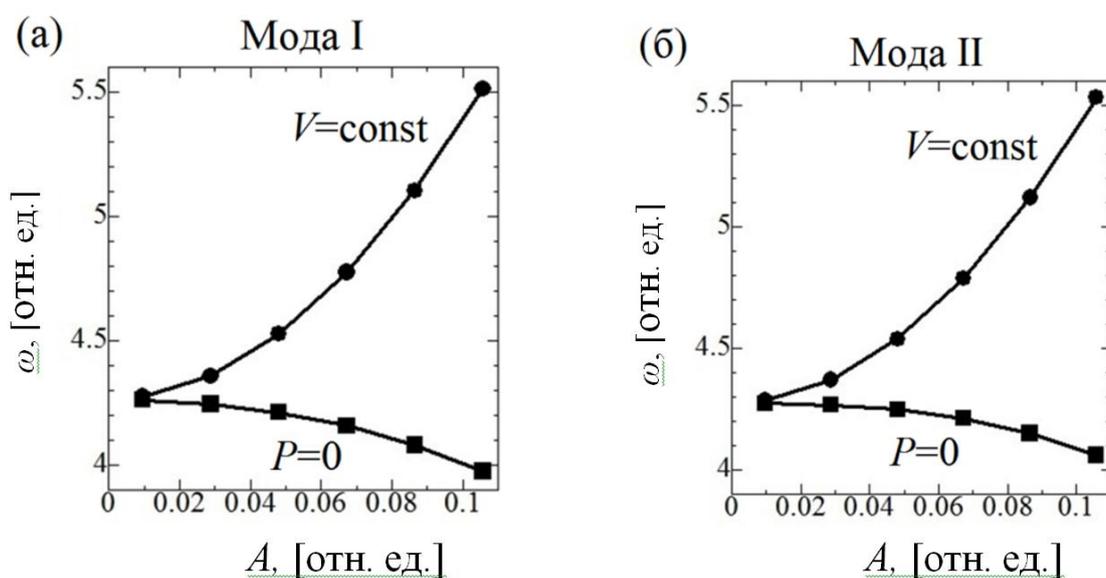


Рисунок 4.25 – Зависимости частоты ДНМ (а) I и (б) II, представленных на рисунках 4.24 (а) и (б), соответственно, от амплитуды, в нелинейном режиме: при неизменных размерах расчетной ячейки ($V=const$) (кружки, соединенные линией) и при нулевом давлении (квадраты, соединенные линией)

Таким образом, можно заключить, что существование ДБ возможно только при сдерживании “теплового расширения” решетки, таким образом, чтобы жесткое ядро потенциала Морзе вносило больший вклад в динамику, чем мягкий хвост, и частота ДБ была выше фононного спектра кристалла.

Для получения ДБ из ДНМ, применим к ней экспоненциально локализованную функцию сферической симметрии. В процессе моделирования выяснилось, что расположение точки центрирования локализующей функции сильно влияет на свойства возникающих ДБ. Пусть координатами исходной точки центрирования ДБ являются (x_0, y_0, z_0) . Тогда амплитуда колебаний атома с координатами (x, y, z) , на расстоянии $R = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2}$ от центра ДБ будет рассчитана по формуле (4.7).

На рисунках 4.26 (а, б) представлены стробоскопические картины движения атомов в области ДБ в проекции на плоскость (x, y) . Получены данные ДБ наложением локализующей функции (4.7) на ДНМ I. Параметры, входящие в (4.7): $T = 0.55$, $\beta = 0.85$. На рисунках 4.26 (а, б), показаны случаи различного выбора точки центрирования ДБ.

Можно отметить, что конфигурация ДБ, показанная на рисунке 4.26 (б) по истечении некоторого времени, значительно отличается от изначально заданной сферической формы и приближается к вытянутой вдоль плотноупакованного направления форме. Данная топология ДБ хорошо соотносится с аналогичными ДБ в двумерном кристалле, описанными выше. ДБ схожей конфигурации, полученные с использованием реалистичных межатомных потенциалов и описанные в работах [79,210,307], способны перемещаться по кристаллу. Интересно, что ДБ в α -уране оказался малоподвижным [211,309].

На рисунке 4.27 показаны стробоскопические картины движения атомов ДБ, полученного из ДНМ II путем наложения локализующей функции (4.7).

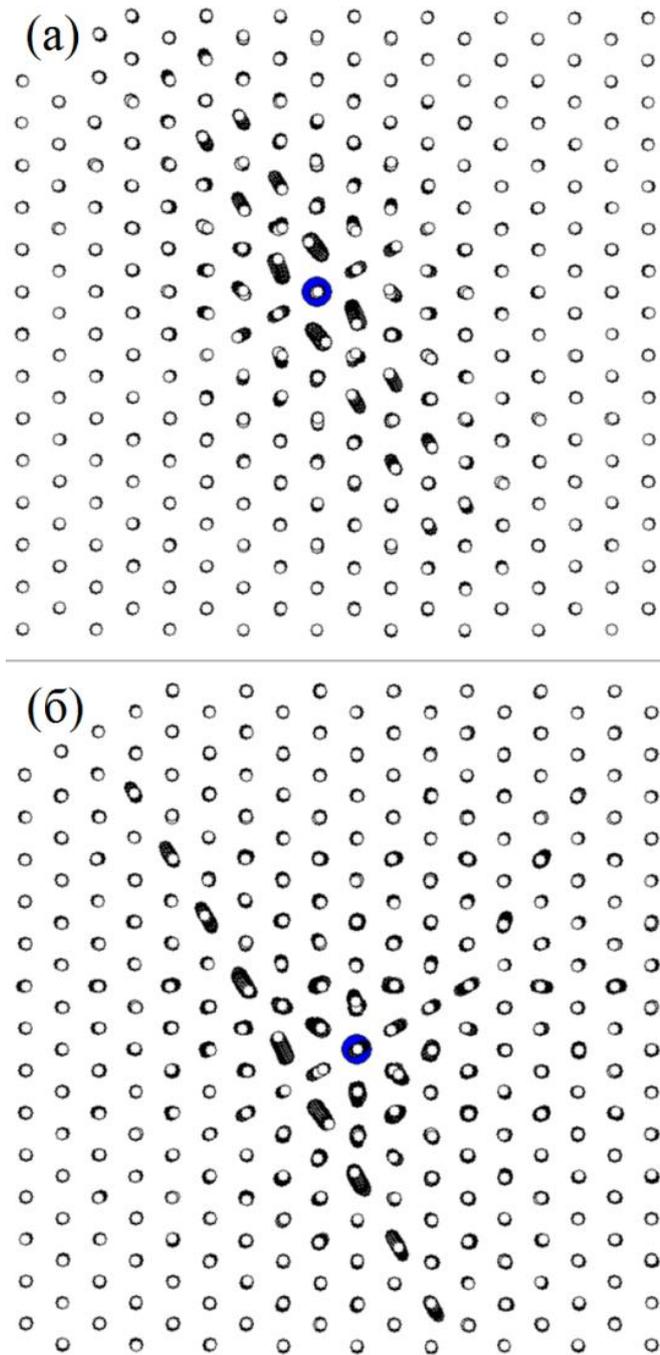


Рисунок 4.26 – Движение атомов в области ДБ в проекции на плоскость (x, y) , полученных путем локализирующей функции (4.7) на ДНМ I. Значения параметров, входящих в (4.7): $T = 0.55$, $\beta = 0.85$, при этом на (а) и (б) отличается точка центрирования ДБ

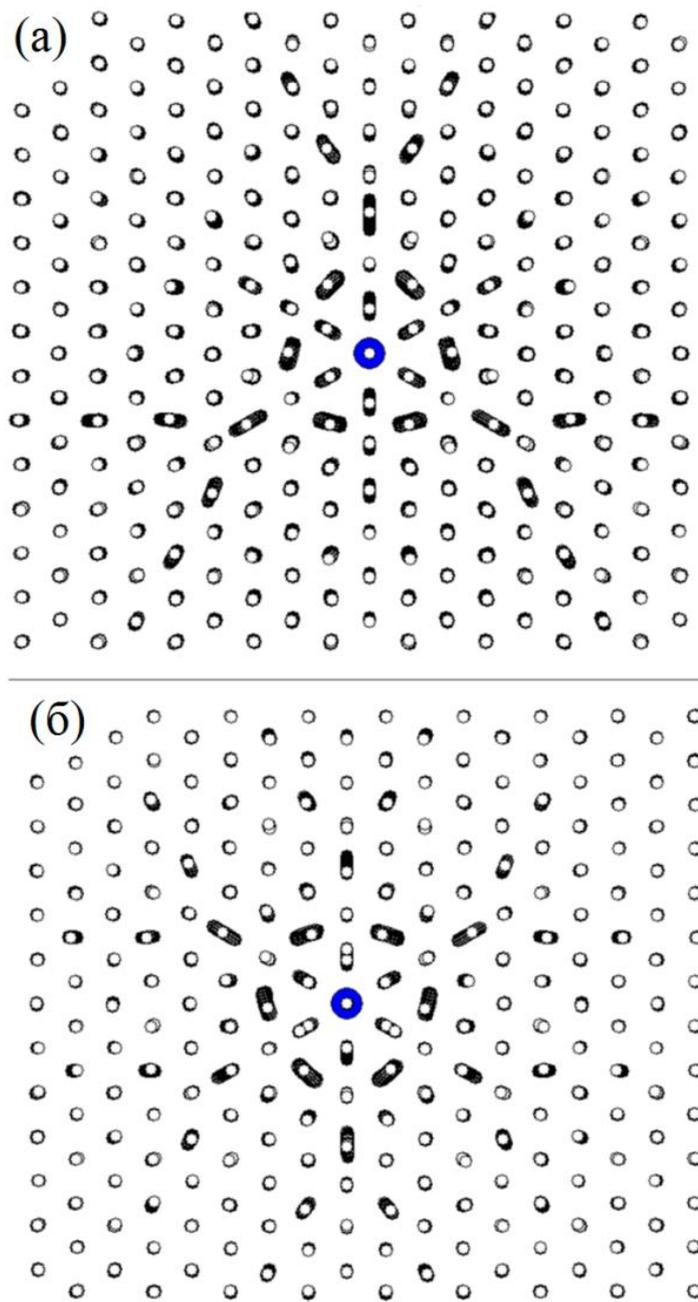


Рисунок 4.27 – Подобно рисунку 4.26, но при наложении локализующей функции на ДНМ II. Значения параметров, входящих в (4.7):

(а) $T = 0.45$, $\beta = 0.6$; (б) $T = 0.55$, $\beta = 0.85$

Значения параметров в (4.7): (а) $T = 0.45$, $\beta = 0.6$; (б) $T = 0.55$, $\beta = 0.85$. В данном случае получаемая конфигурация ДБ имеет более высокую симметрию, чем в предыдущем случае, однако полной сферической симметрии, как в двумерном случае, не наблюдается. Одним из возможных объяснений такого значительного влияния точки центрирования локализирующей функции на конфигурацию получаемого после релаксации ДБ может служить тот факт, что трехмерный кристалл, в отличие от двумерного, не может быть изотропным.

Отметим, что рассмотренные ДБ не являются точными решениями нелинейных уравнений движений атомов и должны рассматриваться как квазибризеры [120]. Они имеют достаточно большое время жизни, исчисляемое десятками периодов колебаний.

4.4. Выводы по главе 4

1. Показана возможность существования в двумерном и трехмерном кристаллах Морзе ДБ с жестким типом нелинейности с частотой выше фононного спектра. Возможность существования данных ДБ, локализованных в одном плотноупакованном атомном ряду, продиктована влиянием локального периодического потенциала от атомов кристалла, окружающих данный плотноупакованный ряд. Роль этого потенциала заключается в том, что он затрудняет термические расширение атомов в плотноупакованном ряду, содержащем ДБ, тем самым повышая вклад жесткого ядра потенциала в нелинейную динамику решетки.

2. Проанализированы две ДНМ в моноатомном двумерном кристалле Морзе при различных внешних условиях и показано, что в условиях фиксированного размера расчетной ячейки (постоянство объема) они обладают жестким типом нелинейности и частота их выходит выше спектра. Это свойство было использовано для возбуждения ДБ с жестким типом нелинейности посредством наложения колоколообразной функции локализации на ДНМ в нелинейном режиме. Этим способом было получено два типа ДБ с различным типом симметрии. ДБ с низкой симметрией (стержневого типа) аналогичен по конфигурации ДБ полученным ранее с помощью анзаца. ДБ высокой симметрии получен впервые в данной работе.

3. Успешно возбуждены ДБ в трехмерных ГЦК кристаллах с межатомным потенциалом Морзе. Проведено сравнение бризеров, возбужденных посредством анзаца в двумерных и трехмерных кристаллах Морзе. ДБ в трехмерных моноатомных кристаллах имеют степень пространственной локализации выше, чем в двумерных. Для ДБ, локализованных в плотноупакованном ряду, это связано с тем, что в трехмерном случае локальный потенциал, созданный окружением атомного ряда, оказывается более глубоким, чем в двумерном, и он более эффективно сдерживает «тепловое расширение» ряда. Для высокосимметричных ДБ это связано с тем, что в двумерном кристалле упругие напряжения, созданные ядром ДБ, спадают с удалением от ядра как R^{-2} в двумерном случае и более быстро, как R^{-3} , в трехмерном.

4. Проведен анализ двух ДНМ в ГЦК кристалле Морзе при различных внешних условиях и получен ряд ДБ различной конфигурации путем локализации данных мод. Конфигурация получаемых ДБ значительно зависит от точки центрирования локализирующей функции по отношению к атомам решетки.

ГЛАВА 5. ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В ГРАФЕНЕ. ЯВЛЕНИЕ СУПРАТРАНСМИССИИ

В данной главе изучается нелинейная динамика решетки графена, моделируемой на основе многочастичных межатомных потенциалов Савина [290] либо AIREBO [291]. В первом случае использовались программы, написанные автором диссертации совместно с соавторами соответствующих публикаций. Потенциал AIREBO входит в банк межатомных потенциалов свободно распространяемого программного продукта LAMMPS [286], который использовался при получении результатов, представленных в пункте 5.1. Глава написана на основе публикаций [254,255,284,311].

5.1. Дискретные бризеры в недеформированном графене с колебаниями атомов перпендикулярно листу графена

На рисунке 5.1 показана структура недеформированного графена. Пунктиром показана примитивная трансляционная ячейка, содержащая два атома углерода. Координатные оси X и Y ориентированы вдоль направлений зигзаг и кресло, соответственно. Ось Z направлена так, чтобы сформировать правую ортогональную систему координат. Атомы разбиты на две подрешетки, окрашенные в синий и красный цвет. Римскими цифрами I, II и III отмечены высокосимметричные позиции решетки: положение атома, центр гексагона и середина валентной связи, соответственно.

В работах Хижнякова с соавторами [307,310] была показана возможность существования дискретных бризеров (ДБ) в недеформированном графене, с

колебаниями атомов перпендикулярно листу графена. В расчетах ими использовался многочастичный потенциал AIREBO [291].

Частота ДБ, описанного в работах [307,310], лежит внутри фононного спектра графена. Однако если спектр разложить на составляющие в плоскости XY и перпендикулярно плоскости листа, то окажется, что ДБ имеет частоты выше спектра Z-фононов, а с XY-фононами он взаимодействует очень слабо, что и обеспечивает его большое время жизни.

В работах [307,310] ДБ возбуждался путем отклонения шести атомов одного гексагона по три в разные стороны, перпендикулярно листу графена. В настоящей работе был применен более общий метод возбуждения ДБ, основанный на анализе делокализованной нелинейной моды (ДНМ), в которой атомы движутся по нормали к листу графена. Как отмечалось, на рисунке 5.1 атомы разбиты на две подрешетки, показанные красным и синим цветом. В рассматриваемой моде эти подрешетки колеблются в противофазе в направлении Z. Оказалось, что частота данной моды растет с амплитудой, отрываясь от края фононного спектра Z-фононов, как показано черными квадратами на рисунке 5.2.

Далее на ДНМ накладывалась локализирующая функция

$$Z(R) = \frac{\pm A}{\text{ch}(\beta R)}, \quad R = \sqrt{(X - X_0)^2 + (Y - Y_0)^2}, \quad (5.1)$$

Здесь A – это амплитуда функции, β определяет степень пространственной локализации, а R – расстояние от центра локализирующей функции. Координаты центра (X_0, Y_0) можно разместить либо на атоме, либо в центре гексагона, либо на середине валентной связи, эти точки занумерованы на рисунке 5.1 римскими цифрами I, II и III, соответственно. Подбирая методом проб и ошибок величину β для заданной амплитуды A в расчетах удалось возбудить все три типа ДБ. На рисунке 5.2 показаны зависимости частоты от амплитуды для трех ДБ, центрированных в точках I (зеленые ромбы), II (красные пустые квадраты) и III (синие треугольники). В работах [307,310] был получен только ДБ типа II.

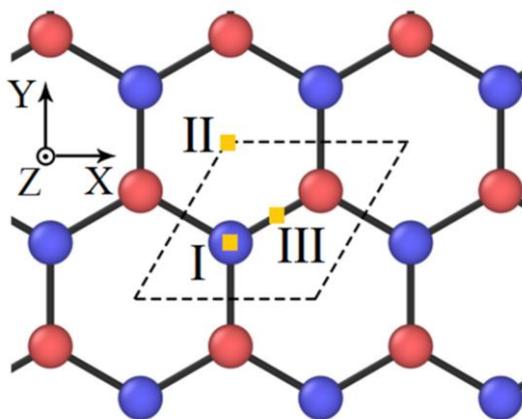


Рисунок 5.1 – Структура недеформированного графена. Примитивная трансляционная ячейка, содержащая два атома углерода, показана пунктиром. Координатные оси X и Y ориентированы вдоль направлений зигзаг и кресло, соответственно. Атомы разбиты на две подрешетки, окрашенные в синий и красный цвет. Римскими цифрами I, II и III отмечены положения атома, центра гексагона и середины валентной связи, соответственно

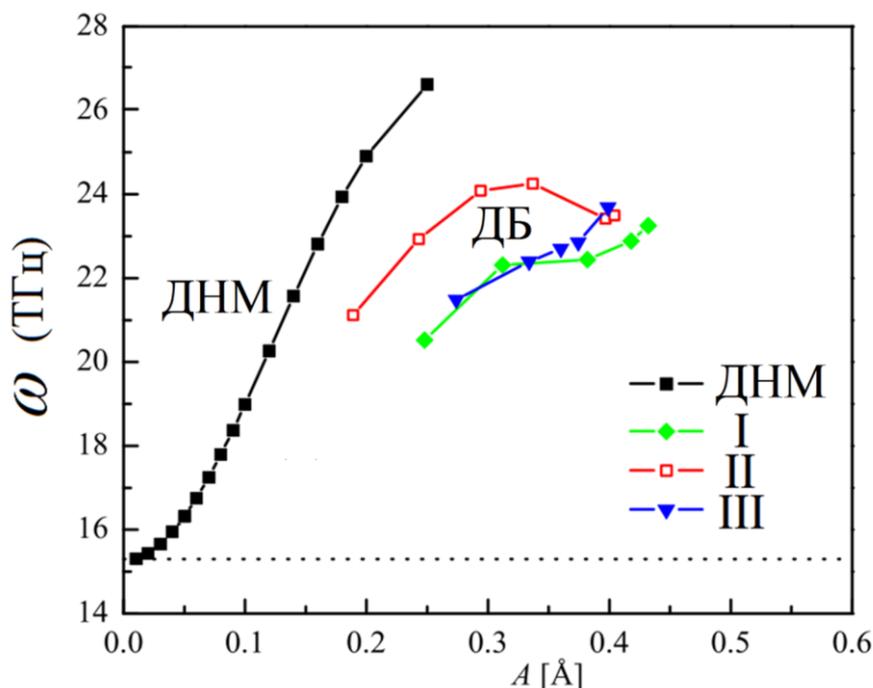


Рисунок 5.2 – Зависимость частоты от амплитуды для ДНМ, в которой атомы движутся по нормали к листу графена (черные квадраты) а также ДБ центрированных в точках I (зеленые ромбы), II (красные пустые квадраты) и III (синие треугольники), отмеченных на рисунке 5.1. Пунктирная горизонтальная прямая показывает верхний край спектра Z-фононов графена

На рисунке 5.3 (а-в) представлены примеры зависимостей Z -перемещений атомов от времени для ДБ центрированных на точках I – III, соответственно (см. рисунок 5.1). Черная, синяя и красная кривые показывают результаты для атомов, имеющих максимальную, вторую и третью по величине амплитуды колебаний. Можно отметить, что ДБ излучают энергию достаточно медленно, поскольку амплитуда колебаний атомов мало изменяется со временем.

Интересно проследить за тем, как степень локализации ДБ зависит от его амплитуды. Эти данные представлены на рисунке 5.4, где показаны отношения Z_i/Z_0 , при этом Z_0 , Z_1 , Z_2 – это амплитуды колебаний атомов, имеющих максимальную, вторую и третью по величине амплитуду колебаний. Хорошо видно, что с ростом амплитуды степень локализации ДБ уменьшается. Данное поведение, по-видимому, отражает особый характер ДБ с перпендикулярными плоскости листа графена перемещениями атомов, поскольку оно является весьма нехарактерным, ведь, как правило, степень локализации ДБ растет с увеличением их амплитуды.

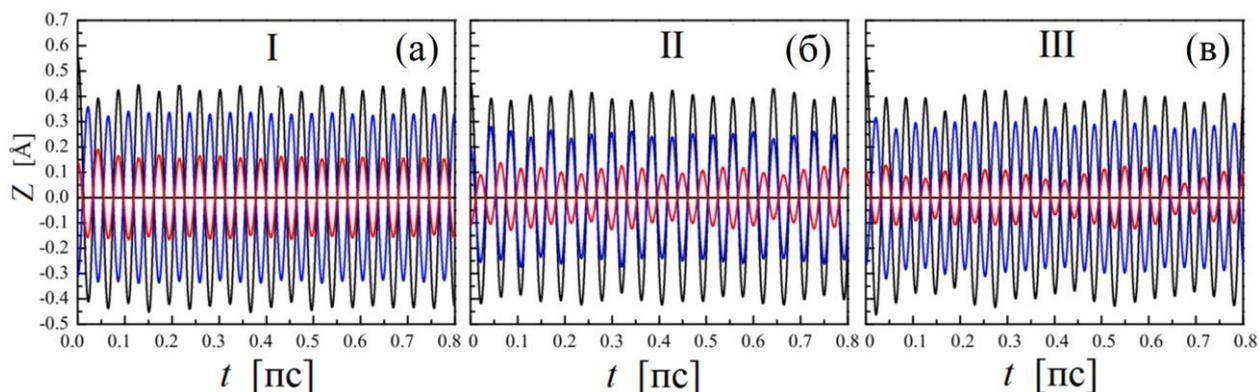


Рисунок 5.3 – Зависимость Z -перемещений атомов от времени для ДБ центрированных на точках (а) I, (б) II и (в) III (см. рисунок 5.1, где определено положение данных точек). Черная, синяя и красная кривые показывают результаты для атомов, имеющих максимальную, вторую и третью по величине амплитуды колебаний

Итак, в данном исследовании в очередной раз показана плодотворность используемого общего подхода для запуска ДБ, основанного на анализе амплитудно-частотной зависимости ДНМ и наложении локализирующей функции на ДНМ в случае, если ее частота с ростом амплитуды выходит из фоннового спектра (в данном случае выше спектра Z-фононов).

Аналогичные расчеты были повторены с использованием потенциала Савина [290]. Оказалось, что в этом случае возбудить ДБ с перемещениями атомов перпендикулярно листу графена не удастся. Причина в том, что амплитудно-частотная зависимость для ДНМ, полученная с использованием потенциала Савина, показывает качественно иное поведение по сравнению с результатом, полученным при использовании потенциала AIREBO (см. рисунок 5.5). Хорошо видно, что потенциал Савина предсказывает уменьшение частоты ДНМ с ростом ее амплитуды. Поскольку частота ДНМ лежит внутри спектра Z-фононов графена (его верхняя граница показана штриховой линией), то она не может породить ДБ путем наложения локализирующей функции.

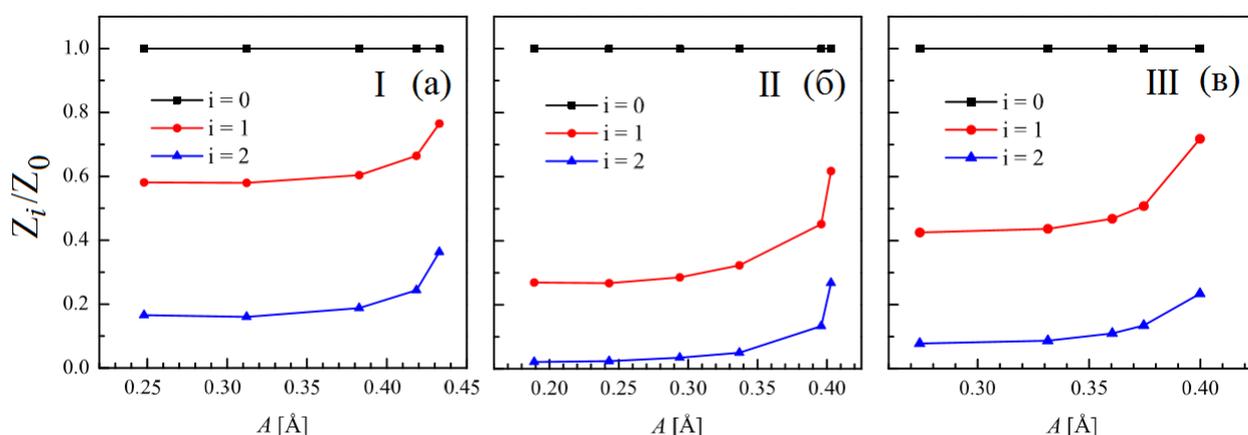


Рисунок 5.4 – Зависимость отношений Z_i/Z_0 , от амплитуды ДБ, то есть от Z_0 (Z_0, Z_1, Z_2 – это амплитуды колебаний атомов, имеющих максимальную, вторую и третью по величине амплитуду колебаний). На (а-в) представлены результаты для ДБ, центрированных на точках I – III, соответственно (см. рисунок 5.1, где определено положение данных точек)

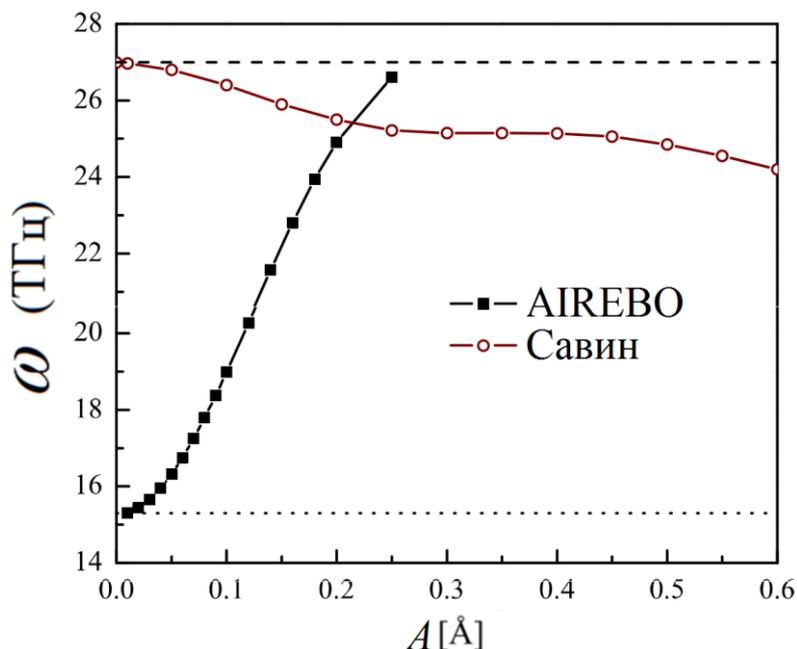


Рисунок 5.5 – Зависимость частоты от амплитуды для ДНМ, в которой атомы движутся по нормали к листу графена, рассчитанная с использованием потенциала AIREBO [291] (черные квадраты) и Савина [290] (пустые кружки). Горизонтальные прямые показывают верхний край спектра Z-фононов графена, рассчитанного с использованием потенциала AIREBO (пунктирная линия) и Савина (штриховая линия)

Очевидно, что полученные результаты говорят о необходимости тестирования межатомных потенциалов, например, путем сравнения с результатами первопринципных расчетов.

5.2. Дискретный бризер на краю растянутой наноленты графена

В работе [72] было показано, что однородная деформация графена может приводить к появлению щели в его фононном спектре, что обеспечивает возможность существования щелевых ДБ.

На рисунке 5.6 приведены данные из работы [72], где на (а) показана плотность фоновых состояний для графена под действием однородной деформации $\varepsilon_{xx}=0.35$, $\varepsilon_{yy}=-0.1$ (координатные оси x и y ориентированы вдоль направлений зигзаг и кресло, соответственно). Спектр разделен на компоненты колебаний в плоскости графена (заштриховано) и перпендикулярно плоскости (не заштриховано). Здесь же показана зависимость частоты щелевого ДБ от амплитуды (синяя кривая). На (б) дана стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ядра щелевого ДБ, откуда следует, что большую амплитуду колебаний имеют два атома, соединенные валентной связью, ориентированной в направлении кресло, которые совершают колебания в этом же направлении в противофазе.

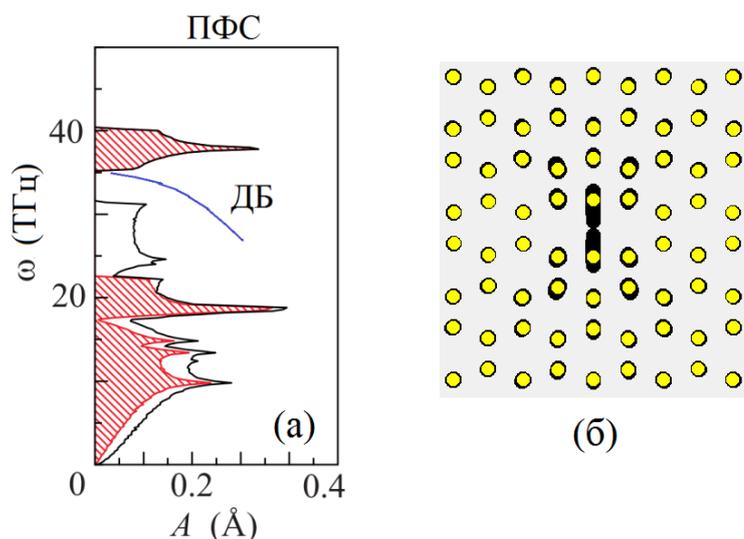


Рисунок 5.6 – (а) Плотность фоновых состояний для графена под действием однородной деформации $\varepsilon_{xx}=0.35$, $\varepsilon_{yy}=-0.1$ (координатные оси x и y ориентированы вдоль направлений зигзаг и кресло, соответственно).

Спектр разделен на компоненты колебаний в плоскости графена (заштриховано) и перпендикулярно плоскости (не заштриховано). (б)

Стробоскопическая картина движения атомов в окрестности ядра щелевого ДБ. Адаптировано из работы [72]

Нами было установлено, что одноосная деформация растяжения графеновой наноленты с краями ориентированными вдоль направления кресло также приводит к появлению щели в фононном кресле, как это видно из рисунка 5.7. На (в), в щели спектра ХУ мод видна линия частот, соответствующих фононным колебаниям с частотой 842 см^{-1} , локализованным на краю наноленты.

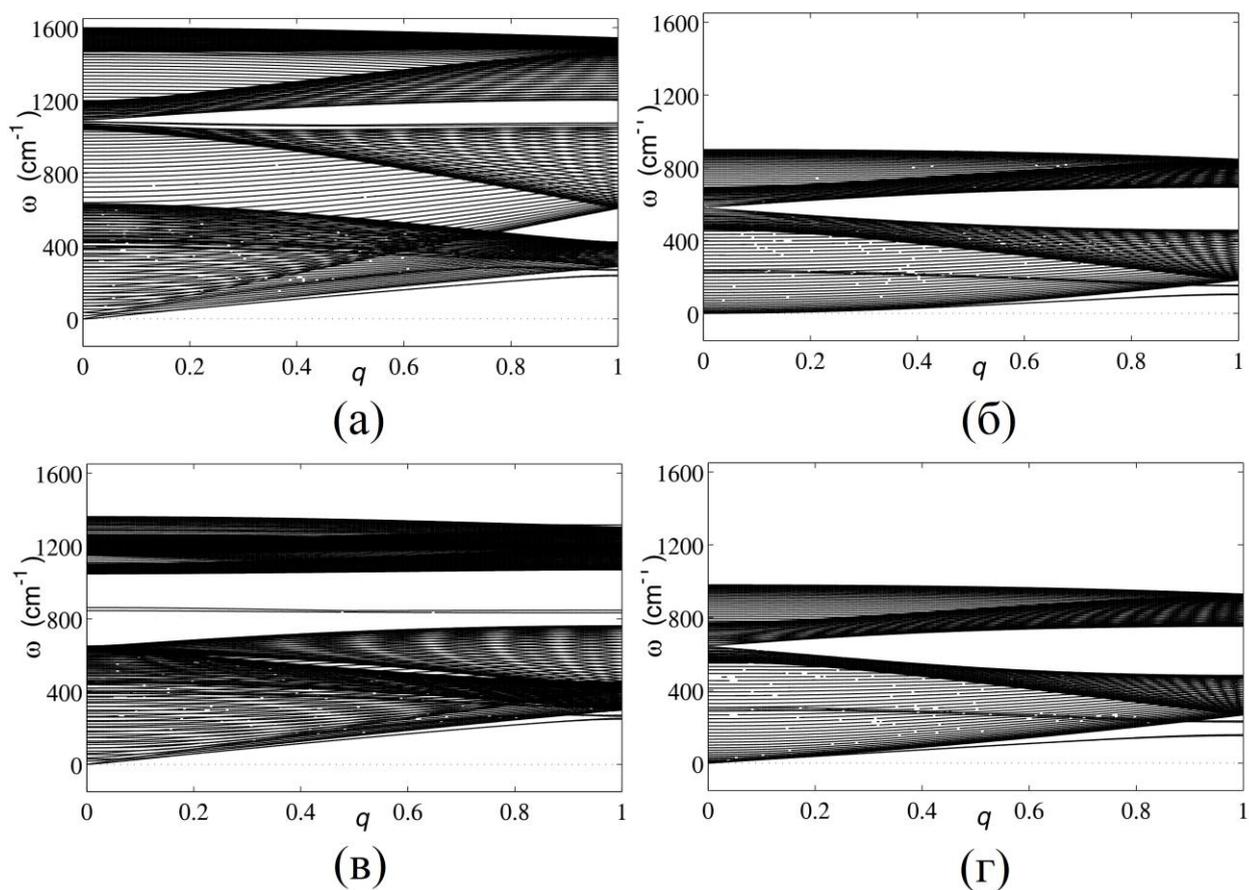


Рисунок 5.7 – Влияние упругой деформации растяжения на фононный спектр наноленты графена ориентации кресло при (а,б) $\varepsilon_{xx} = 0$ и (в,г) $\varepsilon_{xx} = 0,2$. На (а,в) даны частоты ХУ мод, на (б,в) - частоты Z мод. На (в) видна щель в фононном спектре ХУ мод, индуцированная упругой деформацией наноленты

Затем возникло предположение о возможности существования щелевых ДБ в растянутой графеновой наноленте. В объеме наноленты (вдали от ее краев) возбудить щелевой ДБ с колебаниями атомов в направлении кресло не удалось, но щелевой ДБ локализованный на краю был успешно получен. На рисунке 5.8 показана структура наноленты ориентации кресло. Атомы на краю наноленты показаны более темным цветом. Размер расчетной ячейки при исследовании ДБ составлял $N=48$, $K=120$. ДБ возбуждался на нижнем краю наноленты путем задания начальных перемещений четырем атомам (с номерами 1 - 4). Величины компонент векторов начальных перемещений атомов даны в таблице 5.1. Здесь $\rho_0 = 1,418 \text{ \AA}$ - это равновесная длина валентной связи, а безразмерный множитель S изменялся в интервале от 0,5 до 1,5 для того, чтобы получать ДБ различной амплитуды.

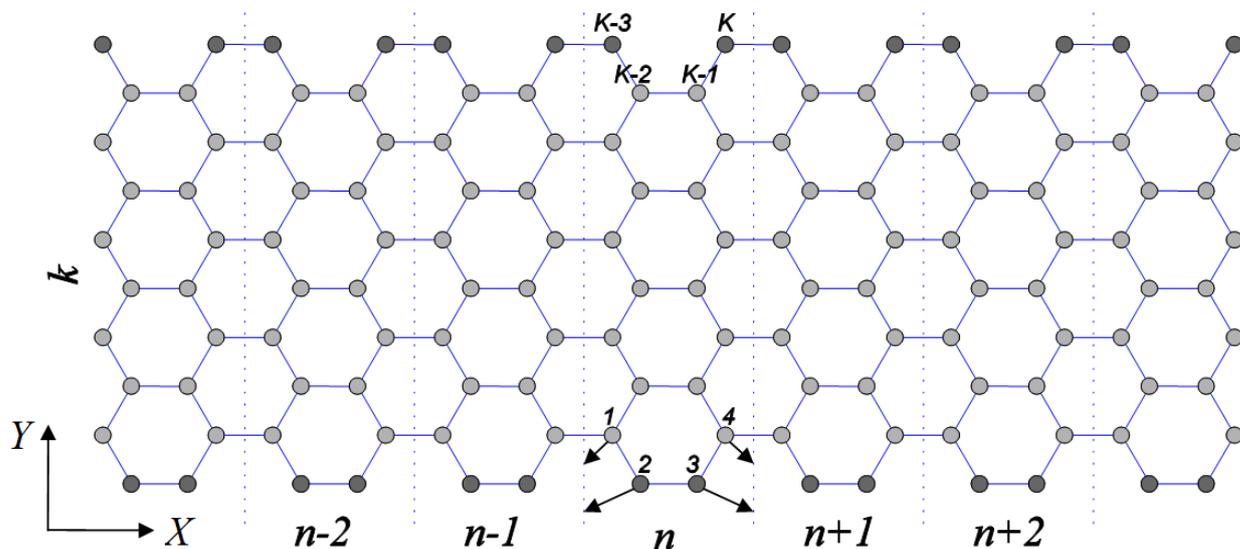


Рисунок 5.8 – Структура наноленты ориентации кресло с указанием порядка нумерации атомов. Краевые химически модифицированные атомы показаны более темным цветом. Прimitives трансляционные ячейки занумерованы индексом $n=0, \pm 1, \dots, \pm N$, а в пределах каждой ячейки атомы занумерованы индексом $k=1, \dots, K$. Стрелками показаны начальные перемещения четырех атомов n -й ячейки при возбуждении ДБ

В качестве примера, на рисунке 5.9 показана стробоскопическая картина движения атомов вблизи ДБ, возбужденного на краю наноленты графена ориентации кресло под действием деформации $\varepsilon_{xx}=0,2$. Для возбуждения использовалось значение $S=1,5$. Далее, на рисунке 5.10 для ДБ даны: (а) X и Y компоненты перемещений атома $k=2$, как функции безразмерного времени t/Θ , здесь Θ – период колебания ДБ; (б) частота ДБ в зависимости от его амплитуды. Штриховая линия соответствуют нижней границе щели XU фононных мод, 761 см^{-1} , а пунктирная линия – частоте фононной моды, локализованной на краю наноленты, 842 см^{-1} ; (в) зависимость полной (кинетическая плюс потенциальная) энергии ДБ от его амплитуды. ДБ демонстрирует мягкий тип нелинейности, т.е. его частота уменьшается с ростом амплитуды.

Таблица 5.1 – Начальные перемещения атомов при возбуждении ДБ

Компонента	Перемещение	Компонента	Перемещение
$\Delta X_{0,1}$	$-0,1\rho_0 \cdot S$	$\Delta X_{0,3}$	$0,2\rho_0 \cdot S$
$\Delta Y_{0,1}$	$-0,07\rho_0 \cdot S$	$\Delta Y_{0,3}$	$-0,08\rho_0 \cdot S$
$\Delta X_{0,2}$	$-0,2\rho_0 \cdot S$	$\Delta X_{0,4}$	$0,1\rho_0 \cdot S$
$\Delta Y_{0,2}$	$-0,08\rho_0 \cdot S$	$\Delta Y_{0,4}$	$-0,07\rho_0 \cdot S$

Были рассчитаны энергии ДБ на краю графеновой наноленты в зависимости от амплитуды ДБ при различных значениях деформации растяжения наноленты. Результат представлен на рисунке 5.11. Видно, что с ростом деформации энергия ДБ несколько снижается, поскольку уменьшается жесткость межатомных связей. Максимальная энергия ДБ составляет 1 эВ.

Данная работа открывает новое направление в изучении ДБ на поверхности кристаллов, ведь край графена это по сути «поверхность» двумерного листа. Мы видим, что ДБ внутри листа графена (рисунок 5.6(б)) и на краю (рисунок 5.9) имеют очень разную структуру. Это легко объяснимо, ведь атомы на поверхности лишены части соседей и находятся совершенно в иных условиях, чем атомы в объеме. Поиск ДБ на поверхности кристаллов важен, поскольку их проще наблюдать экспериментально, чем ДБ в объеме кристалла.

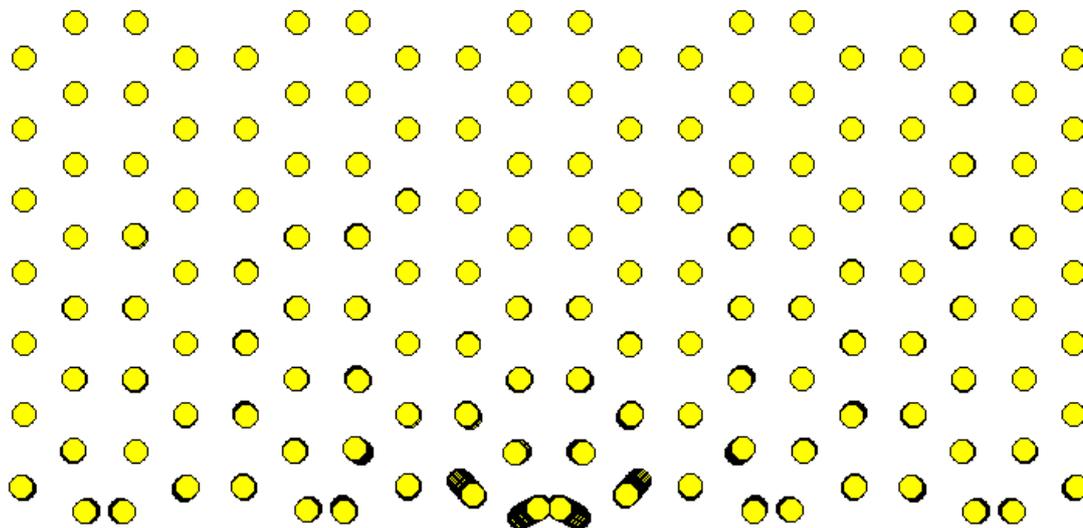


Рисунок 5.9 – Стробоскопическая картина движения атомов вблизи ДБ, возбужденного на краю наноленты графена ориентации кресло под действием растягивающей деформации $\varepsilon_{xx}=0,2$

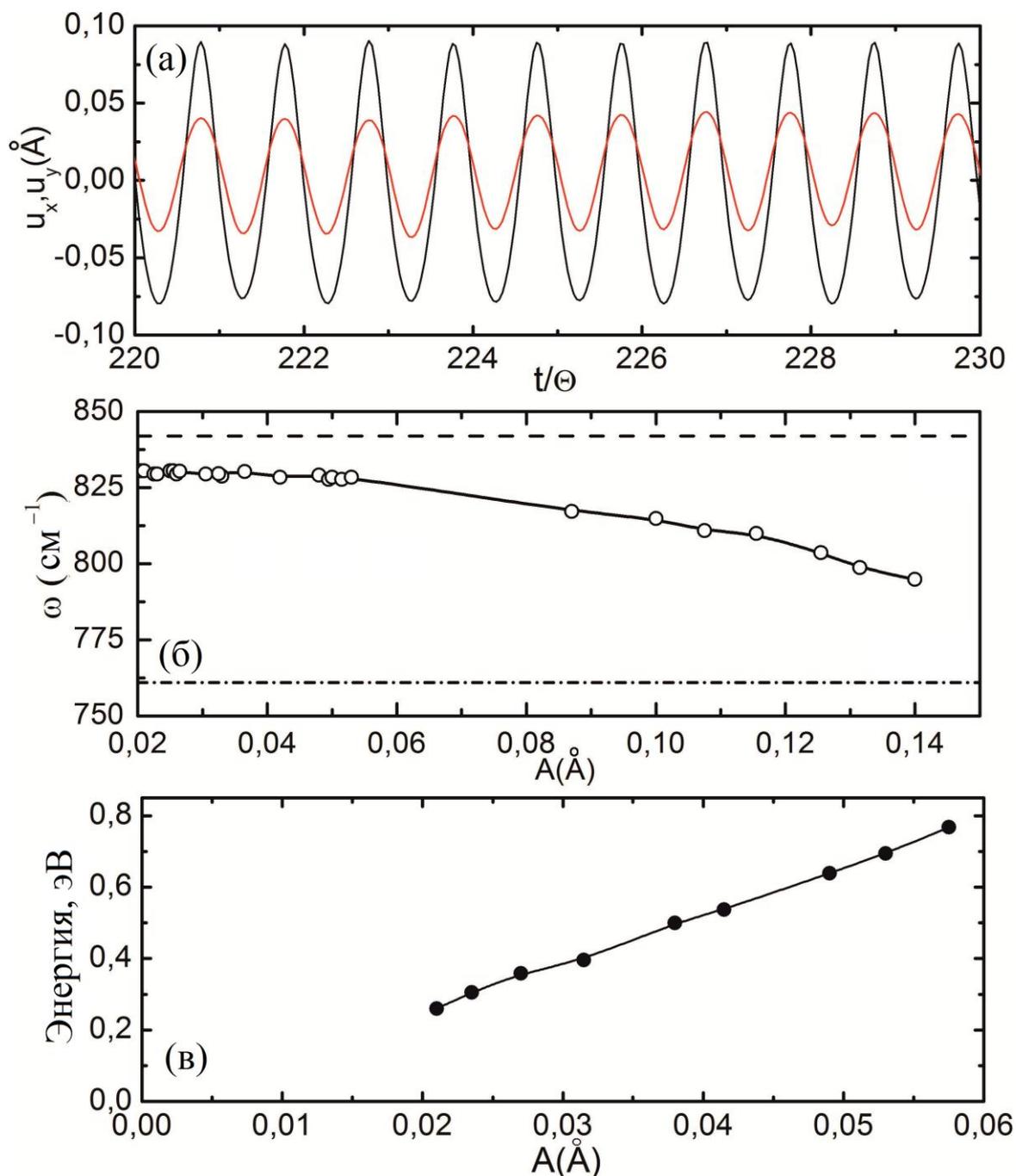


Рисунок 5.10 – (а) X и Y компоненты перемещений атома $k=2$ для ДБ, как функции безразмерного времени t/Θ , где Θ – период колебания ДБ. (б) Частота ДБ как функция его амплитуды. Штриховая линия соответствуют нижней границе щели XY фононных мод, 761 cm^{-1} , а пунктирная линия – частоте фононной моды, локализованной на краю наноленты, 842 cm^{-1} . (в) Зависимость полной (кинетическая плюс потенциальная) энергии ДБ от его амплитуды. $\varepsilon_{xx}=0,2$

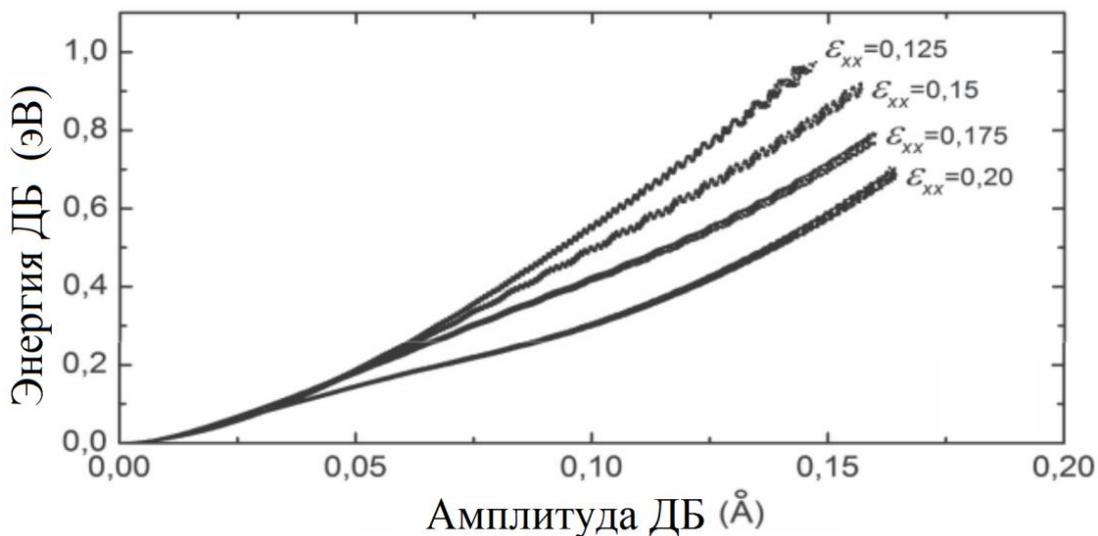


Рисунок 5.11 – Энергия ДБ на краю графеновой наноленты в зависимости от амплитуды при различных значениях деформации растяжения наноленты (указано для каждой кривой)

5.3. Явление супратрансмиссии в деформированном графене

Как отмечалось в разделе 1.11, явление нелинейной супратрансмиссии (nonlinear supratransmission) состоит в передаче энергии системе внешним периодическим воздействием, с частотой вне малоамплитудного спектра системы, за счет возбуждения нелинейных колебательных мод [196-198]. Во всех работах по изучению супратрансмиссии утверждается, что передача энергии системе на частоте вне малоамплитудного спектра возможна лишь **при превышении амплитуды внешнего воздействия некоторого порогового значения**. В данном исследовании будет показано, что это явление может наблюдаться и **при малых амплитудах внешнего воздействия**.

5.3.1. Постановка задачи

Исследуем явление супратрансмиссии для однородно деформированного графена, поддерживающего щелевые ДБ [72].

На рисунке 5.12 (а) показана постановка компьютерного эксперимента. Изображена структура графена и нумерация атомных рядов в направлении зигзаг индексом n . Пунктиром показана трансляционная ячейка, включающая четыре атома углерода. Периодическое внешнее воздействие прикладывалось к рядам $n=0$ и $n=-1$ в направлении оси y . Графен находится под действием однородной деформации $\varepsilon_{xx}=0.35$, $\varepsilon_{yy}=-0.1$ (координатные оси x и y ориентированы вдоль направлений зигзаг и кресло, соответственно). Задача решалась в квазиодномерной постановке, для чего одна зигзаг цепочка графена ($n=0$ и $n=-1$) двигалась в направлении оси y по гармоническому закону

$$\Delta y_0(t) = \Delta y_{-1}(t) = A \sin(2\pi\nu t), \quad (5.2)$$

с амплитудой A и частотой ν . Исследовался и случай гармонической силы, приложенной к одной зигзаг цепочке атомов,

$$Y_0(t) = Y_{-1}(t) = F \sin(2\pi\nu t), \quad (5.3)$$

где Y – это вертикальная компонента внешней силы, F – амплитуда и ν – частота переменной во времени силы.

Использовались периодические граничные условия и многочастичные межатомные потенциалы Савина [290].

Для того, чтобы определить степень влияния размера расчетной ячейки, результаты были сопоставлены для $M \times N = 1 \times 200$, 1×400 , и 4×400 . Было установлено, что результаты для $M = 1$ и 4 совпадают, а результаты для $N = 200$ и 400 очень близки. Большинство результатов в этом исследовании, были получены для $M \times N = 1 \times 400$. Время моделирования T равно времени, необходимому для того, чтобы любое возмущение от возбуждаемых атомных рядов достигло концов расчетной ячейки. Такое ограничение времени счета обеспечивает отсутствие эффекта интерференции волн, распространяющихся от источника в противоположных направлениях.

Возбуждаемые атомные ряды могут рассматриваться как источник энергии. Энергия от источника может передаваться, а может и не передаваться кристаллу в зависимости от параметров внешнего воздействия (амплитуда и частота). Передача энергии системы от возбуждаемых атомных рядов оценивалось мощностью источника

$$P = \frac{E}{T}, \quad (5.4)$$

где E – это общая (кинетическая плюс потенциальная) энергия системы в момент времени T , то есть в конце численного эксперимента.

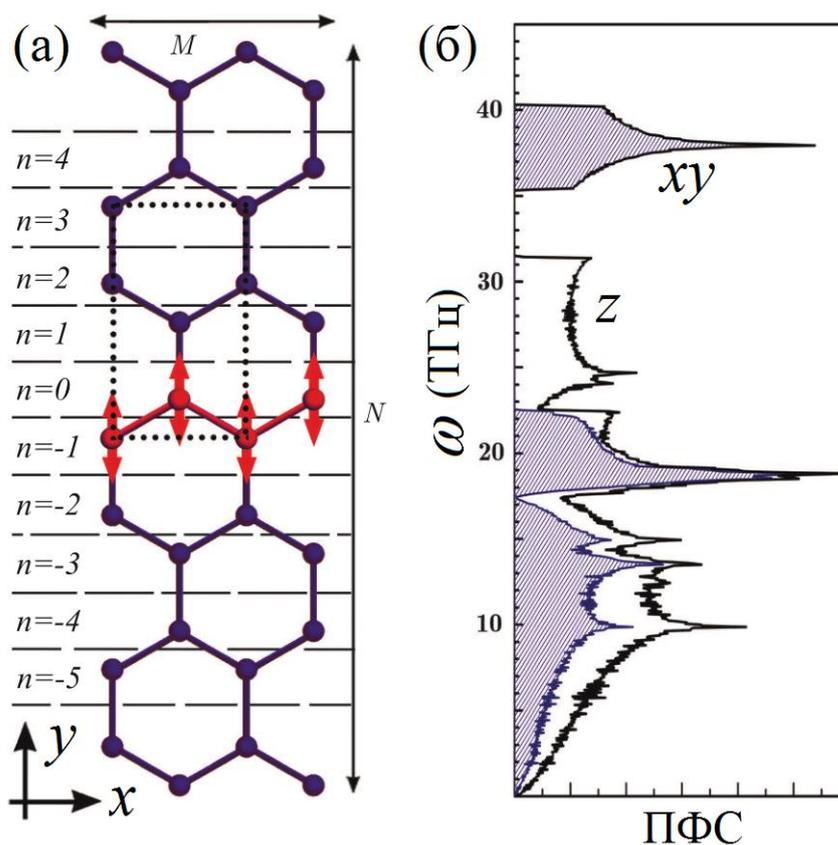


Рисунок 5.12 – (а) Структура графена и нумерация атомных рядов индексом n .

Пунктиром показана трансляционная ячейка, включающая четыре атома углерода. Периодическое внешнее воздействие прикладывалось к рядам $n=0$ $n=-1$ в направлении оси y . (б) Плотность фононных состояний: серым показаны фононы в плоскости xy , а белым – z -фононы

На рисунке 5.12 (б) воспроизведена плотность фононных состояний графена под действием деформации $\varepsilon_{xx}=0.35$, $\varepsilon_{yy}=-0.1$. Серым показаны фононы в плоскости xu , а белым – z -фононы. В xu -спектре видна широкая щель, в этом диапазоне частот существуют щелевые ДБ [72].

Суть численных экспериментов состояла в подсчете мощности P источника по формуле (5.4), для диапазона частот внешнего воздействия ν от 0 до 45 ТГц и для разных амплитуд внешнего воздействия A .

5.3.2. Случай вынужденного перемещения атомного зигзаг ряда

При вынужденном перемещении атомного зигзаг ряда согласно (5.2) были получены следующие результаты.

На рисунке 5.13 показано как результат расчета мощности зависит от размера расчетной ячейки. Представлена зависимость мощности источника P от частоты внешнего воздействия ν с амплитудой $A=0,01 \text{ \AA}$ для трех значений размеров расчетной ячейки: $M \times N = 1 \times 200$ (синяя кривая), 1×400 (красная кривая), и 4×400 (черная кривая). На вставке в более крупном масштабе показана область частот в щели фононного спектра и отмечено значение критической частоты $\nu_c=27,1 \text{ ТГц}$. Отметим, что результаты для различных размеров расчетных ячеек близки и в дальнейшем будут проводиться результаты расчеты для случая $M \times N = 1 \times 400$.

Из рисунка 5.13 следует, что мощность P ненулевая в акустической и в оптической областях фононного спектра (см. рисунок 5.12(б)), что и ожидалось, поскольку при возбуждении на частотах в пределах фононного спектра источник испускает соответствующий фонон, который бежит по листу графена, передавая ему энергию. Выше фононного спектра, при частотах более 40 ТГц, мощность нулевая, поскольку фононов с такими частотами графен не поддерживает.

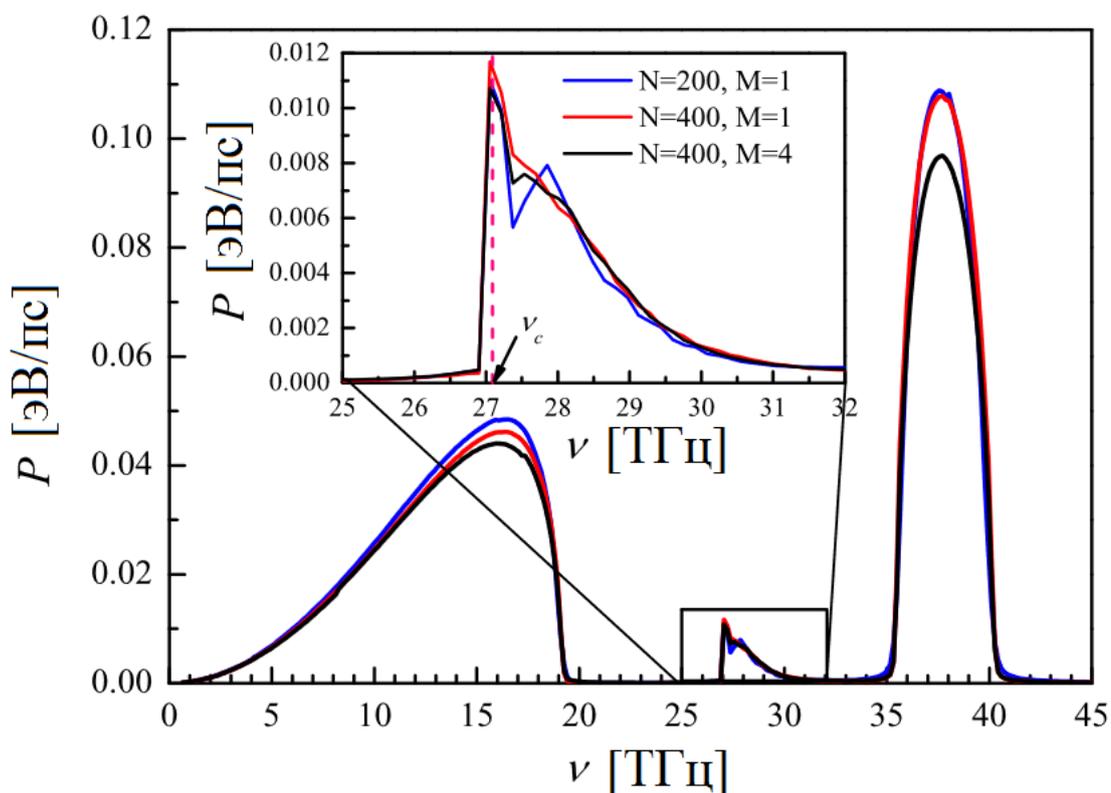


Рисунок 5.13 – Зависимость мощности источника от частоты внешнего воздействия с амплитудой $A=0,01 \text{ \AA}$ для трех значений размеров расчетной ячейки: $M \times N = 1 \times 200$ (синяя кривая), 1×400 (красная кривая), и 4×400 (черная кривая). На вставке показана область частот в щели фоннного спектра и отмечено значение критической частоты $\nu_c=27,1 \text{ ТГц}$

Особого внимания заслуживает область частот в щели фоннного спектра, ведь таких фононов тоже нет, но мощность в этой области ненулевая. Каким же образом энергия передается кристаллу на этих частота возбуждения?

Для ответа на этот вопрос были проанализированы перемещения атомов как функции времени для случая $A=0.01 \text{ \AA}$ и частоты 27 ТГц (немного ниже критического значения $\nu_c=27,1 \text{ ТГц}$), где наблюдается ненулевая мощность. Полученные данные представлены на рисунке 5.14. На (а) показан результат для атома $n=0$, который движется по заданному гармоническому закону с амплитудой 0.01 \AA . Соседний с ним атом $n=1$ движется с переменной

амплитудой, которая то возрастает до значения $0,15 \text{ \AA}$, то падает до нуля (показано на (б)). Следующие атомы имеют малую амплитуду колебаний. Таким образом, на атоме $n=1$ возникает ДБ с переменной во времени амплитудой. Когда амплитуда ДБ максимальна, он вызывает локальное растяжение решетки, а когда минимальна – растяжение пропадает. При этом возбуждается фоновый с частотой модуляции амплитуды ДБ, это низкочастотный фоновый. Его хорошо видно на достаточном удалении от ДБ: на (д) показано перемещение тридцатого атома, который колеблется с частотой модуляции амплитуды ДБ.

Можно сделать вывод, что перенос энергии по кристаллу в случае внешнего воздействия на частоте в щели фононного спектра осуществляется за счет возбуждения стоячего ДБ с переменной во времени амплитудой, который испускает фоновый на частоте огибающей амплитуды.

Важно понять, почему мощность источника P резко возрастает при переходе частоты внешнего воздействия выше критического значения $\nu_c=27,1 \text{ ТГц}$ (см. вставку на рисунке 5.13). С этой целью на рисунке 5.15 показано то же, что и на рисунке 5.14, но для частоты внешнего воздействия $27,7 \text{ ТГц}$, что несколько выше критического значения. Основное отличие случая, когда частота внешнего воздействия выше критической, состоит в том, что амплитуда ДБ, возбужденного на атомном ряду $n=1$, меняясь квазипериодически, не опускается до нуля, а максимальное значение амплитуды примерно в три раза больше, чем для частоты внешнего воздействия ниже критической. Учитывая, что энергия фонона зависит от амплитуды квадратично, можно ожидать, что низкочастотный фоновый, испускаемый ДБ в случае частоты внешнего воздействия выше критической, будет иметь на порядок большую энергию, чем в случае частоты внешнего воздействия ниже критической. Этим и объясняется резкий скачок мощности P при переходе частоты внешнего воздействия выше критического значения. На рисунке 5.16,

красной и синей линией показаны зависимости минимальной и максимальной амплитуд ДБ, локализованного на атомах $n=1$, от частоты.

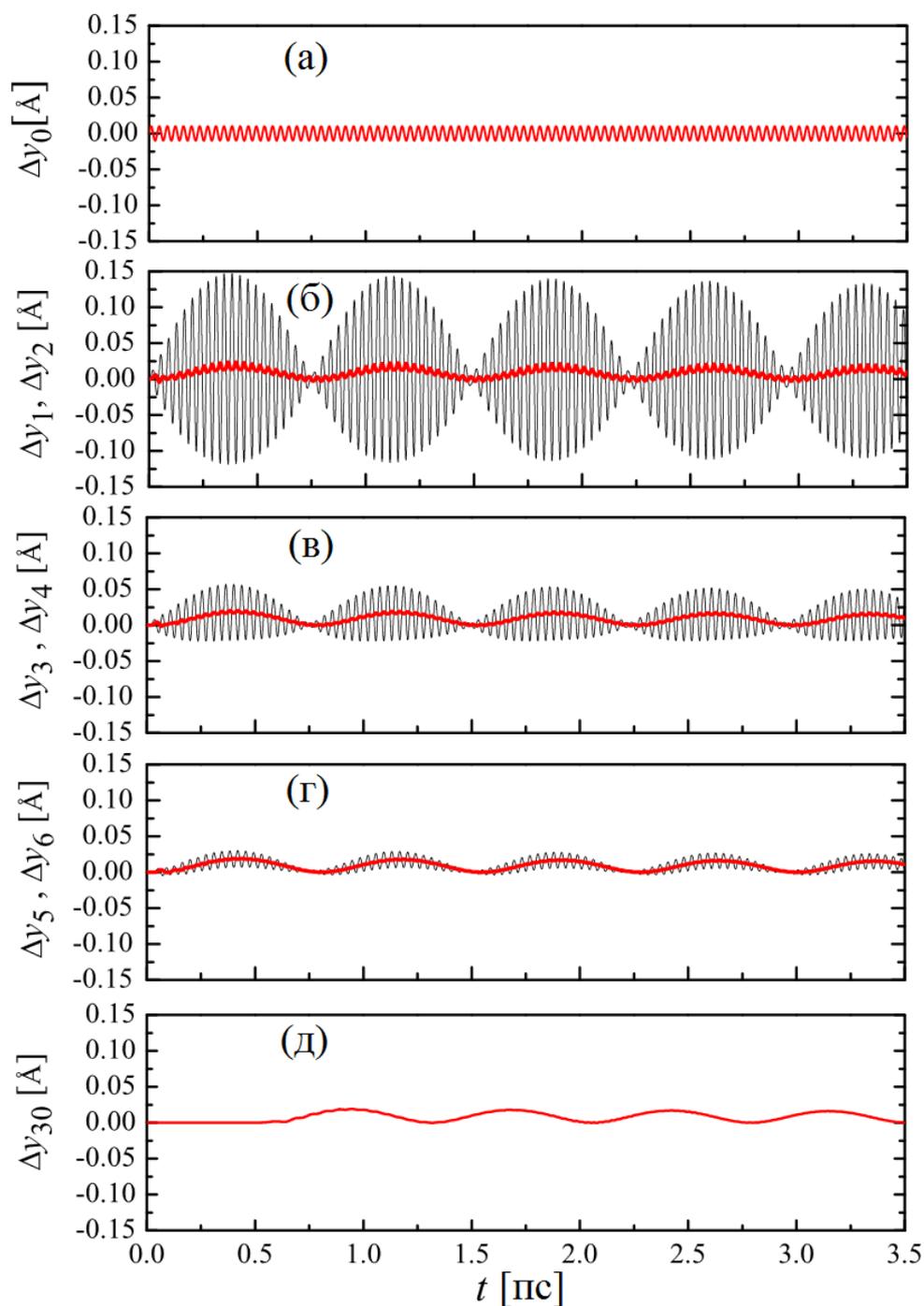


Рисунок 5.14 – Зависимость y -перемещения n -го атомного ряда от времени: (а) $n=0$, (б) $n=1,2$, (в) $n=3,4$, (г) $n=5,6$, (д) $n=30$. Красные (черные) линии показывают результат для четных (нечетных) n . $A=0.01 \text{ \AA}$, $\nu=27 \text{ ТГц}$

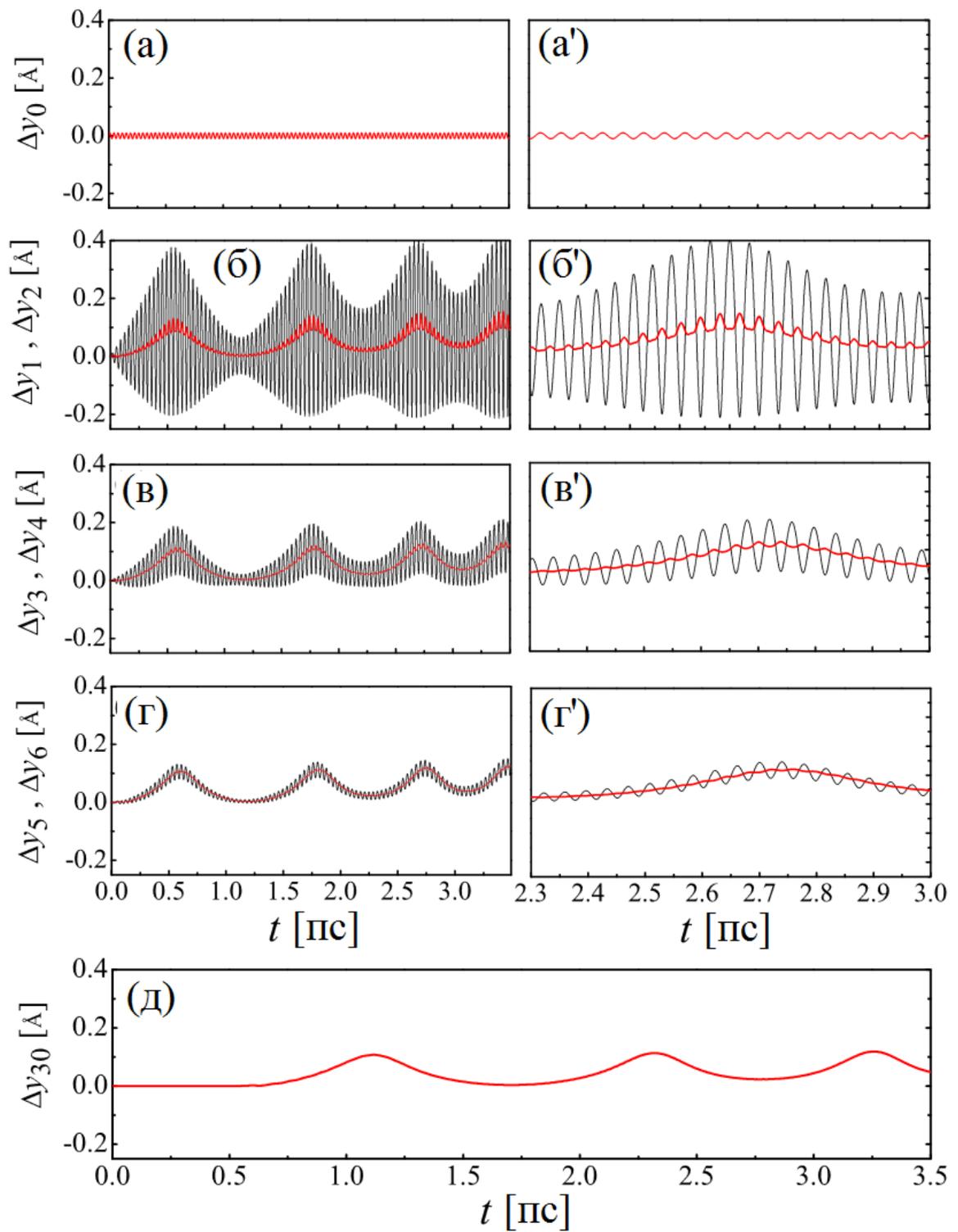


Рисунок 5.15 – То же, что и на рисунке 5.14, но для $\nu=27.7$ ТГц, что несколько выше критического значения $\nu_c=27,1$ ТГц. Левые панели показывают весь временной интервал моделирования, а правые – его конечную часть

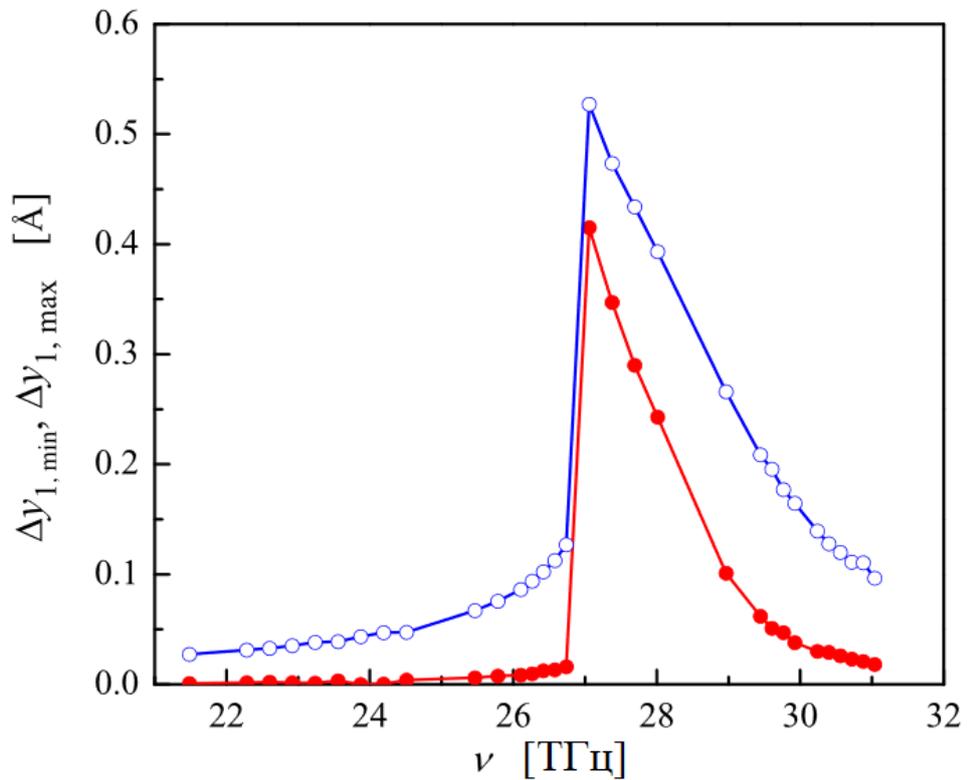


Рисунок 5.16 – Минимальное (синяя кривая) и максимальное (красная кривая) значения амплитуд ДБ, локализованного на атомах $n=1$, как функции частоты внешнего воздействия. Видно, что при частотах внешнего воздействия ниже критической минимальная амплитуда ДБ практически равна нулю, а при частотах выше критической амплитуды ДБ резко возрастают

Исследуем влияние амплитуды внешнего воздействия на мощность источника. Учитывая, что плотность энергии малоамплитудного фона частоты ν и амплитуды A пропорциональна $\nu^2 A^2$, можно ожидать, что для фиксированной частоты ν , мощность источника, испускающего **малоамплитудный фон**, будет пропорциональна A^2 . Поэтому мощность источника для различных амплитуд будем приводить в нормированном виде, P/A^2 .

На рисунке 5.17 изображена зависимость мощности источника, нормированной на A^2 , как функция частоты внешнего воздействия для четырех значений амплитуд внешнего воздействия, как указано на вставке. Хорошо видно, что для амплитуд 0,005 и 0,01 Å нормированные кривые в пределах фоновых полос практически совпадают. Это свидетельствует о том, что данные амплитуды малы в том смысле, что для фононов работает линейная теория. Для амплитуды 0,02 Å только в полосе оптических фононов видно небольшое отличие от кривых, полученных для амплитуд 0,005 и 0,01 Å. На этом основании можно сказать, что при амплитудах внешнего воздействия $A > 0,02$ Å для фононов начинает сказываться нелинейность межатомных взаимодействий. Для $A = 0,03$ Å в оптической полосе фононов отклонение от линейной теории весьма значительное и уже начинает проявляться небольшое отклонение в акустической полосе фононов. Наиболее интересным является тот факт, что в щели фононного спектра линейная теория не работает даже при амплитудах 0,005 и 0,01 Å. Даже при столь малых амплитудах мощность источника, работающего на частотах в щели фононного спектра, уже является заметной. Принято считать, что супратрансмиссия является существенно нелинейным эффектом и проявляется **только** при достаточно больших амплитудах внешнего воздействия. Принципиально важным результатом данной работы является то, что ненулевая мощность на частотах в щели спектра наблюдается даже при малых амплитудах, без пороговых значений амплитуды.

Все результаты, представленные до сих пор, были получены при одном значении упругой деформации графена, а именно, при $\varepsilon_{xx} = 0.35$, $\varepsilon_{yy} = -0.1$. Интересно проследить за тем, как деформация графена влияет на эффект супратрансмиссии. На рисунке 5.18 показана зависимость мощности источника, нормированной на A^2 , как функция частоты внешнего воздействия для нескольких различных значений упругой деформации графена, как указано на

вставке. Результаты даны для амплитуды внешнего воздействия $A=0,01 \text{ \AA}$. Видно, что с уменьшением деформации ε_{xx} уменьшается ширина щели фоннного спектра, причем, преимущественно за счет движения нижней границы щели в сторону больших частот, в то время как верхняя граница щели практически не смещается. Эффект супратрансмиссии (ненулевая мощность источника, работающего на частотах в щели фоннного спектра) наблюдается для всех исследованных значений деформации графена.

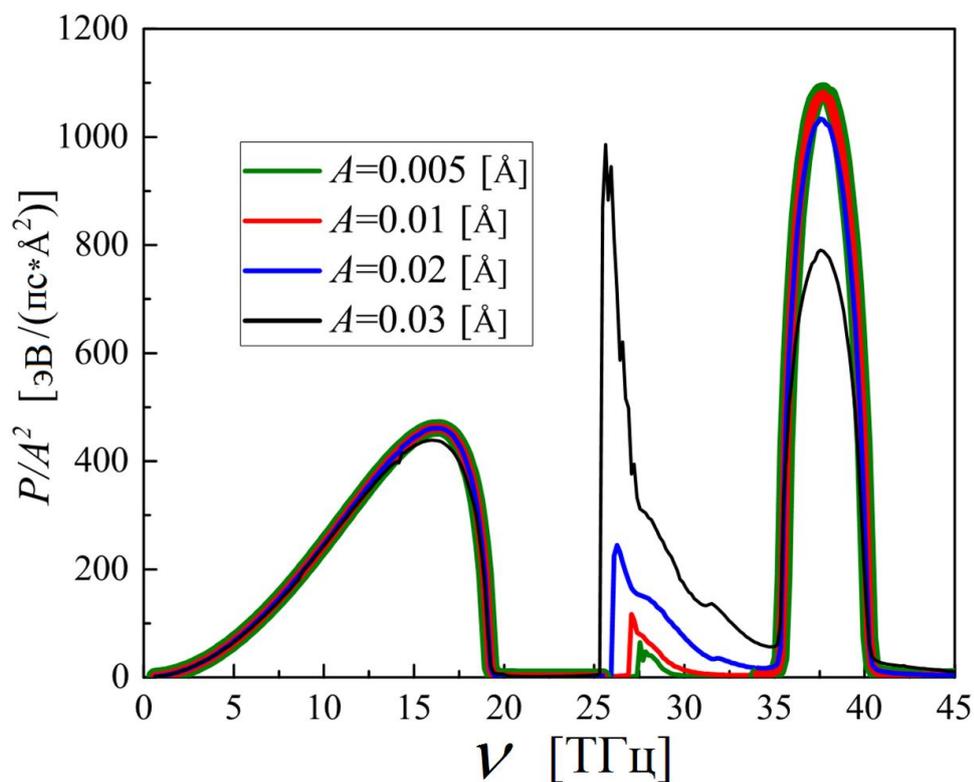


Рисунок 5.17 – Мощность источника, нормированная на A^2 , как функция частоты внешнего воздействия для четырех значений амплитуд внешнего воздействия, как указано на вставке

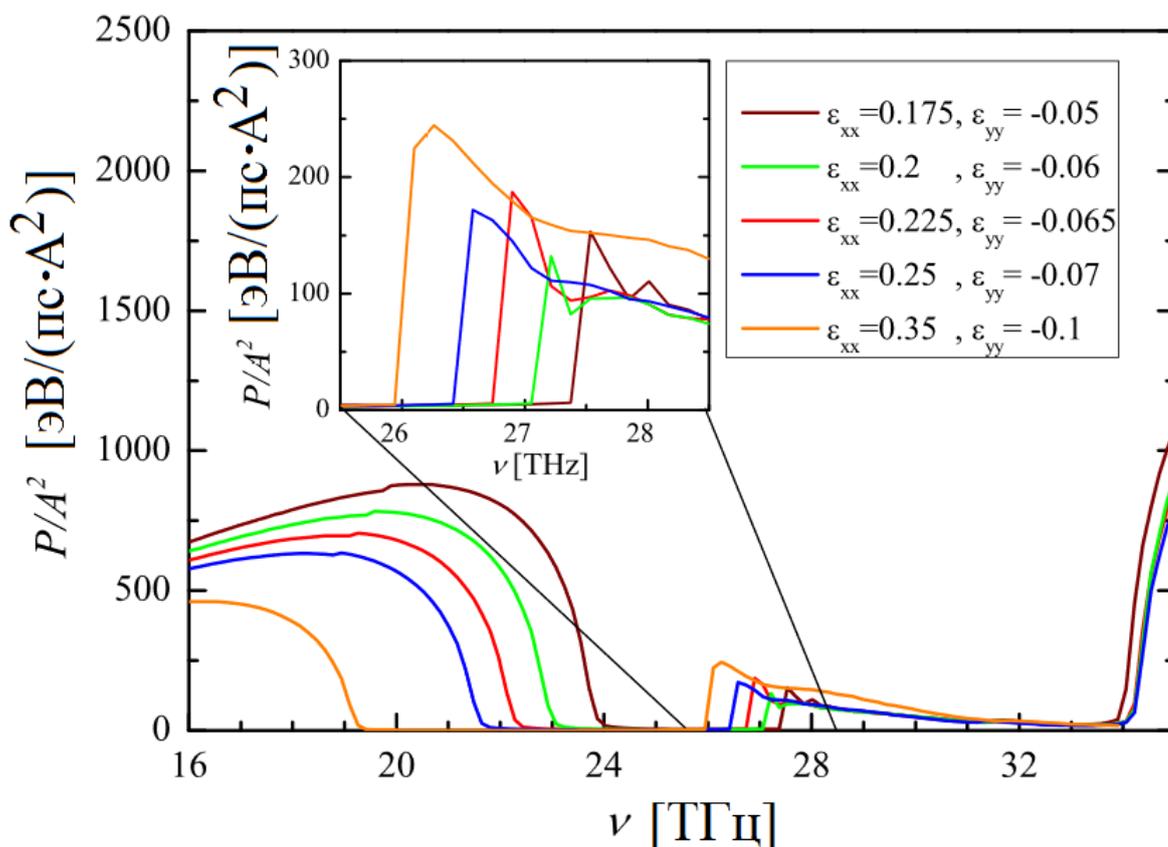


Рисунок 5.18 – Зависимость мощности источника, нормированной на A^2 , как функция частоты внешнего воздействия для различных значений упругой деформации графена, как указано на вставке. Результаты получены для амплитуды внешнего воздействия $A=0,01 \text{ \AA}$

5.3.3. Случай гармонической внешней силы

При воздействии на перемещении атомный зигзаг ряд внешней вынужденной силой согласно (5.3) были получены следующие результаты.

На рисунке 5.19 приводятся результаты расчета мощности источника, нормированной на квадрат амплитуды внешней периодической силы, в зависимости от частоты внешней силы, для различных значений амплитуд, как указано на вставке. Поскольку нормированная мощность совпадает для $F=0,04$

и 0,08 нН, данные значения амплитуд можно считать малыми, так как для них выполняется линейная теория. Для больших значений амплитуд нормированная мощность совпадает только для акустических фононов, в то время как для оптической полосы спектра видно заметное влияние амплитуды на ход нормированных кривых, что связано с проявлением ангармонизмов межатомных взаимодействий. С ростом амплитуды заметно понижается нормированная мощность в области акустических фононов и появляется область с ненулевой мощностью в щели фоновонного спектра, вблизи его верхнего края.

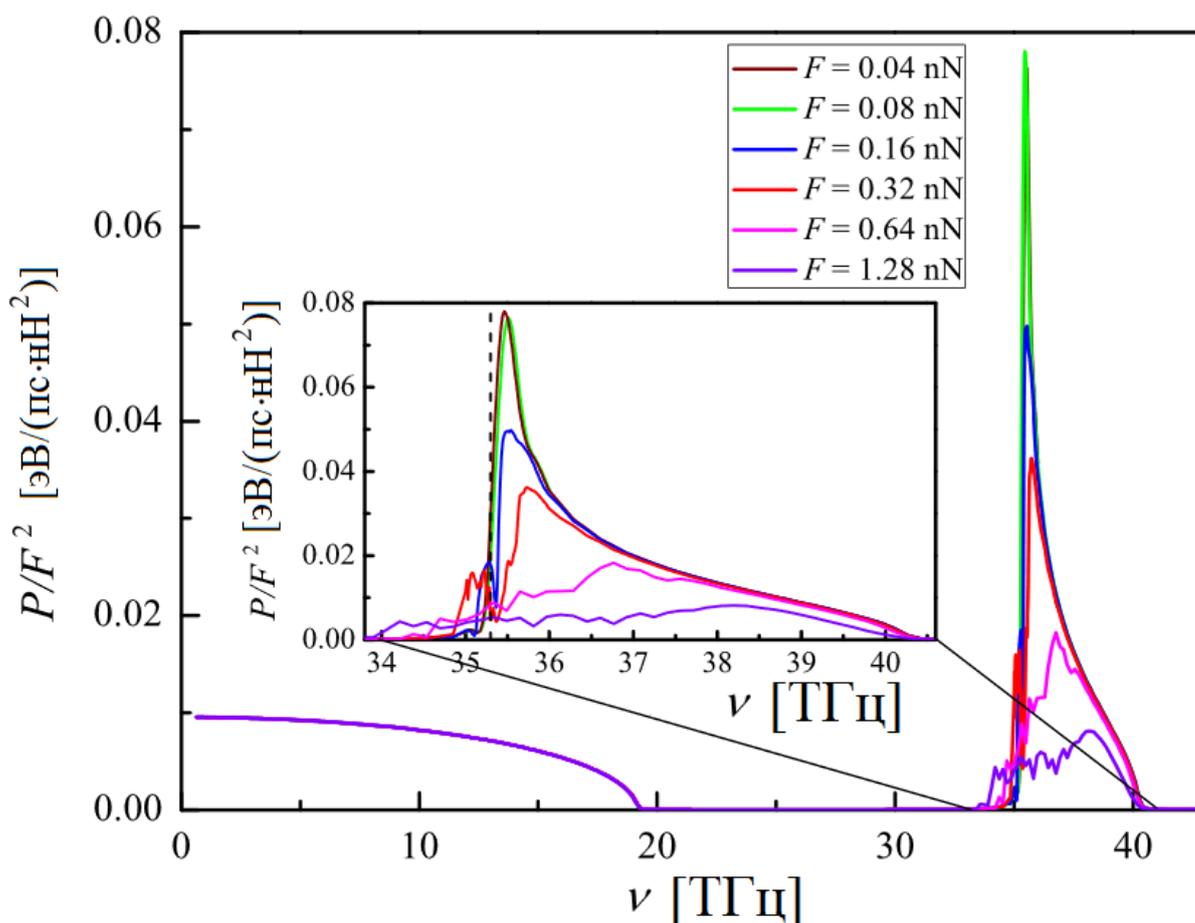


Рисунок 5.19 – Мощность источника, нормированная на квадрат амплитуды внешней периодической силы, в зависимости от частоты внешней силы, для различных значений амплитуд, как указано на вставке

Для того, чтобы прояснить механизм передачи энергии кристаллу от источника на частотах в щели фононного спектра, проанализируем зависимость движения атомов во времени. Эти результаты приводятся на рисунке 5.20 для параметров внешнего воздействия $F=0.32$ нН, $\nu=35,07$ ТГц. Как видно на (а), амплитуда возбуждаемого атома постепенно увеличивается со временем, а затем устанавливается режим с биениями, при этом амплитуда возбуждаемого атома колеблется от 0,1 до 0,2 Å. Существенным отличием действия вынуждающей силы от контролируемого перемещения зигзаг ряда является то, что в первом случае колебания с частотой, близкой к частоте внешнего воздействия распространяются глубже вдоль наноленты. Действительно, на рисунках 5.14 (г) и 5.15 (г) атомный ряд с $n = 6$ (красная кривая) осциллирует на низкой частоте, в то время как на рисунке 5.20 (г) он осциллирует на высокой частоте, близкой к частоте возбуждения, которая также является частотой щелевого ДБ. Этот факт следует интерпретировать как движение ДБ вдоль наноленты в случае действия вынуждающей гармонической силы. В то же время, для удаленного от источника атомного ряда с $n = 50$ на рисунке 5.20 (е), можно видеть только низкочастотные колебания. Эти колебания возникают за счет модуляции амплитуды возбуждаемого атомного ряда. Длинные волны распространяются намного быстрее, чем ДБ, поэтому высокочастотные колебания не достигли ряда $n = 50$ к концу вычислительного эксперимента длительностью $T = 3,5$ пс.

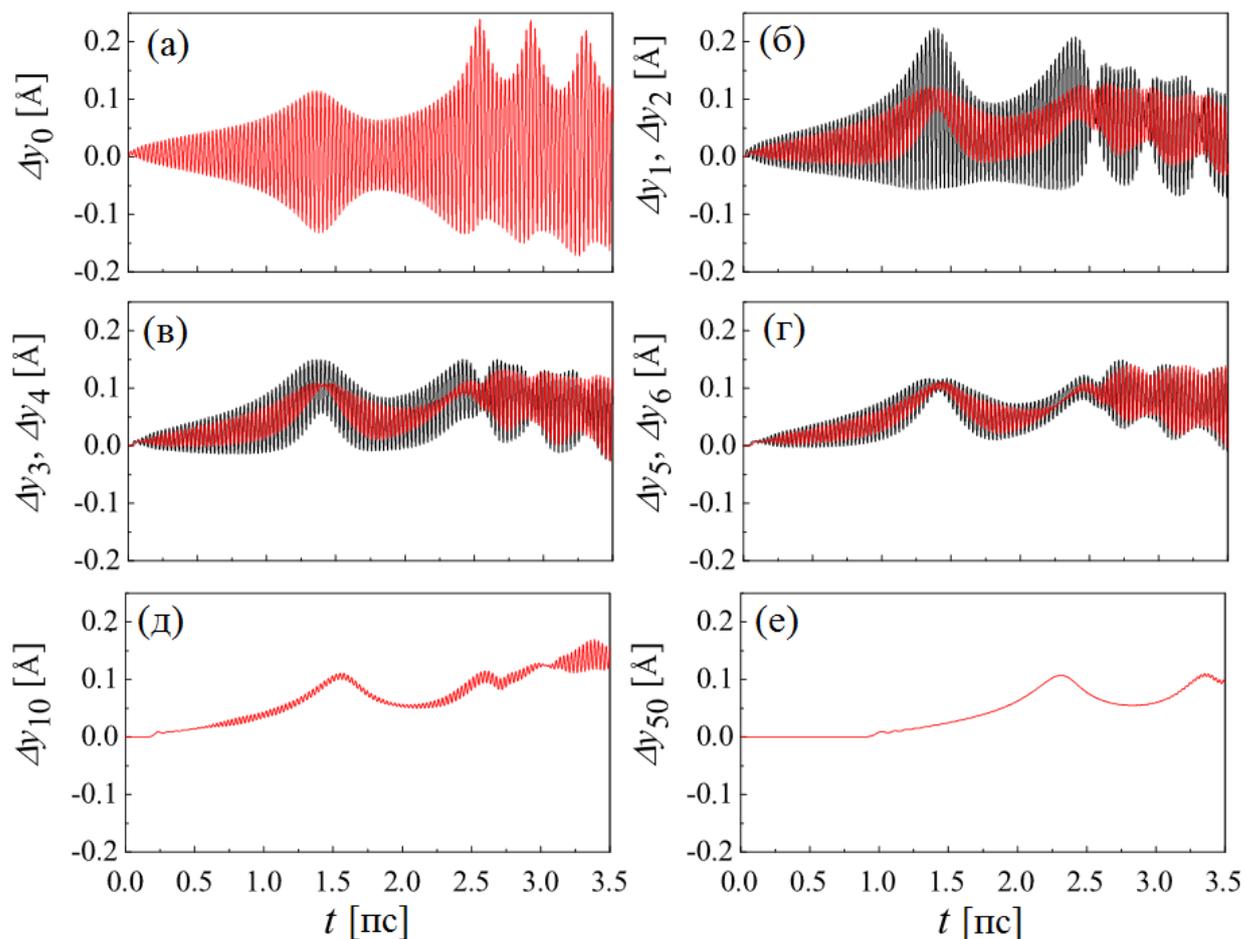


Рисунок 5.20 – Зависимость y -перемещения n -го атомного ряда от времени: (а) $n=0$, (б) $n=1,2$, (в) $n=3,4$, (г) $n=5,6$, (д) $n=10$, (д) $n=50$. Красные (черные) линии показывают результат для четных (нечетных) n . $F=0.32$ нН, $\nu=35,07$ ТГц

На основе вышесказанного приходим к выводу, что в случае действия вынуждающей силы на частоте в щели фононного спектра (вблизи ее верхнего края), поток энергии вдоль наноленты происходит за счет распространения как ДБ, так и низкочастотных волн, испускаемых в связи с временной модуляцией амплитуды ДБ. В случае вынужденного перемещения зигзаг ряда атомов, носителями энергии были только низкочастотные волны.

5.4. Выводы по главе 5

1. Успешно применен систематический подход к запуску ДБ в недеформированном графене с колебаниями атомов перпендикулярно листу графена. Подход состоит в анализе амплитудно-частотной зависимости ДНМ и, в случае если частота ДНМ с ростом амплитуды выходит из спектра малоамплитудных колебаний (в данном случае выше z -спектра фононов), наложением на нее локализирующей функции. Применение данного подхода к графену, описываемому с помощью потенциалов AIREBO, позволило запустить ДБ трех различных видов, отличающихся положением точки центра локализирующей функции по отношению к решетке графена. Только один из таких ДБ был описан ранее [307,310]. Применение данного подхода к графену, описываемому с помощью потенциалов Савина, позволило объяснить, почему данный потенциал не поддерживает ДБ со смещениями атомов перпендикулярно листу графена. Это связано с тем, что частота соответствующей ДНМ с ростом амплитуды не выходит из z -спектра фононов.

2. На краю растянутой наноленты графена с краем параллельным ориентации кресло, был возбужден щелевой ДБ с мягким типом нелинейности. Получены зависимости энергии ДБ от амплитуды для различных значений растягивающей деформации, приложенной к наноленте. Максимальная энергия ДБ составляет около 1 эВ. Щелевой ДБ на краю растянутой графеновой наноленты существенно отличается от щелевого ДБ внутри однородно деформированного листа графена. Это объясняется тем, что атомы на краю листа находятся в других условиях по сравнению с атомами внутри листа.

Данная работа открывает новое направление, связанное с поиском и описанием свойств ДБ на поверхности кристалла, ведь край листа графена может рассматриваться как «поверхность» двумерного кристалла. ДБ на поверхности кристаллов могут быть более удобными объектами для экспериментального наблюдения, чем ДБ в объеме кристаллов.

3. Исследовано явление супратрансмиссии в однородно деформированном графене, поддерживающем существование щелевых ДБ. При вынужденных перемещениях атомов одного зигзаг ряда на частотах в щели фононного спектра наблюдалась передача энергии кристаллу даже в случае малых амплитуд внешнего воздействия. Механизм передачи энергии по кристаллу состоял в возбуждении вблизи возбуждаемого атомного ряда пары ДБ, амплитуда которых (квази)периодически изменялась, достигая значительных величин. Эти ДБ излучали низкочастотный фон на частоте модуляции амплитуды ДБ за счет эффекта (квази)периодического локального теплового расширения в моменты накачки ДБ. Возможность наблюдения явления супратрансмиссии при малых амплитудах внешнего воздействия установлена впервые. В случае приложения гармонической внешней силы к зигзаг атомному ряду, наблюдался классический эффект супратрансмиссии, когда передача энергии кристаллу происходит лишь при превышении амплитудой внешней силы некоторого порогового значения.

ГЛАВА 6. N-КРАУДИОНЫ

В данной главе изучается массоперенос в кристаллах, осуществляемый краудионами. Как уже говорилось в разделе 1.14, краудион – это лишний атом, внедренный в плотноупакованный атомный ряд кристалла [219-224]. В отличие от трехмерного кристалла Морзе, в двумерном кристалле Морзе статический краудион неустойчив, поскольку лишний атом выталкивается из плотноупакованного ряда. Однако при движении краудиона дополнительный атом остается в плотноупакованном ряду даже в двумерном кристалле Морзе, и именно в такой модели кристалла будет проведено моделирование динамики краудионов. Поля упругих напряжений, созданные краудионами и дислокациями в двумерных моделях кристаллов, были рассчитаны в работах [312-315]. Краудионы могут образовываться в кристаллах при радиационном воздействии [316].

6.1. Условие самофокусировки соударений в цепочке твердых шаров

Исходя из геометрических соображений, было найдено точное решение задачи о столкновении твердых шаров, и на основании этого решения было выведено условие самофокусировки соударений в прямолинейной цепочке твердых шаров [221]. Твердые шары диаметром d расположены в ряд на расстоянии s друг от друга (см. рисунок 6.1). Предположим, что первый шар запускается не строго вдоль цепочки, а под некоторым углом θ_0 . Геометрические расчеты показывают, что если $d > s$, то последовательность соударений будет самофокусирующейся, то есть направление вектора скорости

у последующих шаров будет приближаться к оси цепочки (к направлению оси x на рисунке 6.1). При нарушении данного условия, наоборот, имеем дефокусирующиеся столкновения, при этом сколь угодно малое начальное отклонение вектора скорости от оси цепочки будет экспоненциально расти при последующих столкновениях. Важно заметить, что величина скорости не входит в условие устойчивости, то есть **для твердых шаров условие самофокусировки не зависит от скорости шаров.**

6.2. Условие самофокусировки соударений в цепочке атомов

Для кристалла в состоянии равновесия диаметр атома d может быть определен как межатомное расстояние в плотноупакованном ряду. При этом, естественно, что расстояние s между атомами равно нулю (см. рисунок 6.2(а)). Эффективный диаметр атомов, однако, зависит от скорости их столкновения, (см. рисунок 6.2(б)), при этом, чем выше скорость столкновения, тем меньше эффективный диаметр атомов.

Применяя к атомам критерий, полученный для твердых шаров, приходим к условию самофокусировки атомных столкновений. Оно состоит в том, что скорость столкновения не должна превышать той величины, при которой минимальное расстояние между центрами атомов становится меньше, чем $d/2$ (см. рисунок 6.2(в)).

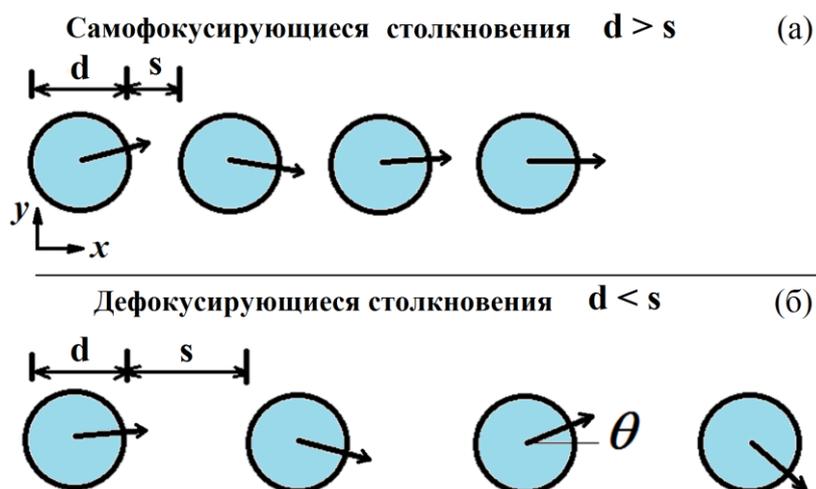


Рисунок 6.1 – Условие самофокусировки столкновений в прямолинейной цепочке твердых шаров диаметра d , расположенных на расстоянии s друг от друга. На (а) условие самофокусировки выполнено, а на (б) – нет

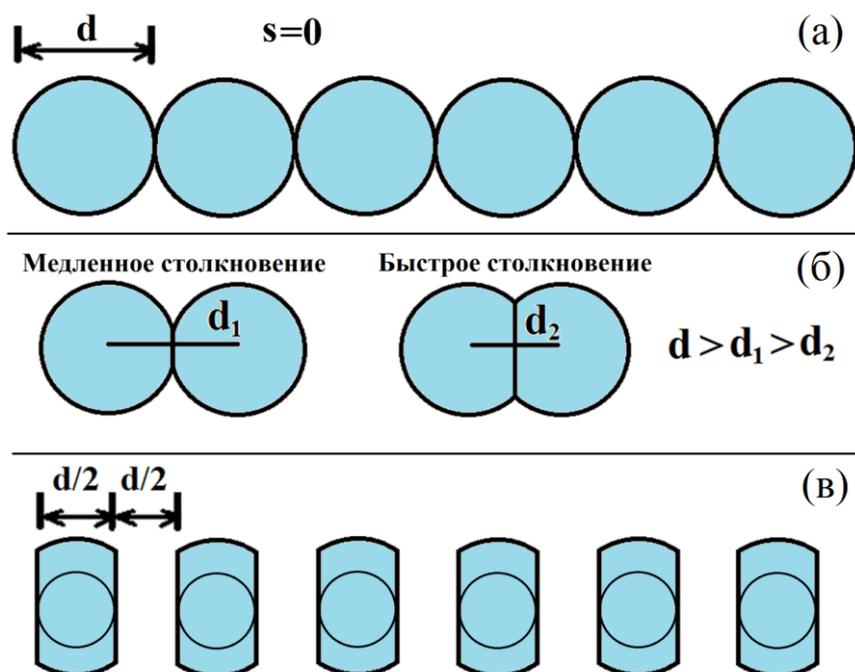


Рисунок 6.2 – К формулировке условия самофокусировки в цепочке атомов. (а) Плотнупакованный ряд атомов, имеющих в равновесных условиях диаметр d , равный межатомному расстоянию, то есть $s=0$. (б) Эффективный диаметр атомов тем меньше, чем больше скорость их столкновения. (в) Условие самофокусировки атомных столкновений: скорость столкновения не должна превышать той величины, при которой минимальное расстояние между центрами атомов становится меньше, чем $d/2$

6.3. Постановка компьютерного эксперимента

Рассматривается двумерная треугольная решетка атомов (рисунок 2.3(a)), взаимодействующих посредством потенциала Морзе (2.2) с параметрами $D=r_m=1$, $\alpha=5$. Масса атома равна единице. Межатомное расстояние при нулевых давлении и температуре равно $a=0.9881329$. При изучении высокоскоростных столкновений атомов часто модифицируют отталкивательную часть потенциала, делая ее более жесткой. Поскольку критерий самофокусировки краудиона предполагает, что центры атомов не сходятся ближе, чем на половину диаметра атома, то в данном исследовании подобная модификация не проводилась.

Используются периодические граничные условия для расчетной ячейки, включающей 64×64 атома. Плотнупакованный ряд атомов ориентирован вдоль оси x . Начальные условия для запуска n -краудиона состоят в задании n последовательным атомам плотнупакованного ряда начальной скорости V_x в направлении плотнупакованного ряда. Для анализа устойчивости движения краудиона этим n атомам задавалась малая компонента поперечной скорости $V_y = \pm 10^{-6}$, при этом знак поперечной компоненты выбирался для каждого из n атомов случайным образом, с вероятностью $1/2$. Все атомы имели нулевые начальные отклонения от решеточных положений, и все атомы, кроме указанных n атомов, имели нулевые начальные скорости, то есть температура в систему не вводилась.

В результате численного интегрирования уравнений движения атомов определялись их траектории на плоскости (x,y) . По этим данным, для атомов плотнупакованного ряда вдоль которого движется краудион, вычислялись: максимальная скорость атома V_{\max} ; минимальное расстояние между атомами d_{\min} ; а так же для атома, имеющего максимальную скорость, вычислялся угол расфокусировки $\theta = V_x/V_y$.

6.4. Динамика n -краудионов

6.4.1. 1-краудион

Прежде всего, исследуем динамику классического 1-краудиона в двумерном кристалле Морзе.

На рисунках 6.3 и 6.4 представлены результаты, показывающие динамику 1-краудиона, инициированного приданием одному атому скорости с компонентами $V_x^0 = 19$, $V_y^0 = 10^{-6}$. На рисунке 6.3 как функции времени показаны: (а) угол расфокусировки $\text{tg } \theta = V_x/V_y$, рассчитанный для атома, имеющего максимальную скорость, (б) скорость самого быстрого в расчетной ячейке атома, V_{\max} ; (в) минимальное расстояние между атомами d_{\min} . Каждой осцилляции представленных зависимостей соответствует продвижение краудиона на одно межатомное расстояние, равное $a=0.9881329$. Результаты свидетельствуют о том, что условие самофокусировки выполнено, поскольку d_{\min} не принимает значений меньше 0,5, в результате чего, угол расфокусировки не увеличивается, оставаясь на уровне 10^{-6} . Максимальная скорость уменьшается от соударения к соударению, по мере продвижения краудиона по решетке, что связано с излучением им малоамплитудных волн.

Расчет скоростей звука дал следующие результаты: продольные (поперечные) малоамплитудные звуковые волны движутся со скоростью 7,68 (4,45). Хорошо известно, что скорость движения краудиона выше, чем максимальная скорость движения атомов. Действительно, из рисунка 6.3(б) видно, что за единицу времени краудион сместился на 29 межатомных расстояний, то есть скорость его движения составила примерно 29, что почти в 4 раза больше скорости продольного звука и примерно в два раза выше средней максимальной скорости атомов (около 14).

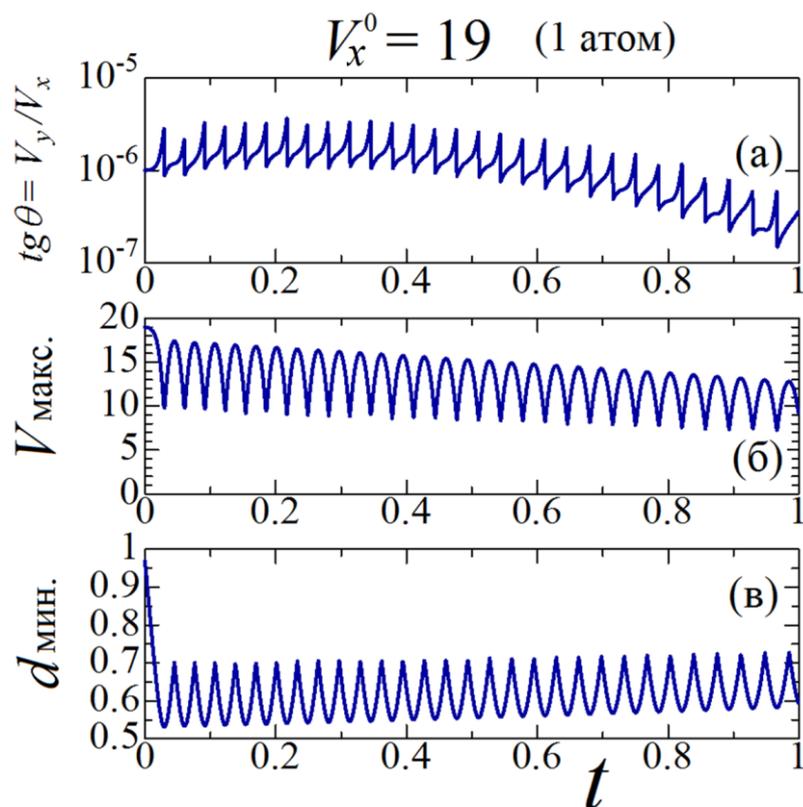


Рисунок 6.3 – Динамика 1-кратдиона. Как функции времени показаны: (а) угол расфокусировки $\text{tg } \theta = V_y/V_x$, рассчитанный для атома, имеющего максимальную скорость, (б) скорость самого быстрого в расчетной ячейке атома, V_{max} ; (в) минимальное расстояние между атомами d_{min}

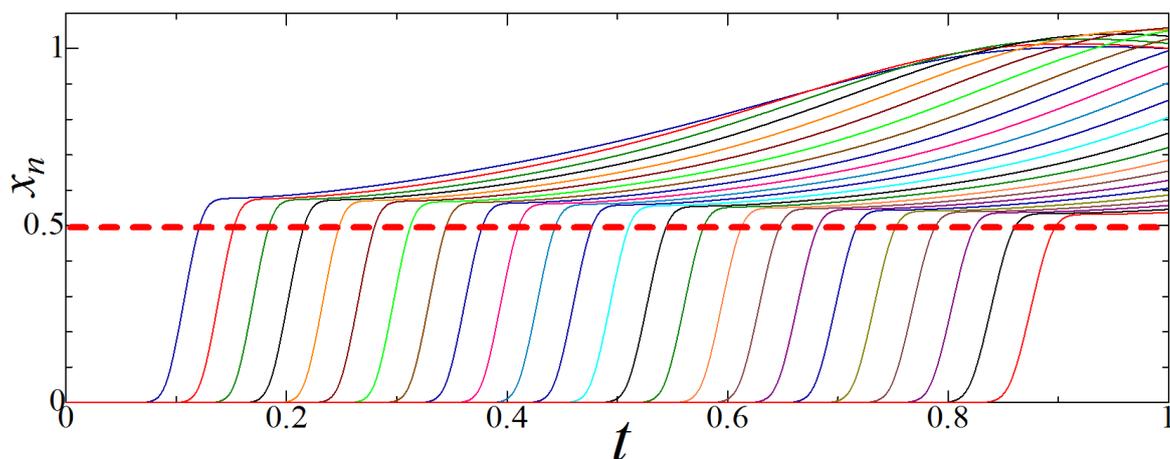


Рисунок 6.4 – Траектории атомов на плоскости (t, x) при движении 1-кратдиона, запущенного с начальной скоростью $V_x^0 = 19$, $V_y^0 = 10^{-6}$

На рисунке 6.4 показаны траектории атомов на плоскости (t, x) при движении 1-краудиона, запущенного с начальной скоростью $V_x^0 = 19$, $V_y^0 = 10^{-6}$. Стоит отметить, что движение атомов к новому положению равновесия ($x_n = a = 0.9881329$) проходит в два этапа. На первом этапе атомы движутся быстро и преодолевают потенциальный барьер на уровне $x_n = a/2 \approx 0,5$ (отмечено горизонтальной штриховой линией). Почти сразу после преодоления потенциального барьера атомы теряют свою скорость, передав ее следующим атомам. Далее начинается релаксационное, с малой скоростью, движение атомов к новому положению равновесия. Также из рисунка 6.4 хорошо видно, что каждый последующий атом теряет свою скорость все ближе и ближе к вершине потенциального барьера. Когда очередной атом не сможет пересечь линию $x_n = a/2 \approx 0,5$, массоперенос остановится. Возникает естественное предположение, что для того, чтобы массоперенос был осуществлен на большее расстояние, необходимо увеличить начальную скорость атома.

На рисунках 6.5 и 6.6 показано то же, что и на рисунках 6.3 и 6.4, соответственно, но для начальной скорости атома равной $V_x^0 = 28$, $V_y^0 = 10^{-6}$. Из рисунка 6.6 видно, что увеличение начальной скорости атома привело к желаемому результату в том смысле, что атомы теперь проходят больший путь с большой скоростью после преодоления потенциального барьера. Однако при столь большой скорости движения атомов они сближаются на расстояния меньше $a/2$ (см. рисунок 6.5(в)), то есть условия самофокусировки не выполнено, в результате чего угол расфокусировки экспоненциально растет во времени (см. рисунок 6.5(а)), что приводит к неустойчивому движению, представленному на рисунке 6.7.

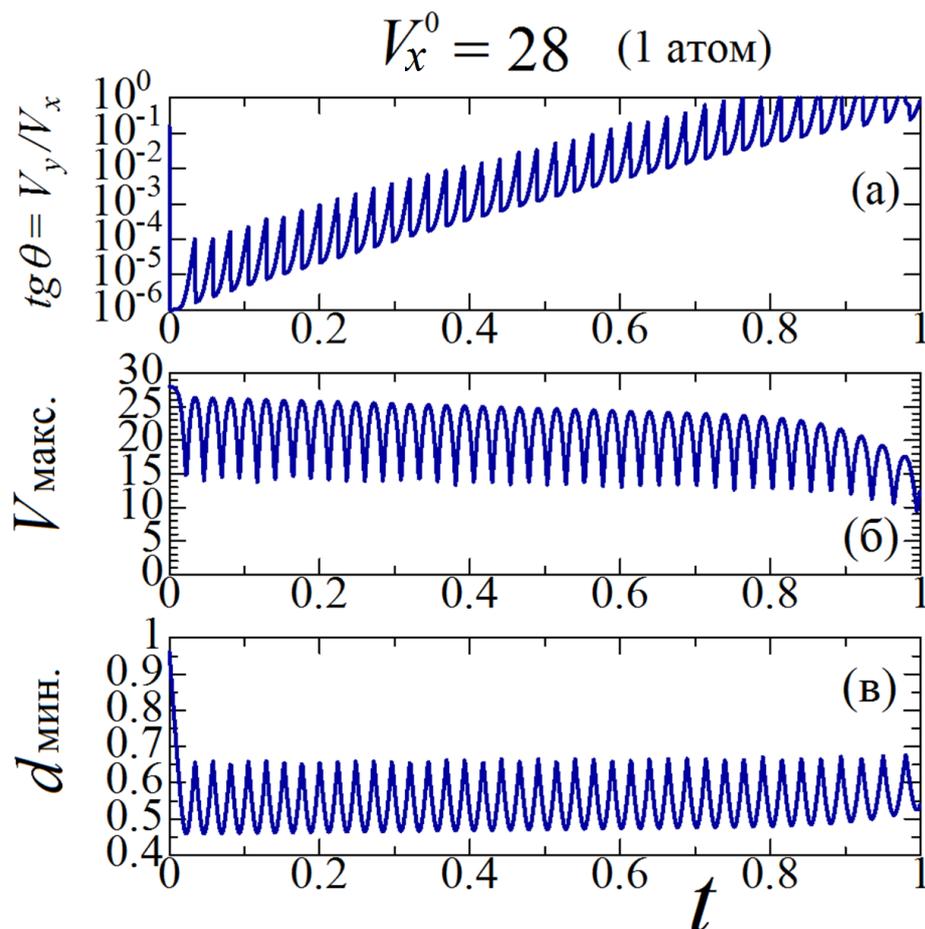


Рисунок 6.5 – То же, что и на рисунке 6.3, но для $V_x^0 = 28$, $V_y^0 = 10^{-6}$

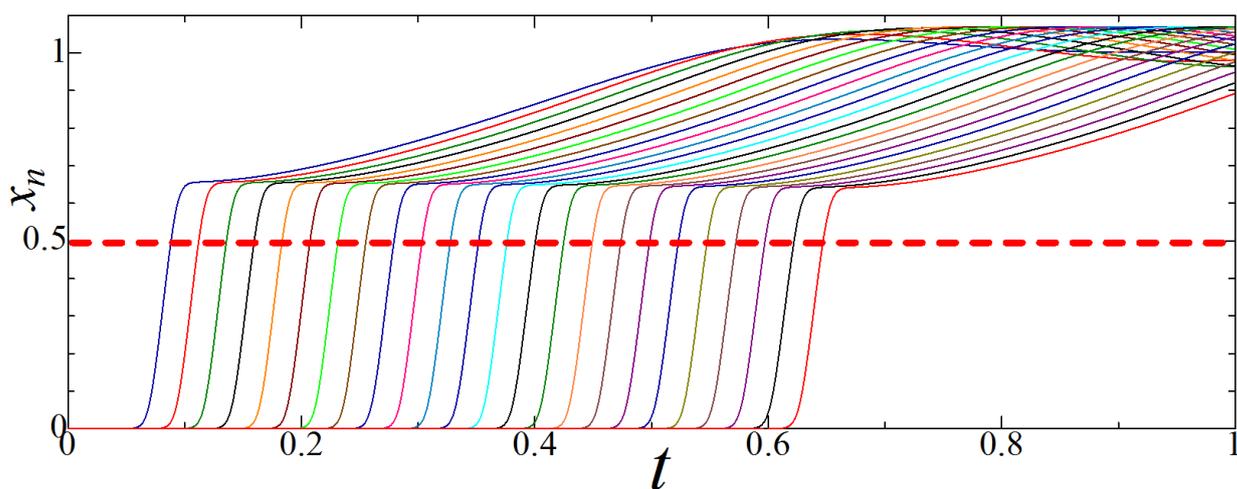
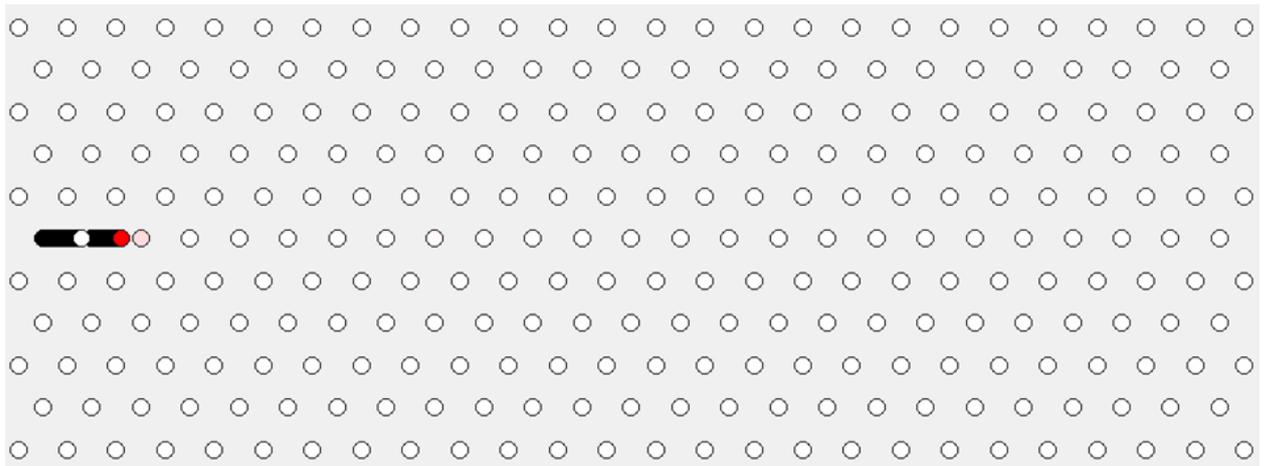
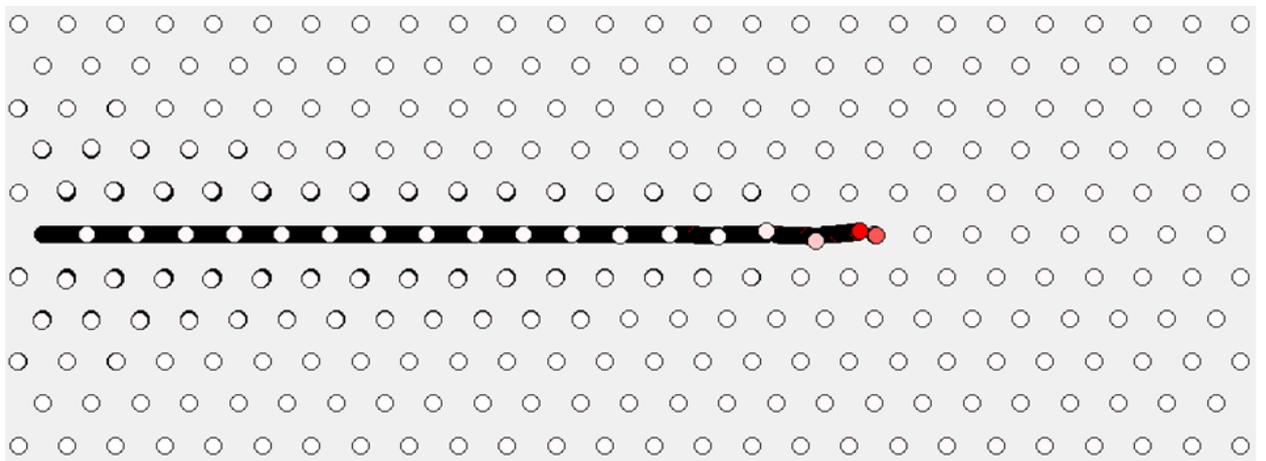


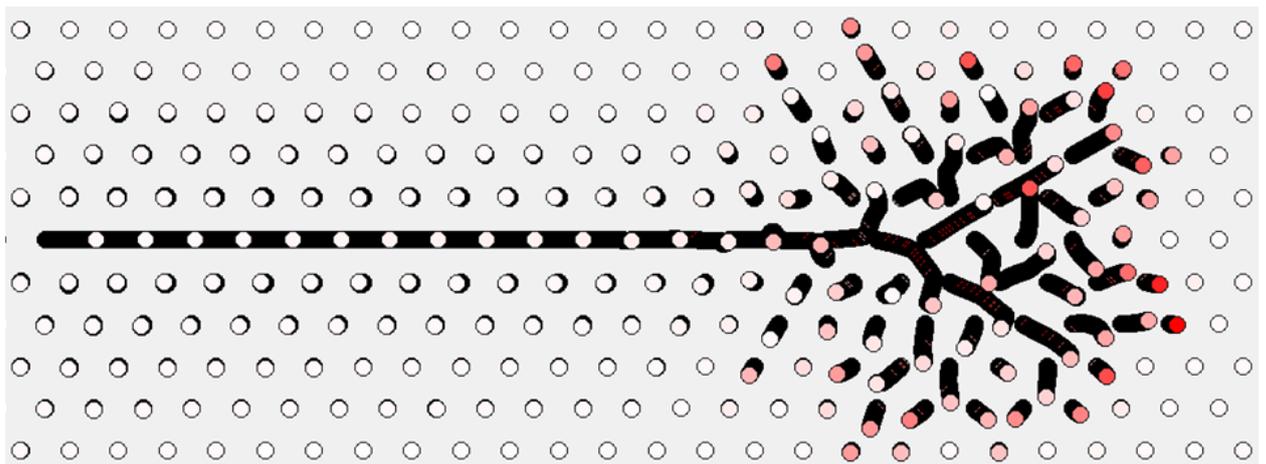
Рисунок 6.6 – То же, что и на рисунке 6.4, но для $V_x^0 = 28$, $V_y^0 = 10^{-6}$



(a)



(б)



(в)

Рисунок 6.7 – Неустойчивое движение 1-краудиона, инициированного заданием одному атому скорости $V_x^0 = 28$, $V_y^0 = 10^{-6}$. Скорости атомов показаны градацией цвета от нуля (белый) до максимального по расчетной ячейке значения (красный)

Таким образом, увеличение начальной скорости атома с 19 до 28 не привело к увеличению длины пробега краудиона из-за того, что оказалось нарушенным условие его самофокусировки. Возникает естественный вопрос: можно ли увеличить начальную энергию краудиона, не повышая скорости атомов, чтобы не нарушить условие самофокусировки? Можно попытаться придать начальную скорость не одному, а нескольким атомам. В последующих разделах анализируется динамика n -краудионов, запущенных приданием n последовательным атомам плотноупакованного ряда одинаковой начальной скорости в направлении ряда, V_x^0 , при малых возмущениях в виде поперечной компоненты скорости $V_y^0 = \pm 10^{-6}$ со случайным выбором знака «+» или «-».

6.4.2. 2-краудион

На рисунках 6.8 и 6.9 показано то же, что и на рисунках 6.3 и 6.4, соответственно, но для 2-краудиона, запущенного заданием начальной скорости двум соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$. Движение краудиона устойчиво (см. рисунок 6.8(а)), поскольку выполнен критерий самофокусировки, состоящий в том, что атомы при соударениях не сходятся ближе, чем $a/2$ (см. рисунок 6.8(в)). Из рисунка 6.9 видно, что каждый атом испытывает ускорение дважды, преодолевая потенциальный барьер после первого ускорения и достигая нового положения равновесия около $x_n=1$ после второго.

На рисунке 6.10 изображено движение атомов 2-краудиона в различные моменты времени. На (а) показан момент вскоре после инициирования 2-краудиона, на (б) дана фаза передачи энергии одной парой атомов другой паре атомов, на (в) видно движение пары атомов с большой скоростью между соударениями. Интересно, что в начальный момент времени большую скорость получили два соседних атома (см. (а)), в то время как при последующем движении 2-краудиона, между двумя атомами с большой скоростью располагается медленный атом (см. на (в)).

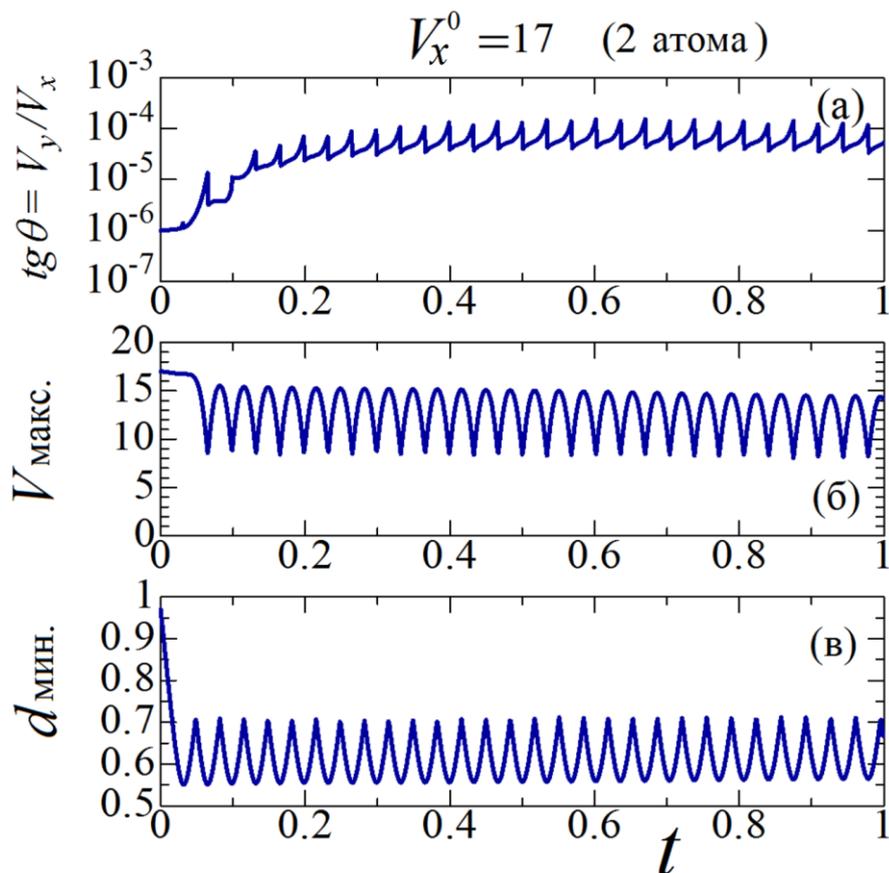


Рисунок 6.8 – То же, что и на рисунке 6.3, но для 2-краудиона, запущенного заданием начальной скорости двум соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$

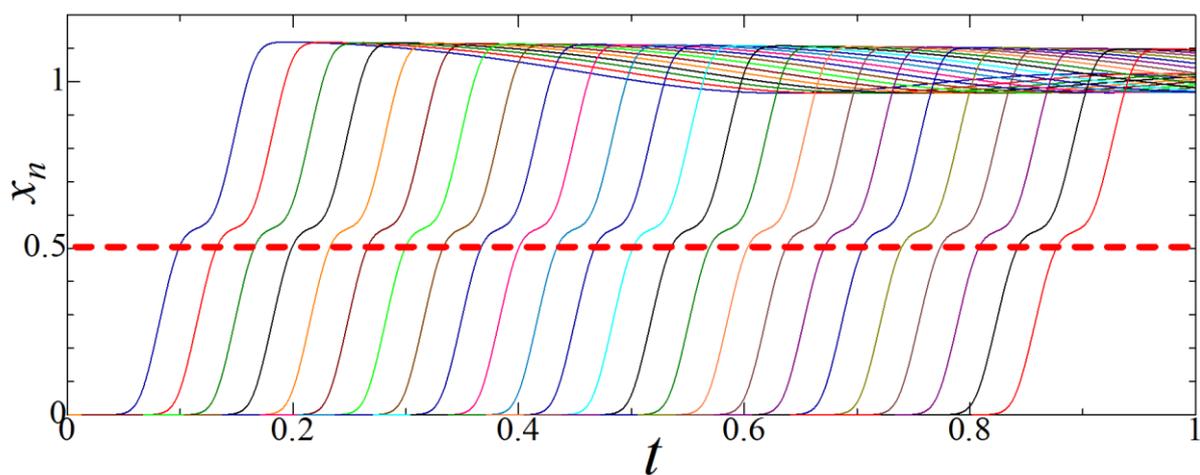
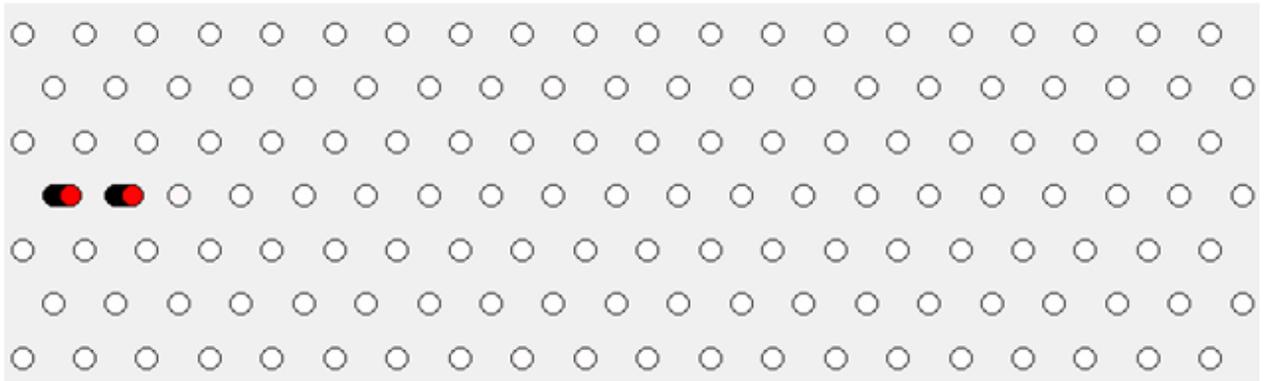
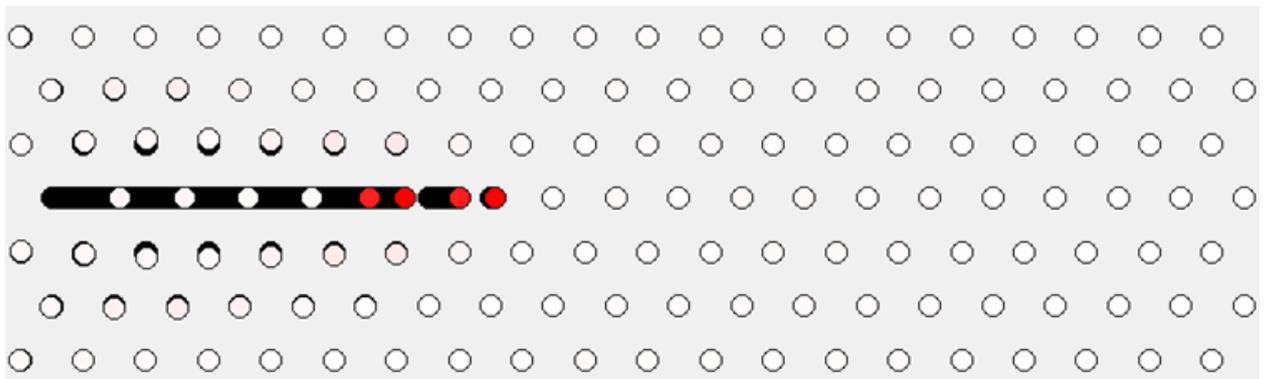


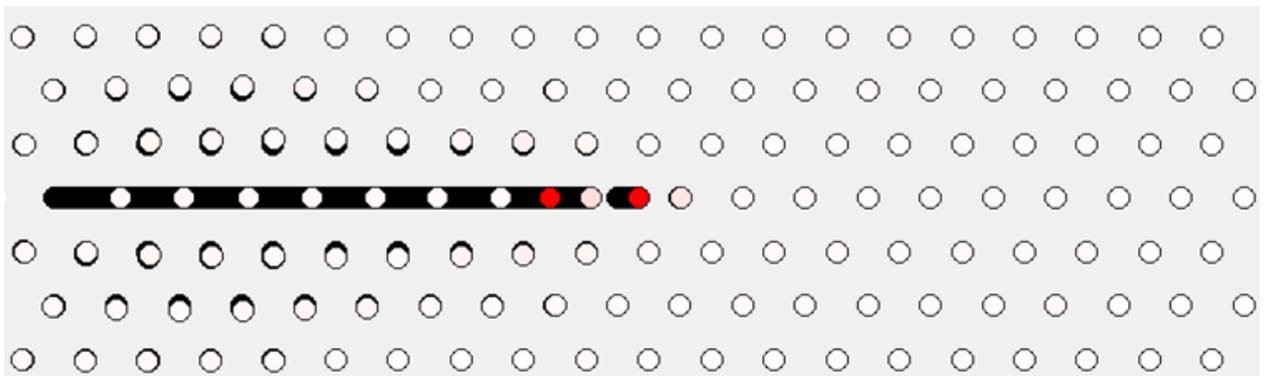
Рисунок 6.9 – То же, что и на рисунке 6.4, но для 2-краудиона, запущенного заданием начальной скорости двум соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$



(a)



(б)



(в)

Рисунок 6.10 – Устойчивое движение 2-краудиона, инициированного заданием двум соседним атомам начальной скорости $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$. Скорости атомов показаны градацией цвета от нуля (белый) до максимального по расчетной ячейке значения (красный)

6.4.3. 4-краудион

На рисунках 6.11 и 6.12 показано то же, что и на рисунках 6.3 и 6.4, соответственно, но для 4-краудиона, запущенного заданием начальной скорости четырем соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$. Движение краудиона устойчиво (см. рисунок 6.11(a)), поскольку выполнен критерий самофокусировки, состоящий в том, что атомы при соударениях не сходятся ближе, чем $a/2$ (см. рисунок 6.11(b)). Из рисунка 6.2 видно, что каждый атом испытывает ускорение четырежды, в результате перемещаясь на два межатомных расстояния и достигая нового положения равновесия около $x_n=2$. Таким образом, представленный 4-краудион несет массу не одного, а двух атомов, оставив позади себя не вакансию, а бивакансию. На рисунке 6.13 показано движение 4-краудиона в различные моменты времени.

Как видно из рисунка 6.13, в начальный момент времени большую скорость получили четыре соседних атома (см. (a)), в то время как при последующем движении 4-краудиона, между четырьмя атомами с большой скоростью располагается по одному медленному атому (см. на (b)).

6.4.4. Анализ результатов для n -краудионов

Аналогичные результаты были получены для n -краудионов, инициированных заданием n соседним атомам начальной скорости с компонентами V_x^0 , $V_y^0 = 0$. Отметим, что начальные возмущения скорости искусственно не вводились, но они присутствовали ввиду наличия ошибок округления и неточности схемы интегрирования уравнений движения и были порядка $V_y^0 = \pm 10^{-16}$.

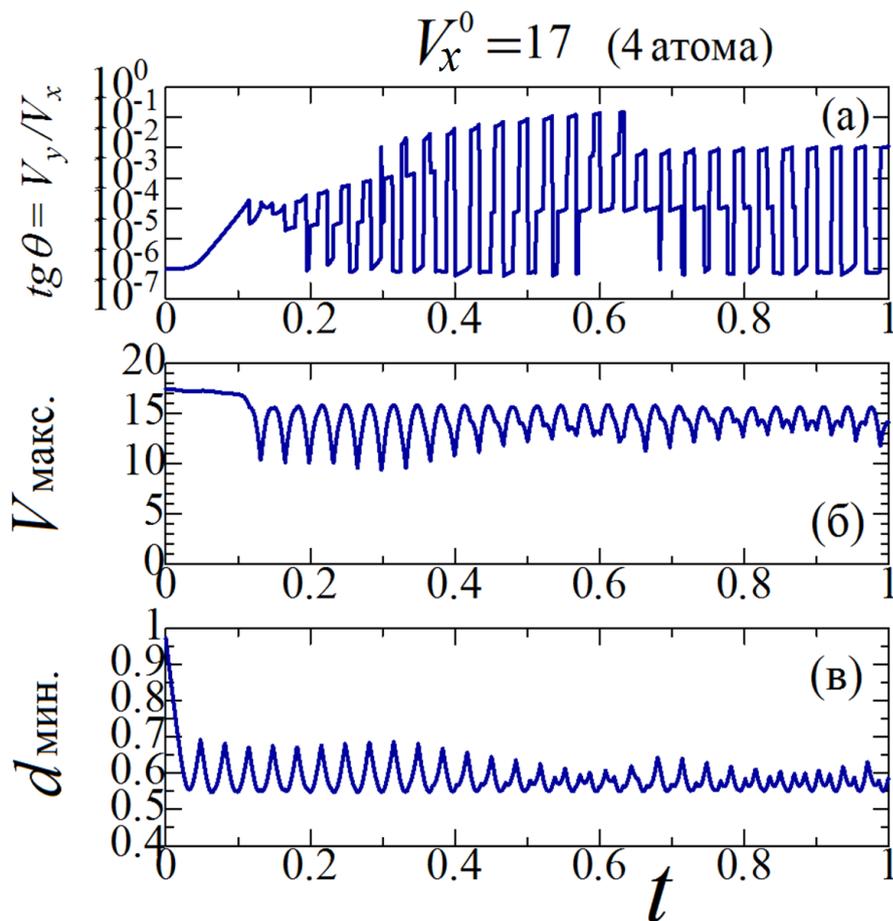


Рисунок 6.11 – То же, что и на рисунке 6.3, но для 4-краудиона, запущенного заданием начальной скорости четверем соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$

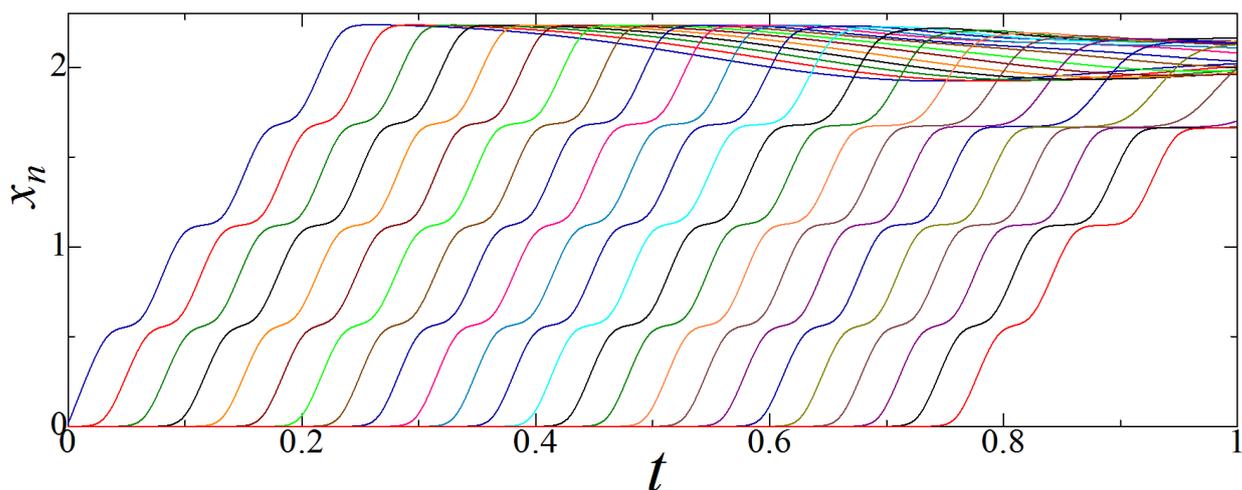
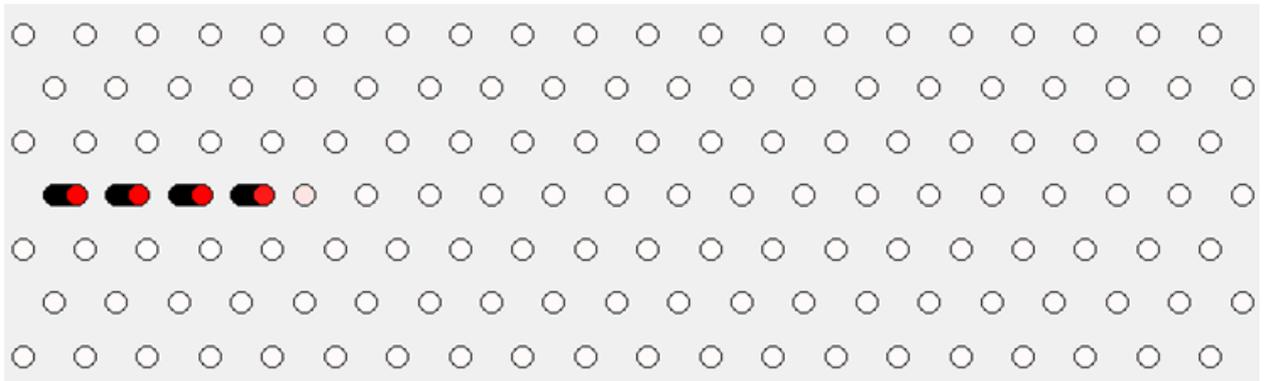
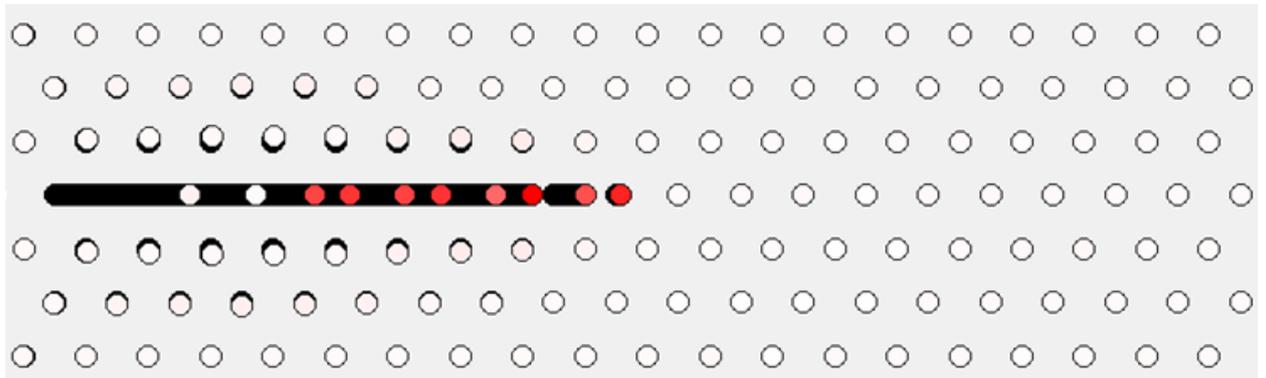


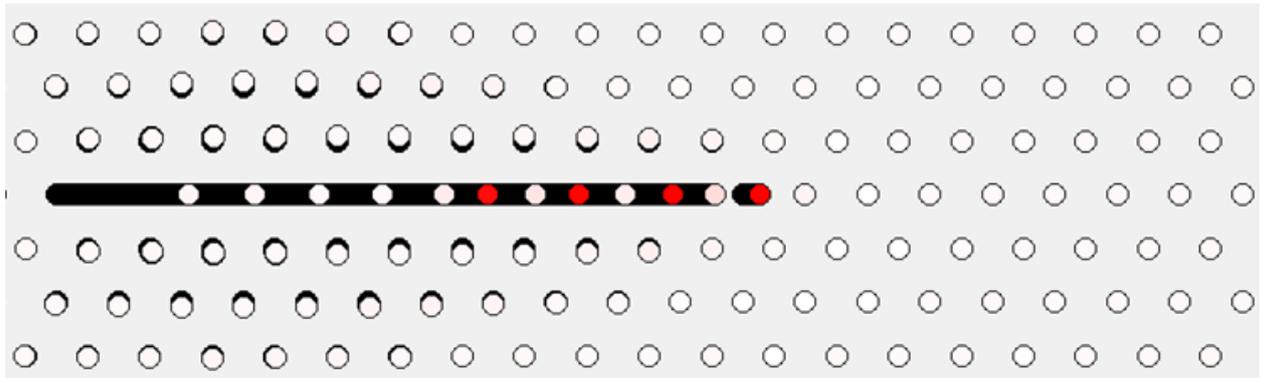
Рисунок 6.12 – То же, что и на рисунке 6.4, но для 4-краудиона, запущенного заданием начальной скорости четверем соседним атомам $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$



(a)



(б)



(в)

Рисунок 6.13 – Устойчивое движение 4-краудиона, инициированного заданием
 четырьмя соседними атомами начальной скорости $V_x^0 = 17$, $V_y^0 = \pm 10^{-6}$. Скорости
 атомов показаны градацией цвета от нуля (белый) до максимального по
 расчетной ячейке значения (красный)

6.5. Выводы по главе 6

1. Предложена концепция n -краудиона, обобщающая классический 1-краудион, состоящая в том, что вдоль плотноупакованного ряда движется с большой скоростью не один, а n атомов.

2. Методом молекулярной динамики изучено движение n -краудионов в двумерном кристалле с межатомными взаимодействиями, описываемыми парным потенциалом Морзе. Для запуска n -краудиона предложены начальные условия, состоящие в задании начальной скорости n соседним атомам одного плотноупакованного ряда вдоль этого ряда.

3. Показано, что условием самофокусирующихся атомных столкновений является то, что скорость столкновения не должна превышать такого значения, при котором центры атомов сходятся ближе, чем на половину равновесного межатомного расстояния.

4. Установлены значения начальных скоростей атомов для инициирования n -краудиона, приводящие к переносу массы на максимальное расстояние. Показано, что n -краудион с $n > 1$ способен осуществлять массоперенос на значительно большие расстояния, чем классический 1-краудион.

ГЛАВА 7. МОРЩИНЫ И РИНКЛОНЫ В ГРАФЕНЕ

Данная глава написана на основе публикаций [248-253].

7.1. Мотивация исследования

Фундаментальная физическая проблема, возникающая в связи с получением изолированного графена, касается вопроса о принципиальной возможности существования плоских двумерных кристаллических структур. Строгий термодинамический анализ, основанный на суммировании флуктуаций положений атомов в такой структуре [317], приводит к выводу о термодинамической неустойчивости как одномерных, так и двумерных кристаллических структур. Однако, к настоящему моменту было показано, что существование устойчивых листов графена объясняется тем, что в равновесном состоянии поверхность графена является не идеально плоской, а волнообразной [318,319].

Формирование морщин и складок, возникающих под действием внешних факторов, приводит к значительным изменениям свойств двумерного материала. Вообще говоря, коробление тонких пленок и мембран является довольно распространенным явлением в природе. Одно- или двумерные морщины могут сильно влиять на электронные свойства материала, создавать магнитные поля и изменять локальный химический потенциал [246,247]. Структуру смятых чешуек графена можно охарактеризовать распределением различных морщин и складок, являющихся основными структурными элементами для двумерных углеродных структур [320].

К методам, приводящим к возникновению одномерных или двумерных морщин, относят приложение сдвиговой или одноосной деформации, термическое воздействие (в результате разницы коэффициентов термического расширения тонкого листа графена и подложки) [321], а также наноиндентирование [322].

Ввиду того, что образование морщин существенно влияет на свойства графена, изучению этого явления в последние несколько лет посвящено довольно большое количество экспериментальных и теоретических работ, в рамках которых, в том числе, были установлены зависимости геометрических параметров морщин от компонент однородной деформации и ширины наноленты [163,323-333].

В данной главе диссертационной работы акцент был сделан на исследовании переходной области, называемой ринклоном (от английского термина *wrinklon*, введенного авторами работы [334]), в пределах которой одна морщина переходит в несколько морщин, то есть меняется длина волны морщин. Причиной возникновения ринклонов является снижение плотности энергии с ростом длины волны морщины которое, приводит к объединению нескольких морщин в одну вдали от закрепленных краев, где длина волны морщин продиктована условиями закрепления. Проведенные ранее исследования показали, что иерархия ринклонов, самопроизвольно возникающих в двумерном материале с закрепленным краем, является самоподобной, и, в случае графена, иерархические структуры могут быть описаны достаточно хорошо степенным законом, определяющим зависимость средней длины волны иерархии морщин от расстояния до закрепленного края [334].

Несмотря на имеющиеся исследования, посвященные данному вопросу, многие особенности таких структур, а так же перспективы их использования, остаются не до конца изученными. Это послужило стимулом для получения новых результатов по свойствам статических и динамических ринклонов различной конфигурации, которые представлены в данной главе.

7.2. Описание модели

В расчетах использована трансляционная ячейка прямоугольной формы, содержащая 4 атома, с размерами $a_0 = \sqrt{3}\rho_0$, $b_0 = 3\rho_0$, где ρ_0 - межатомное расстояние. Трансляционные ячейки занумерованы индексами m, n . На рисунке 7.1 (m, n) -я трансляционная ячейка показана штриховкой. Атомы внутри трансляционной ячейки занумерованы (снизу вверх) индексом $k = 1, \dots, 4$. Координатная ось x (y) соответствует направлению зигзаг (кресло). Рассматривались расчетные ячейки размером $M = 56, 64, 72, 104$ трансляционных ячеек в направлении x и $N = 700 - 3120$ (в зависимости от рассматриваемой задачи) ячеек в направлении y с общим количеством атомов равным $4 \times M \times N$. Решетка графена подвержена однородной упругой деформации ε_{xx} от -0.1 до -0.06, при неизменных значениях $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$, $\varepsilon_{xy}^0 = 0$. В результате, размеры трансляционной ячейки оказываются равными $a = a_0(1 + \varepsilon_{xx}^0)$, $b = b_0(1 + \varepsilon_{yy}^0)$. Ширина (длина) деформированной наноленты равна $W = aM$ ($L = bN$).

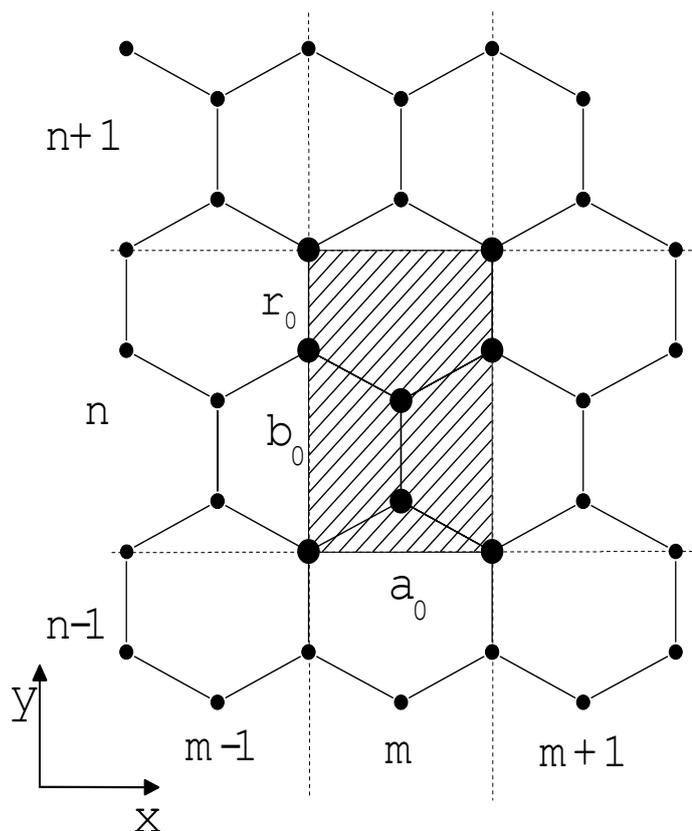


Рисунок 7.1 – Структура недеформированного графена. Координатная ось x (y) соответствует направлению зигзаг (кресло). Длина межатомной связи равна ρ_0 , размеры трансляционной ячейки прямоугольной формы составляют $a_0 = \sqrt{3}\rho_0$, $b_0 = 3\rho_0$. Трансляционная ячейка содержит 4 атома углерода. Ячейка с индексами m, n выделена штриховкой

Для краев параллельных оси y использовались периодические граничные условия. Перемещения атомов в трансляционных ячейках $n=700$ занулялись, что моделировало закрепленный конец наноленты. На другом конце наноленты задавались условия зеркальной симметрии атомных перемещений относительно плоскости $(x, z) = 0$, что позволило рассматривать лишь половину наноленты с двумя закрепленными концами.

Для описания межатомных взаимодействий использовался стандартный набор потенциалов метода молекулярной динамики [24], который дает равновесную длину валентной связи $\rho_0 = 1.418 \text{ \AA}$.

Приложенные упругие деформации индуцируют сжимающую мембранную силу T_x и растягивающую мембранную силу T_y , таким образом, что вдоль наноленты формируются однонаправленные морщины.

7.3. Результаты моделирования

7.3.1. Геометрические параметры морщин

На рисунке 7.2 показано схематичное изображение расчетной ячейки, использованной для расчета свойств морщин в графеновых нанолентах, а также зависимости амплитуды морщин A и плотности потенциальной энергии e от длины волны морщины λ в интервале значений 20-300 \AA для нанолент, подвергнутых деформации $\varepsilon_{xx} = -0.06$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$; $\varepsilon_{xx} = -0.08$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$; или $\varepsilon_{xx} = -0.1$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$. Амплитуда морщины демонстрирует монотонный рост с увеличением λ , наклон прямой зависимости $A(\lambda)$ увеличивается по мере приращения упругой деформации наноленты. Зависимость плотности энергии от амплитуды морщины может быть описана как $e \approx \lambda^{-2}$. Отклонение от этой зависимости при малых λ (менее 20 \AA) объясняется появлением дискретности, характерной для случаев, когда значения λ сравнимы с размерами элементарной трансляционной ячейки, используемой в моделировании.

Снижение удельной энергии на атом по мере роста длины волны морщины является энергетическим стимулом слияния нескольких морщин в одну, то есть формирования ринклонов, а также их движения, что будет рассмотрено в последующих разделах.

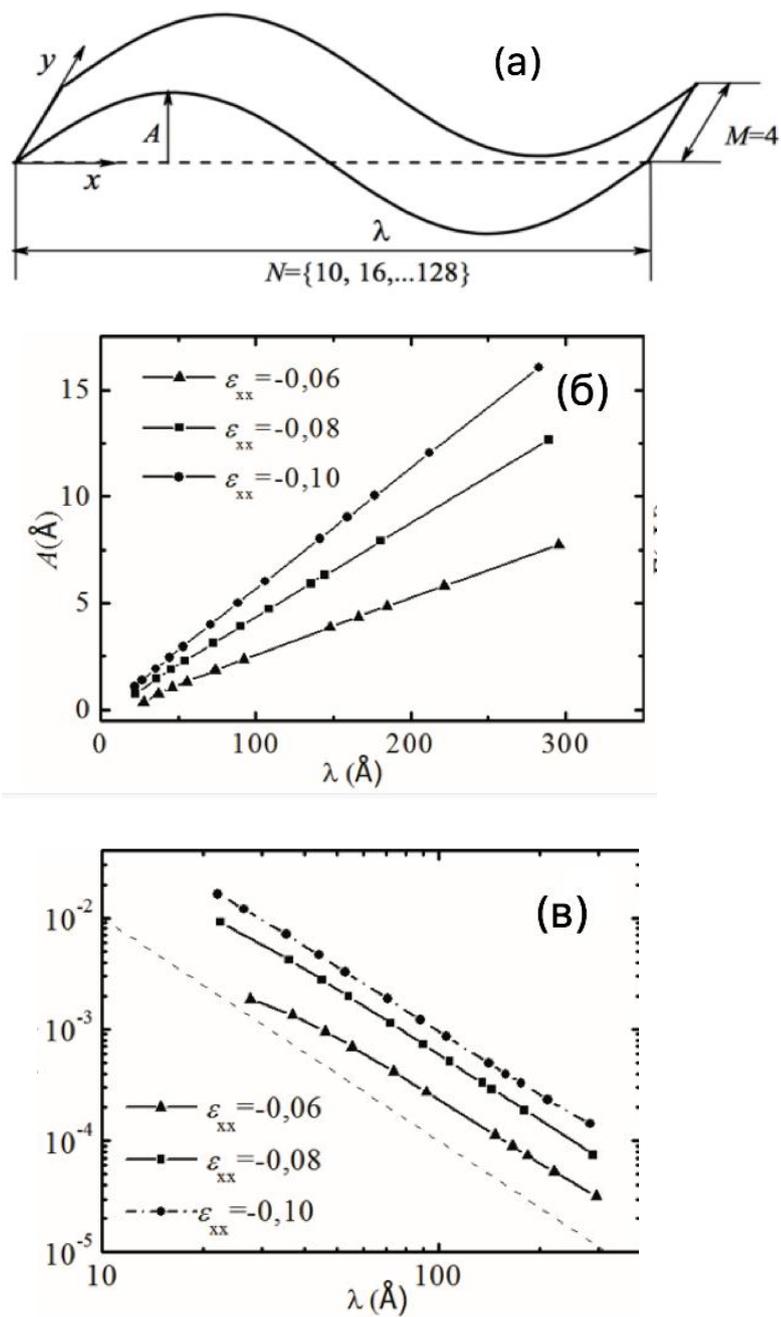


Рисунок 7.2 – (а) Схематичное изображение расчетной ячейки, использованной для расчета свойств морщин в графеновых нанолентах. (б) Зависимость амплитуды морщины A и (в) плотности энергии на атом e от длины волны морщины λ для нанолент подвергнутых деформации; $\varepsilon_{xx} = -0.06$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$; $\varepsilon_{xx} = -0.08$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$; или $\varepsilon_{xx} = -0.1$, $\varepsilon_{yy} = 0,1$. Наклон штриховой линии на рисунке 7.2 (в) равен -2

7.3.2. Статические ринклоны

В данном разделе изучались статические ринклоны - переходные области, связывающие морщины с различной длиной волны. Начальные условия задавались таким образом, чтобы смоделировать переход между морщинами в графеновой наноленте с разными длинами волн. С этой целью смещения атомов в направлении нормали к плоскости наноленты были заданы в форме синусоидальных функций $\Delta z(x, y) = A_1 \sin(2\pi x / \lambda_1)$ на интервале $0 \leq n \leq 550$ и $\Delta z(x, y) = A_2 \sin(2\pi x / \lambda_2)$ на интервале $551 \leq n \leq 699$, где λ_1 равняется ширине исследуемой наноленты W , а λ_2 равно $\lambda_1 / 2$ либо $\lambda_1 / 3$. Для амплитуд синусоидальных перемещений брались значения $A_1 = A_2 = 0.1 \text{ \AA}$. Для столь малых значений амплитуд не возникало разрыва межатомных связей в местах стыковки волн с различной λ . Начальные перемещения в плоскости листа графена и начальные скорости атомов были равны нулю. На рисунке 7.3 (а,б) серым (черным) цветом показаны атомы наноленты, имеющие положительные (отрицательные) смещения в направлении нормали к плоскости наноленты, полученные в результате задания начальных условий.

Релаксация атомов в структурах, показанных на рисунке 7.3 (а,б), привела при $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ к формированию структур, представленных на рисунке 7.3 (в,г), соответственно. На рисунке 7.4 даны зависимости (а) потенциальной энергии e на атом и (б) максимальной величины смещения атомов из плоскости наноленты ΔZ от номера n после релаксации наноленты для $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$. Сплошной (штриховой) линией показан результат для начальных условий $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1 / 2$ ($\lambda_1 \rightarrow \lambda_1 / 3$). Отметим, что $e(n) = (1 / 4M) \sum_{m=1}^M \sum_{k=1}^4 e_{m,n,k}$, где $e_{m,n,k}$ - потенциальная энергия атома (m, n, k) .

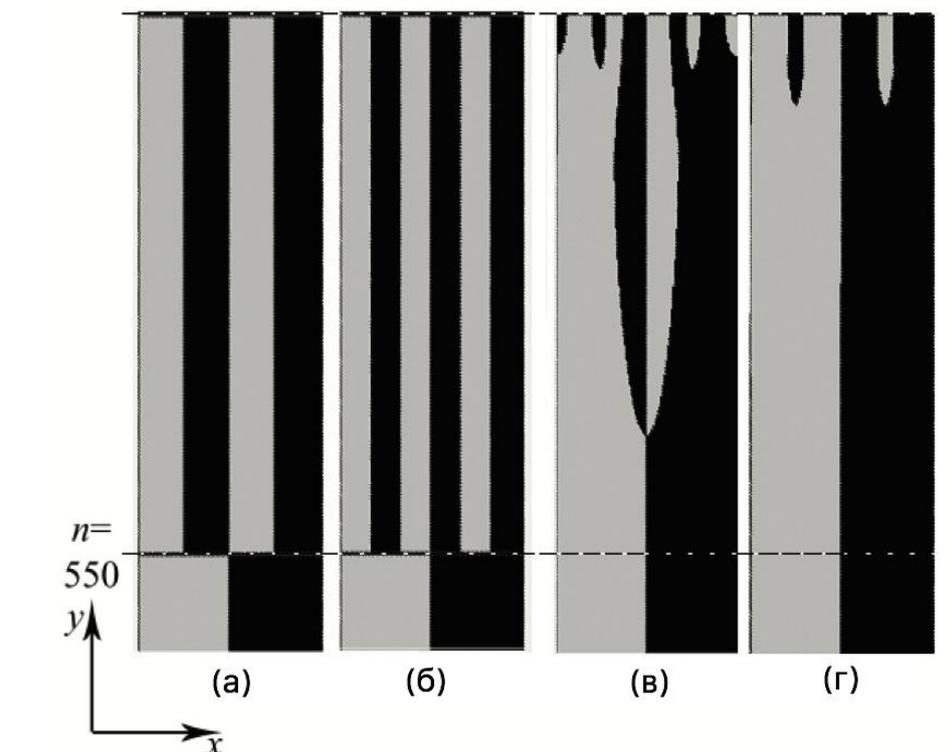


Рисунок 7.3 – (а,б) Фрагмент наноленты у закрепленного края после задания начальных условий, моделирующих переход морщины длиной волны $\lambda_1 = W$ в морщины с длиной волны $\lambda_1 / 2$ и $\lambda_1 / 3$, соответственно. Серым (черным) цветом показаны атомы углерода, имеющие положительные (отрицательные) перемещения по нормали к плоскости наноленты. (в,г) То же, что и на (а,б), но после релаксации до достижения одного из минимумов потенциальной энергии наноленты при $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$

Как видно из рисунка 7.4 (а), зависимости $e(n)$ для двух полученных равновесных конфигураций неоднократно пересекаются. Для того, чтобы выяснить какая из переходных конфигураций имеет более низкую общую потенциальную энергию, рассчитаем величину $E = (4M / W) \sum_{n=0}^N [e(n) - e(0)]$. Здесь $e(0)$ - это потенциальная энергия на атом в трансляционных ячейках с $n = 0$ (вдали от закрепленных краев наноленты). Были рассчитаны энергии

конфигураций, полученных в результате релаксации двух видов начальных условий $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ для нанолент с компонентами упругой деформации $\varepsilon_{xx}^0 = -0.06$, $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$ (рисунок 7.4 (в)) и $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$, $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$ (рисунок 7.4 (г)). Можно отметить, что, несмотря на значительное различие конфигурации ринклонов и протяженности переходной области, полученные энергии переходных областей практически совпадают для двух рассмотренных значений деформации и для всех рассмотренных значений длины волны морщин вдали от края. Например, энергии переходных областей для нанолент, показанных на рисунках 7.3 (в) и (г), составили $E_{\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2} = 0,82391 \text{ eV/\AA}$ и $E_{\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3} = 0,82552 \text{ eV/\AA}$.

Из рисунка 7.4 (в,г) также следует, что с увеличением длины волны морщин вдали от закрепленного края энергия переходной области растет почти линейно, но все же несколько медленнее, чем по линейному закону. Это связано с тем, что если рассматривается край графена большей длины, то у системы имеется больше степеней свободы для понижения энергии путем создания переходных областей с несоразмерными переходами длины волны морщин.

Более детально профили ринклонов, возникших в результате релаксации, представлены на рисунке 7.5 (а,б) в виде зависимости перемещения атомов $k=1$ из плоскости листа графена, ΔZ , от номера трансляционной ячейки (m,n) для начальных условий $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$, соответственно. Максимальное значение ΔZ достигается вдали от закрепленного края наноленты и для обоих случаев составляет 1.4 nm, что соответствует равновесной амплитуде морщины с длиной волны λ_1 при деформации графена $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$, $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$. Ринклон на рисунке 7.5 (а) вблизи закрепленного края, в пределах ширины W , содержит 5 знакопеременных волн, что соответствует схеме, показанной на рисунке 7.3 (в).

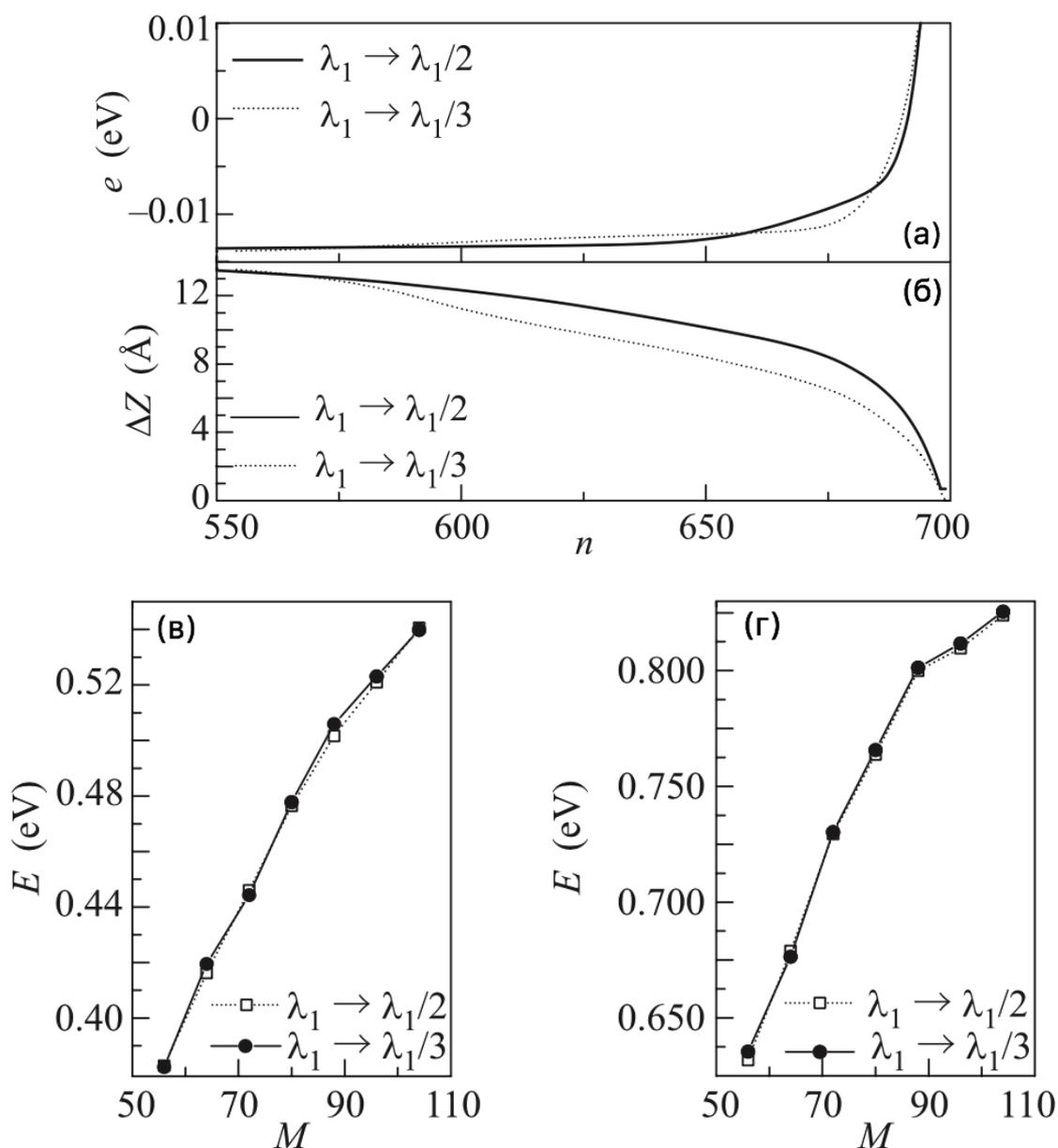


Рисунок 7.4 – Зависимость (а) потенциальной энергии на атом и (б) максимальной величины смещения из плоскости xu от номера n после релаксации для начальных условий $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ (сплошная линия) и $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ (штриховая линия) при $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$. Зависимость потенциальной энергии переходной области вблизи закрепленного края от ширины наноленты при начальных условиях $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ (светлые символы) и $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ (темные символы) при деформации (в) $\varepsilon_{xx}^0 = -0.06$ и (г) $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$

В случае же рисунка 7.5 (б), помимо основных волн со сменой знака функции $\Delta Z(n)$, (см. рисунок 7.3 (г)), вблизи закрепленного края можно отметить несколько изгибов зависимости $\Delta Z(n)$, не приводящих к смене знака. Таким образом, если ориентироваться только по смене знака функции $\Delta Z(n)$, то из рисунка 7.3 (в) можно установить два перехода $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2 \rightarrow \lambda_1/5$, а из рисунка 7.3 (г) один переход $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$. Однако во втором случае, как это видно из рисунка 7.5 (б), вблизи закрепленного края имеются дополнительные изгибы $\Delta Z(n)$, не приводящие к смене знака. Таким образом, в обоих случаях отчетливо видна тенденция уменьшения длины волны морщин при приближении к закрепленному краю наноленты. Этот факт также наблюдался экспериментально в работе [335].

Рассмотрим упругие деформации, возникающие в наноленте в результате релаксации. На рисунке 7.6 представлены распределения приращений упругих деформаций $\Delta \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xx}^0$ и $\Delta \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{yy}^0$ вблизи закрепленного края, вызванные отклонением листа графена от плоской формы при формировании морщин и ринклонов. Компонента приращения упругой деформации по оси x достигает значений $\Delta \varepsilon_{xx} = 0.03$ и имеет один порядок величины с деформацией $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$. В области ринклона не наблюдается значительного роста величины $\Delta \varepsilon_{xx}$. Значения компоненты приращения упругих деформаций $\Delta \varepsilon_{yy}$ равны нулю вдали от закрепленного края, демонстрируют незначительный рост в переходной области и максимальные значения ~ 0.003 (что на порядок ниже значения деформации в плоскости листа графена $\varepsilon_{yy}^0 = -0.08$) вблизи края наноленты. В случае начальных условий $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ максимальное значение $\Delta \varepsilon_{yy}$ несколько ниже, чем для случая $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$.

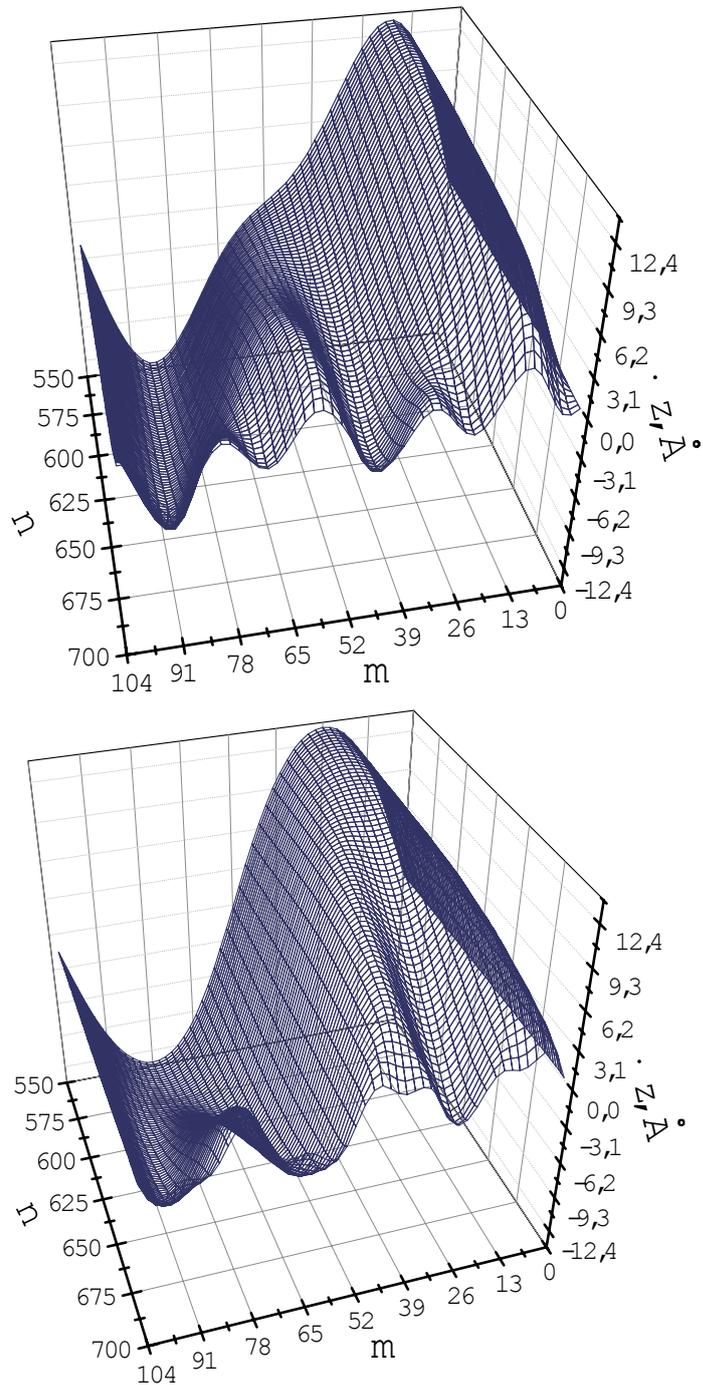


Рисунок 7.5 – Перемещения атомов по нормали к плоскости наноленты, Δz , для равновесных конфигураций, полученных для начальных условий (а) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и (б) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$, как функции m, n . Случай плоской деформации

$$\varepsilon_{xx}^0 = -0.08, \quad \varepsilon_{yy}^0 = 0.10$$

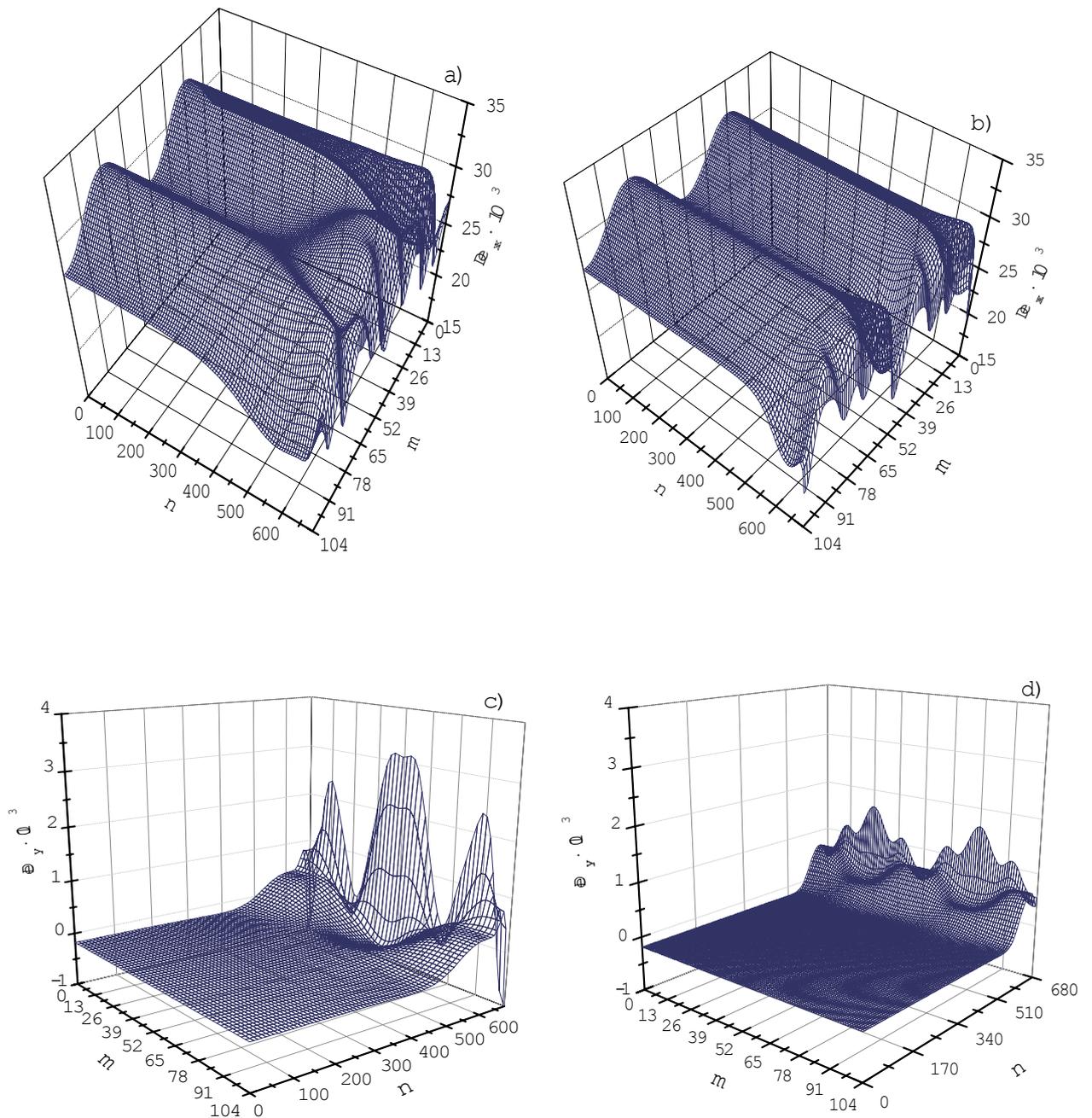


Рисунок 7.6 – Приращение упругих деформаций в наноленте $\Delta\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xx}^0$ для случаев (a) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и (b) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ и деформаций $\Delta\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{yy}^0$ для (c) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и (d) $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$, как функции m, n . Случай плоской деформации графена $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$, $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$

7.3.3. Динамические ринклоны

Помимо статических конфигураций было проведено исследование динамики движения переходной области. Для этого была рассмотрена графеновая нанолента длиной $L = Mb_0(1 + \varepsilon_{yy})$, где $M = 3120$, в которой была реализована волна (морщина) с длиной волны $\lambda = Na_0(1 + \varepsilon_{xx})$. Фрагмент расчетной ячейки, содержащий область слияния двух волн (ринклон), показан на рисунке 7.7. Начальные условия заданы таким образом, что в нулевой момент времени скорости атомов равны нулю, а их исходные положения соответствуют морщине с длиной волны λ и амплитудой A ($\lambda/2$ и амплитудой $A/2$) в области $0 < y < L/3$ ($L/3 < y < L$). Плавное сопряжение этих морщин в переходной области обеспечено тем что в данной области амплитуда морщины уменьшается с A до 0 как функция y . Такие исходные структуры не соответствуют конфигурации ринклона, но в процессе релаксации, после определенного переходного периода, в структуре формируется ринклон как топологический солитон, движущийся с постоянной скоростью вдоль положительного направления оси y . В процессе его движения имеет место переход морщины с длиной волны $\lambda/2$ в морщину с длиной волны λ .

Профиль ринклона движущегося вдоль наноленты показан на рисунке 7.8 (а). На рисунках 7.8 (б) и (в) показаны приращения упругих деформаций которые вызваны смещениями из плоскости наноленты в виде морщин и складок. Видно что компонента ε_{xx} имеет на порядок большие значения чем ε_{yy} .

Обе компоненты приращения деформаций имеют положительное значение. Следует также отметить что y -компонента характеризуется далекими от нуля значениями только в области слияния морщин - ринклона и монотонно интенсивно снижается по мере удаления от него. Таким образом можно

заключить что наличие волнообразных морщин в системе оказывает значительное влияние на растяжение решетки лишь в одном направлении.

На рисунке 7.9 показана (а) зависимость максимального прогиба наноленты и (б) плотность потенциальной энергии наноленты в различные моменты времени. Горизонтальные линии на а и б дают соответствующие величины для идеальных морщин с одной и двумя длинами волн на ширину наноленты. Можно отметить немонотонный характер зависимости $e(m)$ и монотонность зависимости $z_{\max}(m)$.

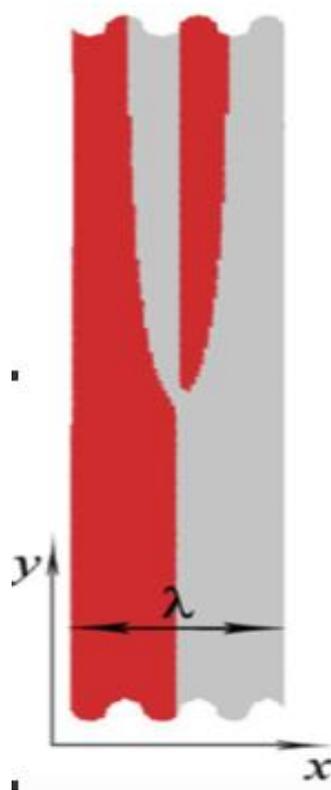


Рисунок 7.7 – (а) Фрагмент наноленты шириной $N = 48$ с ринклоном, соединяющим области с длинами волн $\lambda = 48a$ и $\lambda/2$. Атомы углерода имеющие положительные и отрицательные смещения из плоскости листа графена окрашены в разные цвета

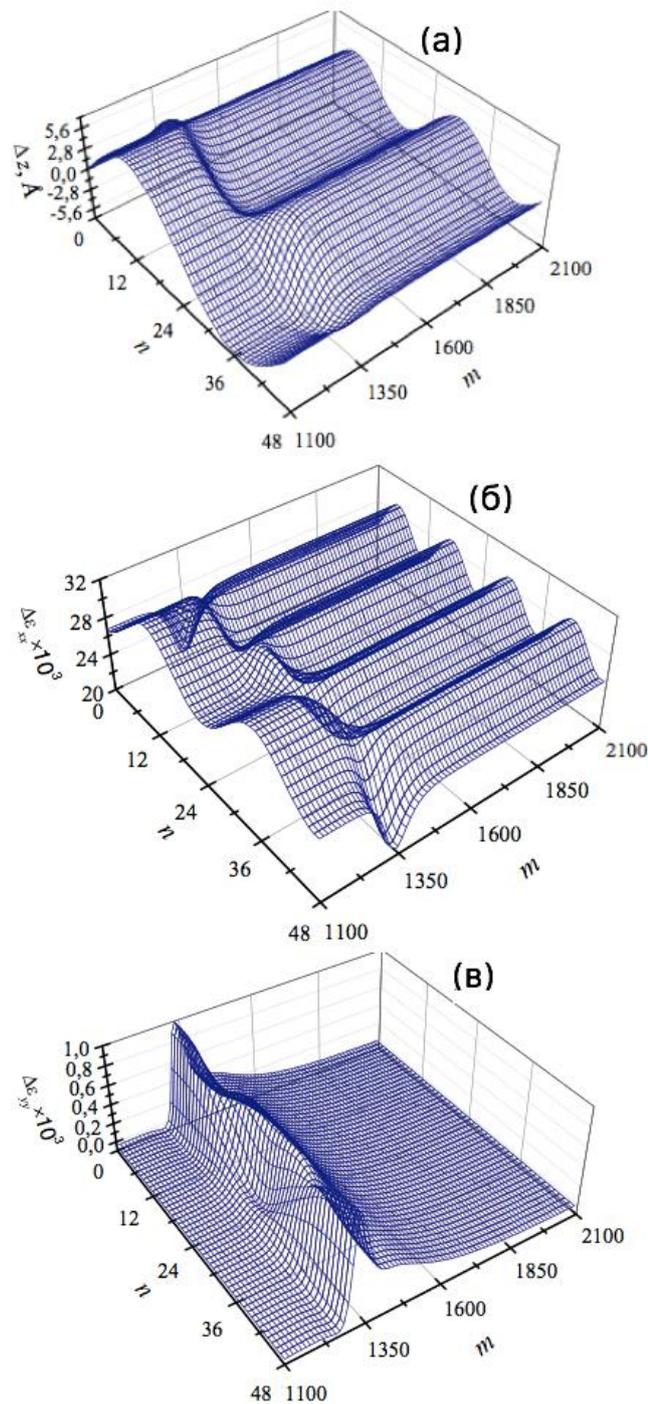


Рисунок 7.8 – (а) Профиль ринклона движущегося в наноленте шириной $N = 48$ представленный в виде смещений атомов из плоскости наноленты в направлении оси z . Нанолента подвергнута растяжению с компонентами $\varepsilon_{xx} = -0.08$, $\varepsilon_{yy} = 0.10$. Присутствие в системе морщин и ринклона индуцирует приращения компонент деформаций (б) $\Delta\varepsilon_{xx}(x,y)$ и (в) $\Delta\varepsilon_{yy}(x,y)$

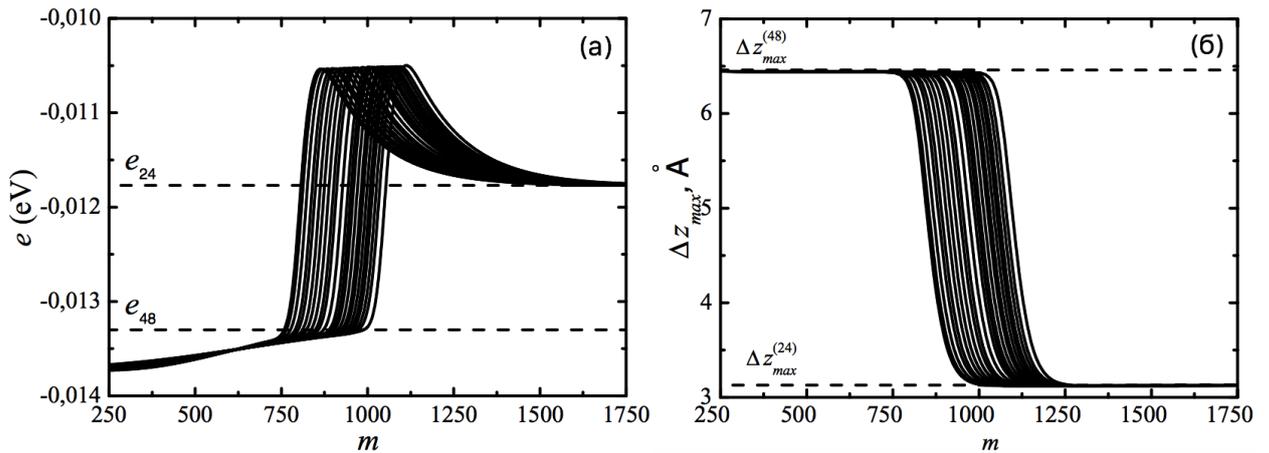


Рисунок 7.9 – (а) Временная эволюция профиля ринклона представленная в зависимости $Z_{\max}(m)$, где m - номер элементарной ячейки вдоль оси x . (б) Временная эволюция энергии ринклона, представленная в зависимости от номера элементарной ячейки вдоль оси x . e_{24} и e_{48} - значения энергии нанолент с шириной 24 и 48 ячеек, содержащих одну волну

Ввиду влияния неточности начальных условий энергетический уровень длинноволновой части ринклона на начальном этапе ниже соответствующего уровня отдельной морщины с аналогичной амплитудой. С течением времени, по мере выхода ринклона на стационарный профиль, уровень плотности энергии ринклона асимптотически приближается к соответствующему значению плотности энергии. Ввиду того что рассматривается релаксационная динамика системы, параметр времени не является важным для данной задачи. Изменение значения параметра вязкости в сторону увеличения может изменить динамику движения ринклона и длительность процесса релаксации, однако не скажется значительным образом на его конфигурации. Ринклон имеет повышенную плотность энергии (выше плотности энергии коротковолновой морщины), что связано с описанными ранее возникающими в наноленте значительными упругими искажениями решетки (рисунок 7.8). Можно отметить, что рельеф поверхности плотности энергии ринклона,

представленного на рисунке 7.9 (а), хорошо согласуется с геометрией ринклона, представленной на рисунке 7.8 (а), где наибольшие деформации видны в областях максимального прогиба наноленты.

На рисунке 7.10 (а) схематично представлен способ расчета энергии ринклона. Позиция ринклона была определена как номер ячейки m соответствующий максимуму распределения энергии $e(m)$. Значение энергии ринклона определялось как заштрихованная площадь под кривой находящаяся в области ненулевой разницы общей энергии ряда атомов m с соответствующими энергетическими уровнями идеальных морщин. Как видно из рисунка 7.10 (б) энергия ринклона монотонно линейно растет с увеличением ширины рассматриваемой наноленты.

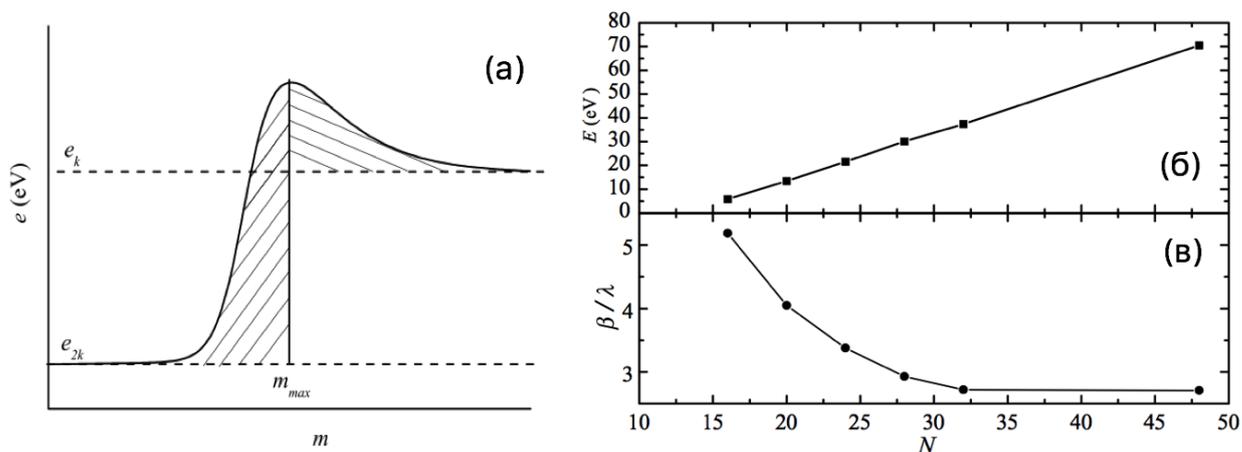


Рисунок 7.10 – (а) Схема расчета энергии ринклона использованная в данной задаче. Позиция ринклона определена как номер ячейки m соответствующий максимуму распределения энергии. Значение энергии определяется как заштрихованная площадь под кривой имеющая ненулевую разницу энергии с соответствующими энергетическими уровнями идеальных морщин.

(б) Зависимость рассчитанной энергии ринклона от ширины рассматриваемой наноленты. (в) Удельная ширина ринклона β/λ как функция ширины наноленты

N . Напомним, что длина волны рассчитывалась как $\lambda = Na(1 + \epsilon_{xx})$

Ширину ринклона Δ определяли из зависимости $z_{\max}(m)$ (рисунок 7.9 (б)). Производился расчет значения $Z = z(2k) - z(k)$. Затем оценивались величины абсцисс m_1 и m_2 имеющих ординаты $Z = z(2k) - 0.1Z$ и $Z = z(k) + 0.1Z$ соответственно. Ширина ринклона была рассчитана как $\Delta = m_2 - m_1$. Зависимость ширины ринклона отнесенная к длине волны Δ от ширины наноленты N показана на рисунке 7.10 (в). На кривой зависимости можно выделить две стадии: интенсивное снижение удельной ширины ринклона по мере роста N и выход этой зависимости на насыщение при $N > 30$ и $\Delta/\lambda = 2.7$.

7.4. Выводы по главе 7

1. Проведено молекулярно-динамическое изучение морщин, а также статических и динамических ринклонов в графеновой наноленте. Установлено, что амплитуда морщин A находится в линейной зависимости от длины волны морщины λ , а потенциальная энергия на атом с ростом λ уменьшается по закону λ^{-2} , что обуславливает энергетическую выгодность состояния с большей длиной волны и приводит к движению ринклона в соответствующую сторону. Движущийся ринклон (в присутствии достаточно большой вязкости) представляет собой волну солитонного типа неизменной формы. Длина рассматриваемого ринклона составила порядка 60% от ширины наноленты. В области ринклона обнаружено локальное повышение плотности энергии по сравнению с уровнями энергии морщин, соединяемых ринклоном, что объясняется значительными упругими искажениями решетки в переходной области.

2. Сравнение различных конфигураций ринклонов в наноленте ширины W , заданных посредством различных краевых условий, показало, что возмущение, вносимое закрепленным краем на все исследованные характеристики (плотность потенциальной энергии, e , амплитуда перемещений перпендикулярно плоскости наноленты, ΔZ , и компонент приращения деформации, $\Delta\varepsilon_{xx}$, $\Delta\varepsilon_{yy}$), распространяется от края вглубь наноленты на расстояние не более $3W$.

3. Отметим, что, несмотря на значительное различие конфигурации ринклонов и протяженности переходной области, полученных при релаксации начальных структур типа $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$, найденные энергии переходных областей практически совпадают для двух рассмотренных значений деформации и для всех рассмотренных значений длины волны морщин вдали от края. Этим, по-видимому, объясняется вариабельность формы морщин в графене, наблюдаемых экспериментально.

4. Полученные результаты могут оказаться полезными для дальнейших исследований зависимости физических и механических свойств графена от топологии морщин и ринклонов, что поможет в решении важной технологической задачи управления свойствами графена путем его упругой деформации, приводящей к потере плоской формы графена.

ГЛАВА 8. СТРУКТУРА И НЕЛИНЕЙНАЯ ДИНАМИКА ГРАФЕНА, КОНТРОЛИРУЕМЫЕ СИЛАМИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Данная глава написана на основе публикаций [258-261].

8.1. Мотивация исследования

В последнее время проводятся интенсивные исследования механических и физических свойств листов и протяженных нанолент графена. Особый интерес представляют их вторичные структуры (складки, рулоны), устойчивость которых обеспечивают слабые невалентные взаимодействия атомов углерода. В данной главе будет предложена простая модель молекулярной цепи на плоскости, которая учитывает продольную и изгибную жесткости углеродной наноленты, а также силы Ван-дер-Ваальса. Модель позволяет изучить возможные устойчивые вторичные структуры протяженных нанолент (складки, рулонные упаковки) и их нелинейную динамику.

По-видимому впервые рулонные упаковки графена, возникшие в результате истирания поверхности графита, упоминались в 1962 году [336]. Было обнаружено что при использовании графитовой смазки образуются рулоны из кусков графена, играющие роль маленьких роликовых подшипников и обеспечивающие низкое значение коэффициента трения.

Графен является двумерным кристаллом, он легко изгибается в пространстве и может образовывать устойчивые вторичные структуры.

В частности, наноленты графена могут сворачивать в рулоны, образуя квазиодномерные структуры, имеющие в поперечном сечении форму усеченной спирали Архимеда. Такие структуры стабилизируются слабыми невалентными взаимодействиями атомов. Геометрическая форма рулона (спирали) определяется балансом выигрыша энергии при скручивании за счет увеличения числа соприкасающихся атомов, с потерями энергии на изгиб наноленты.

Имеется несколько экспериментальных методов получения рулонов нанолент графена и изучения их структуры и свойств [337-341]. Свойства рулонной упаковки углеродных нанолент изучались и в ряде теоретических работ. Электрические, оптические и механические свойства рулонов коротких нанолент были описаны из первых принципов в работах [342-344]. Механические свойства рулонов из более длинных нанолент и различные сценарии их самосборки описаны с использованием метода молекулярной динамики в работах [345-347]. Механические свойства рулонов длинных нанолент были описаны в рамках континуальной модели упругого стержня свернутого в спираль [348-351], в которой энергия изгиба стержня компенсируется энергетическим выигрышем от взаимодействия соприкасающихся стенок. Самосборка рулонов моделировалась методом молекулярной динамики в работах [352-357].

Структурной особенностью рулонов нанолент является наличие у них внутренней полости. Благодаря ей системы из рулонов при низких температурах могут служить эффективным хранилищем атомов водорода [358,359], а отдельный рулон может выполнять роль ионного канала [360]. Внутренняя полость делает рулоны очень мягкими к поперечному сжатию, при сжатии полость может полностью закрываться. Это свойство делает

молекулярную систему из параллельно уложенных рулонов эффективным устройством чувствительным к сжатию, которое может быть использовано в качестве нанонасоса и нанофильтра [351,361]. Продольное сжатие рулона было промоделировано в [362], где авторами было показано, что продольное сжатие и скручивание приводит к появлению у рулона изломов и складок. Возможные конформационные изменения рулона наноленты обмотанной вокруг нанотрубки изучены в [363]. Показано, что для узких нанолент спиральная обмотка наноленты энергетически более выгодна, чем рулонная обмотка.

При моделировании динамики рулонов нанолент до сих пор всегда использовались полноатомные модели. Необходимость учета невалентных взаимодействий всех атомов не позволяет в рамках полноатомной модели промоделировать нелинейную динамику длинных нанолент, поэтому обычно рассматриваются рулоны, имеющие только два или три витка. С другой стороны, сложность полноатомных моделей мешает провести полный анализ возможных стационарных упаковок длинных нанолент и описать их динамику. Для преодоления этих трудностей, в диссертационной работе предложена модель наноленты, учитывающая её продольную и поперечную жесткость и невалентные взаимодействия её атомов – модель цепи на плоскости, каждое звено которой соответствует одному атомному ряду вдоль ширины наноленты. В этой модели рулону наноленты соответствует спиральная упаковка цепи. В рамках этой модели будут описаны возможные стационарные состояния рулонных упаковок однослойных нанолент. Полученные стационарные состояния будут использованы для моделирования тепловых колебаний наноленты как в рамках цепной модели, так и в рамках полноатомной модели рулона наноленты.

8.2. Цепная модель графеновой наноленты

Графеновая нанолента представляет собой ленту постоянной ширины, вырезанную из плоского листа графена. Продольная и изгибная жесткости наноленты слабо зависят от её хиральности. Для определенности рассмотрим наноленту со структурой зигзаг (см. рисунок 8.1(a)). Пусть в основном состоянии нанолента лежит в плоскости xz трехмерного пространства. Такая нанолента является периодической структурой с шагом $a = r_0 \cos(\pi/6)$, где $r_0 = 0.1418$ нм – равновесная длина валентной связи С–С. Элементарные ячейки этой структуры образуют атомы, расположенные вдоль оси z – см. рисунок 8.1 (а). Рассмотрим такие движения наноленты, при которых атомные ряды, параллельные оси z , не перемещаются вдоль этой оси. Тогда эти атомные ряды можно рассмотреть как эффективные частицы двигающиеся в плоскости xy , а движение наноленты сведется к движению цепи из этих частиц – см. рисунок 8.1 (б).

Таким образом, продольные и изгибные движения наноленты могут быть описаны как движения цепи частиц в плоскости xy . Модель цепи схематически представлена на рисунке 8.2. Гамильтониан цепи

$$H = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2) + \sum_{n=1}^{N-1} V(r_n) + \sum_{n=2}^{N-1} U(\theta_n) + \sum_{n=1}^{N-4} \sum_{k=n+4}^N W(r_{nk}), \quad (8.1)$$

где (x_n, y_n) – координаты n -ой частицы, $M = 12m_p$ – масса атома углерода ($m_p = 1.6603 \cdot 10^{-27}$ kg – масса протона). Потенциал

$$V(r) = \frac{1}{2} K(r-a)^2, \quad (8.2)$$

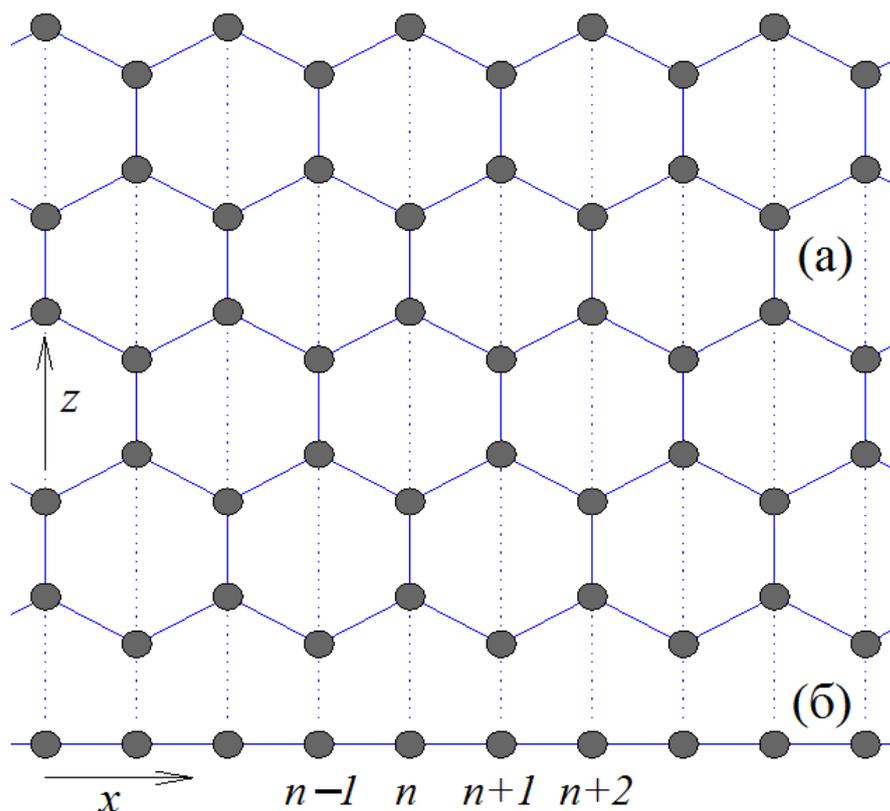


Рисунок 8.1 – Схема построения цепной модели углеродной наноленты. Показана нанолента с структурой зигзаг (а) и её цепная модель (б), n – номер атомного ряда наноленты

отвечает за продольную жесткость цепи, расстояние между соседними частицами $r_n = |v_n|$, где вектор $v_n = (x_{n+1} - x_n, y_{n+1} - y_n)$ соединяет соседние звенья цепи. Угловой потенциал

$$U(\theta) = \varepsilon[\cos(\theta) + 1], \quad (8.3)$$

отвечает за изгибную жесткость цепи, косинус n -го "валентного" угла $\cos(\theta_n) = -(v_{n-1}, v_n) / r_{n-1} r_n$. Потенциал $W(r_{nk})$ описывает слабые невалентные взаимодействия частиц n и k , расстояние между частицами $r_{nk} = [(x_k - x_n)^2 + (y_k - y_n)^2]^{1/2}$.

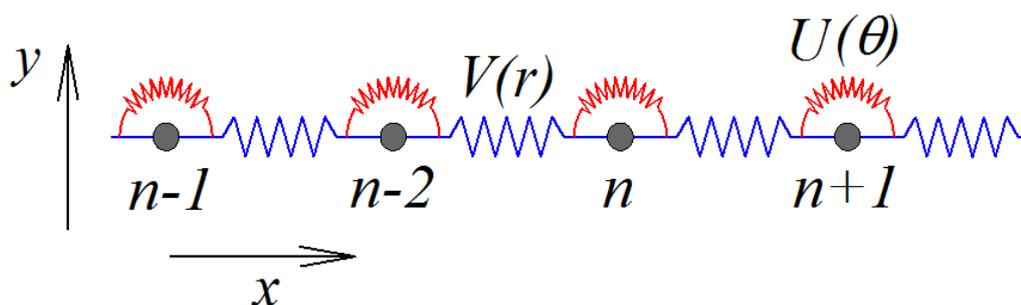


Рисунок 8.2 – Модель цепи частиц на плоскости xy , описывающая продольную и изгибную подвижность углеродной наноленты. Потенциал $V(r)$ описывает продольную жесткость, а угловой потенциал $U(\theta)$ – изгибную жесткость цепи, n – номер узла цепи

Для определения значения параметров потенциалов K и ε найдем дисперсионные кривые углеродной наноленты, соответствующие дисперсионным кривым модельной цепи. Для этого рассмотрим наноленту структуры зигзаг лежащую в плоскости xz – см. рисунок 8.1 (а). Рассмотрим динамику наноленты, когда её атомы могут смещаться только в направлении x (продольные смещения) и в направлении y (поперечные смещения), при этом все атомы в каждой элементарной ячейки смещаются одинаково. Пусть x_n и y_n – координаты смещения атомов n -ой элементарной ячейки, тогда без учета слабых невалентных взаимодействий гамильтониан наноленты может быть записан в форме

$$H = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2} M(\dot{u}_n, \dot{u}_n) + P(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, u_{n+2}) \right], \quad (8.4)$$

где точка обозначает дифференцирование по времени t , а вектор $u_n = (x_n, y_n)$. Первое слагаемое в сумме (8.4) описывает кинетическую энергию, а второе – потенциальную энергию межатомного взаимодействия, приходящуюся на один атом углерода n -ой элементарной ячейки.

Воспользуемся стандартным набором потенциалов метода молекулярной динамики. Валентную связь между соседними атомами углерода α и β опишем потенциалом

$$U_1(u_\alpha, u_\beta) = \varepsilon_1 \{ \exp[-\alpha_0(r - r_0)] - 1 \}^2, \quad r = |u_\alpha - u_\beta|, \quad (8.5)$$

где $\varepsilon_1 = 4.9632$ эВ – энергия валентной связи, а $r_0 = 0.1418$ нм – равновесная длина валентной связи. Энергию деформацию валентного угла между соседними атомами углерода α , β , γ опишем потенциалом

$$U_2(u_\alpha, u_\beta, u_\gamma) = \varepsilon_2 (\cos \varphi - \cos \varphi_0)^2, \quad (8.6)$$

где $\cos \varphi = (u_\gamma - u_\beta, u_\alpha - u_\beta) / (|u_\gamma - u_\beta| \cdot |u_\alpha - u_\beta|)$, равновесное значение валентного угла $\varphi_0 = 2\pi/3$. Значения параметров $\alpha_0 = 17.889$ нм⁻¹ и $\varepsilon_2 = 1.3143$ эВ находятся из частотного спектра малоамплитудных колебаний листа графена [364]. Каждые четыре атома углерода α , β , γ , δ , соединенные валентными связями образуют двугранные (торсионные) углы, энергия деформации которых

$$U_3(\phi) = \varepsilon_3 (1 - \cos \phi), \quad (8.7)$$

где ϕ – соответствующий торсионный угол (в равновесии $\phi = 0$), энергия $\varepsilon_3 = 0.499$ эВ.

Детальное обсуждение и обоснование выбора потенциалов взаимодействия дано в [290]. Этот набор потенциалов использовался для моделирования теплопереноса вдоль углеродных нанотрубок [365,366], нанолент [290], для анализа их локализованных колебаний [158,365,366].

Гамильтониану (8.4) соответствует система уравнений движения

$$\begin{aligned} -M\ddot{u}_n &= F_1(u_n, u_{n+1}, u_{n+2}, u_{n+3}) + F_2(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}, u_{n+2}) \\ &+ F_3(u_{n-2}, u_{n-1}, u_n, u_{n+1}) + F_4(u_{n-3}, u_{n-2}, u_{n-1}, u_n), \end{aligned} \quad (8.8)$$

где функции

$$F_k = \frac{\partial}{\partial u_k} P(u_1, u_2, u_3, u_4), \quad k = 1, 2, 3, 4.$$

Для удобства анализа перейдем от абсолютных координат $u_n(t)$ к относительным $w_n(t) = u_n(t) - u_n^0$, где u_n^0 – координата положения равновесия n -го узла. Для анализа малоамплитудных колебаний воспользуемся линейным приближением. При малых смещения $|w_n| \ll r_0$ от анализа нелинейной системы уравнений движения (8.8) можно перейти к анализу линейной системы

$$-Mw_n = B_1 w_n + B_2(w_{n-1} + w_{n+1}) + B_3(w_{n-2} + w_{n+2}) + B_4(w_{n-3} + w_{n+3}), \quad (8.9)$$

где матрицы $B_1 = F_{11} + F_{22} + F_{33} + F_{44}$, $B_2 = F_{12} + F_{23} + F_{34}$, $B_3 = F_{13} + F_{24}$, $B_4 = F_{14}$, а матрица

$$F_{kl} = \frac{\partial^2}{\partial w_k \partial w_l} P(0, 0, 0, 0).$$

Будем искать решение линейной системы (8.9) в виде волны

$$w_n(t) = A \exp[i(qn - \omega t)], \quad (8.10)$$

где ω – частота волны, A – вектор амплитуд, $q \in [0, \pi]$ – безразмерное волновое число. После подстановки выражения (8.10) в линейную систему (8.9) получим дисперсионное уравнение

$$|B_1 + 2 \cos(q)B_2 + 2 \cos(2q)B_3 + 2 \cos(3q)B_4 - \omega^2 E| = 0, \quad (8.11)$$

где E – единичная матрица.

Дисперсионное уравнение (8.11) относительно квадрата частоты ω^2 является многочленом второго порядка. Соответствующая дисперсионная кривая имеет две ветви: $0 \leq \omega_y(q) \leq \omega_x(q)$ – см. рисунок 8.3. Первая ветвь $\omega = \omega_y(q)$ описывает дисперсию поперечных плоских волн наноленты, когда узлы решетки выходят из плоскости наноленты и совершают движения вдоль

оси y (изгибные колебания наноленты). Вторая ветвь $\omega = \omega_z(q)$ описывает дисперсию плоских продольных волн, когда узлы остаются в плоскости двумерной решетки и совершают движения вдоль оси x (продольные колебания наноленты).

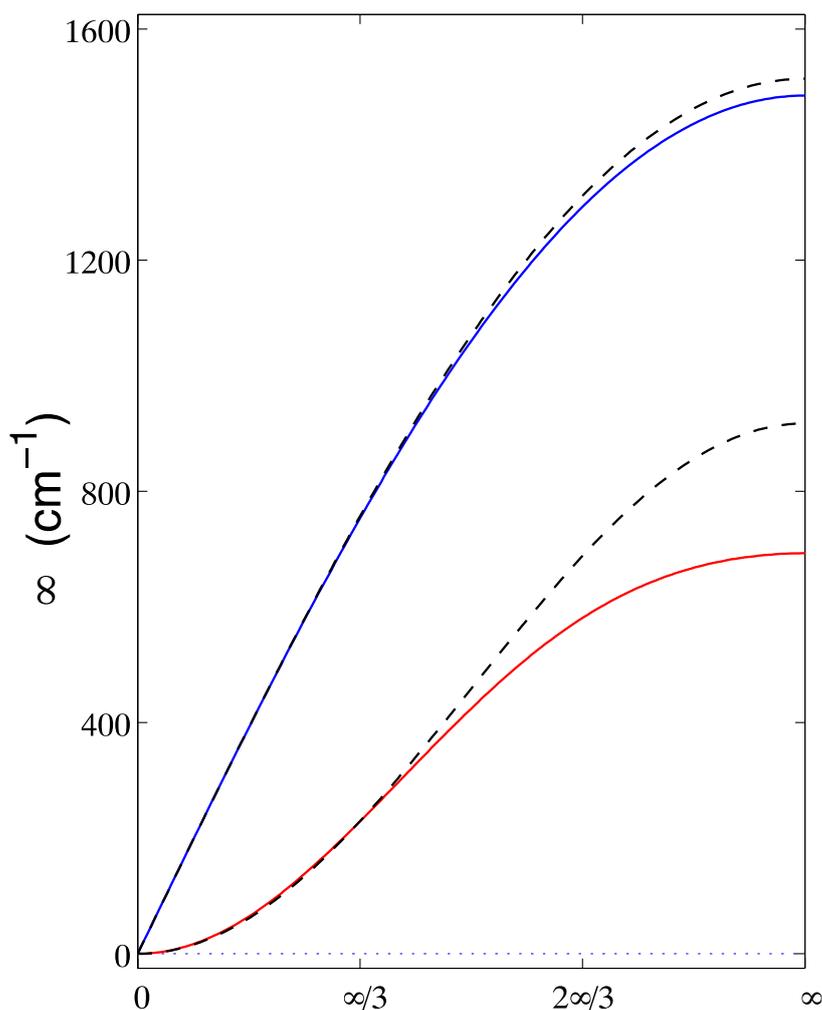


Рисунок 8.3 – Вид дисперсионных кривых углеродной наноленты большой ширины для продольных (кривая 1) и поперечных (изгибных) фононов (кривая 2). Пунктирные кривые дают дисперсионные кривые полученные в рамкой цепной модели

Вид дисперсионных кривых представлен на рисунке 8.3. Частоты монотонно увеличиваются с ростом q . Определим скорости соответствующих длинноволновых фононов: скорость плоских продольных фононов

$$v_x = a \lim_{q \rightarrow 0} \omega_x(q) / q = 17510 \text{ м/с}$$

и скорость изгибных фононов

$$v_y = a \lim_{q \rightarrow 0} \omega_y(q) / q = 0.$$

Аналогично можно получить дисперсионные кривые используя модель цепи. В этом случае энергия потенциального взаимодействия в гамильтониане (8.4)

$$P(u_{n-1}, u_n, u_{n+1}) = V(r_n) + U(\theta_n).$$

Нам нужно подобрать значения параметров потенциалов (8.2), (8.3) так, чтобы полученные дисперсионные кривые как можно лучше совпадали с кривыми, полученными в рамках полноатомной модели. Наиболее важно добиться совпадения для малых значений безразмерного волнового числа q (для гладких деформаций наноленты).

Наилучшее совпадение достигается при значениях

$$K = 405 \text{ N/m}, \quad \varepsilon = 3.50 \text{ eV} \quad (8.12)$$

– см. рисунок 8.3. Именно при этих значениях продольная и изгибная жесткость цепи совпадает с продольной и изгибной жесткостью наноленты.

Невалентное взаимодействие атомов углерода наноленты описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$W_0(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (8.13)$$

где r – расстояние между атомами углерода. Параметры потенциала Леннарда – Джонса $\varepsilon = 0.002757$ эВ, $\sigma = 0.3393$ нм подбирались таким образом, чтобы воспроизводить значения энергии разрыва связи между слоями [369],

расстояние между слоями [370,371] и сжимаемость в направлении оси c [372] для графита.

Дальнодействующее взаимодействие узлов цепи n и k описывается невалентным взаимодействием атомов наноленты элементарной ячейки n с атомами элементарной ячейки k . Поэтому энергия взаимодействия

$$W_1(r) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} [W_0(r_{j,1}) + W_0(r_{j,2})], \quad (8.14)$$

$$r_{j,1} = [r^2 + (-0.5r_0 + 3jr_0)^2]^{1/2},$$

$$r_{j,2} = [r^2 + (-1.5r_0 + 3jr_0)^2]^{1/2},$$

если разница номеров звеньев $k - n$ является нечетным числом и

$$W_2(r) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} [W_0(r_{j,3}) + W_0(r_{j,4})], \quad (8.15)$$

$$r_{j,3} = [r^2 + (3jr_0)^2]^{1/2},$$

$$r_{j,4} = [r^2 + (-r_0 + 3jr_0)^2]^{1/2},$$

если разница $k - n$ является четным числом.

Потенциалы взаимодействия (8.14), (8.15) хорошо аппроксимируются модифицированным потенциалом Леннарда-Джонса

$$W(r) = 4\varepsilon_i [(\sigma_i/f(r))^{12} - (\sigma_i/f(r))^6], \quad f(r) = r_i(r/r_i)^{\alpha_i}, \quad r_i = 2^{1/6}\sigma_i. \quad (8.16)$$

Для потенциала (8.14), индекс $i = 1$, параметры модифицированного потенциала $\varepsilon_1 = 0.008652$ эВ, $\sigma_1 = 0.31636$ нм, $\alpha_1 = 0.86$. Для потенциала (8.15), индекс $i = 2$, параметры $\varepsilon_2 = 0.008029$ эВ, $\sigma_2 = 0.32607$ нм, $\alpha_2 = 0.90$. Вид потенциалов взаимодействия элементарных ячеек наноленты (8.14), (8.15) и соответствующих модифицированных потенциалов Леннарда-Джонса (8.16) показан на рисунке 8.4. Как видно из рисунка, имеет место практически полное совпадение этих потенциалов.

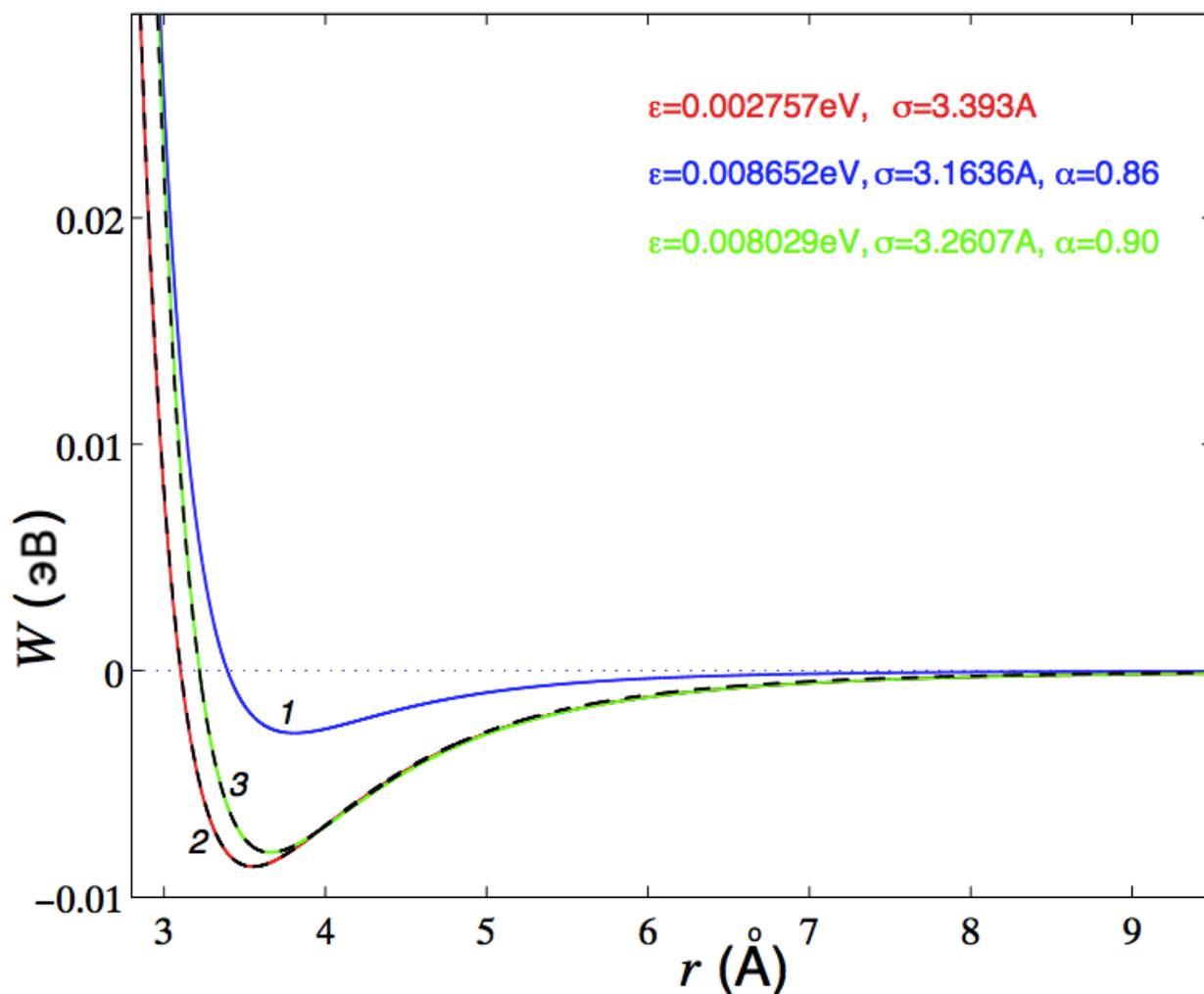


Рисунок 8.4 – Вид потенциала невалентного взаимодействия атомов углерода наноленты $W_0(r)$ (кривая 1), потенциалов взаимодействия элементарных ячеек наноленты $W_1(r)$ (кривая 2) и $W_2(r)$ (кривая 3). Пунктирными линиями показаны соответствующие модифицированные потенциалы Леннарда-Джонса (8.16)

8.3. Вторичные структуры наноленты

Для нахождения устойчивой структуры однослойной углеродной наноленты нужно решить задачу на минимум

$$E = \sum_{n=1}^{N-1} V(r_n) + \sum_{n=2}^{N-1} U(\theta_n) + \sum_{n=1}^{N-4} \sum_{k=n+4}^N W(r_{nk}) \rightarrow \min : \{u_n\}_{n=1}^N, \quad (8.17)$$

т. е. минимизировать потенциальную энергию модельной цепи из N узлов по координатам её звеньев $\{u_n\}_{n=1}^N$ [вектор $u_n = (u_{n,1}, u_{n,2})$ задает координаты n -го узла, число звеньев задает длину наноленты $L = (N-1)a$].

Минимизация энергии проводилась численно с использованием метода сопряженных градиентов. Для проверки устойчивости полученной стационарной конфигурации $\{u_n^0\}_{n=1}^N$ находились собственные значения матрицы вторых производных размерности $2N \times 2N$

$$B = \left(\frac{\partial E}{\partial u_{n,i} \partial u_{k,j}} \Big|_{\{u_m^0\}_{m=1}^N} \right)_{n=1, i=1, k=1, j=1}^{N, 2, N, 2}. \quad (8.18)$$

Стационарная конфигурация цепи будет устойчивой только если все собственные значения симметричной матрицы B неотрицательны: $\lambda_i \geq 0$, $i = 1, 2, \dots, 2N$. Заметим, что для устойчивой конфигурации первые три собственных значения всегда равны нулю: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$. Этим собственным значениям соответствуют движения цепи в плоскости как твердого тела (два сдвига и один поворот). Остальным положительным собственным значениям $\lambda_i > 0$ соответствуют собственные колебания структуры с частотами $\omega_i = \sqrt{\lambda_i/M}$, $i = 4, \dots, 2N$.

Структура стационарного состояния цепи определяется начальной конфигурацией цепи используемой при решении задачи на минимум (8.17). Меняя начальную конфигурацию можно получать различные устойчивые упаковки цепи. Линейная конфигурация цепи (плоская нанолента) всегда является устойчивой. Наличие невалентных взаимодействий узлов цепи приводит к существованию других, более выгодных по энергии, стационарных упаковок цепи в двухмерном пространстве. Так цепь из $N = 140$ звеньев (нанолента длины $L = (N - 1)a = 17.070$ нм) имеет также другие устойчивые упаковки: рулонную упаковку, двойную складку, тройную складку и схлопнутый рулон – см. рисунки 8.5 (а), (б), (в) и (г), соответственно. Тройная складка (г) характеризуется положением одного конца цепи внутри складки цепи, такая структура делает эту упаковку наноленты топологически эквивалентной схлопнутому состоянию рулонной упаковки, поэтому её можно назвать схлопнутым рулонном.

Для сравнения энергий различных упаковок удобно использовать значение энергии нормированное на число звеньев цепи $E_0 = E/N$. При $N = 140$ основная плоская структура наноленты имеет энергию $E_0 = -0.00453$ эВ, рулонная упаковка – энергию -0.01395 эВ, двойная складка – энергию -0.01214 эВ, тройные складки (в) и (г) – энергии -0.00352 и -0.00662 эВ. Для данной длины наноленты самой энергетически выгодной является рулонная упаковка.

Зависимость нормированной энергии E_0 различных стационарных упаковок наноленты от её длины L показана на рисунке 8.6. При длинах $L < 5.77$ нм плоская структура является единственной устойчивой конфигурацией наноленты. При $L \geq 5.77$ нм уже существует устойчивая рулонная упаковка, при $L \geq 6.02$ нм – двойная складка, при $L \geq 7.49$ нм – тройная складка, а при $L \geq 10.19$ нм – устойчивая рулонная складка. Как видно

из рисунка плоская структура наноленты является основной по энергии при длинах $L < 10.93$ нм. При длине $10.93 \leq L < 13.39$ нм основной по энергией является двойная складка, а при длинах $L \geq 13.39$ нм основной по энергии всегда остается рулонная упаковка наноленты.

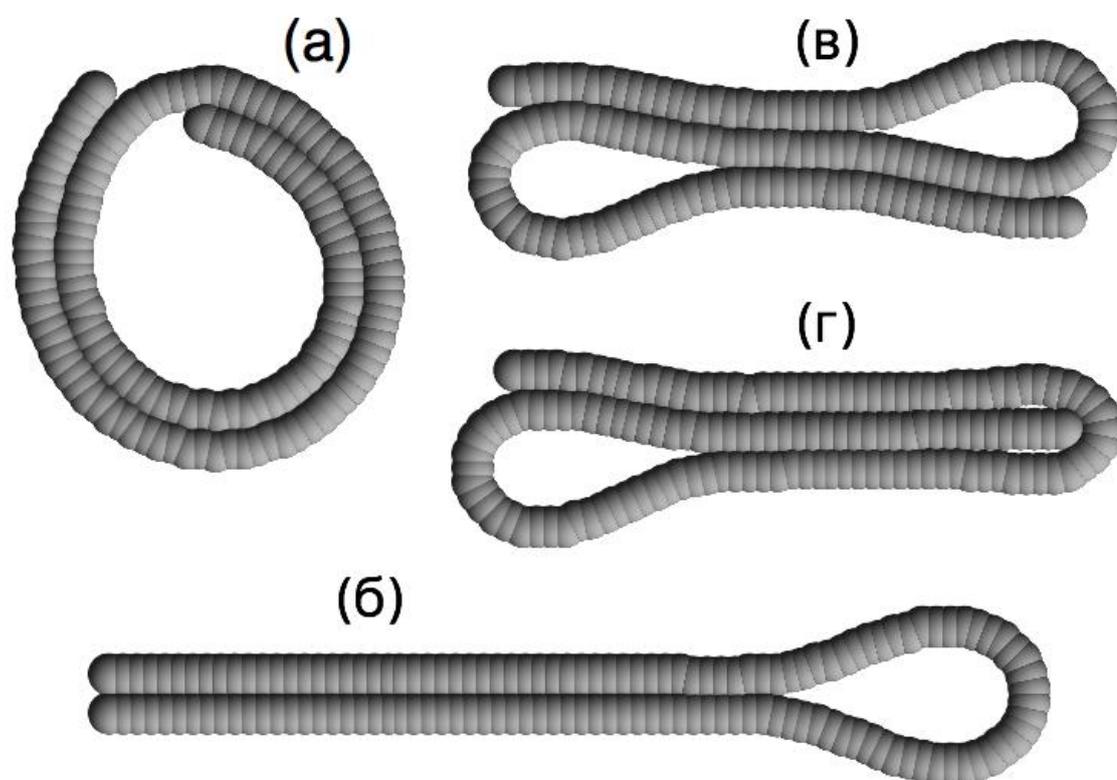


Рисунок 8.5 – Стационарные устойчивые упаковки наноленты длины $L = 17.070$ нм (число звеньев цепи $N = 140$): (а) двухвитковый рулон, (б) двойная складка, (в) тройная складка и (г) схлопнутый рулон

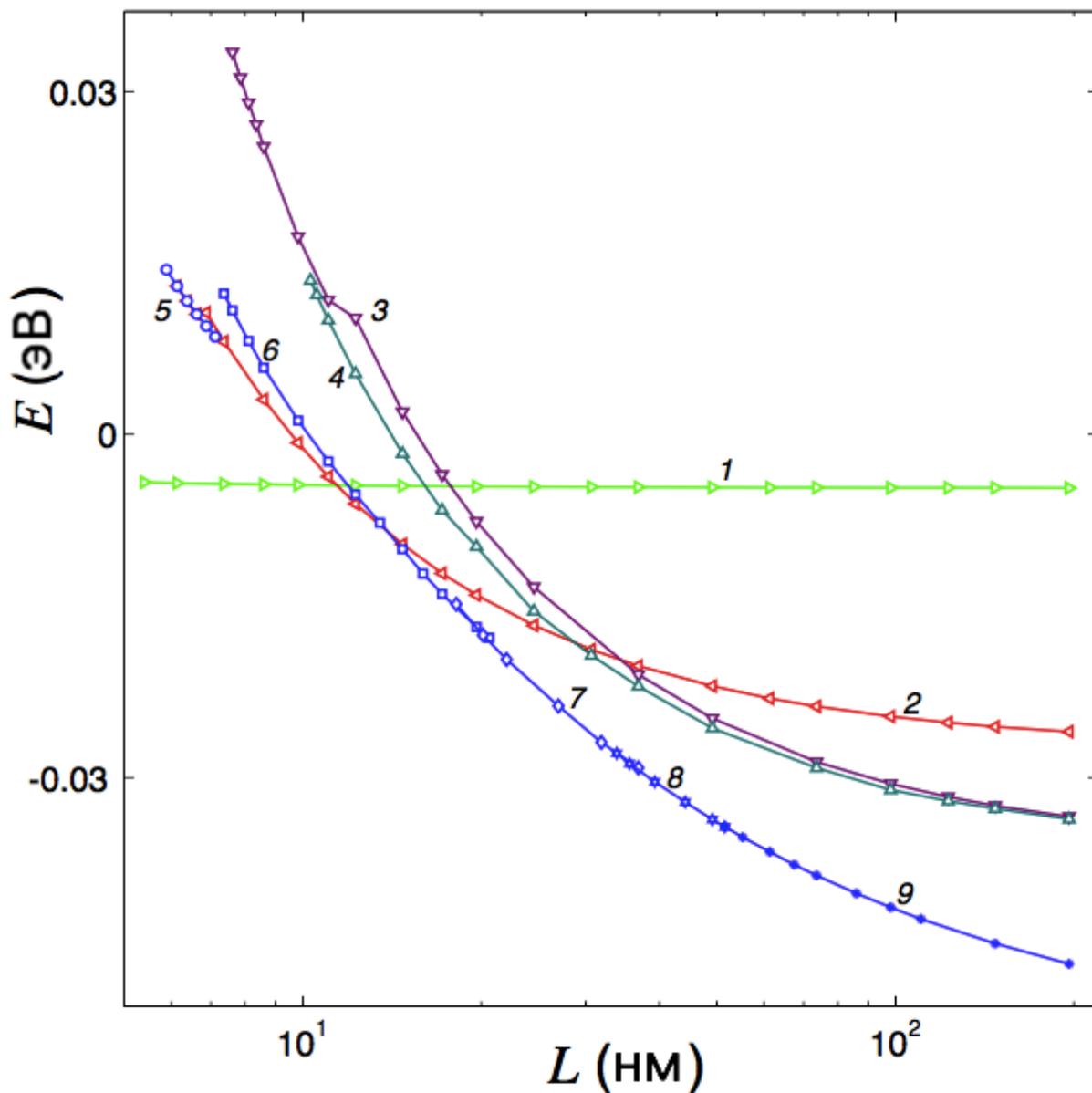


Рисунок 8.6 – Зависимость нормированной энергии наноленты E от её длины L для плоской наноленты (кривая 1), для двойной и тройной складки наноленты (кривые 2 и 3), для сложенного рулона (кривая 4), для одновитковой (кривая 5), двухвитковой (кривая 6), трехвитковой (кривая 7), четырехвитковой (кривая 8) и более витковой (кривая 9) рулонной упаковки наноленты

8.4. Рулонная упаковка наноленты

При больших длинах наноленты самой выгодной по энергии является рулонная упаковка наноленты, когда в поперечном сечении эта структура имеет вид дискретной двухмерной спирали – см. рисунок 8.7. Внешне эта спираль похожа на усеченную спираль Архимеда, у нее всегда есть незаполненная внутренняя полость. Структура спирали определяется балансом энергетического выигрыша при скручивании за счет увеличения числа соприкасающихся атомов с потерями энергии из-за увеличения энергии изгиба наноленты.

На рисунке 8.7 показаны стационарные рулонные упаковки углеродной наноленты: (а) одновитковый рулон (длина наноленты $L = 7.00$ нм, энергия $E_0 = 0.00881$ эВ, число витков $N_c = 0.96$, внутренний и внешний радиусы $R_1 = R_2 = 1.11$ нм); (б) двухвитковый рулон ($L = 7.25$ нм, $E_0 = 0.0123$ эВ, $N_c = 1.19$, $R_1 = 0.97$ нм, $R_2 = 1.021$ нм); (в) двухвитковый рулон ($L = 19.53$ нм, $E_0 = -0.01684$ эВ, $N_c = 1.98$, $R_1 = 1.40$ нм, $R_2 = 1.73$ нм); (г) трехвитковый рулон ($L = 19.53$ нм, $E_0 = -0.01692$ эВ, $N_c = 2.19$, $R_1 = 1.24$ нм, $R_2 = 1.63$ нм); (д) трехвитковый рулон ($L = 34.26$ нм, $E_0 = -0.02815$ эВ, $N_c = 2.96$, $R_1 = 1.51$ нм, $R_2 = 2.17$ нм); (ж) четырехвитковый рулон ($L = 34.26$ нм, $E_0 = -0.02816$ эВ, $N_c = 3.14$, $R_1 = 1.38$ нм, $R_2 = 2.10$ нм); (з) четырехвитковый рулон ($L = 51.45$ нм, $E_0 = -0.03432$ эВ, $N_c = 3.94$, $R_1 = 1.58$ нм, $R_2 = 2.57$ нм). (и) пятивитковый рулон ($L = 51.45$ нм, $E_0 = -0.03429$ эВ, $N_c = 4.05$, $R_1 = 1.51$ нм, $R_2 = 2.54$ нм).

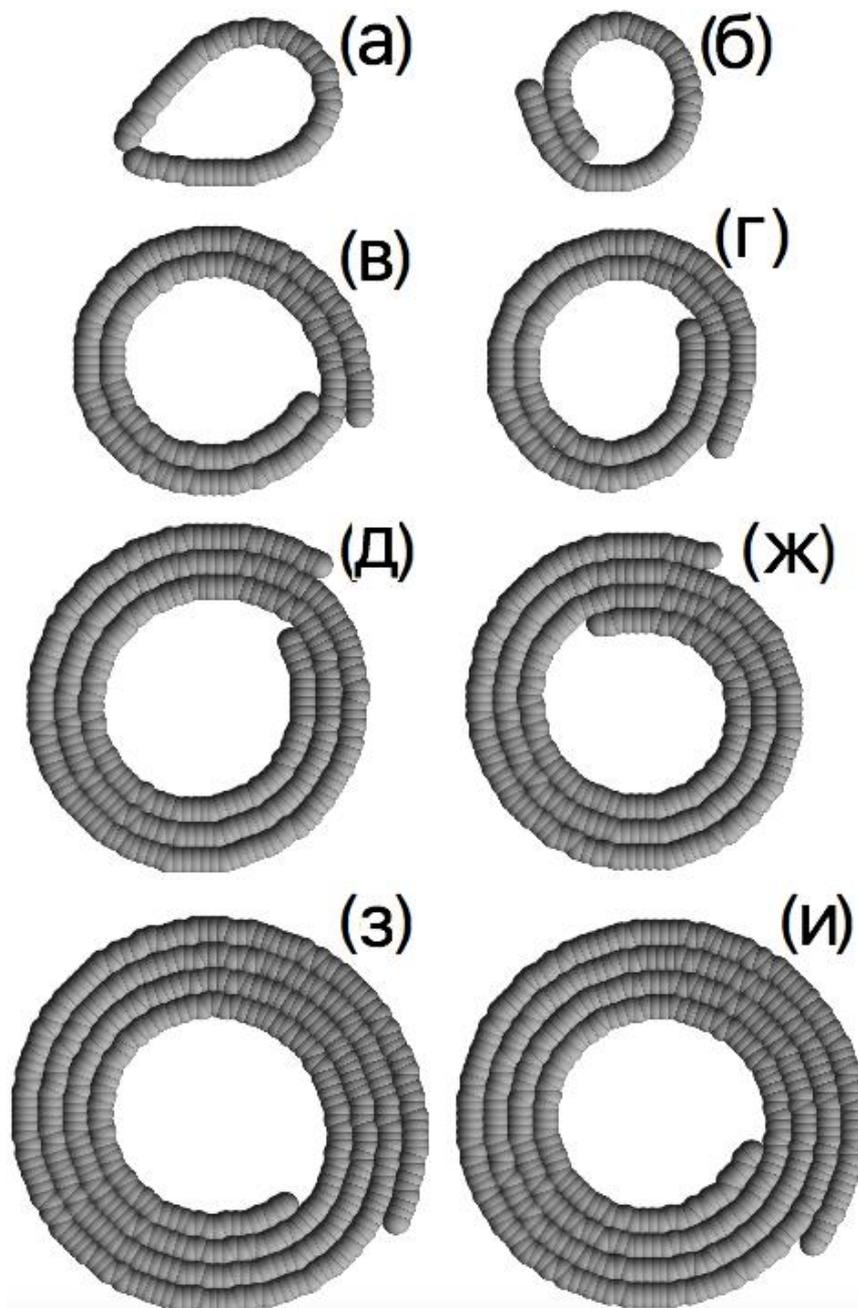


Рисунок 8.7 – Стационарные рулонные упаковки углеродной наноленты: (а) одновитковый рулон (длина наноленты $L = 7.00$ нм); (б) двухвитковый рулон ($L = 7.25$ нм); (в) двухвитковый рулон ($L = 19.53$ нм); (г) трехвитковый рулон ($L = 19.53$ нм); (д) трехвитковый рулон ($L = 34.26$ нм); (ж) четырехвитковый рулон ($L = 34.26$ нм); (з) четырехвитковый рулон ($L = 51.45$ нм). (и) пятивитковый рулон ($L = 51.45$ нм)

За центр спирали удобно взять центр масс:

$$u_0 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N u_n^0,$$

где $\{u_n^0\}_{n=1}^N$ – двумерные векторы координат звеньев цепи из N узлов имеющей форму стационарной спирали. Тогда в полярной системе координат

$$u_{n,1}^0 = u_{0,1} + R_n^0 \cos(\phi_n^0), \quad u_{n,2}^0 = u_{0,2} + R_n^0 \sin(\phi_n^0), \quad (8.19)$$

где угол ϕ_n^0 (фаза узла дискретной спирали) монотонно растет с увеличением номера звена $n = 1, 2, \dots, N$.

Спираль характеризуется числом её витков

$$N_c = (\phi_N - \phi_1) / 2\pi.$$

Будем говорить, что спираль имеет m витков, если $m = [N_c] + 1$, где $[x]$ – целая часть числа x . При большом числе витков спираль имеет вид шайбы с внутренним отверстием – см. рисунок 8.7. Определим радиус внутреннего отверстия спирали по её первому витку:

$$R_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{n=1}^{n_1} R_n^0,$$

где n_1 – максимальное значение индекса n при котором $\phi_n < \phi_1 + 2\pi$. Внешний радиус спирали определим по её последнему витку:

$$R_2 = \frac{1}{N - n_2 + 1} \sum_{n=N-n_2}^N R_n^0,$$

где n_2 – минимальное значение индекса n при котором $\phi_n > \phi_N - 2\pi$.

Жесткость спиральной структуры характеризуется наименьшей частотой собственных колебаний $\omega_0 = \sqrt{\lambda_4/M}$. Этой частоте соответствует колебание спирали при котором она периодически скручивается и раскручивается. В приближении непрерывного упругого стержня это колебание изучено в [348-351].

Если рассмотреть зависимость структуры спирали от длины цепи, то спиральная упаковка разделяется на ряд конформаций, характеризующихся числом витков спирали – см. рисунок 8.8 (а). При длине $5.772 \leq L \leq 7.000$ нм существует только одновитковая спираль [рисунок 8.7 (а)], при $7.245 \leq L \leq 20.508$ нм устойчива двухвитковая спираль [рисунки 8.7 (б), (в)], при $18.052 \leq L \leq 36.718$ нм устойчива трехвитковая спираль [рисунки 8.7 (г), (д)], при $33.771 \leq L \leq 51.542$ нм устойчива четырехвитковая спираль [рисунки 8.7 (ж), (з)], а при $L \geq 51.0$ нм спираль будет пяти и более витковой [рисунок 8.7 (h)]. Таким образом, при некоторых длинах наноленты существует её две устойчивые рулонные упаковки. Это происходит когда число витков рулона становится целым, а концы уложенной в спираль цепи наиболее близки. Так при $18.052 \leq L \leq 20.508$ нм возможны устойчивые двухвитковые и трехвитковые рулонные упаковки [рисунки 8.7 (в) и (г)] а при $33.771 \leq L \leq 36.718$ нм – трехвитковые и четырехвитковые рулонные упаковки наноленты [рисунки 8.7 (д) и (ж)]. Здесь бистабильность обусловлена проявлением взаимодействия концов цепи.

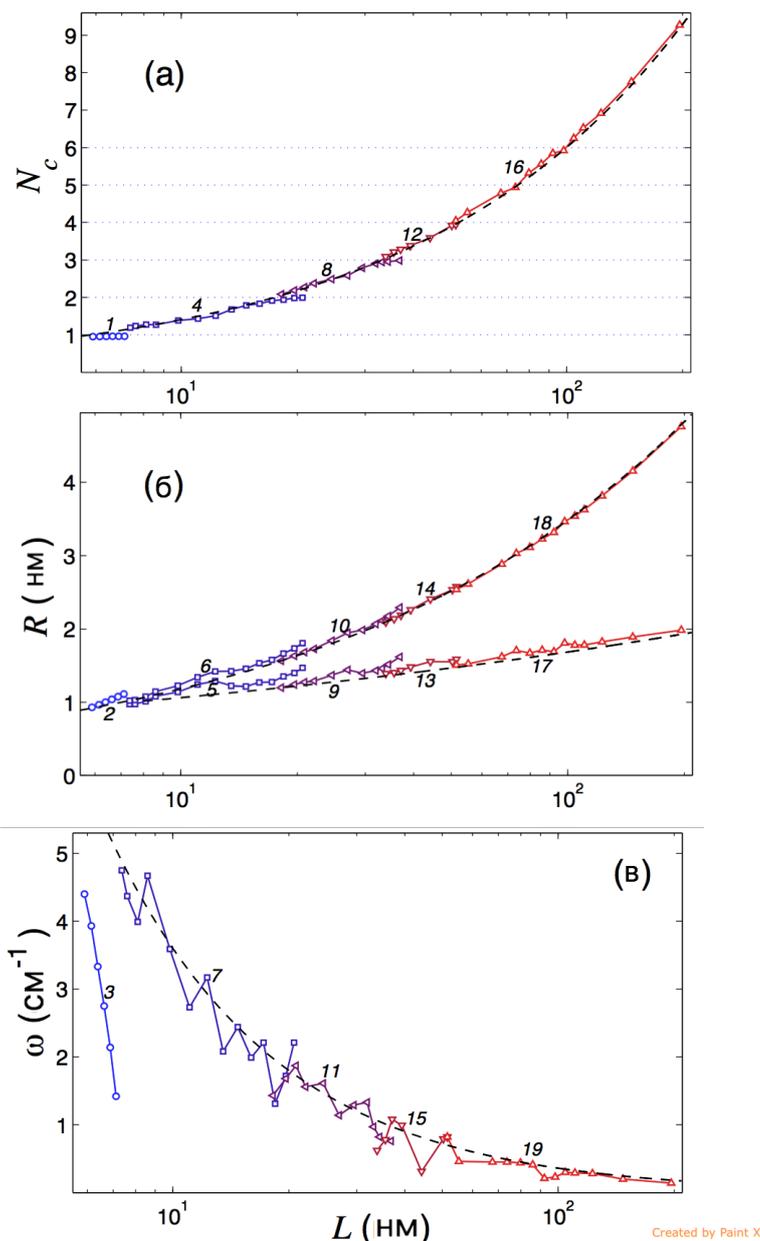


Рисунок 8.8 – Зависимость от длины наноленты L (а) числа витков стационарного рулона N_c , (б) внутреннего R_1 и внешнего R_2 радиуса рулона; (в) наименьшей частоты собственного колебания рулона ω_0 : кривые 1, 2, 3 для однослойного рулона; кривые 4-7 для двухслойного; 8-11 для трехслойного; 12-15 для четырехслойного; 16-19 для пятислойного и более рулона наноленты.

Пунктирные кривые дают следующие аппроксимации: $N_c = 0.33L^{0.63}$,

$$R_1 = 0.67L^{0.2}, \quad R_2 = 0.4L^{0.47}, \quad \omega_0 = 36/L$$

Чем длиннее цепь, тем больше будет наименьшее возможное расстояние между ее концами и тем слабее проявляется бистабильность спиральной упаковки.

При увеличении длины наноленты L число витков её рулонной упаковки N_c монотонно растет: $N_c \approx 0.33L^{0.63}$ при $L \rightarrow \infty$ – см. рисунок 8.8 (а). Внутренний радиус R_1 растёт значительно медленнее внешнего радиуса рулона R_2 : $R_1 \approx 0.67L^{0.2}$, $R_2 \approx 0.4L^{0.47}$ при $L \rightarrow \infty$ – см. рисунок 8.8 (б). Здесь L , R_1 и R_2 даны в нанометрах.

Наименьшая частота собственного колебания рулона ω_0 не монотонно зависит от длины наноленты L – см. рисунок 8.8 (в). Тем не менее в среднем увеличение длины наноленты приводит к уменьшению частоты. Для больших длин $\omega_0 \approx 36/L$ при $L \rightarrow \infty$, т. е. частота убывает пропорционально обратной длине наноленте. Это подтверждает асимптотику частоты полученную в [13, 15].

8.5. Частотный спектр рулона наноленты

Для проверки точности используемой двухмерной модели рулона наноленты проведем моделирование динамики рулона с использованием её трехмерной полноатомной модели.

Пусть набор двумерных векторов $\{u_n^0 = (u_{n,1}^0, u_{n,2}^0)\}_{n=1}^N$ задает решение задачи на минимум (8.17) соответствующее рулонной упаковке наноленты длины $L_x = (N-1)a$. Если ширина наноленты $L_z = 3Kr_0$ (поперечная элементарная ячейка состоит из $4K$ атомов углерода), то координаты атомов её n -ой ячейки

$$\begin{aligned}
x_{n,4(k-1)+1} &= u_{2n-1,1}^0, \quad y_{n,4(k-1)+1} = u_{2n-1,2}^0, \quad z_{n,4(k-1)+1} = 3(k-1)r_0, \\
x_{n,4(k-1)+2} &= u_{2n,1}^0, \quad y_{n,4(k-1)+2} = u_{2n,2}^0, \quad z_{n,4(k-1)+2} = r_0/2 + 3(k-1)r_0, \\
x_{n,4(k-1)+3} &= u_{2n,1}^0, \quad y_{n,4(k-1)+3} = u_{2n,2}^0, \quad z_{n,4(k-1)+3} = 3r_0/2 + 3(k-1)r_0, \quad (8.20) \\
x_{n,4(k-1)+4} &= u_{2n-1,1}^0, \quad y_{n,4(k-1)+4} = u_{2n-1,2}^0, \quad z_{n,4(k-1)+4} = 2r_0 + 3(k-1)r_0, \\
k &= 1, 2, \dots, K, \quad n = 1, 2, \dots, N/2,
\end{aligned}$$

где r_0 – равновесная длина валентной связи С–С. При нечетном N цепи соответствует нанолента из $N_{all} = 2NK$ атомов углерода. Вид двухмерной цепной и соответствующей трехмерной полноатомной модели рулона углеродной наноленты дан на рисунке 8.9.

Для моделирования динамики наноленты воспользуемся набором потенциалов взаимодействия (8.5), (8.6), (8.7), (8.13). Жесткие валентные связи соседних атомов опишем потенциалом Морзе (8.5), валентные и торсионные углы – потенциалами (8.6) и (8.7), а слабые невалентные взаимодействия

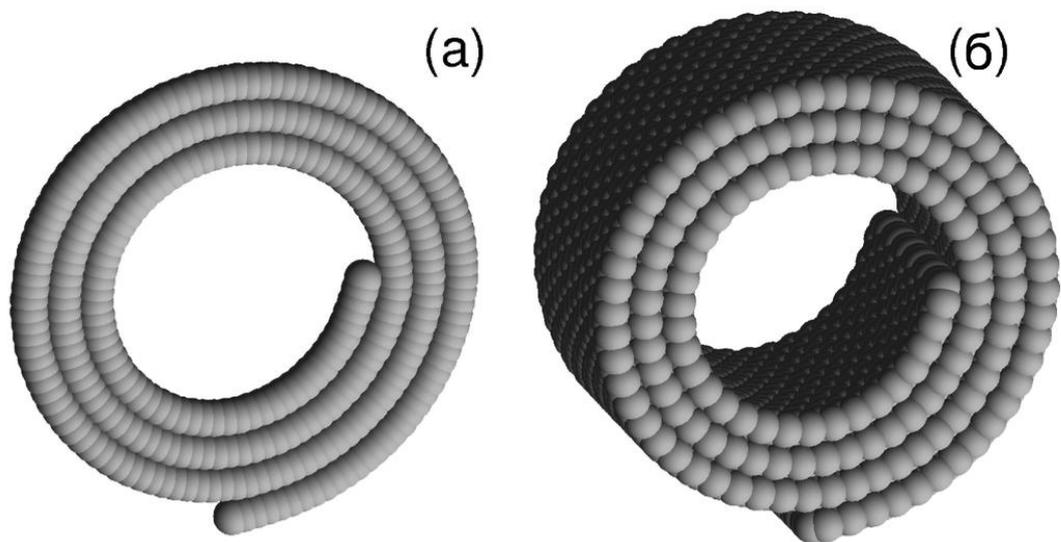


Рисунок 8.9 – Двухмерная цепная модель (а) и соответствующая ей трехмерная полноатомная модель (б) рулонной упаковки наноленты длины $L_x = 36.84$ нм и ширины $L_z = 2.55$ нм ($N = 301$, $K = 6$, число атомов $N_{all} = 2NK = 3612$)

атомов – потенциалом Леннарда-Джонса (8.13). Будем считать, что к краевым атомам наноленты присоединен атом водорода и будем рассматривать их как объединенный атом массы $M_0 = 13m_p$ – это позволяет использовать для краевых атомов такие же потенциалы взаимодействия как и для внутренних атомов.

Динамику наноленты размера $(N-1)a \times 3Kr_0$ опишем системой уравнений Ланжевена

$$M_{n,l} \dot{u}_{n,l} = -\frac{\partial H}{\partial u_{n,l}} - \Gamma M_{n,l} u_{n,l} + \Xi_{n,l}, \quad (8.21)$$

$$n = 1, 2, \dots, N, \quad l = 1, 2, \dots, 4K,$$

где $M_{n,l}$ масса атома (n,l) (для внутренних атомов $M_{n,l} = 12m_p$, для краевых $M_{n,l} = 13m_p$), а трехмерный вектор $u_{n,l} = (x_{n,l}, y_{n,l}, z_{n,l})$ задает его координаты. Здесь H гамильтониан наноленты, коэффициент трения $\Gamma = 1/t_r$ (время релаксации скорости $t_r = 0.4$ ps, вектора случайных сил $\Xi_{n,l} = (\xi_{n,l,1}, \xi_{n,l,2}, \xi_{n,l,3})$ нормированы условиями

$$\langle \xi_{n,l,i}(t_1) \xi_{m,k,j}(t_2) \rangle = 2Mk_B T \delta_{nm} \delta_{lk} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2).$$

Система уравнений движения (21) интегрировалась численно. Использовались начальные условия соответствующие стационарной спиральной упаковке двумерной модельной цепи (8.20). Были использованы следующие значения $N = 101, 201, 301, 401$, $K = 6$, т.е. моделировалась динамика рулона из наноленты ширины $L_z = 3Kr_0 = 2.5524$ нм и длины $L_x = (N-1)a = 12.28, 24.56, 36.84, 49.12$ нм. Численное моделирование динамики при низкой температуре $T = 3$ К, показало что начальная структура рулона практически не меняется, т.е. стационарное состояние спирали модельной двумерной цепи соответствует стационарному состоянию соответствующего трехмерного рулона. Это подтверждает корректность используемой двумерной цепной модели.

Для нахождения плотности частотного спектра тепловых колебаний рулона сначала термализуем его. Тепловые колебания наноленты моделировались при помощи уравнения Ланжевена. Вначале, в течении времени $0 \leq t \leq 10$ пс интегрировалась полная система уравнений (8.21) – за это время происходила термализация наноленты. После этого рассматривалась автономная динамика молекулярной системы без учета её взаимодействия с термостатом. Для моделирования динамики рулона наноленты использовалось начальное условие (8.20) соответствующее спиральной упаковке модельной цепи, а для моделирования динамики плоской наноленты — условие соответствующее линейному состоянию цепи. Моделирование показало, что рулон наноленты длины $L_x = 36.84$ нм и её плоская структура оба устойчивы в рассмотренном интервале температур $0 \leq T \leq 900$ К.

Использование полноатомной модели позволяет найти частотный спектр тепловых колебаний наноленты. Для этого молекулярная система при помощи системы уравнений Ланжевена сначала термализовалась до нужной температуры, затем взаимодействие с термостатом отключалось и рассматривалась автономная динамика молекулярной системы. Полученная временная зависимость скоростей частиц от времени $u_{n,l}(t)$ позволяет найти плотность частотного спектра $p(\omega)$, нормированную условием $\int_0^\infty p(\omega) d\omega = 1$. Для увеличения точности плотность находилась по 600 равномерно распределенным по наноленте атомам и по 256 независимым реализациям начального термализованного состояния наноленты.

Вид плотности частотного спектра тепловых колебаний атомов наноленты показан на рисунке 8.10. Как видно из рисунка частотный спектр углеродной наноленты свернутой в рулон очень слабо отличается от частотного спектра плоской наноленты. Отличия заметны только для области низких частот $\omega < 150$ см⁻¹ и области высоких частот $\omega > 1450$ см⁻¹. В области низких

частот $\omega < 50 \text{ см}^{-1}$ у рулона плотность частотного спектра более чем в два раза меньше плотности частотного спектра плоской наноленты. Это связано с тем, что рулон является более жесткой структурой, чем плоская лента. У рулона отсутствуют низкочастотные изгибные и крутильные колебания присущие плоской наноленте. В области высоких частот имеет место слабый сдвиг частот колебаний рулона вправо на 5 см^{-1} – сворачивание наноленты в рулон приводит к слабому повышению частот колебаний в интервале $\omega > 1450 \text{ см}^{-1}$. Это связано со слабыми невалентными межслойными взаимодействиями атомов рулона.

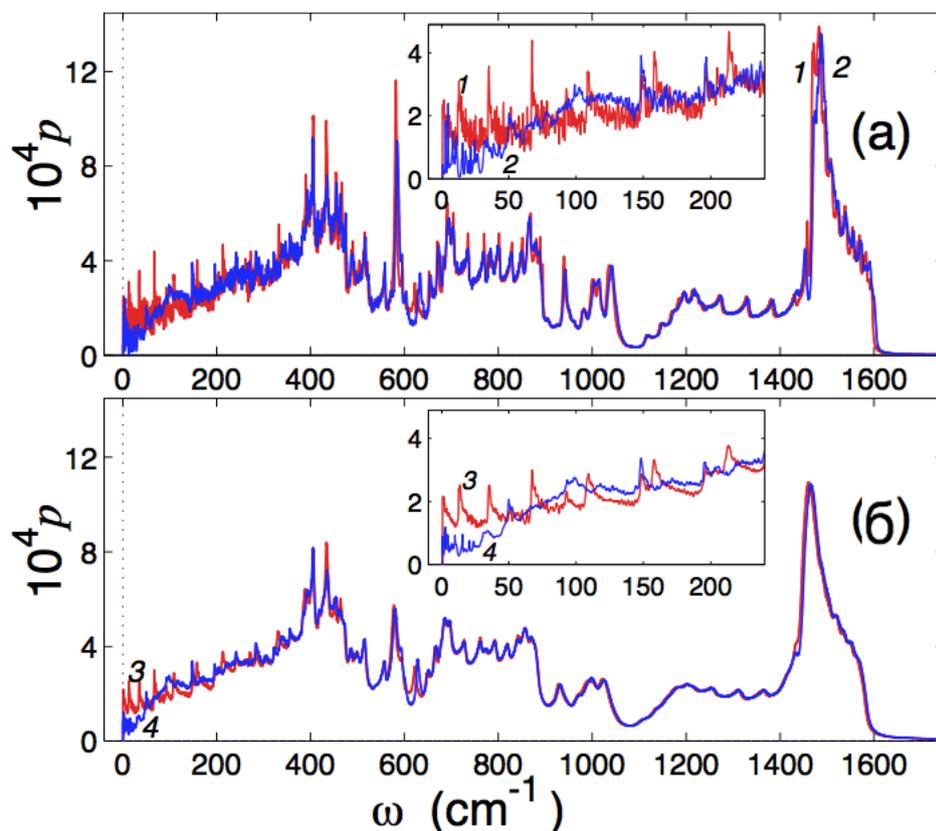


Рисунок 8.10 – Плотность частотного спектра $p(\omega)$ тепловых колебаний атомов наноленты длины $L_x = 36.84 \text{ нм}$, ширины $L_z = 2.55 \text{ нм}$ при температуре (а) $T = 300 \text{ К}$ и (б) $T = 900 \text{ К}$. Красные кривые 1 и 3 дают зависимость для плоской наноленты, синие кривые 2 и 4 – для рулона наноленты

8.6. Тепловое расширение рулонных упаковок

Полноатомные модели широких нанолент не позволяют промоделировать долговременную динамику многовитковых нанолент, например промоделировать их тепловое расширение. Используемая цепная модель позволяет это сделать.

Для моделирования тепловых колебаний воспользуемся системой уравнений Ланжевена

$$M\dot{u}_n = -\frac{\partial H}{\partial u_n} - \Gamma M u_n + \Xi_n, \quad (8.22)$$

$$n = 1, 2, \dots, N,$$

где вектор $u_n = (x_n, y_n)$ задает координаты n -ой частицы, H – гамильтониан молекулярной системы, N – число частиц в системе, коэффициент трения $\Gamma = 1/t_r$ (время релаксации скорости $t_r = 5$ пс), а $\Xi_n = (\xi_{n,1}, \xi_{n,2})$ – двухмерный вектор нормально распределенных случайных сил, нормированных условиями

$$\langle \xi_{n,i}(t_1) \xi_{m,j}(t_2) \rangle = 2Mk_B T \delta_{nm} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2)$$

(k_B – постоянная Больцмана).

Система уравнений движения (8.22) интегрировалась численно, в качестве начального значения использовалось стационарное состояние рулонной упаковки. Возьмем для определенности наноленту длины $L = 110.40$ нм (число звеньев $N = 900$) и промоделируем её динамику при температурах в интервале $30 \leq T \leq 960$ К.

Численное моделирование показало, что в изученном температурном интервале рулонная структура остается устойчивой к тепловым колебаниям. Зависимость числа витков n_c и радиусов спирали R_1, R_2 от времени показана на рисунке 8.11. Как видно из рисунка, тепловые колебания приводят к изменению

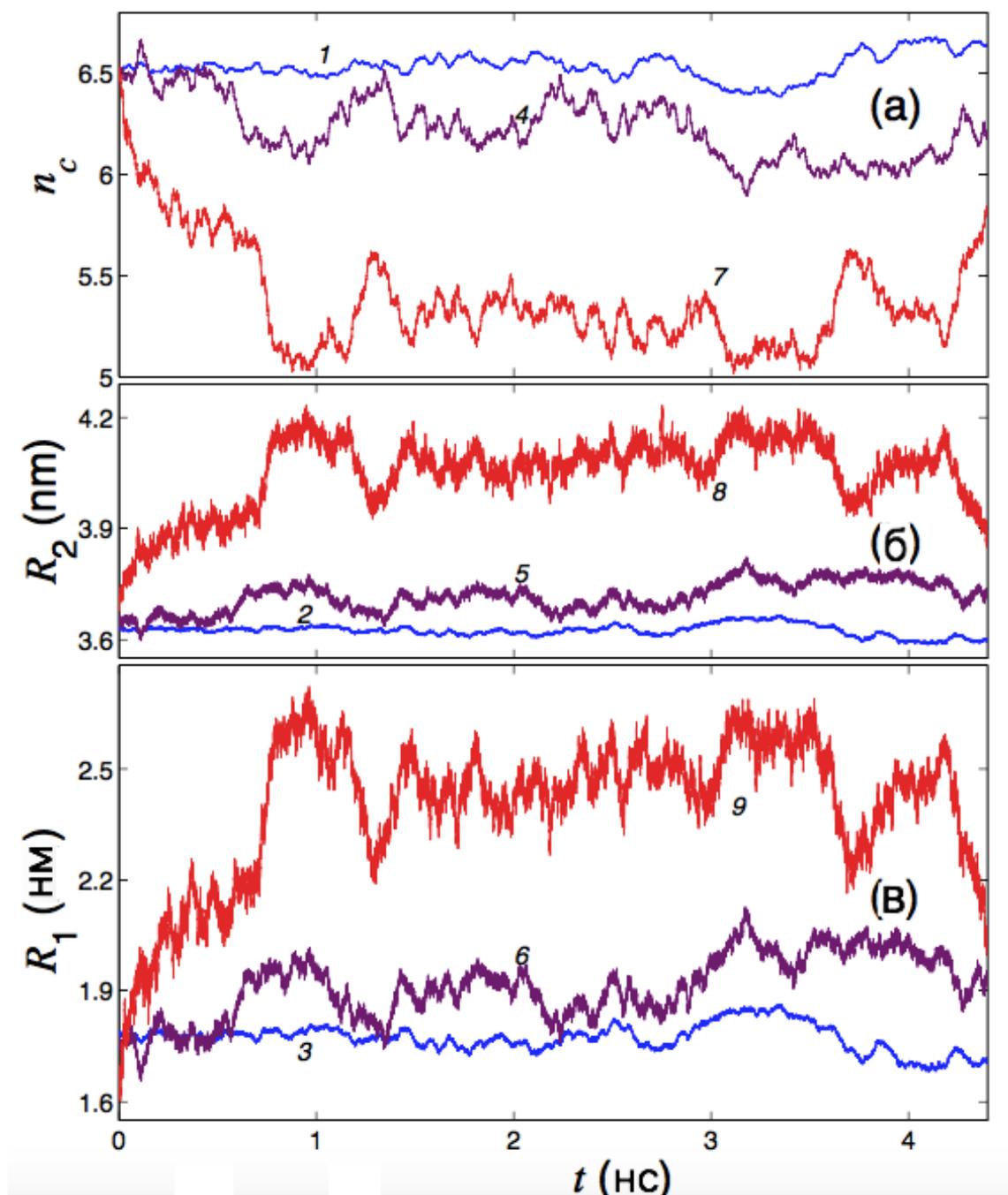


Рисунок 8.11 – Зависимость от времени t (а) числа витков n_c , (в) внутреннего R_1 и (б) внешнего R_2 радиусов рулона наноленты длины $L = 110.40$ нм при температуре термостата $T = 30$ К (кривые 1, 2, 3), $T = 300$ К (кривые 4, 5, 6) и $T = 900$ К (кривые 7, 8, 9)

параметров рулона (спирали) – число витков уменьшается, а радиусы спирали растут. Характерный вид рулона при разных значениях температуры показан на рисунке 8.12. Как видно из рисунка, в рассмотренном температурном интервале спиральность структуры не нарушается – только увеличивается её внутренняя полость.

За время $t = 0.9$ нс рулон достигает своей стационарной формы. Интегрируя далее систему уравнений движения уже можно найти средние значения витков \bar{n}_c и радиусов \bar{R}_1 , \bar{R}_2 описывающих структуру рулона при данной температуре. Их зависимость от температуры показана на рисунке 8.13. Как видно из рисунка при температурах $T \geq 90$ К число витков спирали уменьшается, а радиусы спирали растут как линейные функции температуры (флуктуации значений связаны с недостаточностью времени усреднения).

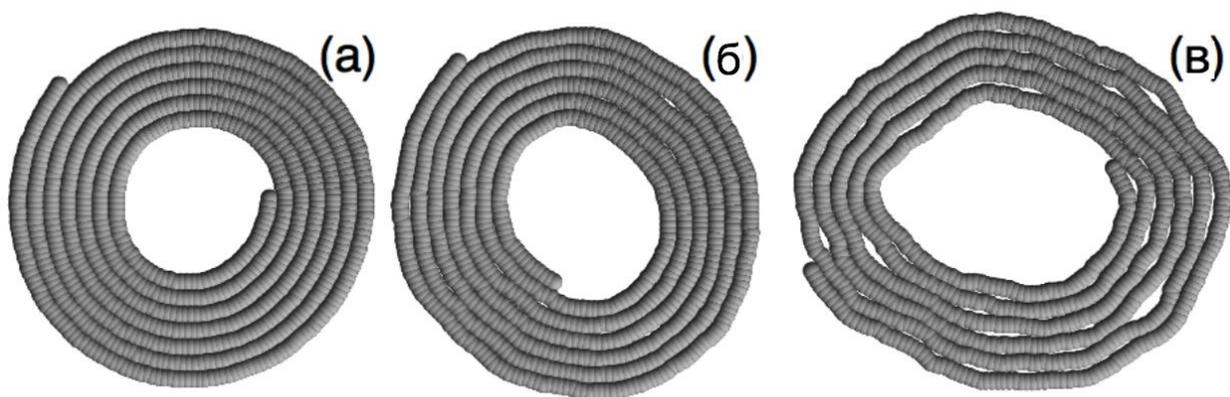


Рисунок 8.12 – Типичная структура рулонной упаковки углеродной наноленты длины $L = 110.40$ нм (число звеньев цепи $N = 900$) при (а) температуре $T = 30$ К, (б) $T = 300$ К и (в) $T = 900$ К

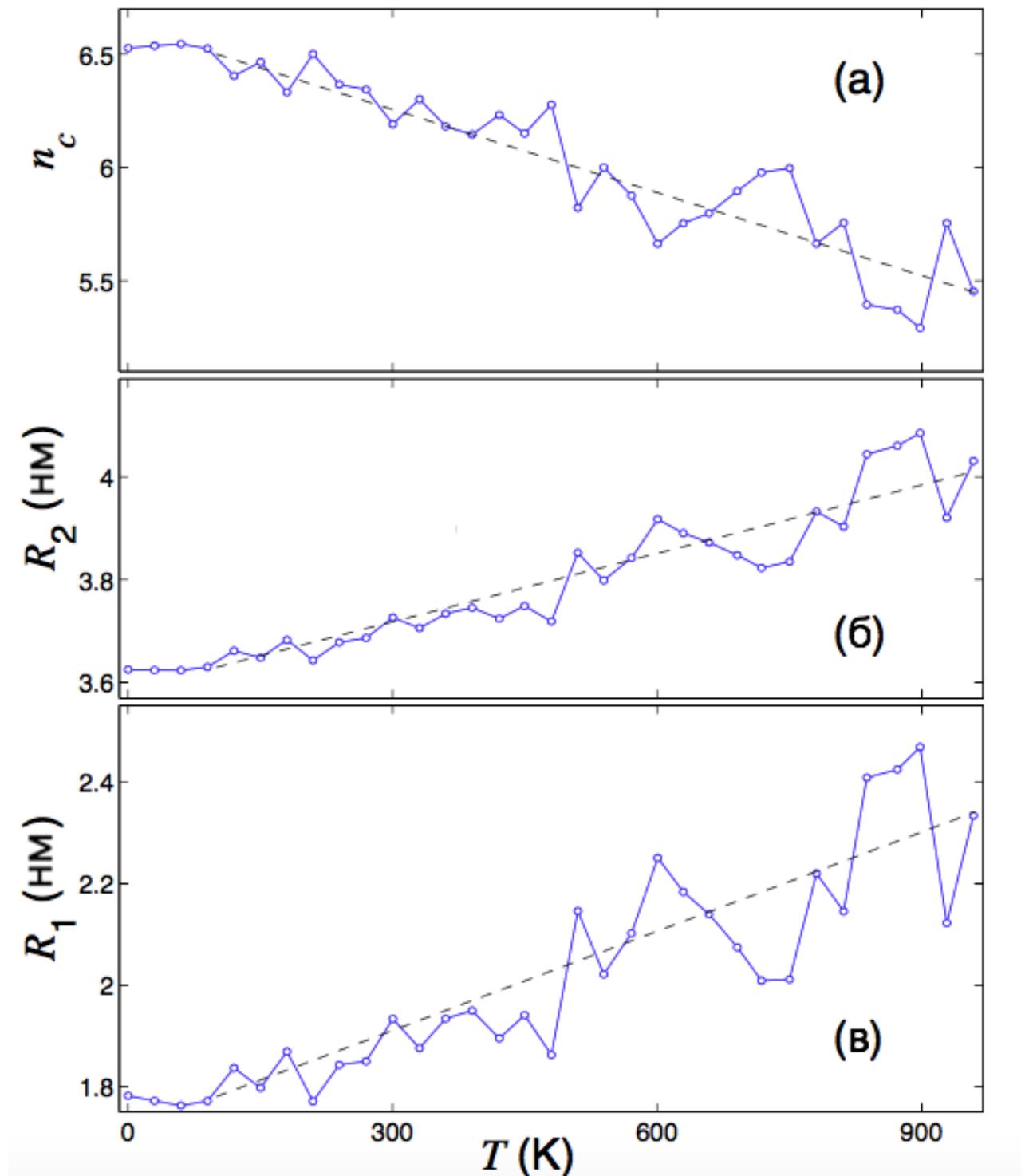


Рисунок 8.13 Зависимость от температуры T (а) среднего значения числа витков n_c , (б) внутреннего R_1 и (в) внешнего радиуса R_2 рулона наноленты длины $L = 110.40$ нм. Пунктирные линии дают аппроксимирующие линейные зависимости

8.7. Линейные колебания рулонных упаковок нанолент

Стабильность рулонной структуры обеспечивается слабыми невалентными взаимодействиями атомов углерода. В силу этого, такая структура должна иметь низкочастотные (гигагерцовые) собственные колебания. Самым низкочастотным колебанием рулона является его периодическое скручивание-раскручивание. Наличие такого гигагерцового собственного колебания обеспечивает возможность использовать рулон как наноосциллятор и наноактюатор в механических наноустройствах. В данной работе были промоделированы низкочастотные высокоамплитудные колебания рулонов нанолент: периодические скручивания-раскручивания и поперечные сжатия-растяжения рулонов. Результаты этого моделирования показаны на рисунках 8.14 – 8.18.

Стационарная конфигурация цепи устойчива, если все собственные значения симметричной матрицы B , заданной выражением (8.18), неотрицательны: $\lambda_i \geq 0$, $i = 1, 2, \dots, 2N$. Первые три собственных значения всегда равны нулю: $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$. Этим собственным значениям соответствуют движения цепи в плоскости как твердого тела (сдвиг по двум координатам и поворот). Остальным положительным собственным значениям $\lambda_i > 0$ соответствуют собственные колебания структуры с частотами $\omega_i = \sqrt{\lambda_{3+i}/M}$, $i = 1, 2, \dots, 2N - 3$.

Собственное колебание рулона с наименьшей частотой ω_1 соответствует самой мягкой моде рулонной упаковки – периодическому скручиванию-раскручиванию рулона.

Поперечное сечение рулона периодически движется по спирали Архимеда вперед от ее центра и назад к центру (рисунок 8.14), а число витков спирали периодически изменяется (рисунок 8.16). Частота колебания с ростом длины наноленты монотонно убывает как обратная функция длины: $\omega_1 \approx 36/L$, при $L \rightarrow \infty$. Такая асимптотика была получена также аналитически из континуальной модели упругого стержня свернутого в спираль [373].

Следующим наименьшим частотам ω_2 , ω_3 соответствуют собственные колебания, описывающие периодические поперечные сжатия спирали – см. рисунок 8.15. Слабое отличие спирали от формы идеальной круговой шайбы приводит к небольшому отличию этих частот. Сжатия спирали, соответствующие этим частотам, происходят вдоль ортогональных друг другу направлений. С увеличением длины наноленты эти частоты стремятся к нулю с более медленной скоростью: $\omega_{2,3} \approx 30/L^{0.65}$, при $L \rightarrow \infty$.

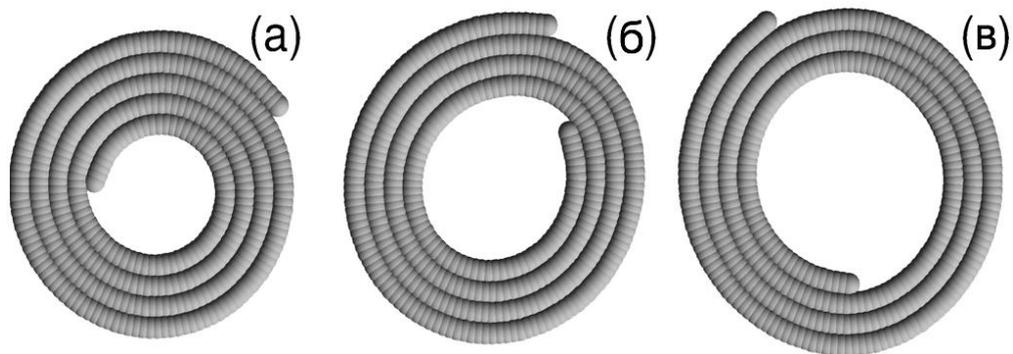


Рисунок 8.14 – Максимальное скручивание (а), основное состояние (б) и максимальное раскручивание (в) рулона наноленты длины $L = 49.00$ нм (число звеньев цепи $N = 400$) при его собственном линейном колебании "скручивание-раскручивание". Энергия колебания $E_0 = 0.16$ эВ, период колебания $T = 123.2$ пс (частота $\omega = 0.27$ см⁻¹)

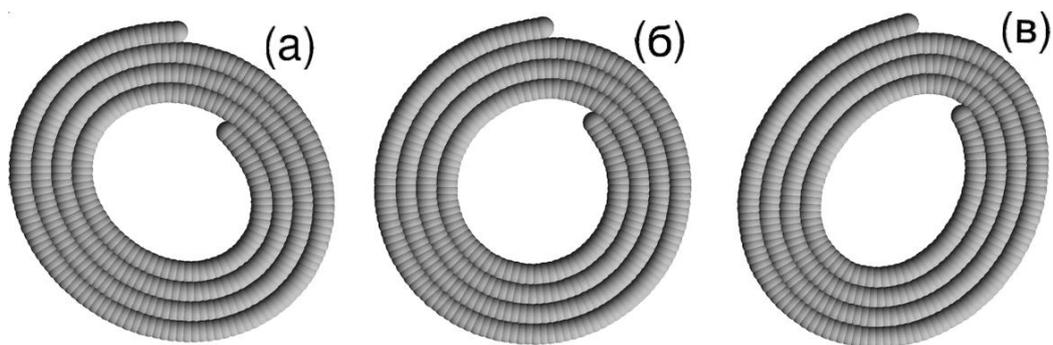


Рисунок 8.15 – Максимальное поперечное сжатие (а), основное состояние (б) и максимальное растяжение (в) рулона наноленты длины $L = 49.00$ нм (число звеньев цепи $N = 400$) при его собственном линейном колебании "поперечное сжатие". Энергия колебания $E_0 = 0.1$ эВ, период колебания $T = 13.4$ пс (частота $\omega = 2.49$ см⁻¹)

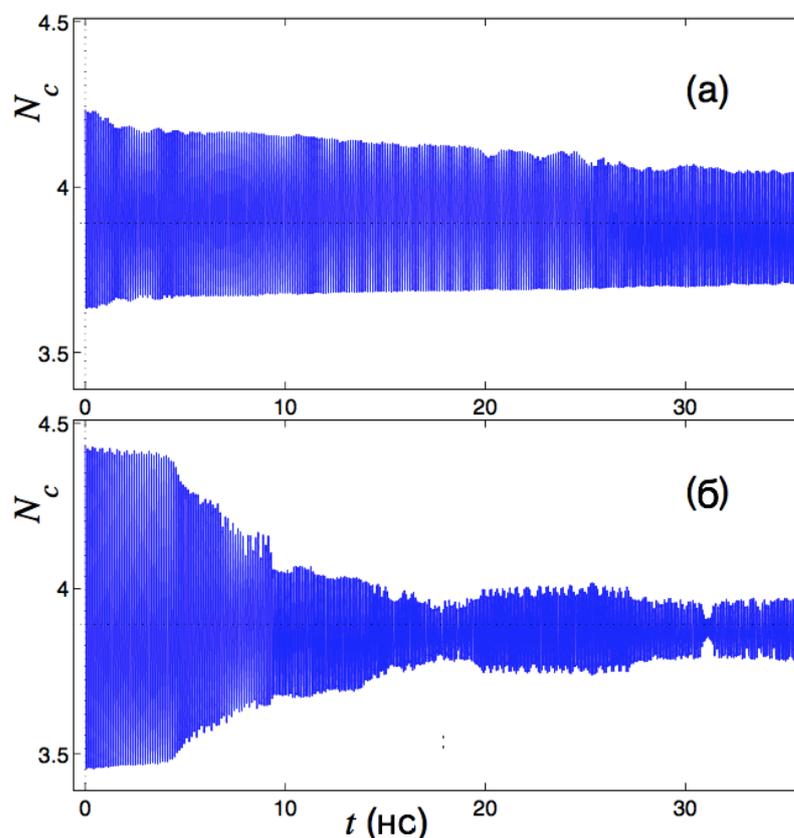


Рисунок 8.16 – Зависимость числа витков рулона N_c от времени t при возбуждении в рулоне собственного колебания "скручивание-раскручивание" с энергией $E_0 = 0.07$ эВ (а) и 0.16 эВ (б). Длина наноленты $L = 49.00$ нм (число звеньев цепи $N = 400$)

8.8. Высокоамплитудные низкочастотные колебания рулонных упаковок графеновых нанолент

Анализ собственных значений и соответствующих собственных векторов матрицы (8.18) позволяет описать только малоамплитудные (гармонические) собственные колебания рулона. Для анализа высоко амплитудных колебаний инициируем в рулоне эти колебания с разной энергией начального импульса.

Возьмем для определенности цепочку из $N = 400$ звеньев (наноленту длины $L = 49.00$ нм). Вид стационарного рулона данной наноленты представлен на рисунке 8.7 (з). Малоамплитудные собственные колебания рулона имеют частоты $\omega_i = 0.34, 2.45, 2.58, 6.90, 7.17, 9.13, \dots$ см⁻¹. Зная соответствующие собственные вектора мы можем возбудить соответствующие колебания, а меняя амплитуду собственного вектора мы можем менять энергию начального возбуждения.

Численное моделирование динамики наноленты показало, что колебания соответствующие трем низшим собственным частотам ω_1, ω_2 и ω_3 являются мягкими ангармоническими колебаниями – с ростом амплитуды частота колебания уменьшается. Существует критическое значение энергии, при котором эти моды начинают взаимодействовать.

Колебание "скручивание-раскручивание рулона" остается устойчивым вплоть до энергии $E_0 = 0.1$ эВ, происходит только медленное уменьшение амплитуды колебания – см. рисунок 8.16 (а). Это колебание не взаимодействует с другими собственными колебаниями рулона – см. рисунок 8.17 (а). При большем значении энергии колебание становится неустойчивым, амплитуда колебания резко уменьшается – см. рисунок 8.16 (б). Сначала в рулоне

возбуждаются колебания с частотами кратными основной частоте, а затем происходит возбуждение колебаний поперечного сжатия рулона с частотами ω_2, ω_3 – см. рисунок 8.16 (б).

Таким образом, слабый ангармонизм колебания "скручивание-раскручивание рулона" приводит к уменьшению частоты колебания (с увеличением амплитуды частота меняется от начального значения $\omega_1 = 0.34$ см⁻¹ до минимального значения 0.27 см⁻¹), а сильный ангармонизм – к перекачке энергии в более высокочастотные колебания поперечного сжатия рулона (частоты $\omega_{2,3} = 2.45, 2.58$ см⁻¹).

Колебание поперечного сжатия рулона тоже остается устойчивым при его энергии $E_0 \leq 0.1$ эВ, происходит только очень медленная перекачка энергии в более низкочастотное колебание "скручивание-раскручивание рулона" – см. рисунок 8.18 (а). При более высокой энергии происходит более быстрая перекачка энергии в более низкочастотное собственное колебание, высокочастотные колебания при этом не возбуждаются – см. рисунок 8.17 (б).

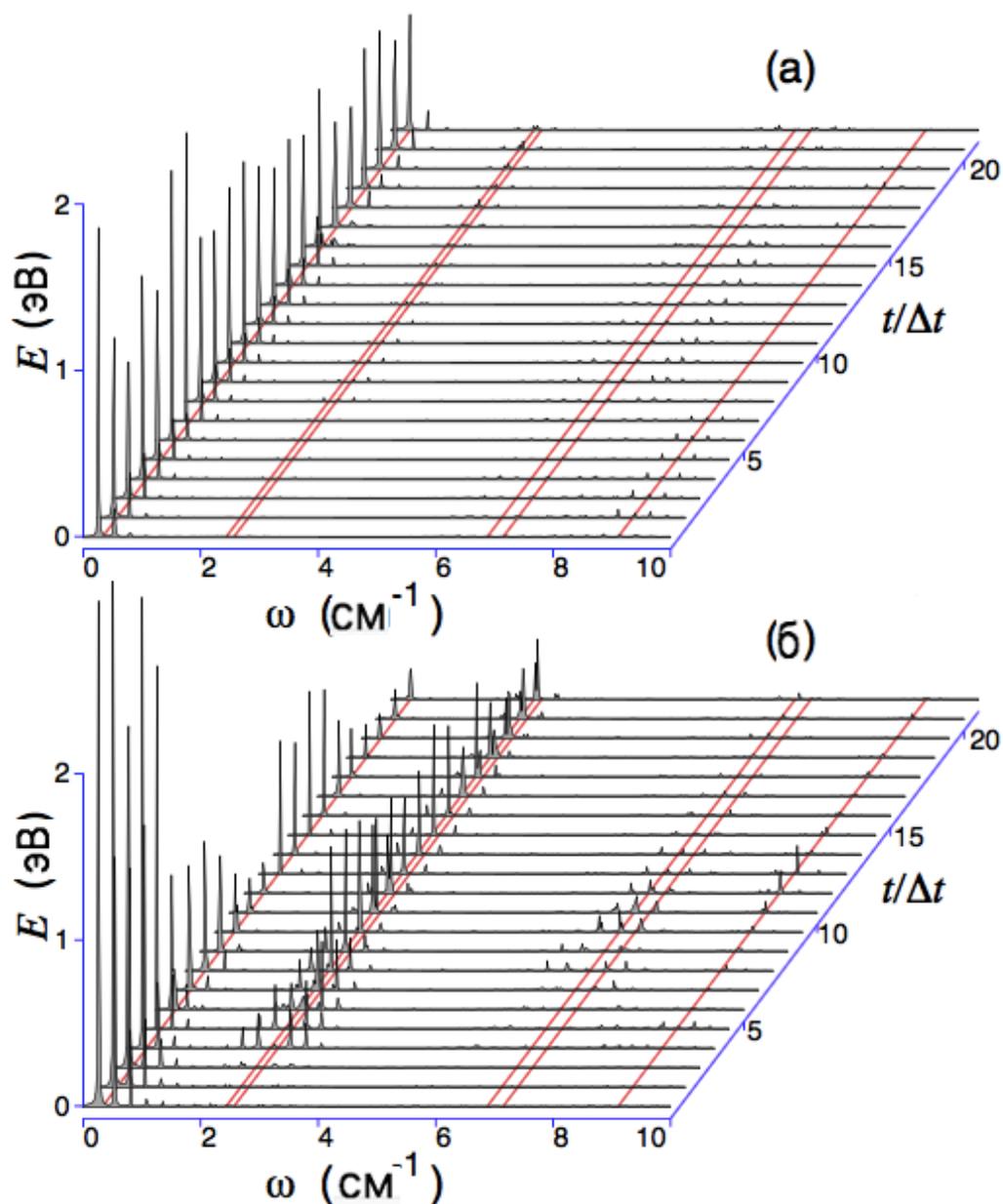


Рисунок 8.17 – Зависимость от времени t распределения по частотам кинетической энергии рулона при возбуждение в нём собственного колебания "скручивание-раскручивание" с энергией $E_0 = 0.07$ eV (а) и 0.16 эВ (б). Длина наноленты $L = 49.00$ нм (число звеньев цепи $N = 400$), шаг по времени $\Delta t = 1.6384$ нс. Прямыми линиями показаны частоты собственных малоамплитудных колебаний рулона $\omega_i = 0.34, 2.45, 2.58, 6.90, 7.17, 9.13$ см $^{-1}$

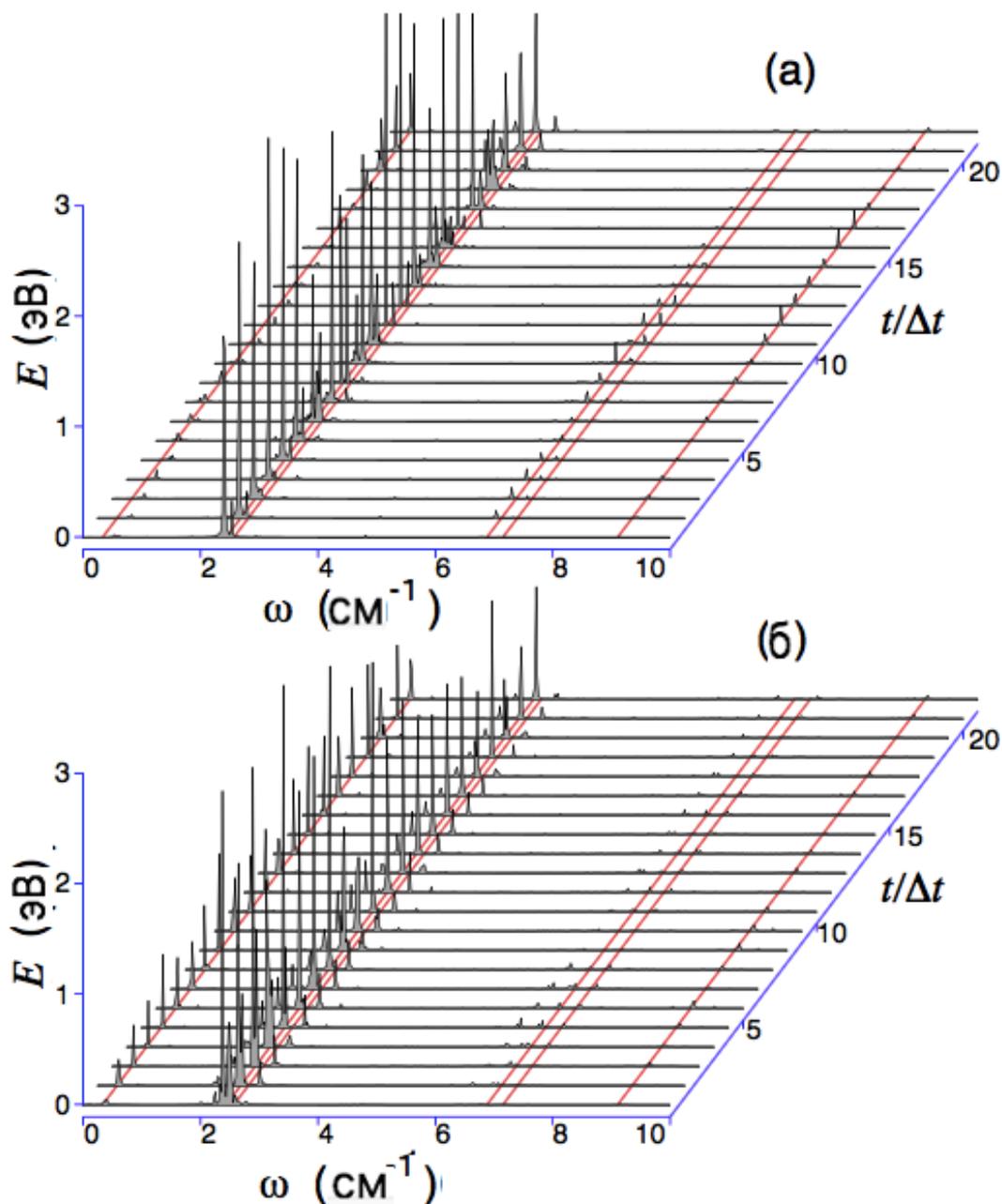


Рисунок 8.18 – Зависимость от времени t распределения по частотам кинетической энергии рулона при возбуждение в нём собственного колебания "поперечное сжатия" с энергией $E_0 = 0.1$ эВ (а) и 0.15 эВ (б). Длина наноленты $L = 49.00$ нм (число звеньев цепи $N = 400$), шаг по времени $\Delta t = 1.6384$ нс.

Прямыми линиями показаны частоты собственных малоамплитудных колебаний рулона $\omega_i = 0.34, 2.45, 2.58, 6.90, 7.17, 9.13$ см $^{-1}$

8.9. Выводы по главе 8

1. Предложена простая модель молекулярной цепи на плоскости, позволяющая описать складчатые и рулонные упаковки углеродных нанолент постоянной ширины. Модель учитывает продольную и изгибную жесткости наноленты, а также силы Ван-дер-Ваальса. Значительное снижение числа степеней свободы по сравнению с полноатомной моделью достигается за счет гипотезы о том, что атомные ряды, ориентированные вдоль ширины наноленты, движутся как жесткое целое. За счет этого предположения, предложенная модель молекулярной цепи позволяет эффективно решать задачи статики и динамики графеновых нанолент.

2. С использованием модели молекулярной цепи получены возможные стационарные состояния графеновой наноленты при нулевой температуре и рассчитаны потенциальные энергии этих состояний в зависимости от длины наноленты L . При $L < 5.77$ нм плоская структура является единственной устойчивой конфигурацией наноленты. При $L \geq 5.77$ нм существует устойчивая рулонная упаковка, при $L \geq 6.02$ нм – двойная складка, при $L \geq 7.49$ нм – тройная складка, а при $L \geq 10.19$ нм – устойчивый схлопнутый рулон. Плоская структура наноленты является основной по энергии при длинах $L < 10.93$ нм. При длине $10.93 \leq L < 13.39$ нм основной по энергией является двойная складка, а при длинах $L \geq 13.39$ нм основной по энергии всегда остается рулонная упаковка наноленты.

3. Получена зависимость частоты самого низкочастотного собственного колебания рулона (скручивание-раскручивание рулона) от длины наноленты. В рамках полноатомной модели рулона найдена плотность частотного спектра тепловых колебаний рулона. Показано, что плотность частотного спектра

рулона отличается от плотности частотного спектра плоской наноленты только в области низких ($\omega < 100 \text{ см}^{-1}$) и высоких ($\omega > 1450 \text{ см}^{-1}$) частот.

4. Исследование динамики рулонов графеновых нанолент при повышенных температурах показало их аномально высокий коэффициент радиального теплового расширения, который на два порядка выше, чем у алмаза. Для объяснения данного эффекта были рассчитаны собственные частоты колебаний рулона и изучены его нелинейные колебания. Оказалось, что самую низкую частоту (порядка одной сотой терагерца) имеет мода скручивание-раскручивание наноленты, которая приводит к колебанию радиуса наноленты. Столь низкая частота этой моды объясняет колоссальный коэффициент радиального теплового расширения, поскольку в тепловом равновесии энергия поровну поделена между всеми колебательными модами и моды с очень низкой частотой ω имеют очень большие амплитуды A , так как энергия моды пропорциональна $\omega^2 A^2$.

5. Проведенное моделирование колебаний рулона углеродной наноленты показывает, что первые три самые низкочастотные колебания ("скручивание-раскручивание" рулона и "поперечное сжатие-растяжение" рулона в двух ортогональных направлениях) устойчивы только если их энергия на частицу не превышает 0.1 эВ. В этом случае ангармонизм колебания приводит только к уменьшению его частоты. При более высокой энергии ангармонизм уже приводит к взаимодействию этих трех низкочастотных мод – возбуждение одной моды приводит к возбуждению двух других.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что моноатомные двумерные и трехмерные кристаллы с межатомными взаимодействиями, описываемыми парными потенциалами Морзе, в отличие от одномерного кристалла, допускают существование ДБ с частотами выше бесщелевого фононного спектра. Существование ДБ с жестким типом нелинейности в моноатомных кристаллах Морзе размерности выше единицы обусловлено тем, что в них удается обеспечить больший вклад жесткого ядра потенциала Морзе в динамику колебательной моды, чем мягкого хвоста.
2. Как в двумерном, так и в трехмерном моноатомных кристаллах Морзе существуют ДБ различных типов. Эффективным способом их возбуждения является наложение локализирующей функции на ДНМ, частоты которых при больших амплитудах лежат вне спектра фононных колебаний. Этот же метод задания начальных условий позволил найти новые типы ДБ в недеформированном графене, описываемом при помощи многочастичного потенциала AIREBO, и доказать отсутствие таких ДБ при использовании многочастичного потенциала Савина.
3. Найден новый механизм появления ауксетических свойств у двумерной нелинейной гексагональной решетки за счет возбуждения в ней ДНМ совместно с приложением к решетке однородного растяжения.

4. Перенос энергии по кристаллу однородно деформированного графена, в случае внешнего локального воздействия на частоте в щели фононного спектра, осуществляется за счет возбуждения стоячего ДБ с переменной во времени амплитудой, который испускает фонон на частоте огибающей амплитуды. Вопреки устоявшемуся мнению, супратрансмиссия наблюдается даже при малых амплитудах осциллирующего внешнего воздействия.
5. Предложена концепция сверхзвукового n -краудиона, обобщающая классический 1-краудион, состоящая в том, что вдоль плотноупакованного ряда кристалла движется с большой скоростью не один, а n атомов. Методом молекулярной динамики изучено движение n -краудионов в двумерном кристалле с межатомными взаимодействиями, описываемыми парным потенциалом Морзе. Для запуска n -краудиона предложены начальные условия, состоящие в задании начальной скорости n соседним атомам одного плотноупакованного ряда вдоль этого ряда. Показано, что условием самофокусирующихся атомных столкновений является то, что скорость столкновения не должна превышать такого значения, при котором центры атомов сходятся ближе, чем на половину равновесного межатомного расстояния.
6. Расчет потенциальной энергии морщин и ринклонов в графеновых нанолентах, полученных в результате релаксации различных начальных конфигураций, показал, что несмотря на значительную разницу в форме равновесных морщин и ринклонов, их потенциальные энергии очень близки. Этим объясняется вариабельность форм морщин и их значительная трансформация под действием малых внешних сил.

7. Рулоны графеновых нанолент имеют коэффициент радиального теплового расширения на два порядка больше, чем алмаз. Для объяснения данного эффекта были рассчитаны собственные частоты колебаний рулона и изучены его нелинейные колебания. Оказалось, что самую низкую частоту (порядка одной сотой терагерца) имеет мода скручивание-раскручивание наноленты, которая приводит к колебанию радиуса наноленты. Столь низкая частота этой моды объясняет колоссальный коэффициент радиального теплового расширения, поскольку в тепловом равновесии энергия поровну поделена между всеми колебательными модами, и мода с очень низкой частотой ω имеет очень большую амплитуду A , так как плотность энергии моды пропорциональна $\omega^2 A^2$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drazin, P. G. Solitons: An Introduction / P. G. Drazin, R. S. Johnson// Cambridge University Press.– 1989.– P. 226.– ISBN 0521433655
2. Kivshar, Y. S. Optical Solitons: From Fibers to Photonic Crystals / Y. S. Kivshar, G. P. Agrawal// Academic Press, San Diego.– 2003.– ISBN 0124105904
3. Toda, M. Wave Propagation in Anharmonic Lattices / M. Toda. // J. Phys. Soc. Jpn.– 1967. – Vol. 23 – P. 501-506.
4. Ablowitz, M.J. Nonlinear differential-difference equations and Fourier analysis/ M.J. Ablowitz, J.F. Ladik // J. Math. Phys. – 1976.– V. 17. – P. 1011–8.
5. Dolgov, A.S. The localization of vibrations in a nonlinear crystalline structure/ A.S. Dolgov // Sov.Phys. Solid State. – 1986.– V. 28. – P. 907– 909.
6. Sievers, A.J. Intrinsic localized modes in anharmonic crystals / A.J. Sievers, S. Takeno // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – P. 970-973.
7. Flach, S. Discrete Breathers / S. Flach, C.R. Willis // Phys. Rep. – 1998. – V. 295. – P. 181-264.
8. Flach, S. Discrete breathers: advances in theory and applications / S. Flach, A.V. Gorbach // Phys. Rep. – 2008. – V. 467. – P. 1-116.
9. MacKay, R. S. Proof of Existence of Breathers for Time Reversible or Hamiltonian Networks of Weakly Coupled Oscillators / R. S. MacKay, S. Aubry // Nonlinearity. – 1994. – V. 7. – P. 1623-1643.
10. Kiselev, S. A. Generation of intrinsic vibrational gap modes in three-dimensional ionic crystals / S. A. Kiselev, A. J. Sievers // Phys. Rev. B. – 1997. – V.55. – P. 5755.

11. Manley, M.E. Intrinsic localized modes observed in the high-temperature vibrational spectrum of NaI/ M.E. Manley, A.J. Sievers, J.W. Lynn, S.A. Kiselev, N.I.Agladze, Y. Chen, A. Llobet, A. Alatas. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79.–P. 134304.
12. Chechin, G.M. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results / G.M. Chechin, V.P. Sakhnenko // *Physica D.* – 1998. – V. 117. – P. 43.
13. Bo, X. Electrochemical sensors and biosensors based on less aggregated graphene / X. Bo, M. Zhou, L. Guo // *Biosensors and Bioelectronics.* – 2017. –V. 89. – P. 167.
14. Molina, J. Graphene-based materials for the electrochemical determination of hazardous ions / J. Molina, F. Cases, L.M. Moretto // *Analytica Chimica Acta.* – 2016. – V. 946. – P. 9.
15. Jiang, Y. A review of recent developments in graphene-enabled membranes for water treatment / Y. Jiang, P. Biswas, J.D. Fortner // *Environmental Science: Water Research and Technology.* – 2016. – V. 2. – P. 915.
16. Tang, P. Graphene-based metal-free catalysts for catalytic reactions in the liquid phase / P. Tang, G. Hu, M. Li, D. Ma // *ACS Catalysis.* – 2016. – V. 6. – P. 6948.
17. Сахненко, В. П. Кусты мод и нормальные колебания для нелинейных динамических систем с дискретной симметрией / В. П. Сахненко, Г. М. Чечин // *Доклады Академии Наук.* – 1994.– Т.338.– N1.– С. 42-45.
18. Chechin, G.M. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry / G.M. Chechin, V.P. Sakhnenko // *Exact results. Physica D.* – 1998.– V.117.– P.43-76.

19. Evans, K.E. Auxetic polymers: a new range of materials / K.E. Evans // *Endeavour* Volume. – 1991.– V.15.– N 4.– P.170-174.
20. Page, J.B. Asymptotic solutions for localized vibrational modes in strongly anharmonic periodic systems/ J. B. Page // *Phys. Rev. B.*– 1990.–N41.–P.7835.
21. Овчинников, А.А. О локализации колебательной энергии при высоких уровнях возбуждения. Колебательные экситоны/ А.А. Овчинников, Н.С. Эрихман // *УФН* – 1982.– V.138.–N 2.–P. 289-320.
22. Косевич, А.М. Самолокализованные колебания в одномерной ангармонической цепочке / А.М. Косевич, А.С. Ковалев // *ЖЭТФ*. – 1974.– V. 67.–N 2.–С.1793-1804.
23. Bambusi, D. Proof of existence of breathers for time-reversible or Hamiltonian networks of weakly coupled oscillators / D. Bambusi // *Nonlinearity.*–1996.–V.9.– P. 433.
24. Livi, R. Breathers on a diatomic FPU chain / R. Livi, M. Spicci, and R. S. MacKay // *Nonlinearity* – 1997.– V.10.– P. 1421– 1434.
25. 24. Livi, R. The Fermi–Pasta–Ulam 'numerical experiment': history and pedagogical perspectives / R. Livi, M. Spicci, R.S. MacKay // *Nonlinearity* – 2005.– V.26.– N 5.– P.S3-S11.
26. Morse, P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels / P.M. Morse // *Phys. Rev.*– 1929.– V.34.– V.57.
27. Браун О.М., Кившарь Ю.С. Модель Френкеля-Конторовой. Концепции, методы и приложения / О.М. Браун, Ю.С. Кившарь.–Пер. С англ. Подред. А.В. Савина– М.: Физматлит, 2008. - 536 с. – ISBN 978-5-9221-0973-4.

28. Kevrekidis, P.G. The Discrete Nonlinear Schrodinger Equation. Mathematical Analysis, Numerical Computations and Physical Perspectives / P.G.Kevrekidis // Springer.– 2009.– P.416. ISBN 3540891986
29. Salerno, M. Quantum deformations of the discrete nonlinear Schrödinger equation/ M. Salerno // Phys. Rev. A.– 1992. – V.46.– P. 6856.
30. Ablowitz, M. J. Nonlinear differential-difference equations / M. J. Ablowitz, J. F. Ladik // J. of Math. Phys. – 1975. – V. 16. – P. 598-603.
31. Dutta, O. Non-standard Hubbard models in optical lattices: a review / O. Dutta, M. Gajda, P. Hauke, M. Lewenstein, Dirk-Sören Lühmann, B.A. Malomed, T. Sowiński, J. Zakrzewski // Rep. Prog. Phys.– 2015.– V.78.– P. 066001.
32. Eisenberg, H. S. Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays / H. S. Eisenberg, Y. Silberberg, R. Morandotti, A. R. Boyd, J. S. Aitchison // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 3383-3386.
33. Christodoulides, D.N. Discrete temporal solitons along a chain of nonlinear coupled microcavities embedded in photonic crystals / D.N. Christodoulides, N.K. Efremidis // Opt. Lett. – 2002. – V.27.– N8–P. 568-570. (2002)
34. Fleischer, J. W. Observation of two-dimensional discrete solitons in optically induced nonlinear photonic lattices / J. W. Fleischer, M. Segev, N. K. Efremidis, D. N. Christodoulides // Nature. – 2003. – V. 422. – P. 147-150.
35. Eiermann, B. Bright Bose-einstein gap solitons of atoms with repulsive interaction / B. Eiermann, Th. Anker, M. Albiez, M. Taglieber, P. Treutlein, K.-P. Marzlin, M. K. Oberthaler // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92. – P. 230401-4.

36. Trias, E. Discrete breathers in nonlinear lattices: Experimental detection in a Josephson array / E. Trias, J. J. Mazo, T. P. Orlando // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 741-744.
37. Binder, P. Observation of breathers in Josephson ladders / P. Binder, D. Abraimov, A. V. Ustinov, S. Flach, Y. Zolotaryuk // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84. – P. 745-748.
38. Mazo, J.J. Discrete breathers in Josephson arrays / J.J. Mazo, T.P. Orlando // *Chaos.*– 2003.– V.13.– N2.–P.733-743.
39. Palmero, F. Discrete breathers in a nonlinear electric line: Modeling, computation, and experiment / F. Palmero, L.Q. English, J. Cuevas, R. Carretero-González, P.G. Kevrekidis // *Phys. Rev. E.*– 2011. – V.84. – N2. – P.026605.
40. English, L.Q. Generation of Localized Modes in an Electrical Lattice Using Subharmonic Driving / L.Q. English, F. Palmero, P. Candiani, J. Cuevas, R. Carretero-González, P. G. Kevrekidis, and A. J. Sievers // *Phys. Rev. Lett.* –2012. – V.108. – P. 084101.
41. Sato M. Switching dynamics and linear response spectra of a driven one-dimensional nonlinear lattice containing an intrinsic localized mode / M. Sato, S. Imai, N. Fujita, W. Shi, Y. Takao, Y. Sada, B. E. Hubbard, B. Ilic, and A. J. Sievers // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V.87. – P. 012920.
42. Sato M. Experimental Observation of the Bifurcation Dynamics of an Intrinsic Localized Mode in a Driven 1D Nonlinear Lattice / M. Sato, S. Imai, N. Fujita, S. Nishimura, Y. Takao, Y. Sada, B. E. Hubbard, B. Ilic, and A. J. Sievers // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.107. – P. 234101.

43. Sato M. Dynamics of impurity attraction and repulsion of an intrinsic localized mode in a driven 1-D cantilever array / M. Sato, Y. Sada, W. Shi, S. Shige, T. Ishikawa, Y. Soga, B. E. Hubbard, B. Ilic, A. J. Sievers // *Chaos*. – 2015. – V.25. – P. 013103.
44. Swanson, B. I. Observation of intrinsically localized modes in a discrete low-dimensional material / B. I. Swanson, J. A. Brozik, S. P. Love, G. F. Strouse, A. P. Shreve, A. R. Bishop, W.-Z. Wang // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 3288-3291.
45. Vulgarakis, N. K. Multiquanta breather model for PtCl / N. K. Vulgarakis, G. Kalosakas, A. R. Bishop, G. P. Tsironis // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64. – P. 020301-4.
46. Kalosakas, G. Nonlinear disorder model for Raman profiles in naturally abundant PtCl / G. Kalosakas, A.R. Bishop, A.P. Shreve // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V.66. – P. 094303.
47. Campbell, D.K. Localizing energy through nonlinearity and discreteness / D.K. Campbell, S. Flach, Y.S. Kivshar // *Phys. Today*. – 2004. – V.57. – N1 – P.43-49.
48. Manley, M. E. Intrinsic nature of thermally activated dynamical modes in α -U: Nonequilibrium mode creation / Michael E. Manley, Ahmet Alatas, Frans Trouw, Bogdan M. Leu, Jeffrey W. Lynn, Ying Chen, and W. Larry Hulth // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 77. – P. 214305.
49. Manley, M. E. Formation of a New Dynamical Mode in α -Uranium Observed by Inelastic X-Ray and Neutron Scattering by x-ray and neutron scattering / M. E. Manley, M. Yethiraj, H. Sinn, H. M. Volz, A. Alatas, J. C. Lashley, W. L. Hulth, G. H. Lander, and J. L. Smith // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96. – P. 125501.

50. Kempa, M. The temperature dependence of the phononic band gap of NaI / M. Kempa, P. Ondrejovic, P. Bourges, Y. Ollivier, S. Rols, Y. Kulda, S. Marguerou, Y. Hlinka // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2013. – V.25. – N5 – P. 055403.
51. Sievers, A. J. Thermally populated intrinsic localized modes in pure alkali halide crystals / A. J. Sievers, M. Sato, J. B. Page, and T. Rössler // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88 – P. 104305.
52. Archilla, J.F.R. Long range annealing of defects in germanium by low energy plasma ions / J.F.R. Archilla, S.M.M. Coelho, F.D. Auret, V.I. Dubinko, and V. Hizhyakov // *Physica D.* – 2015.– V. 297.– P.56.
53. Дмитриев, С.В. Дискретные бризеры в кристаллах / С.В. Дмитриев, Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, М.Г. Веларде // *УФН.* – 2016. – V.186. – P. 471.
54. Khadeeva, L.Z. Discrete breathers in crystals with NaCl structure / L. Z. Khadeeva, S. V. Dmitriev // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V.81. – P. 214306.
55. Kistanov A.A., Baimova Y.A., Dmitriev S.V. A molecular dynamics study of [111]-polarized gap discrete breathers in a crystal with NaCl-type structure / A.A. Kistanov, Y.A. Baimova, S.V. Dmitriev // *Tech. Phys. Lett.* – 2012. – V.38. – N7. – P. 676-679.
56. Voulgarakis, N. K. Computational investigation of intrinsic localization in crystalline Si / N. K. Voulgarakis, G. Hadjisavvas, P. C. Kelires, G. P. Tsironis // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 69. – P. 113201.
57. Медведев, Н.Н. О локализации энергии нелинейных и линейных колебаний атомов в модельной кристаллической решетке состава A_3B / Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, А.В. Маркидонов // *Письма о материалах.* – 2013. – Т.3. – Т.1. – С. 34-37.

58. Захаров, П.В. Поведение нелинейной локализованной моды вблизи комплексов вакансий в кристалле Pt₃Al / П.В. Захаров, М.Д. Старостенков, А.М. Ерёмин, А.В. Маркидонов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2014. — Т. 11. — N2. — С. 260-264.
59. Medvedev, N.N. Energy localization on the Al sublattice of Pt₃Al with L12 order / N.N. Medvedev, M.D. Starostenkov, M.E. Manley // *J. Appl. Phys.* — 2013. — V.114. — P. 213506.
60. Medvedev, N.N. Energy Localization in the Ordered Condensed Systems: A3B Alloys With L12 Superstructure / N. N. Medvedev, M. D. Starostenkov, A. I. Potekaev, P. V. Zakharov, A. V. Markidonov, A. M. Eremin // *Russ.Phys. J.* — V.57. — N3. — P.387-395.
61. Дмитриев, С. В. Щелевые дискретные бризеры в двухкомпонентном трехмерном и двумерном кристалле с межатомным потенциалом Морзе / С. В. Дмитриев, Л. З. Хадеева, А. И. Пшеничнюк, Н. Н. Медведев // *ФТТ*. — 2010. — Т. 52 — С. 1398-1403.
62. Захаров, П.В. Влияние низких температур на характеристики дискретного бризера в кристалле Pt₃Al / П.В. Захаров, М.Д. Старостенко, Н.Н. Медведев, А.М. Ерёмин, А.В. Маркидонов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2014. — Т. 11. — N4. — С. 533–536.
63. Захаров, П.В. Моделирование взаимодействия дискретных бризеров различного типа в нановолокне кристалла Pt₃Al / П.В. Захаров, М.Д. Старостенков, С.В. Дмитриев, Н.Н. Медведев, А.М. Еремин // *ЖЭТФ*. — 2015. — Т.148. — N2. — С. 252

64. Медведев, Н.Н. Возбуждение двух типов дискретных бризеров в компьютерной 3D-модели Pt3Al / Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, С.В. Дмитриев // Письма в ЖТФ. – 2015. – V.41. – N20. – С. 50-57.
65. Захаров, П.В. Квазибризерные состояния в кристалле состава АЗВ при наличии точечных дефектов / П.В. Захаров, А.М. Ерёмин, М.Д. Старостенков, А.В. Маркидонов, И.С. Луценко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т. 12. – N 2. – С. 146-152
66. Царегородцев, А.И. Атомная структура АФГ и её влияние на состояние решетки вблизи дислокации в упорядоченных сплавах со сверхструктурой L12 /А.И. Царегородцев, Н.В. Горлов, Б.Ф. Демьянов, М.Д. Старостенков// ФММ. – 1984. – Т.58. – N2. – С. 336-343.
67. Yamayose, Y. Excitation of intrinsic localized modes in a graphene sheet / Y. Yamayose, Y. Kinoshita, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // Europhysics Letters.– 2007.– V.80.– P.40008.
68. Shimada, T. Stone-Wales transformations triggered by intrinsic localized modes in carbon nanotubes / T.Shimada, D. Shirasaki, T. Kitamura // Phys. Rev. B. – 2010. – V.81. – P.035401.
69. Shimada, T. Influence of nonlinear atomic interaction on excitation of intrinsic localized modes in carbon nanotubes / T. Shimada, D. Shirasaki, Y. Kinoshita, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // Physica D. – 2010. – V.239. – N 8. – P. 407-413.
70. Kinoshita, Y. Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes / Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani, T. Kitamura // Phys. Rev. B. –2008. – V. 77. – P. 024307-1-024307-6.

71. Doi, Y. Numerical study on unstable perturbation of intrinsic localized modes in graphene/ Y. Doi, A. Nakatani // *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering* – 2012. – V. 6. – P. 71
72. Khadeeva, L.Z. Discrete breathers in deformed graphene / L.Z. Khadeeva, S.V. Dmitriev, Yu.S. Kivshar // *JETP Lett.* – 2011. – V.94. – P. 539-543.
73. Лобзенко, И.П. Abinitio моделирование щелевых дискретных бризеров в деформированном графене / И.П. Лобзенко, Г.М. Чечин, Г.С. Безуглова, Ю.А. Баимова, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Физика твердого тела.*– 2016.– Т.58.– N.3.–С.616-622.
74. Baimova, J.A. Discrete breather clusters in strained graphene / J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *Europhys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 36005-1-36005-4.
75. Liu, B. Discrete breathers in hydrogenated graphene / B. Liu, C.D. Reddy, J. Jiang, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, A.A. Nazarov, K. Zhou // *J. Phys. D-Appl. Phys.* – 2013. – V. 46. – P. 305302-1-305302-9.
76. Chechin, G. M. Properties of discrete breathers in graphane from ab initio simulations / G. M. Chechin, S. V. Dmitriev, I. P. Lobzenko, D. S. Ryabov // *Physical Review B.*–2014.– V.90.– P.045432.
77. Баимова, Ю.А. Дискретные бризеры в графене: влияние температуры / Ю.А. Баимова, Р.Т. Мурзаев, С.В. Дмитриев, Kun Zhou // *ЖЭТФ.* – 2016. – Т.149. – N5. – С.1005.)
78. Baimova, J.A. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties / J.A. Baimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou // *Reviews on Advanced Materials Science.*–2014.– V. 39.– N 1.– P.69-83.

79. Haas, M. Prediction of high-frequency intrinsic localized modes in Ni and Nb / M. Haas, V. Hizhnyakov, A. Shelkan, M. Klopov, A. J. Sievers // Physical Review B. – 2011. – Vol. 84 – P. 144303.
80. Hizhnyakov, V. Theory and molecular dynamics simulations of intrinsic localized modes and defect formation in solids / V. Hizhnyakov, M. Haas, A. Shelkan, M. Klopov // Physica Scripta. – 2014. – Vol. 89 – P.044003.
81. Murzaev, R.T. Moving Discrete Breathers in Bcc Metals V, FE and W/ R.T. Murzaev, A.A. Kistanov, V.I. Dubinko, D.A. Terentyev, S.V. Dmitriev // Comput. Mater.Sci. – 2015. – V.98. – P. 88.
82. Семенов, А.С. Исследование дискретных бризеров в ГПУ металлах бериллии и цирконии / А.С. Семенов, Р.Т. Мурзаев, А.А. Кистанов, Ю.В. Бебихов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2015. – Т.12. – N 1. – С. 26-30.
83. Dmitriev, S.V. Discrete breathers in 2D and 3D crystals / S.V. Dmitriev, A.P. Chetverikov, M.G. Velarde // Phys. Stat. Solidi B. – 2015. – V.252. – P. 1682-1686.
84. Hizhnyakov, V. Modeling of self-localized vibrations and defect formation in solids / V. Hizhnyakov, M. Haas, A. Pishtshev, A. Shelkan, M. Klopov // Nucl. Instrum.Meth. B. – 2013. – V.303. – P.91.
85. Кистанов, А.А. Движущиеся дискретные бризеры в моноатомном двумерном кристалле / А.А. Кистанов, Р.Т. Мурзаев, С.В. Дмитриев, В.И. Дубинко, В.В. Хижняков // Письма в ЖЭТФ.– 2014.– V. 99.–P. 403.
86. Кистанов, А.А. Свойства движущихся дискретных бризеров в моноатомном двумерном кристалле / А.А. Кистанов, А.С. Семенов, С.В. Дмитриев // ЖЭТФ. – 2014. – Т.146. – N4. – С. 869-875.

87. Kistanov, A.A. Head-on and head-off collisions of discrete breathers in two-dimensional anharmonic crystal lattices / A.A. Kistanov, S.V. Dmitriev, A.P. Chetverikov, M.G. Velarde // *Eur. Phys. J. B.* – 2014. – V.87. – P. 211.
88. Doi, Y. Energy exchange in collisions of intrinsic localized modes / Y. Doi // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V.68. – P. 066608.
89. Kistanov, A.A. Interaction of propagating discrete breathers with a vacancy in a two-dimensional crystal / A.A. Kistanov, S.V. Dmitriev, A.S. Semenov, V.I. Dubinko, D.A. Terent'ev // *Tech. Phys. Lett.* – 2014. – V.40. – N8. – P. 657-661.
90. Terentyev, D.A. Interaction of discrete breathers with primary lattice defects in bcc Fe / D.A. Terentyev, A.V. Dubinko, V.I. Dubinko, S.V. Dmitriev, E.E. Zhurkin and M.V. Sorokin // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – V.23. – P. 085007.
91. Manley, M.E. Symmetry-Breaking Dynamical Pattern and Localization Observed in the Equilibrium Vibrational Spectrum of NaI / M. E. Manley, D. L. Abernathy, N. I. Agladze, A. J. Sievers // *Sci. Rep.* – 2011 – V.1. – P. 4.
92. Manley, M.E. Multiple high-temperature transitions driven by dynamical structures in NaI / M.E. Manley, J.R. Jeffries, H. Lee, N.P. Butch, A. Zabalegui, and D.L. Abernathy // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V.89. – P. 224106.
93. Kempa, M. Lattice dynamics of NaI studied by inelastic neutron scattering: Absence of thermally induced discrete breathers / M. Kempa, P. Ondrejko, P. Bourges, P. Marton, and J. Hlinka // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V.89. – P.054308.
94. Eleftheriou, M. Breathers in a one-dimensional nonlinear thermalized lattice with a gap / M. Eleftheriou, S. Flach, G.P. Tsironis // *Physica D.* – 2003. – V.186. – P.20.

95. Ivanchenko, M.V. Discrete breathers in transient processes and thermal equilibrium / M.V. Ivanchenko, O.I. Kanakov, V.D. Shalfeev, S. Flach // *Physica D.* – 2004. – V.198. – P.120-135.
96. Eleftheriou, M. Discrete breathers in thermal equilibrium: distributions and energy gaps / M. Eleftheriou, S. Flach // *Physica D.* – 2005. – V.202. – P. 142-154.
97. Eleftheriou, M. Interaction of discrete breathers with thermal fluctuations / M. Eleftheriou, S. Flach // *Low Temperature Physics.* – 2008. – V.34. – P. 554.
98. Farago, J. The notion of persistence applied to breathers in thermal equilibrium / J. Farago // *Physica D.* – 2008. – V.237. – P.1013.
99. Khadeeva, L. Z. Lifetime of gap discrete breathers in diatomic crystals at thermal equilibrium / L. Z. Khadeeva, S. V. Dmitriev// *Physical Review B.* – 2011. – Vol. 84 – No. 14 – P. 144304.
100. Xiong, D. Nonuniversal heat conduction of one-dimensional lattices / D. Xiong, J. Wang, Y. Zhang, and H. Zhao // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V.85. – P. 020102.
101. Xiong, D. Heat transport enhanced by optical phonons in onedimensional anharmonic lattices with alternating bonds / D. Xiong, Y. Zhang, H. Zhao // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V.88. – P. 052128.
102. Xiong, D. Temperature dependence of heat conduction in the FermiPasta-Ulam- β lattice with next-nearest-neighbor coupling / D. Xiong, Y. Zhang, H. Zhao // *Phys. Rev. E.* – 2014. – V.90. – P. 022117.
103. Xiong, D. Crossover between different universality classes: Scaling for thermal transport in one dimension / D. Xiong // *Europhys. Lett.* – 2016. – V.113. – P. 14002.
104. Gaveau, B. Anomalous decay of the slow emission component in doped

- alkali halides / B. Gaveau, E. Mihokova, M. Nikl, K. Polak, L.S. Schulman // *J. Lumin.* – 2001. – V.92. – P. 311-316.
105. Mihokova, E. Noisy breathers and temperature-dependent luminescence decay / E. Mihokova, L.S. Schulman // *J. Lumin.* – 2009. – V.129. – P. 1878-1881.
106. Yu, G. Resonant emission of solitons from impurity-induced localized waves in nonlinear lattices / G. Yu, X. Wang, Z. Tao // *Phys. Rev. E.* – 2011. – V.83. – P. 026605.
107. Markovich, T. Observation of a New Excitation in bcc ^4He by Inelastic Neutron Scattering / T. Markovich, E. Polturak, J. Bossy, and E. Farhi // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V.88. – P. 195301.
108. Zhang, L. Long range effect of ion irradiation on diffusion / L. Zhang, G. Tang, X. Ma // *Phys. Lett. A.* – 2010. – V.374. – P. 2137-2139.
109. Russell, F. M. Evidence for moving breathers in a layered crystal insulator at 300 K / F.M. Russell, J.C. Eilbeck // *Europhys. Lett.* – 2007. – V.78. – N1 – P. 10004.
110. Russell, F.M. Tracks in Mica caused by Electron Showers / F.M. Russell // *Nature.* – 1967. – V.216. – P. 907-909.
111. Russell, F.M. The observation in mica of tracks of charged particles from neutrino interactions / F.M. Russell // *Phys. Lett. B.* – 1967. – V.25. – P. 298-300.
112. Russell, F.M. Positive charge transport in layered crystalline solids / F.M. Russell // *Phys. Lett. A.* – 1988. – V.130. – P. 489-491.
113. Wallis, R. F. Intrinsic localized spin modes in ferromagnetic chains with on-site anisotropy/ R.F. Wallis, D.L. Mills, A.D. Boardman // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V.52. – P. R3828(R).

114. Rakhmanova, S. Nonlinear spin excitations in finite Heisenberg chains/ S. Rakhmanova, D.L. Mills // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V.54. – P.9225.
115. Lai, R. Bipolaron-induced third-order optical nonlinearity in conjugated conducting polymers / R. Lai, S.A. Kiselev, A.J. Sievers // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V.54. – P. 9225.
116. Kavitha, L. Nonlinear nano-scale localized breather modes in a discrete weak ferromagnetic spin lattice / L. Kavitha, E. Parasuraman, D. Gopi, A. Prabhu, Rodrigo A. Vicencio // *J. Magn. Magn.Mater.* – 2016. – V.401. – P. 394-405.
117. Pylypchuk, R.L. Discrete breathers in an one-dimensional array of magnetic dots / R.L. Pylypchuk, Y. Zolotaryuk // *Low Temp. Phys.* – 2015. – V.41. – N9. – P. 733.
118. Sato, M. Influence of sample shape on the production of intrinsic localized modes in an antiferromagnetic lattice./ M. Sato, L.Q. English, B.E. Hubbard, A.J. Sievers// *Journal of Applied Physics.*- 2002.- V. 91:-P. 8676-8678.
119. Liang, W. X. Observing (non)linear lattice dynamics in graphite by ultrafast Kikuchi diffraction / W. X. Liang, G. M. Vanacore, and A. H. Zewail // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* -2014. – V. 111. - I. 15. – P. 5491–5496.
120. Chechin, G. M. Quasibreathers as a generalization of the concept of discrete breathers / G. M. Chechin, G. S. Dzhelauhova, E. A. Mehonoshina // *Phys. Rev. E.*– 2006.–V. 74.–P. 036608.
121. Malomed, B.A. .Damping and pumping of localized intrinsic modes in nonlinear dynamical lattices. *Phys. Rev. B.* - 1994 V. 49. - No. 9. – P. 5962-5967.
122. Savin A. V. Discrete breathers in a polyethylene chain / A. V. Savin, L. I. Manevitch // *Phys. Rev. B.* 2003. – V. 67. – P. 144302.

123. Flach, S. Localized excitations in two-dimensional Hamiltonian lattices. / S. Flach, K. Kladko, C. R. Willis // *Phys. Rev. E.* – 1994. – V. 50. – P. 2293.
124. Sandusky, K. W. Interrelation between the stability of extended normal modes and the existence of intrinsic localized modes in nonlinear lattices with realistic potentials/ K. W. Sandusky, J. B. Page // *Phys. Rev. B.* -1994. – V. 50. – P. 866.
125. Aubry, S. Breathers in nonlinear lattices: Existence, linear stability and quantization / S. Aubry // *Physica D.* – 1997. – V. 103. – P. 201-250.
126. Koukouloyannis, V. Existence and stability of breathers in lattices of weakly coupled two-dimensional near-integrable Hamiltonian oscillators / V. Koukouloyannis, S. Ichtiaroglou // *Physica D.* – 2005. – V. 201 P. 65-82.
127. Flach, S. Energy Thresholds for Discrete Breathers in One-, Two-, and Three-Dimensional Lattices / S. Flach, , K. Kladko, R. S. MacKay // *Phys. Rev. Lett.* 1997. - V. 78. P. 1207.
128. Feng, B.-F. Discrete breathers in two-dimensional nonlinear lattices / B.-F. Feng, T. Kawahara // *Wave Motion.* - 2007. - V. 45. - P. 68-82.
129. Kastner, M. Energy thresholds for discrete breathers / M. Kastner // *Physical Review Letters.* - 2004. -V. 92. - P. 104301.
130. Kastner, M. Dimension dependent energy thresholds for discrete breathers / M. Kastner // *Nonlinearity.* – 2004. - V. 17. - P. 1923-1939.
131. Kosevich, Yu. A. New soliton equation and exotic localized modes in anharmonic lattices / Yu. A. Kosevich // *Physics Letters A.* -1993.- V. 173. - P. 257-262.

132. Kosevich, Yu. A. Nonlinear envelope-function equation and strongly localized vibrational modes in anharmonic lattices / Yu. A. Kosevich // *Physical Review B*. - 1993. -V. 47. - P. 3138.
133. Alfimov, G. L. On classification of intrinsic localized modes for the discrete nonlinear Schrödinger equation / G. L. Alfimov, V. A. Brazhnyi, V. V. Konotop // *Physica D*. - 2004. - V. 194. - P. 127-150.
134. Doi, Y. Symmetric potential lattice and smooth propagation of tail-free discrete breathers / Y.Doï, K.Yoshimura // *Physical Review Letters*. – 2016. -V.117. - 014101.
135. Marín, L. Localized moving breathers in a 2-D hexagonal lattice / L. Marín, J. C. Eilbeck, F.M. Russell // *Physics Letters A*. -1988. - V. 248. - P. 225-229.
136. Marin, J. L. 2-D breathers and applications / J. L. Marin, J. C. Eilbeck, F. M. Russell // Christiansen P.L. *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*. Chapter 14 /P.L. Christiansen M. P. Sorensen, A. C. Scott (Eds.). – Berlin: Springer. – 2000. - P. 293-305.
137. Marin, J. L. Breathers in cuprate-like lattices / J. L. Marin, F. M. Russell, J. C. Eilbeck // *Physics Letters A*. - 2001. – V. 281, is. 1. – P. 21–25.
138. Bajars, J. Nonlinear propagating localized modes in a 2D hexagonal crystal lattice / J. Bajars, J.C.Eilbeck, B.Leimkuhler // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2015. – V. 301-302. – P. 8-20.
139. Bajars, J. Quodons in Mica. Nonlinear Localized Travelling Excitations in Crystals / J. Bajars, J.C. Eilbeck, B. Leimkuhler // *Springer Series in Materials Science*. – 2015. - V. 221.

140. Кистанов, А. А. Обмен энергией между дискретными бризерами в кристалле со структурой NaCl / А. А. Кистанов, С. В. Дмитриев // Письма в Журнал технической физики. - 2013. - Т. 39, в. 13. - С. 78-84
141. Dmitriev, S V. Moving Discrete Breathers in 2D and 3D Crystals. / S. V. Dmitriev , A. A. Kistanov, V. I. Dubinko // Springer Series in Materials Science. - 2015. - V. 221. - P. 205-227
142. Бровман, Е. Г. Фононы в непереходных металлах / Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 112. - С. 369–426.
143. Гуфан, А. Ю. Модели трехчастичных взаимодействий и теория нелинейных деформаций кристаллов / А. Ю. Гуфан, О. В. Кукин, Ю. М. Гуфан, А. Ю. Смолин // Физика твердого тела. - 2012. - Т. 54, в. 4. - С. 770-781.
144. Daw, M. S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals/ M. S. Daw, M. I. Baskes // Physical Review B. - 1984. -V. 29. - P. 6443.
145. Cuevas, J. Influence of moving breathers on vacancies migration / J. Cuevas, C. Katerji, J. F. R.Archilla, Eilbeck J. C., Russell F. M. // Physics Letters A. – 2003. - V.315, is. 5. - P.364-371.
146. Cuevas, J. Interaction of moving discrete breathers with vacancies / J.Cuevas, J.F.R. Archilla, B. Sanchez-Rey, F.R. Romero // Physica D. – 2006. – V. 216, is. 1. – P. 115-120.
147. Cuevas, J. Interaction of moving discrete breathers with simulated interstitial defects / J. Cuevas, B. Sanchez-Rey, J. C. Eilbeck, F. M. Russell // Discrete and Continuous Dynamical Systems.- 2011. - V. S, 4(5). – P.1057-1067.

148. de Andrade, P.C. On the interaction of propagating intrinsic localized modes with an isolated impurity in a linear atomic chain / P C de Andrade, L. Candido, J.N. Teixeira Rabelo // *Physics Letters A.* – 2015. – V. 379, is. 32-33. - P. 1833-1836.
149. Ting, J. J. -L. Effective breather trapping mechanism for DNA transcription / J. J. -L. Ting, M. Peyrard // *Physical Review E.* – 1996. – V. 53, is. 1 – P. 1011-1014.
150. Forinash, K. Interaction of discrete breathers with impurity modes / K. Forinash, M. Peyrard, B. Malomed // *Physical Review E.* – 1994. - V. 49, is. 4. – P. 3400-3403.
151. Thota, M. Harnessing intrinsic localized modes to identify impurities in nonlinear periodic systems / M.Thota, R. L. Harne, K. W. Wang // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – V. 117. -I.. 7. P. 074505.
152. Schroder, U. Intrinsic localized anharmonic modes at surfaces and edges / U. Schroder, D. Bonart, A. P. Mayer // *Physica B.* -1996. - V. 219-220. - P. 390-392.
153. Kivshar, Yu. S. Multistable nonlinear surface modes / Yu.S. Kivshar, F. Zhang, S. Takeno // *Physica D.* -1998. - V. 119. - P.125-133.
154. Franchini, A. Intrinsic localized modes in the bulk and at the surface of anharmonic diatomic chains / A. Franchini, V. Bortolani, R. F. Wallis // *Physical Review B.* – 1996. – V.53. – P. 5420-5423.
155. Franchini, A. Surface and gap intrinsic localized modes in one-dimensional lattices / A. Franchini, V. Bortolani, R. F. Wallis // *Surface Science.* – 2002. – V. 502-503. – P. 458-462.
156. Franchini, A. Intrinsic localized modes in the one-dimensional zinc-blende structure: two-body potential versus anharmonic force constant model / A. Franchini, V. Bortolani, R. F. Wallis // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2000. – V.12, n 26 - P. 5629-5638.

157. Kivshar, Yu. S. Nonlinear surface modes in monoatomic and diatomic lattices/ Yu.S. Kivshar, F. Zhang, S. Takeno // *Physica D.* - 1998. - V. 113. - P.248-260.
158. Savin, A.V. Vibrational Tamm states at the edges of graphene nanoribbons / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar // *Physical Review B.* – 2010. – V. 81. – P. 165418-1-165418-9.
159. Ig. Tamm. A possible kind of electron binding on crystal surfaces. 1932. Moscow. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion.* P. 733.
160. Shockley, W. On the surface states associated with a periodic potential / W. Shockley // *Phys. Rev.* – 1939. – V. 56. – P. 317.
161. Zhu, T. Ultra-strength materials / T. Zhu, J. Li // *Prog. Mater. Sci.* – 2010. – V. 55. – P. 710–757.
162. Ogata, S. Ideal shear strain of metals and ceramics / S. Ogata, J. Li, N. Hirotsuki, Y. Shibutani, S. Yip // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 104104.
163. Baimova, J.A. Unidirectional ripples in strained graphene nanoribbons with clamped edges at zero and finite temperatures / J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 035427-1-035427-8.
164. Wang, S. Localized vibrational modes in a strained diatomic chain / S. Wang // *Phys. Lett. A.* – 1994. – V. 191. – P. 261–264.
165. Баимова, Ю.А. Скорости звука и плотности фононных состояний в однородно деформированном плоском листе графена / Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь // *ФТТ.* –2012. –Т.54. – No 4. – С. 813 – 820.

166. Velarde, M. G. From polaron to solectron: The addition of nonlinear elasticity to quantum mechanics and its possible effect upon electric transport / M. G. Velarde // *J. Comput. Appl. Math.* – 2010. – V. 233. – P. 1432–1445.
167. Brizhik, L. Electron pairing and Coulomb repulsion in one-dimensional anharmonic lattices / L. Brizhik, A. P. Chetverikov, W. Ebeling, G. Röpke, M. G. Velarde // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 245105.
168. Chetverikov, A. P. Properties of nano-scale soliton-like excitations in two-dimensional lattice layers / A. P. Chetverikov, W. Ebeling, M. G. Velarde // *Physica D.* – 2011. – V. 240. – P. 1954–1959.
169. Velarde, M. G. On the electron transport in polydiacetylene crystals and derivatives / M. G. Velarde, A. P. Chetverikov, W. Ebeling, E. G. Wilson, K. J. Donovan // *Europhys. Lett.* – 2014. – V. 106. – P. 27004.
170. Chetverikov, A. P. High electrical conductivity in nonlinear model lattice crystals mediated by thermal excitation of solectrons / A. P. Chetverikov, W. Ebeling, G. Röpke, M. G. Velarde // *Eur. Phys. J. B.* – 2014. – V. 87. – P. 153.
171. Chetverikov, A. P. Controlling fast electron transfer at the nano-scale by solitonic excitations along crystallographic axes / A. P. Chetverikov, W. Ebeling, M. G. Velarde // *Eur. Phys. J. B.* – 2012. – V. 85. – P. 291.
172. Cisneros-Ake, L. A. Mobile localized solutions for an electron in lattices with dispersive and non-dispersive phonons / L. A. Cisneros-Akea, L. Cruzeiro, M. G. Velarde // *Physica D.* – 2015. – V. 306. – P. 82–93.
173. Chetverikov, A. P. Electron transfer and tunneling from donor to acceptor in anharmonic crystal lattices / A. P. Chetverikov, L. Cruzeiro, W. Ebeling, M. G. Velarde // *Springer Series in Materials Science.* - 2015. - V. 221. - P. 267-289.

174. Brizhik, L. S. Bound states of electrons in harmonic and anharmonic crystal lattices / L. S. Brizhik, A. P. Chetverikov, W. Ebeling, G. Röpke, M. G. Velarde // Springer Series in Materials Science. - 2015. - V. 221. - P. 291-319.
175. Chetverikov, A. P. Solitons and charge transport in triangular and quadratic crystal lattices / A. P. Chetverikov, W. Ebeling, M. G. Velarde // Springer Series in Materials Science. -2015. -V. 221. - P. 321-339.
176. Muto, V. Thermally generated solitons in a Toda lattice model of DNA / V. Muto, A.C. Scott, P.L. Christiansen // Phys. Lett. A. - 1989. - V.136. - P. 33-36.
177. Marchesoni, F. Soliton density in an infinite Toda lattice / F. Marchesoni and C. Lucheroni // Phys. Rev. E. -1991.- V. 44.- P.5303
178. Chetverikov, A. P. On the temperature dependence of fast electron transport in crystal lattices / A. P. Chetverikov, W. Ebeling, M. G. Velarde Eur. Phys. J. B. - 2015.- V. 88.- P. 202.
179. Manley, M. E. Impact of intrinsic localized modes of atomic motion on materials properties /M. E. Manley// Acta Mater.-2010. - V. 58. -V. 2926- 2935
180. Rinaldi, S. Theory of linear magnetoelastic effects/ S. Rinaldi, G. Turilli // Phys. Rev. B. -1985. V. 31. -P. 3051.
181. Wallis, R. F. Intrinsic localized spin modes in ferromagnetic chains with on-site anisotropy /R. F. Wallis, D. L. Mills, and A. D. Boardman// Phys. Rev. B. -1995.- V. 52. - P. R3828(R).
182. Rakhmanova, S. Nonlinear spin excitations in finite Heisenberg chains / S. Rakhmanova and D. L. Mills // Phys. Rev. B.- 1996. - V. 54.- P. 9225
183. Lai, R. Nonlinear spin excitations in finite Heisenberg chains / R. Lai, S. A. Kiselev, A. J. Sievers // Phys. Rev. B.-1996. - V. 54.-P. 9225.

184. Pylypchuk, R. L. /Discrete breathers in an one-dimensional array of magnetic dots, R.L. Pylypchuk and Y. Zolotaryuk// Low Temp. Phys. - 2015. - V. 41, -P. 733-739
185. Sato, M. Influence of sample shape on the production of intrinsic localized modes in an antiferromagnetic lattice./ M. Sato, L.Q. English, B.E. Hubbard, A.J. Sievers// Journal of Applied Physics.- 2002.- V. 91.-P. 8676-8678.
186. Burlakov, V. M. Localized vibrations of homogeneous anharmonic chains / V. M. Burlakov, S. A. Kiselev, and V. I. Rupasov // Physics Letters A. – 1990.– V.147.– P.130-134.
187. Burlakov, V.M. Localized vibrations of homogeneous anharmonic chains / V.M. Burlakov, S.A. Kiselev, V.I. Rupasov // JETP Lett. – 1990. – V.51. – P.544 .
188. Cretegny, T. Localization and equipartition of energy in the β -FPU chain: Chaotic breathers / T. Cretegny, T. Dauxois, S. Ruffo, A. Torcini // Physica D. – 1998. – V. 121. – P. 109–126.
189. Dauxois, T. The anti-FPU problem / T. Dauxois, R. Khomeriki, F. Piazza, S. Ruffo // Chaos. – 2005. – V. 15. – P. 015110.
190. Kosevich, Yu. A. Temporal Fourier spectra of stationary and slowly moving breathers in Fermi-Pasta-Ulam anharmonic lattice / Yu. A. Kosevich, G. Corso // Physica D. – 2002. – V. 170. – P. 1–12.
191. Kosevich, Yu. A. Modulational instability and energy localization in anharmonic lattices at finite energy density / Yu. A. Kosevich, S. Lepri // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – P. 299–757.

192. Ikeda, K. Chaotic breathers of two types in a two-dimensional Morse lattice with an on-site harmonic potential / K. Ikeda, Y. Doi, B.-F. Feng, T. Kawahara // *Physica D.* – 2007. – V. 225. – P. 184–196.
193. Kivshar, Yu. S. Modulational instabilities in discrete lattices / Yu. S. Kivshar, M. Peyrard // *Phys. Rev. A.* – 1992. – V. 46. – P. 3198.
194. Kavitha, L. Nano breathers and molecular dynamics simulations in hydrogen-bonded chains / L. Kavitha, A. Muniyappan, A. Prabhu, S. Zdravković, S. Jayanthi, and D. Gopi. // *J. Biol. Phys.* V. - 2013. - V. 39. - P. 15-35.
195. Doi Y, Numerical study on unstable perturbation of intrinsic localized modes in graphene /Y. Doi, A. Nakatani // *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering.* - 2012.V. 6. - P. 71-80
196. Geniet, F. Energy Transmission in the Forbidden Band Gap of a Nonlinear Chain / F. Geniet and J. Leon // *Phys. Rev. Lett.*-2002. - V. 89. - P. 134102.
197. Kevrekidis, P.G. Rich example of geometrically induced nonlinearity: from rotobreathers and kinks to moving localized modes and resonant energy transfer / P. G. Kevrekidis, S. V. Dmitriev, S. Takeno, A. R. Bishop, E. C. Aifantis// *Phys. Rev. E* – 2004. – Vol. 70 – P. 066627.
198. Maniadis, P. Energy dissipation threshold and self-induced transparency in systems with discrete breathers / P. Maniadis, G. Kopidakis, S. Aubry // *Physica D.* - V. 216. - 2006. - P. 121-135.
199. Медведев, Н.Н. Локализованные колебательные моды в двумерной модели упорядоченного сплава Pt3Al / Н.Н. Медведев, М.Д. Старостенков, П.В. Захаров, О.В.Пожидаева // *Письма в журнал технической физики.* – 2011. – Т. 37. – Вып. 3. – С.715.

200. Захаров, П.В. Возбуждение щелевых дискретных бризеров в кристалле состава A_3B потоком частиц / П.В. Захаров, М.Д. Старостенков, А.М. Ерёмин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // Физика твердого тела.– 2017.– Т.59.–N2.– С.217-222.
201. Rössler, T. Optical creation of vibrational intrinsic localized modes in anharmonic lattices with realistic interatomic potentials / T. Rössler, J. B. Page // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – P. 11460.
202. Rössler, T. Intrinsic localized modes in driven anharmonic lattices with realistic potentials / T. Rössler, J. B. Page // Phys. Lett. A. – 1995. – V. 204. – P. 418–426.
203. Rössler, T. Driven intrinsic localized modes and their stability in anharmonic lattices with realistic potentials / T. Rössler, J. B. Page // Physica B. – 1996. – V. 219–220. – P. 387–389.
204. Flach, S. Moving discrete breathers? / S. Flach, K. Kladko // Physica D. – 1999. – V. 127. – P. 61–72.
205. Aubry, S. Discrete Breathers: Localization and transfer of energy in discrete Hamiltonian nonlinear systems / S. Aubry // Physica D. – 2006. – V. 216. – P. 1–30.
206. Yoshimura, K. Moving discrete breathers in nonlinear lattice: Resonance and stability / K. Yoshimura, Y. Doi // Wave Motion. – 2007. – V. 45. – P. 83–99.
207. Aubry, S. Mobility and reactivity of discrete breathers / S. Aubry, T. Cretegny // Physica D. – 1998. – V. 119. – P. 34–46.
208. Zueco, D. Mode-locking of mobile discrete breathers / D. Zueco, P. J. Martínez, L. M. Floría, F. Falo // Phys. Rev. E. – 2005. – V. 71. – P. 036613.

209. Sato, M. Supertransmission channel for an intrinsic localized mode in a one-dimensional nonlinear physical lattice / M. Sato, T. Nakaguchi, T. Ishikawa, S. Shige, Y. Soga, Y. Doi, A. J. Sievers // *Chaos*. – 2015. – V. 25. – P. 103122.
210. Hizhnyakov, V. Standing and moving discrete breathers with frequencies above the phonon spectrum / V. Hizhnyakov, M. Haas, A. Shelkan, M. Klopov // *Springer Series in Materials Science*. – 2015. – Vol. 221 – P. 229-245.
211. Murzaev, R.T. Discrete breathers in alpha-uranium / R.T. Murzaev, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, R.I. Babicheva, K. Zhou, S.Y. Fomin, V.I. Dubinko // *The European Physical Journal B*. – 2016. – V.89. – N.7 – P. 168.
212. Susanto, H. Mobility of discrete solitons in quadratically nonlinear media / H. Susanto, P. G. Kevrekidis, R. Carretero-González, B. A. Malomed, D. J. Frantzeskakis // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 99. – P. 214103.
213. Kosevich, Yu. A. Wandering breathers and self-trapping in weakly coupled nonlinear chains: Classical counterpart of macroscopic tunneling quantum dynamics / Yu. A. Kosevich, L. I. Manevitch, A. V. Savin // *Phys. Rev. E*. – 2008. – V. 77. – P. 046603.
214. Albiez, M. Direct observation of tunneling and nonlinear self-trapping in a single bosonic Josephson junction / M. Albiez, R. Gati, J. Fölling, S. Hunsmann, M. Cristiani, M. K. Oberthaler // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – P. 010402.
215. Bezuglova, G. S. Discrete breathers on symmetry -determined invariant manifolds for scalar models on the plane square lattice / G. S. Bezuglova, G. M. Chechin, P. P. Goncharov // *Phys. Rev. E*. – 2011. – V. 84. – P. 036606.

216. Chechin, G. M. Stability analysis of dynamical regimes in nonlinear systems with discrete symmetries / G. M. Chechin, K. G. Zhukov // *Phys. Rev. E.* – 2006. – V. 73. – P. 036216-17.
217. Chechin, G.M. Nonlinear vibrational modes in graphene: group-theoretical results / G.M. Chechin, D.S. Ryabov, S.A. Shcherbinin // *Letters on materials.* – 2016.– V.6 – N 1.– P. 9-15.
218. Dmitriev, S.V. Auxeticity from nonlinear vibrational modes / S.V. Dmitriev, E.A. Korznikova, D.I. Bokij, K. Zhou // *Physica Status Solidi (B).*– 2016.– V.253.– N.7– P.1310-1317.
219. Tewordt, L. /Distortion of the Lattice around an Interstitial, a Crowdion, and a Vacancy in Copper// *Phys. Rev.* - 1958.-V. 109. - I.1 - P. 61.
220. Bennemann, K.H. /Stable Atomic Configurations for an Interstitial in Copper// *Phys. Rev.* - 1961. - V. **124**. - P.669.
221. Гарбер, Р.И. Фокусировка атомных столкновений в кристаллах / Р.И. Гарбер, А.И. Федоренко// *УФН.* 1964.- Т. 83 - С. 385–432.
222. March, N.H. Mass transport by crowdions: A simple model appropriate to body-centred-cubic Na and K/ N.H. March, D.I. Pushkarov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* - 1996. - V. **57**, P.139-140.
223. Derlet, P.M., Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals / P.M. Derlet, D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev // *Phys. Rev. B.* - 2007. - T. **76**, P. 054107.
224. Iskandarov, A.M. Crowdion mobility and self-focusing in 3D and 2D nickel/ A.M. Iskandarov, N.N. Medvedev, P.V. Zakharov, S.V. Dmitriev // *Computational Materials Science.* - 2009. - V. 47. - P. 429–431.

225. Bo, X. Electrochemical sensors and biosensors based on less aggregated graphene /X. Bo, M. Zhou, L.Guo, // Biosensors and Bioelectronics. – 2017. –N89. – P.167-186.
226. Molina, J. Graphene-based materials for the electrochemical determination of hazardous ions /J. Molina,F. Cases, L.M. Moretto// Analytica Chimica Acta. – 2016. –N946. – P. 9-39.
227. Carmalin Sophia, A. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review / A. Carmalin Sophia, E.C.Lima, N. Allaudeen, S. Rajan// Desalination and Water Treatment.– 2016.– N57.– P.27573-27586.
228. Jiang, Y. A review of recent developments in graphene-enabled membranes for water treatment /Y. Jiang, P. Biswas, J.D. Fortner// Environmental Science: Water Research and Technology. – 2016. –V2 – N6 – P. 915-922.
229. Wang, L. Electrochemical catalysis at low dimensional carbons: Graphene, carbon nanotubes and beyond – A review /L. Wang, M. Pumera// Applied Materials Today. – 2016. – N5 –P.134-141.
230. Tang, P. Graphene-Based Metal-Free Catalysts for Catalytic Reactions in the Liquid Phase /P. Tang, G. Hu, M. Li, D. Ma// ACS Catalysis. – 2016. – V.6. –N10. – P. 6948-6958.
231. Markandan, K. Recent progress in graphene based ceramic composites: a review /K. Markandan, J.K. Chin, M.T.T. Tan// Journal of Materials Research. – 2016. – P.1-23.
232. Feng, W. Toward highly thermally conductive all-carbon composites: Structure control /W. Feng, M. Qin, Y. Feng // Carbon. – 2016. –N109. – P.575-597.

233. Nieto, A. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review /A. Nieto, A. Bisht, D. Lahiri, C. Zhang, A. Agarwal // International Materials Reviews. – 2016. – P.1-62.
234. Wu, H. Graphene based architectures for electrochemical capacitors / H. Wu, Y. Zhang, L. Cheng, L. Zheng, Y. Q. Li, W. Yuan, X. Yuan // Energy Storage Materials. – 2016. – V. 5. – P. 8–32.
235. Choi, K. Two-dimensional van der Waals nanosheet devices for future electronics and photonics /K. Choi, Y.T. Lee, S. Im// Nano Today. – 2016. – V.11–N5– P.626-643.
236. Ponraj, J. S. Photonics and optoelectronics of two-dimensional materials beyond graphene / J. S. Ponraj, Z. Q. Xu, S. C. Dhanabalan, H. Mu, Y. Wang, J. Yuan, P. Li, S. Thakur, M. Ashrafi, K. Mccoubrey, Y. Zhang, S. Li, H. Zhang, Q. Bao // Nanotechnology. – 2016. – V. 27 (46). – P. 462001.
237. Shi, Q. 3D graphene-based hybrid materials: Synthesis and applications in energy storage and conversion / Q. Shi, Y. Cha, Y. Song, J.-I. Lee, Ch. Zhu, X. Li, M.-K. Song, D. Du, Yu. Lin // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – Is. 34. – P. 15414–15447.
238. Zhang, K. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings / K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J.-N. Wang, J.-P. Meng // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 67. – P. 1282–1299.
239. Gong, X. Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment / X. Gong, G. Liu, Y. Li, D.Y.W. Yu, W.Y. Teoh// Chemistry of Materials. – 2016. –V.28 –N22.– P. 8082-8118.

240. Ubani, C. A. Application of graphene in dye and quantum dots sensitized solar cell / C. A. Ubani, M. A. Ibrahim, M. A. M. Teridi, K. B. Sopian, J. Ali, K. T. Chaudhary // *Solar Energy*. – 2016. – V. 137. – P. 531–550.
241. Irani, R. A review of 2D-based counter electrodes applied in solar-assisted devices /R. Irani, N. Naseri, S.Beke// *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016. – N324. – P. 54-81.
242. Chen, Y. Graphene and its derivatives for laser protection / Y. Chen , T. Bai, N. N. Dong, F. Fan, S. F. Zhang, X. D. Zhuang, J. Sun, B. Zhang, X. Y. Zhang, J. Wang, W. J. Blau // *Progress in Materials Science*. 2016. - V. 84. - P. 118-157.
243. Zuchowska,A. Graphene as a new material in anticancer therapy-in vitro studies /A. Zuchowska, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzozka. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. –N243. – P. 152–165.
244. Tripathi, K.M. Recent advances in engineered graphene and composites for detection of volatile organic compounds (VOCs) and non-invasive diseases diagnosis /K.M. Tripathi, T. Kim, D. Losic, T.T. Tung // *Carbon*. – 2016. – N110. – P.97-129.
245. Kumar, S. Comprehensive review on the use of graphene-based substrates for regenerative medicine and biomedical devices /S. Kumar, K. Chatterjee // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. –V8. –N40. – P. 26431-26457.
246. Kim,K. Grain boundary mapping in polycrystalline graphene / K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M.F. Crommie, A. Zettl. // *ACSNano*. – 2011. –N5. – P. 2142.
247. Miranda, R. Graphene: surfing ripples towards new devices /R. Miranda, A. L. Vazquez de Parga. // *Nat. Nanotechnol*. – 2009. –N4. –P.549.

248. Korznikova, E.A. Moving wrinklons in graphene nanoribbons / E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev // *Journal of Physics D: Applied Physics*.—2014.— V.47.— N 34.— P.345307.
249. Корзникова, Е.А. Влияние конфигурации ринклона на распределение энергии и упругой деформации в наноленте графена / Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Письма в ЖЭТФ*.— 2014.— Т.100.— N 3-4.— С. 201-206.
250. Корзникова, Е.А. Топология ринклонов в графеновых нанолентах вблизи закрепленного края / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // *Известия высших учебных заведений. Физика*.— 2015.— Т.58.—N6.— С.61-66.
251. Корзникова, Е.А. Коробление и морщины тонких пленок и мембран / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С. В. Дмитриев, А.И. Потекаев, Е.А. Мельникова // *Известия высших учебных заведений. Физика*.— 2015.— Т.58.— N 8.—С.24-28.
252. Vaimova, J.A. Wrinkles and wrinklons in graphene and graphene nanoribbons under strain / J.A. Vaimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitirev, B. Liu, K. Zhou // *Current Nanoscience*.— 2016.— Т.12.— N.2 — С.184-191.
253. Корзникова, Е. А. Морщины в упруго деформированных графеновых нанолентах / Е. А. Корзникова // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*.— 2014.— Т. 11.— N 1. — С.22-25.
254. Корзникова, Е. А. Дискретный бризер на краю листа графена ориентации "кресло" / Е. А. Корзникова, А. В. Савин, Ю. А. Баимова, С. В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков // *Письма в ЖЭТФ*.— 2012.— Т. 96.— N3-4.— С.238-242.
255. Korznikova, E.A. Effect of strain on gap discrete breathers at the edge of armchair graphene nanoribbons / E.A. Korznikova, J.A. Vaimova, S.V. Dmitriev // *Europhysics Letters*.— 2013.— V. 102.— N 6.— P.60004.

256. Vaimova, J.A. Discrete breathers in carbon and hydrocarbon nanostructures / J.A. Vaimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, I.P. Lobzenko // *Reviews on Advanced Materials Science*.– 2015.– V.42.– N 1.– P.68-82.
257. Корзникова, Е.А. Дискретный бризер на краю листа графена ориентации кресло / Е.А. Корзникова, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*.– 2012. – Т.4-2.– С. 617-623.
258. Савин, А.В. Моделирование складчатых и рулонных упаковок углеродных нанолент / А.В. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Физика твердого тела*.– 2015.– Т. 57.– N 11.–С.2278-2285.
259. Savin, A.V. Scroll configurations of carbon nanoribbons / A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev // *Physical Review B*.– 2015.– V. 92.– N 3.– P.035412.
260. Савин, А.В. Симметричные рулонные упаковки многослойных углеродных нанолент / А.В. Савин, Е.А. Корзникова, И.П. Лобзенко, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев // *Физика твердого тела*.– 2016.– Т.58.– N.6.– С.1236-1242.
261. Savin, A.V. Low frequency vibrations of carbon nanoscrolls / A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev // *Письмаоматериалах*.– 2016.– Т.6.– V.1.– N21.– P.77-81.
262. Xiong, D. Discrete breathers: possible effects on heat transport / D. Xiong, J. Zhang // *Letters on materials*.– 2016.– Т. 6.– Вып. 1.– С. 27-30.
263. Bishop, A. R. Common characteristics of displacive and relaxor ferroelectrics /A. R. Bishop, A. Bussmann-Holder, S. Kamba, and M. Maglione// *Phys. Rev. B* 81. - 2010. P. 064106
264. Macutkevic, J. Origin of polar nanoregions in relaxor ferroelectrics: Nonlinearity, discrete breather formation, and charge transfer / J. Macutkevic, J.

- Banys, A. Bussmann-Holder, and A. R. Bishop // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. -P. 184301.
265. Glensk, A. Breakdown of the Arrhenius Law in Describing Vacancy Formation Energies: The Importance of Local Anharmonicity Revealed by Ab initio Thermodynamics /A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer // *Phys. Rev. X.* - 2014. - V. 4. - P. 011018
266. Archilla, J.F.R. Discrete breathers for understanding reconstructive mineral processes at low temperatures./ J.F.R. Archilla, J. Cuevas, M.D. Alba, M. Naranjo, J.M.Trillo // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. -V. 110. - I. - 47. - P. 24112-24120
267. Dubinko, V.I. Reaction-rate theory with account of the crystal anharmonicity / V.I. Dubinko, P.A. Selyshchev, J.F.R. Archilla // *Physical Rev. E.* – 2011.– V.83.– P.041124.
268. Dubinko, V. I. Rate Theory of Acceleration of Defect Annealing Driven by Discrete Breathers / V. I. Dubinko, J. F. R. Archilla, S. V. Dmitriev, V. V. Hizhnyakov // *Springer Series in Materials Science .* - 2015. - V. 221.- P. 381-398.
269. Dubinko, V.I. Modification of reaction rates under irradiation of crystalline solids: Contribution from intrinsic localized modes / V.I. Dubinko, A.V. Dubinko // *Nucl. Instrum.Meth. Physical Res. B.* – 2013.– V.303.– P.133.
270. Dubinko, V. I. Radiation-induced formation, annealing and ordering of voids in crystals: Theory and experiment / V. I.Dubinko, A. G. Guglya, S. E. Donnelly // *Nucl. Instrum.Meth. Physical Res. B.* – 2011.– V.269.– P.1634.
271. Dubinko, V. I. Radiation damage and recovery due to the interaction of crystal defects with anharmonic lattice excitations / V. I. Dubinko, F. M. Russell// *J. Nucl. Mater.* – 2011. – V. 419 – P. 378-385.

272. Dubinko, V. I. Plasticization of face-centered metals under electron irradiation / V. I. Dubinko, A. N. Dovbnaya, V. A. Kushnir, I. V. Khodak, V. P. Lebedev, V. S. Krylovskiy, S. V. Lebedev, V. F. Klepikov, P. N. Ostapchuk // *Phys. Solid. State.* – 2012. – V. 54 – N 12 – P. 2442-2449.
273. Дубинко, В. И. Влияние дискретных бризеров на пластичность и прочность кристаллов / В. И. Дубинко, А. В. Дубинко, С. В. Дмитриев // *Письма о материалах.* – 2013. – V. 3. – P. 239–247.
274. Гриник, Э. У. Оценка межкристаллитной адсорбции гелия в никеле / Э. У. Гриник, В. С. Карасев // *Атомная энергия.* – 1983. – V. 54. – P. 419–420.
275. Dubinko, V. Theory of a quodon gas with application to precipitation kinetics in solids under irradiation / V. Dubinko, R. Shapovalov // *Springer International Publishing (Switzerland).* – 2014. – V. 7. – P. 265–288.
276. Dubinko, V. Radiation growth of hcp crystals driven by discrete breathers / V. Dubinko // *Letters on Materials.* – 2014. – V. 4. – P. 283–290.
277. Chechin, G. M. Ab initio refining of quasibreathers in graphane / G. M. Chechin, I. P. Lobzenko // *Letters on Materials.* – 2014. – V. 4. – P. 226–229.
278. Корзникова, Е.А. Высокосимметричный дискретный бризер в двумерном кристалле Морзе / Е.А. Корзникова, С.Ю. Фомин, Э.Г. Соболева, С.В. Дмитриев // *Письма в ЖЭТФ.* – 2016. – Т.103. – V.4. – С. 303-308.
279. Manevitch, L. I. Analytical study and computer simulation of discrete optical breathers in a zigzag chain / L. I. Manevitch, A. V. Savin, C. H. Lamarque // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 014305.

280. Manevitch, L. I. Low-frequency breathers in polyethylene crystal / L. I. Manevitch, A. V. Savin, C. H. Lamarque // *Physica D.* – 2008. – V. 237. – P. 600–612.
281. Корзникова, Е.А. Почему существуют дискретные бризеры в двумерных и трехмерных монокристаллах Морзе? / Е.А. Корзникова, А.А. Кистанов, К.С. Сергеев, И.А. Шепелев, А.Р. Давлетшин, Д.И. Бокий, С.В. Дмитриев // *Письма о материалах.*– 2016.– Т.6.–№ 3.– С.221-226.
282. Fomin, S.Yu. Discrete breathers of different symmetry in monoatomic 2D Morse crystal / S.Yu. Fomin, E.A. Korznikova // *Письма о материалах.*– 2016.– Т.6.– V.1.– N21.– С.57-60.
283. Chechin, G M Ab initio refining of quasibreathers in graphene/G. M. Chechin, I. P. Lobzenko.// *Letters on Materials.*- 2014.V.4 I.4 P. 226 -229.
284. Evazzade, I. Energy transfer in strained graphene assisted by discrete breathers excited by external ac driving / I. Evazzade, I.P. Lobzenko, E.A. Korznikova, I.A. Ovid'ko, M.R. Roknabadi, S.V. Dmitriev // *Physical Review B.*– 2017.– V. 95- I.3.- P. 035423
285. Rapaport D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation* . - Cambridge: Cambridge University Press, 2004. - 564 p.
286. Plimpton,S.Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics /S. Plimpton//*J. Comput. Phys.* – 1995. – N117. – P.1–19.
287. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016610362 от 11.01.2016. Программа для исследования нелинейных локализованных колебаний в ауксетических материалах / BorlandC++/ Корзникова Е.А., Бокий Д.И., Дмитриев С.В., Фомин С.Ю.

288. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016610364 от 11.01.2016. Программа «Цепная модель углеродной наноленты» / BorlandC++/ Савин А.В., Корзникова Е.А., Дмитриев С.В.
289. Morse, P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels / P.M. Morse // *Phys. Rev.*– 1929.– V.34.– P.57.
290. Savin, A.V. Suppression of thermal conductivity in graphene nanoribbons with rough edges / A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu. // *Phys. Rev. B.*– 2010.– V. 82.– P. 195422.
291. Stuart, S. J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions / S. J. Stuart , A. B. Tutein , J. A. Harrison // *Journal of Chemical Physics.* - 2000. - V. 112, I.14. - P. 6472–6486..
292. Korznikova, E.A. Instability of vibrational modes in hexagonal lattice/ E.A. Korznikova, D.V. Bachurin, S.V. Dmitriev, S.Y. Fomin // *The European Physical Journal B.*– 2017.– V. 90.- I.2.- P.23
293. Бокий, Д.И. Дискретные бризеры в двумерной решетке с кубической нелинейностью / Д.И. Бокий, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*– 2015.– Т. 12.– N 4.–С. 403-407.
294. Корзникова, Е.А. Модуляционная неустойчивость и дискретные бризеры в двумерной решетке с кубической нелинейностью / Е.А. Корзникова, Д.В. Бачурин, Д.И. Бокий, С.Ю. Фомин, А.П. Четвериков, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*– 2016.– Т. 13.– N 3.– С. 387-396.

295. Takeno, S. Nonlinear lattices generated from harmonic lattices with geometric constraints / S. Takeno, S. V. Dmitriev, P. G. Kevrekidis, A. R. Bishop// *Physical Review B* – 2005. – V. 71 – P. 014304.
296. Kevrekidis, P.G. Rich example of geometrically induced nonlinearity: from rotobreathers and kinks to moving localized modes and resonant energy transfer / P. G. Kevrekidis, S. V. Dmitriev, S. Takeno, A. R. Bishop, E. C. Aifantis// *Phys. Rev.* – 2004. – V. E 70 – P. 066627.
297. Wojciechowski, K. W. Negative Poisson ratios at negative pressures / K. W. Wojciechowski // *Molecular Physics Reports.* – 1995.– V.10.– P.129-136.
298. Kiselev, S.A. Anharmonic gap modes in a perfect one-dimensional diatomic lattice for standard two-body nearest-neighbor potentials / S.A. Kiselev, S.R. Bickham, A.J. Sievers. // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48.– P. 13508.
299. Korznikova, E.A. Effect of the Morse potential stiffness on the properties of discrete breathers in 2D close packed crystal / E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, S.Y. Fomin // *Materials Science Forum.*– 2016.– V.845.– P.211-214.
300. Кистанов, А.А. Локализация дискретных бризеров в зависимости от размерности модельного кристалла / А.А. Кистанов, Е.А. Корзникова, С.Ю. Фомин, К. Жоу, С.В. Дмитриев // *Письма о материалах.*– 2014.– Т.4.– N4.– С.315-318.
301. Кистанов, А.А. Зависимость степени локализация дискретных бризеров в двумерном кристалле от степени приложенной деформации / А.А. Кистанов, К. Жоу, Е.А. Корзникова, С.Ю. Фомин, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*– 2015.– Т. 12.– N 1. – С. 103-107.

302. Корзникова, Е.А. Молекулярно-динамическое изучение дискретных бризеров с жестким типом нелинейности в моноатомной двумерной решетке с морзевским взаимодействием / Е.А. Корзникова, Д.И. Бокий, С.Ю. Фомин, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*— 2015.— Т. 12.— N 3.— С.311-315.
303. Семенов, А.С. Дискретные бризеры с жестким и мягким типом нелинейности в одномерной цепочке с дальнедействующим морзевским взаимодействием / А.С. Семенов, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Письма о материалах.*— 2015.— Т. 5.— V.1.— N 17.— С.11-14.
304. Korznikova, E.A. Effect of the interatomic potential stiffness on the properties of gap discrete breathers in 2D biatomic Morse crystal / E.A. Korznikova, S.Yu. Fomin, S.V. Ustiuzhanina, S.V. Dmitriev // *Письма о материалах.*— 2015.— Т. 5.— V.4.— N 20.— С.364-367.
305. Кистанов, А.А. Дискретные бризеры в ГЦК кристалле Морзе / А.А. Кистанов, Е.А. Корзникова, Н.Н. Медведев, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*— 2016.— Т. 13.— N 3.— С.321-325.
306. Фомин, С.Ю. Сравнение свойств различных видов дискретных бризеров в двумерном кристалле Морзе / С.Ю. Фомин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*— 2016.— Т. 13.— N 1.— С. 54-59.
307. Hizhnyakov, V. Discrete breathers above phonon spectrum / V. Hizhnyakov, M. Haas, M. Klopov, A. Shelkan, // *Letters on Materials.*—2016.— V.6.— P.61-72.
308. Тимошенко, С. П. Теория упругости / С. П. Тимошенко, Дж. Гудьер. — М.: Наука.—1975.: ил.— Библиогр.: — 576 с.

309. Мурзаев, Р.Т. Свойства неподвижных дискретных бризеров в альфа-уране / Р.Т. Мурзаев, Е.А. Корзникова, Д.И. Бокий, С.Ю. Фомин, С.В. Дмитриев // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.*– 2015.– Т. 12.– N 3.–С.324-329.
310. Hizhnyakov, V. Transverse intrinsic localized modes in monatomic chain and in graphene / V. Hizhnyakov, M. Klopov, A. Shelkan // *Physics Letters A.* – 2016.– V.380.– P.1075-1081.
311. Barani, E. Transverse discrete breathers in unstrained graphene / E. Barani, I.P. Lobzenko, E.A. Korznikova, E.G. Soboleva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.M. Marjaneh // *The European Physical Journal B.*– 2017.– V.90. - I.3.- P.38
312. Natsik, V.D. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. Part III: Plastic deformation of the crystal as a result of defect movement and defect interaction with the field of elastic stresses /V.D. Natsik, S.N. Smirnov // *Low Temperature Physics.* – 2016. – V. 42. – N3. –P. 207-218.
313. Natsik, V.D. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. II. Elastic fields and intrinsic energies in a 2D hexagonal lattice /V.D. Natsik, S.N. Smirnov // *Low Temperature Physics.* – 2015. – V. 41. – N3. – P. 207-212.
314. Natsik, V.D. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. Part II: Elastic fields and intrinsic energies of the above defects in a crystal with a plane hexagonal lattice /V.D. Natsik, S.N. Smirnov // *Fizika Nizkikh Temperatur.* – 2015. – V. 41– N3. –P. 271-277
315. Natsik, V.D. Dislocations and crowdions in two-dimensional crystals. I. Atomic-lattice models and a continuum description of these defects in elastic anisotropic 2D

- media /V.D. Natsik, S.N. Smirnov // *Low Temperature Physics*. – 2014. – V. 40. – N12. –P. 1063-1076.
316. Miao, Y. Defect structures induced by high-energy displacement cascades in γ uranium / Y. Miao, B. Beeler, C. Deo, M.I. Baskes, M.A. Okuniewski, J.F. Stubbins // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 456. – P. 1-6.
317. Landau, L. D. Theory of phase transformations / L. D. Landau // *Phys. Z. Sowjetunion*. – 1937. – V. 11. – P. 26-47.
318. Fasolino, A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I.Katsnelson // *Nat.Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 858-861.
319. Meyer, J. C. The structure of suspended graphene sheets / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth // *Nature*. – 2007. – V. 446. – P. 60-63.
320. Baimova, J.A. Mechanical properties and structures of bulk nanomaterials based on carbon nanopolymer / J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou // *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. – 2014. – V. 8. – N 4. – P. 336-340.
321. Wang, Z. Periodic ripples in suspended graphene / Z. Wang, M. Devel // *Cond. Mat. Mtrl. Sci.* – 2011. –V. 1. – P. 1104.1568.
322. Gil, A. J. The formation of wrinkles in single-layer graphene sheets under nanoindentation / A. J. Gil, S. Adhikari, F. Scarpa, J. Bonet // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2010. – V. 22. – P. 145302.
323. Chen, C. C. Raman spectroscopy of ripple formation in suspended graphene / C. C. Chen, W. Bao, J. Theiss, C. Dames, C. N. Lau and S. B. Cronin // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 4172-4176.

324. Lee, V. Substrate hybridization and rippling of graphene evidenced by near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy / V. Lee, C. Park, C. Jaye, D. A. Fischer, Q. Yu, W. Wu, Z. Liu, J. Bao, S.-S. Pei, C. Smith, P. Lysaght and S. Banerjee // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 1247-1253.
325. Sinitskii, A. Corrugation of chemically converted graphene monolayers on SiO₂ / A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, A. Dimiev and J. M. Tour // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 3095-3102.
326. Wang, B. Comment on “Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure” / B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Gunther and J. Winterlin // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 101. – P. 099703.
327. Li, Z. Spontaneous formation of nanostructures in graphene / Z. Li, Z. Cheng, R. Wang, Q. Li and Y. Fang // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – P. 3599-3602.
347. Guinea, F. Gauge field induced by ripples in graphene / F. Guinea, B. Horovitz and P. L. Doussal // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 205421.
328. Vazquez de Parga, A. L. Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure / A. L. Vazquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi Jr, J. J. Hinarejos, F. Guinea and R. Miranda // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 056807.
329. Chae, S. J. Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation / S. J. Chae, F. Guinea, K. K. Kim, E. S. Kim, G. H. Han, S. M. Kim, H.-J. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M. H. Park, C. W. Yang, D. Priyat and Y. H. Lee // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 2328-2333.

330. Deshpande, A. Spatially resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂ / A. Deshpande, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau and B. J. LeRoy // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 205411.
331. Guinea, F. Gauge fields, ripples and wrinkles in graphene layers / F. Guinea, B. Horovitz and P. L. Doussal // *Solid State Commun.* –2009. – V. 149. – P. 11401143.
332. Bao, W. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes / W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames and C. N. Lau // *Nat.Nanotechnol.* – 2009. – V. 4. – P. 562-566.
333. Баимова, Ю. А. Взаимодействие индентора атомно-силового микроскопа с морщинами на графеновых нанолентах / Ю. А. Баимова, К. Жоу // *Письма о материалах.* - 2012. - Т. 2. - С. 139-142.
334. Vandeparre, H. Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains / H. Vandeparre, M. Pieirua, F. Brau, B. Roman, J. Bico, C. Gay, W. Bao, C.N. Lau, P.M. Reis, P. Damman // *Phys. Rev. Lett.* - 2011. - V. 106. – P. 224301.
335. Meng, L. Hierarchy of graphene wrinkles induced by thermal strain engineering / L. Meng, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R.F. Dou, J.C. Nie, L. He // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P. 251610.
336. Spreadborough, J. The frictional behaviour of graphite / J. Spreadborough // *Wear.* – 1962. - V. 5. – P. 18.
337. Viculis, L. M. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls/ L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner // *Science.* – 2003. – V. 299. – P. 1361.
338. Savoskin, M. V. Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds / M. V. Savoskin, V. N. Mochalin, A. P. Yaroshenko, N. I.

- Lazareva, T. E. Konstantinova, I. V. Barsukov, Io. G. Prokofiev // *Carbon*.—2007.— N45. — P. 2797-2800.
339. Roy, D. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of carbon nanoscrolls / D. Roy, E. Angeles-Tactay, R.J.C. Brown, S.J. Spencer, T. Fry, T.A. Dunton, T. Young, M.J.T. Milton // *Chemical Physics Letters*. — 2008.— N465. — P. 254-257.
340. Xie, X. Controlled Fabrication of High-Quality Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene / X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang // *Nano Letters*. — 2009.— V. 9.— N 7.— P. 2565-2570.
341. Chuvilin, A. L. Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section / A. L. Chuvilin, V. L. Kuznetsov, A. N. Obraztsov // *Carbon*. — 2009. —V47.— P. 3099-3105.
342. Pan, H. Ab initio study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures made up of a single rolled-up graphite sheet / H. Pan, Y. Feng, and J. Lin. // *Phys. Rev. B*.— 2005.— V.72.— P.085415.
343. Rurali, R. Prediction of giant electroactuation for papyruslike carbon nanoscroll structures: First-principles calculations / R. Rurali, V. R. Coluci, and D. S. Galvao // *Phys. Rev. B*.— 2006. —V.74.— P.085414.
344. Chen, Y. Structural and Electronic Study of Nanoscrolls Rolled up by a Single Graphene Sheet / Y. Chen, J. Lu, and Z. Gao. // *J. Phys. Chem. C*. — 2007.— V.111.— P.1625-1630.
345. Braga, S. F. Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls / S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvao, and R. H. Baughman // *Nano Letters*.— 2004.— V.4.— N 5. — P.881-884.

346. Shi, X. Gigahertz breathing oscillators based on carbon nanoscrolls / X. Shi, N. M. Pugno, Y. Cheng, and H. Gao. // *J. Appl. Phys.*– 2009. – V.95.– P.163113.
347. Martins, B. V. C. Curved graphene nanoribbons: structure and dynamics of carbon nanobelts / B. V. C. Martins and D. S. Galvao // *Nanotechnology.*– 2010.– N21.–P.075710.
348. Shi, X. Gigahertz breathing oscillators based on carbon nanoscrolls / X. Shi, N. M. Pugno, Y. Cheng, and H. Gao. // *J. Appl. Phys.* – 2009. –V. 95. – P. 163113.
349. Shi, X. A translational nanoactuator based on carbon nanoscrolls on substrates / X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao // *J. Appl. Phys.*– 2010 . –V. 96. – P. 053115.
350. Malik, S. Fabrication and characterization of branched carbon nanostructures / S. Malik,. Y. Nemoto, H. Guo, K. Ariga, J. P. Hill // *Beilstein J Nanotechnology.* - 2016. - V.7. - P. 1260–1266.
351. Shi, X. Constitutive behavior of pressurized carbon nanoscrolls / X. Shi, N. M. Pugno, H. Gao. // *Int J Fract.* – 2011. –V.171. –P.163-168.
352. Shi, X. A translational nanoactuator based on carbon nanoscrolls on substrates / X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 96. – P. 053115.
353. Zhang, Z. Carbon nanotube initiated formation of carbon nanoscrolls / Z. Zhang, T. Li. // *APL.* – 2010. – V. 97. – P. 081909.
354. Chu, L. Fabrication of Carbon Nanoscrolls from Monolayer Graphene Controlled by P-Doped Silicon Nanowires: A MD Simulation Study / L. Chu, Q. Xue, T. Zhang, and C. Ling. // *J. Phys. Chem. C.* – 201. – V. 115. – P.15217-15224.

355. Patra, N. Self-Assembly of Graphene Nanostructures on Nanotubes / N. Patra, Y. Song, and P. Kral. // ACS nano. – 2011. – V.5. – N 3. – P.1798-1804.
356. Song, H. Y. Atomic simulation of the formation and mechanical behavior of carbon nanoscrolls / H. Y. Song, S. F. Geng, M. R. An, and X. W. Zha. // Journal of Applied Physics. – 2013. – V.113. – P.164305.
357. Yin, Q. Mechanics of rolling of nanoribbon on tube and sphere / Q. Yin, X. Shi. // Nanoscale. – 2013. –V. 5. – P. 5450-5455.
358. Coluci, V. R. Prediction of the hydrogen storage capacity of carbon nanoscrolls / V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, and D. S. Galvao. // Phys. Rev. B. – 2007. – V.75. – P. 125404.
359. Braga, S. F. Hydrogen storage in carbon nanoscrolls: An atomistic molecular dynamics study / S. F. Braga, V.R. Coluci, R. H. Baughman, D. S. Galvao. // Chemical Physics Letters. – 2007. –V.441. – P.78-82.
360. Shi, X. Tunable Water Channels with Carbon Nanoscrolls / X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao. // Small. – 2010. – V. 6. – N 6.– P. 739-744.
361. Shi, X. Tunable mechanical behavior of carbon nanoscroll crystals under uniaxial lateral compression / X. Shi, Q. Yin, N. M. Pugno, H. Gao. // Journal of Applied Mechanics. – 2013. –V.81. – P. 1014.
362. Zhang, Z. Buckling instability of carbon nanoscrolls/ Z. Zhang, Y. Huang, and T. Li // J. Appl. Phys.– 2012. – V.112. – P. 063515.
363. Yin, Q. Energy barrier for configurational transformation of graphene nanoribbon on nanotube / Q. Yin, X. Shi // Theoretical & Applied Mechanics Letters. – 2014. – V.4. – P. 041010.

364. Savin, A. V. Discrete breathers in carbon nanotubes / A. V. Savin and Yu. S. Kivshar // EPL. – 2008. – V.82. – P. 66002.
365. Savin, A.V. Effect of substrate on thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / A.V. Savin, Y.S. Kivshar, and B. Hu // EPL. – 2009. – V. 88. – P. 26004.
366. Savin, A.V. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / A.V. Savin, B. Hu, and Y.S. Kivshar. // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – P.195423.
367. Savin, A.V. Localized modes in capped single-walled carbon nanotubes / A.V. Savin and Y.S. Kivshar // Appl. Phys. Lett.– 2009. – V.94. – P. 111903.
368. Savin, A.V. Surface solitons at the edges of graphene nanoribbons / A.V. Savin and Y.S. Kivshar // EPL. – 2010. – V.89. – P. 46001.
369. Zacharia, R. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons / R. Zacharia, H. Ulbricht and T. Hertel. // Phys. Rev. B. – 2004. – V.69. – P.155406.
370. Ludsteck, A. Bestimmung der Änderung der Gitterkonstanten und des anisotropen Debye-Waller-Faktors von Graphit mittels Neutronenbeugung im Temperaturbereich von 25°C bis 1850°C / A. Ludsteck // Acta. Crystallogr. A. – 1972. – V. 28. – P. 59–65.
371. Zhao, Y.X. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa / Y.X. Zhao and I.L. Spain // Phys. Rev. B. – 1989. – V.40. – P. 993.
372. Gauster, W.B. Pressure and temperature dependences of the elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite / W.B. Gauster and I.J. Fritz // J. Appl. Phys. – 1974. – V.45. – P. 3309.
373. Shi, X. Mechanics of carbon nanoscrolls: a review / X. Shi, N. M. Pugno, H. Gao // Acta Mech. Solida Sin. – 2010. – V. 23. – P. 484–497.