

弯曲 Cu 纳米线相干 X 射线衍射图的计算

高凤菊

Calculation of coherent X-ray diffraction from bent Cu nanowires

Gao Feng-Ju

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 138102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.138102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.138102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Eu 掺杂 Si 纳米线的光致发光特性

Photoluminescence properties of Eu doped Si nanowires

物理学报.2015, 64(14): 148103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148103>

AuPd 纳米粒子作为催化剂制备硼纳米线及其场发射性质

Preparation of boron nanowires using AuPd nanoparticles as catalyst and their field emission behaviors

物理学报.2014, 63(4): 048102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048102>

ZnO 纳米线薄膜的合成参数、表面形貌和接触角关系研究

Relationships between synthesizing parameters morphology and contact angles of ZnO nanowire films

物理学报.2013, 62(21): 218102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.218102>

钒掺杂 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的室温 p 型电导与 NO_2 敏感性能

P-type conductivity and NO_2 sensing properties for V-doped $W_{18}O_{49}$ nanowires at room temperature

物理学报.2013, 62(20): 208104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.208104>

一种晶体表面水平纳米线生长机理的蒙特卡罗模拟研究

A Monte Carlo simulation study on growth mechanism of horizontal nanowires on crystal surface

物理学报.2012, 61(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228101>

弯曲Cu纳米线相干X射线衍射图的计算*

高凤菊†

(石家庄铁道大学数理系, 石家庄 050043)

(石家庄铁道大学应用物理研究所, 石家庄 050043)

(2014年12月12日收到; 2015年1月28日收到修改稿)

本文提出了一种计算弯曲纳米线的相干X射线衍射图的方法, 即倒空间旋转法. 我们利用该方法计算了弯曲Cu纳米线的相干X射线衍射图, 并与常规方法的计算结果进行了比较. 发现利用倒空间旋转法计算所需的时间约为常规方法的 $1/(2N+1)$ (N 为镜像盒子的个数). 另外, 倒空间旋转法可以拓展到其他纳米线的变形情况, 如拉伸(压缩)和扭转, 本文也对其作了相应的讨论.

关键词: 纳米线, 分子动力学, 相干X射线衍射, 周期性边界条件

PACS: 81.07.Gf, 61.05.cc, 62.20.F-

DOI: 10.7498/aps.64.138102

1 引言

伴随着同步辐射光源在纳米材料研究中的应用^[1-3], 人们可以采用高分辨率微X射线衍射(high resolution sub-micro X-ray diffraction)来测量单根纳米线的结构和性质^[4-8], 在原子力显微镜(atomic force microscope)的帮助下, 使得测量单根纳米线在弯曲变形下的微结构成为可能^[9]. 理论研究方面, 分子动力学能够模拟纳米线的弯曲, 再借助于X射线衍射运动学理论, 就能得到其相干衍射图.

受计算量的限制, 分子动力学很难模拟整根纳米线的弯曲, 人们只能在减小纳米线体积和采用弯曲的周期性边界条件^[10]之间选择. 弯曲的周期性边界条件的优势在于能够得到没有顶端表面的纳米线片段, 这一点很有实际意义, 因为在微X射线衍射实验中, 光束辐照范围内的纳米线是整根纳米线的一部分, 不存在顶端表面, 这也是为什么在模拟纳米线的微X射线衍射时, 前期的分子动力学模拟最好采用周期性边界条件.

计算纳米线片段的X射线衍射图的常规方法是正空间旋转法. 这种方法要考虑中心盒子和 $2N$ 个镜像盒子内的原子, 需要大量的计算时间. 因此, 我们提出了另一种方法, 即在计算X射线衍射图时, 只考虑中心盒子内原子的贡献, 镜像盒子内原子的贡献是通过衍射振幅在倒空间的旋转和衍射波位相变化来实现. 本文以Cu纳米线片段为例, 采用倒空间旋转法计算了其相干X射线衍射图, 并与正空间旋转法做了比较. 另外, 倒空间旋转法可以拓展到所有由周期性边界条件导致的纳米线变形情况, 如拉伸(压缩)和扭转, 本文给也出了相应计算结果.

2 模型

在我们的模型中, 纳米线片段由中心盒子和 $2N$ 个镜像盒子构成. 工作步骤如下: 1) 我们利用分子动力学, 结合弯曲的周期性边界条件, 模拟得到弯曲的中心盒子; 2) 根据弯曲的周期性边界条件, 从中心盒子拓展出 $2N$ 个镜像盒子, 得到弯曲的纳米线片段; 3) 利用倒空间旋转法计算其相干X

* 河北省高等学校科学技术研究项目(批准号: Z2013060)和法国国家科研署项目(批准号: ANR-11-BS10-01401 MECANIX)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fengju.gao@stdu.edu.cn

射线衍射图.

2.1 分子动力学模拟

这一节中, 简要回顾了本文所采用的分子动力学模型, 包括势能函数、弯曲的周期性边界条件等.

势能函数是SMA (Second-moment approximation of the density of states in the tight-binding formalism) 势^[11], 其详情和相关测试见参考文献^[12]. 在模拟过程中, 时间积分采用Verlet算法和Gear校正预测法.

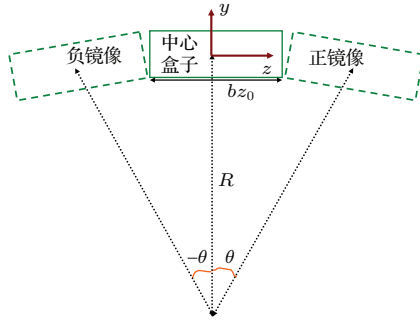


图1 弯曲的周期性边界条件示意图

Fig. 1. The schematic diagram of bending periodic boundary condition.

在分子动力学计算中, 纳米线的弯曲是由弯曲的周期性边界条件实现的^[10], 如图1所示. 图1中, 中心盒子的长度 $bz_0 = 1.2821$ nm, 弯曲角 $\theta = 5.1172 \times 10^{-4}$ rad, 弯曲半径 $R = bz_0/\theta$, 坐标原点位于中心盒子的中心. 设中心盒子内共有 n 个原子, 第 i 个原子的坐标为 $\mathbf{r}_i^0 (x_i^0, y_i^0, z_i^0)$. 为了实现纳米线的弯曲, 镜像盒子需要从中心盒子旋转 θ 角, 即采用弯曲的周期性边界条件, 第 i 个原子的正镜像原子坐标为

$$\begin{pmatrix} x_i^{+1} \\ y_i^{+1} + R \\ z_i^{+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ 0 & \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 + R \\ z_i^0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

第 i 个原子的负镜像原子坐标为

$$\begin{pmatrix} x_i^{-1} \\ y_i^{-1} + R \\ z_i^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 + R \\ z_i^0 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

我们采用上述势能函数和周期性边界条件模拟得到了弯曲的中心盒子, 如图2所示. 图2中, X , Y 和 Z 分别对应于Cu纳米线的 $[\bar{1}12]$, $[1\bar{1}1]$ 和 $[110]$ 晶向, 所构建纳米线的晶体取向和截面形状与稳恒态下的Cu纳米线一致.

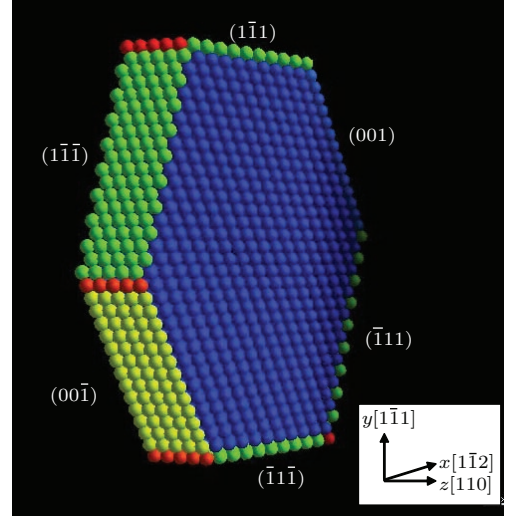


图2 (网刊彩色) 单晶Cu纳米线的中心盒子(4900个原子)

Fig. 2. (color online) The central box of the Cu nanowire (4900 atoms).

2.2 倒空间旋转法

设共有 $2N$ 个镜像盒子, Z 轴正负方向各有 N 个. 中心盒子内第 i 个原子在第 I 个镜像盒子内的镜像原子的坐标为 $\mathbf{r}_i^I (x_i^I, y_i^I, z_i^I)$:

$$\begin{pmatrix} x_i^I \\ y_i^I + R \\ z_i^I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(I\theta) & -\sin(I\theta) \\ 0 & \sin(I\theta) & \cos(I\theta) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 + R \\ z_i^0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

若 $-N \leq I < 0$, 表示 Z 轴负方向的镜像盒子; 若 $I = 0$, 表示中心盒子; 若 $0 < I \leq N$, 表示 Z 轴正方向的镜像盒子.

在倒空间 $\mathbf{q} (q_x, q_y, q_z)$ 处中心盒子内原子引起的衍射波振幅为

$$\text{ampl}^0(\mathbf{q}) \propto k s^0(\mathbf{q})$$

$$= \sum_{i=1}^n f_{\text{Cu}}(|\mathbf{q}|, E) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^0), \quad (4)$$

其中 \mathbf{q} 为散射波矢, $ks^0(\mathbf{q})$ 表示运动学求和 $\sum_{i=1}^n f_{\text{Cu}}(|\mathbf{q}|, E) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^0)$, $f_{\text{Cu}}(|\mathbf{q}|, E)$ 表示 Cu 原子的散射因子, 绝对值符号表示忽略了原子散射因子对 $\mathbf{q}(q_x, q_y, q_z)$ 方向的依赖, E 为入射波的能量. 对于相干 X 射线衍射, E 为常量.

第 I 个镜像盒子内原子引起的衍射波振幅的常规求法(本文称之为正空间旋转法)为

$$\begin{aligned} \text{ampl}^I(\mathbf{q}) &\propto ks^I(\mathbf{q}) \\ &= \sum_{i=1}^n f_{\text{Cu}}(|\mathbf{q}|, E) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^I), \end{aligned} \quad (5)$$

上式中, $ks^I(\mathbf{q})$ 的计算需要对第 I 个镜像盒子内 n 个原子求和, 这要耗费很多计算时间. 倒空间旋转法与正空间旋转法最大的区别是 $ks^I(\mathbf{q})$ 的计算, 在倒空间旋转法中, $ks^I(\mathbf{q})$ 是通过 $ks^0(\mathbf{q})$ 得到的, 具体方法如下:

设

$$\begin{pmatrix} q_x^I \\ q_y^I \\ q_z^I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(I\theta) & \sin(I\theta) \\ 0 & -\sin(I\theta) & \cos(I\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$p^I = \exp\{-i[q_y R \cos(I\theta) + q_z R \sin(I\theta) - q_y R]\}, \quad (7)$$

(6) 式中, $\mathbf{q}^I(q_x^I, q_y^I, q_z^I)$ 是 $\mathbf{q}(q_x, q_y, q_z)$ 绕轴 ($q_y = 0, q_z = 0$) 旋转 $-I\theta$ 角得到的. 将 (3) 式代入 (5) 式, 得到

$$ks^I(\mathbf{q}) = p^I \sum_{i=1}^n f_{\text{Cu}}(|\mathbf{q}|, E) \exp\{-i[q_x^I x_i^0 + q_y^I y_i^0 + q_z^I z_i^0]\}, \quad (8)$$

$$ks^I(\mathbf{q}) = p^I ks^0(\mathbf{q}^I). \quad (9)$$

由 (9) 式可知, 如果 $ks^0(\mathbf{q}^I)$ 已知, 那么在计算 $ks^I(\mathbf{q})$ 时, 无需再求和 n 次. 如果所扫描的倒空间形状为以轴 ($q_y = 0, q_z = 0$) 为中心的圆柱, 那么可以直接得到 $ks^0(\mathbf{q}^I)$, 或者间接通过插值的方法得到 $ks^0(\mathbf{q}^I)$. 所以, 倒空间旋转法适用于以轴 ($q_y = 0, q_z = 0$) 为中心的圆柱形倒空间扫描.

中心盒子和 $2N$ 个镜像盒子内所有原子引起的

总衍射波振幅为

$$\text{ampl}(\mathbf{q}) \propto ks(\mathbf{q}) = \sum_{I=-N}^N ks^I(\mathbf{q}), \quad (10)$$

总的衍射强度为

$$\text{intensity}(\mathbf{q}) \propto \text{ampl}(\mathbf{q})^* \text{ampl}(\mathbf{q}). \quad (11)$$

3 结果与讨论

我们利用倒空间旋转法计算了弯曲 Cu 纳米线片段的相干 X 射线衍射图, 如图 3(a) 所示. 从图 3(a) 中我们可以看到 10 个衍射斑, 它们来自于 Cu 纳米线的 $\{111\}$ 面、 $\{220\}$ 面和 $\{311\}$ 面的衍射. 作图时, 我们对衍射强度取了对数, 所以能清晰地观察到衍射截断杆. 为了比较与常规方法的差异, 我们利用正空间旋转法计算了 Cu 纳米线的 X 射线衍射图, 如图 3(b) 所示. 通过比较, 不难发现利用两种方法得到的二维衍射图几乎完全一致. 为了观察方便, 我们又分别绘制了 q_y 扫描 ($q_x = 0, q_z = 0$) 和 q_z 扫描 ($q_x = 0, q_y = 0$) 两幅一维图, 如图 4 所示. 从图 4(a) 中可以看出, 对于 q_y 扫描, 两种方法几乎没有任何差别. 对于 q_z 扫描, 在衍射强度很低时, 两种方法存在微小差别, 如图 4(b) 所示. 这一差别是在求 $ks^I(\mathbf{q})$ 时, 由插值计算所导致的. 所以, 计算点 $\mathbf{q}(q_x, q_y, q_z)$ 的密度越大, 利用倒空间旋转法得到的 X 射线衍射图越精确.

另外, 图 3(a) 需要的计算时间为 1278 s, 图 3(b) 需要的计算时间为 13110 s, 所以, 采用倒空间旋转法与正空间旋转法计算所需时间之比为 1 : 10.3, 大约等于 $1/(2N + 1)$. 我们通过分析方程 (9)、方程 (5) 和方程 (10) 也可以得到该结论. 由方程 (9) 可知, 倒空间旋转法在计算 $ks^I(\mathbf{q})$ 时, 无需求和. 而由方程 (5) 可知, 正空间旋转法需要对第 I 个镜像盒子内的 n 个原子求和. 再通过方程 (10) 我们可以看出两种计算方法所需时间之比应该为 $1/(2N + 1)$. 所以, 利用倒空间旋转法的计算效率明显高于正空间旋转法, 如果我们增加镜像盒子的个数 $2N$, 那么倒空间旋转法的效率会更高.

倒空间旋转法可以拓展到其他由周期性边界条件引起的纳米线变形情形, 如拉伸(压缩)和扭转. 倒空间旋转法与正空间旋转法的主要区别是 $ks^I(\mathbf{q})$ 的计算, 所以, 我们分别给出了拉伸(压缩)和扭转相对应的 $ks^I(\mathbf{q})$ 的解析式以及适用范围.

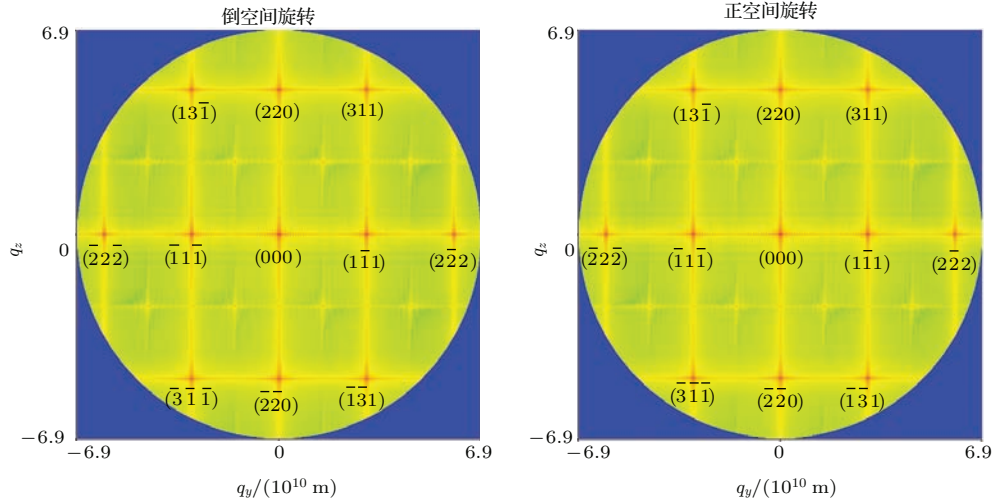


图3 (网刊彩色) 弯曲纳米线片段的相干 X 射线衍射图 ($q_x = 0$) (a) 倒空间旋转法; (b) 正空间旋转法
 Fig. 3. (color online) The coherent X-ray diffraction patterns of segment of bent nanowire $q_x = 0$: (a) rotation in the reciprocal space; (b) rotation in the real space.

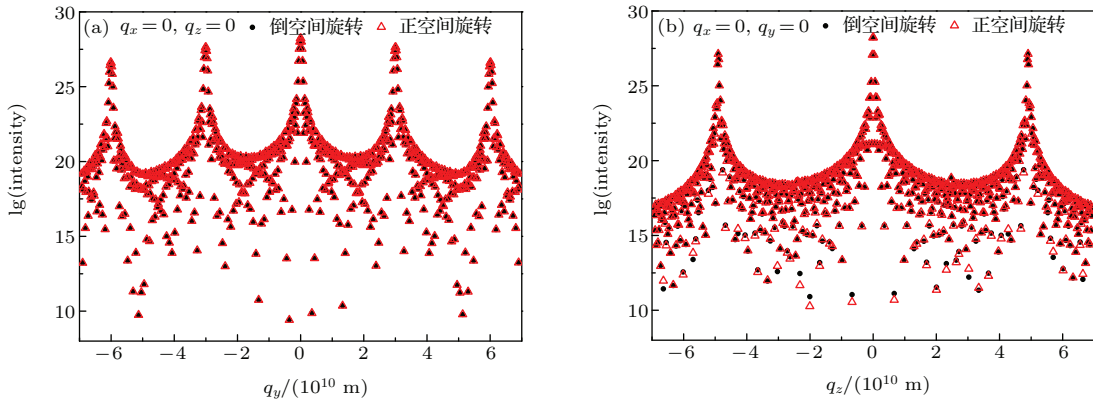


图4 (网刊彩色) 弯曲纳米线片段的相干 X 射线衍射图 (intensity 代表衍射强度) (a) 衍射强度随着 q_y 的变化; (b) 衍射强度随着 q_z 的变化
 Fig. 4. (color online) The coherent X-ray diffraction patterns of segment of bent nanowire: (a) q_y scan; (b) q_z scan.

对于拉伸(压缩), 设其拉伸(压缩)系数为 C_{tension} , 其周期性边界条件为

$$\begin{pmatrix} x_i^I \\ y_i^I \\ z_i^I - IC_{\text{tension}}b_{z0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

$ks^I(\mathbf{q}) = p^I ks^0(\mathbf{q}'^I)$, 其中, $\mathbf{q}'^I = \mathbf{q}$, $p^I = \exp[-i(q_z IC_{\text{tension}}b_{z0})]$, 上述结论适用于任何形状的倒空间扫描. 当 $C_{\text{tension}} = 1$ 时, 上述边界条件为普通的纳米线表面弛豫所采用的周期性边界条件.

对于扭转, 设中心盒子的扭转角为 2θ , 其周期

性边界条件为

$$\begin{pmatrix} x_i^I \\ y_i^I \\ z_i^I - Ib_{z0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(I\theta) & -\sin(I\theta) & 0 \\ \sin(I\theta) & \cos(I\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_i^0 \\ y_i^0 \\ z_i^0 \end{pmatrix}, \quad (13)$$

$ks^I(\mathbf{q}) = p^I ks^0(\mathbf{q}'^I)$, 其中

$$p^I = \exp[-i(q_z Ib_{z0})],$$

$\mathbf{q}'^I(q_x^I, q_y^I, q_z^I)$ 的表达式为

$$\begin{pmatrix} q_x' \\ q_y' \\ q_z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(I\theta) & \sin(I\theta) & 0 \\ -\sin(I\theta) & \cos(I\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}, \quad (14)$$

上述结论适用于以轴 ($q_x = 0, q_y = 0$) 为中心的圆柱形倒空间扫描.

4 结 论

本文首先利用分子动力学结合弯曲的周期性边界条件, 模拟得到了弯曲的 Cu 纳米线片段, 然后采用倒空间旋转法计算了其相干 X 射线衍射图, 并与常规方法进行了比较, 得到如下结论:

1) 除了因插值引起的极其微小差别外, 倒空间旋转法的计算结果与常规方法一致, 计算点 $\mathbf{q}(q_x, q_y, q_z)$ 的密度越大, 所得结果与常规方法差别越小;

2) 倒空间旋转法所需计算时间约为常规正空间旋转法的 $1/(2N + 1)$, 镜像盒子越多, 倒空间旋转法效率越高;

3) 倒空间旋转法适用于以轴 ($q_y = 0, q_z = 0$) 为中心的圆柱形倒空间扫描;

4) 倒空间旋转法可以拓展到纳米线的拉伸 (压缩) 和扭转变形的情况.

这一计算方法, 能帮助人们快速寻找对纳米线弯曲敏感的衍射斑, 预测纳米线被辐照长度对衍射图的影响, 指导实验, 辅助数据分析.

本文作者衷心感谢 MECANIX 项目的资助和王艳召博士在论文写作过程中给予的诸多指导和帮助.

参考文献

- [1] Somogyi A, Tucoulou R, Martinez-Criado G, Homs A, Cauzid J, Bleuet P, Bohic S, Simionovici A 2005 *J. Synchrotron Rad.* **12** 208
- [2] Bonanno P L, Gautier S, Gmili Y El, Moudakir T, Sirenko A A, Kazimirov A, Cai Z H, Martin J, Goh W H, Martinez A, Ramdane A, Gratiet L L, Malouf N, Assouar M B, Ougazzaden A 2013 *Thin Solid Films.* **541** 46
- [3] Hong X G, Du L C, Ye M P, Weng Y X 2004 *Chin. Phys. Soc.* **13** 720
- [4] Wang C L, Tsai S J, Chen J W, Shiu H W, Chang L Y, Lin K H, Hsu H C, Chen Y C, Chen C H, Wu C L 2014 *App. Phys. Lett.* **105** 123115
- [5] Yamada T, Wang J, Sakata, O, Sandu C S, He Z B, Kamo T, Yasui S, Setter N, Funakubo H 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 3259
- [6] Chamard V, Diaz A, Stangl J, Labat S 2009 *J. Strain Anal. Eng. Des.* **44** 533
- [7] Chamard V, Stangl J, Labat S, Mandl B, Lechner R T, Metzger T H 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 272
- [8] Keplinger M, Kriegner D, Stangl J, Thomas M, Bernhard M, Wintersberger E, Bauer G 2010 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res B* **268** 316
- [9] Ren Z, Mastropietro F, Davydok A, Langlais S, Richard M I, Furter J J, Thomas O, Dupraz M, Verdier M, Beutier G, Boesecke P, Cornelius T W 2014 *J. Synchrotron Rad.* **21** 1128
- [10] Cai W, Fong W, Elsen E, Weinberger C R 2008 *J. Mech. Phys. Solids* **56** 3242
- [11] Rosato V, Guillope M, Legrand B 1989 *Philos. Mag. A* **59** 321
- [12] Gailhanou M, Roussel J M 2013 *Phy. Rev. B* **88** 224101

Calculation of coherent X-ray diffraction from bent Cu nanowires*

Gao Feng-Ju[†]

(Department of Mathematics and Physics, Shijiazhuang TieDao University, Shijiazhuang 050043, China)

(Institute of Applied Physics, Shijiazhuang TieDao University, Shijiazhuang 050043, China)

(Received 12 December 2014; revised manuscript received 28 January 2015)

Abstract

A method of calculating coherent X-ray diffraction from a bent nanowire, simulated by the molecular dynamics technique under the bent periodic boundary condition, is reported. The segment of nanowire under the X-ray beam consists of the central box and $2N$ image boxes. X-ray diffraction from this segment of nanowire is obtained from a single calculation of the amplitude of diffraction from the atoms in the central box according to the kinematic theory. Contributions from the image boxes are then obtained by rotations of this amplitude in the reciprocal space and additional phase factors to take into account the position of the image boxes with respect to the central box. This method will be called rotation in the reciprocal space (RRS). Comparison between the RRS and the full calculation of the diffracted amplitude from all the atoms in the central box and the $2N$ image boxes (full kinematic sum) is done in the Cu nanowire case. The bending of an FCC Cu nanowire oriented along a $\langle 110 \rangle$ direction with an equilibrium shape made up of $\{100\}$ and $\{111\}$ facets is calculated by using the SMA (The second-moment approximation of the density of states in the tight-binding formalism) potential. The Cartesian x , y , and z axes correspond, respectively, to $[\bar{1}12]$, $[1\bar{1}1]$ and $[110]$ directions. The bending occurs in the y - z plane. The calculation time of the RRS method is about $1/(2N + 1)$ times that obtained by doing the full kinematic sum, the RRS method being more efficient when the number of image boxes N is a bigger one. A very small difference in the calculated intensity between the RRS and the full kinematic sum comes from the interpolation in the reciprocal space. So the RRS method is more accurate, when there are more points calculated in the reciprocal space. Similarly, the RRS method can be applied to tension, compression and torsion of the nanowires, When using the molecular dynamics simulation under periodic boundary conditions. In the cases of tension and compression, it is simpler as only the phase factors have to be considered. Results are also reported in this paper.

Keywords: nanowire, molecular dynamics, coherent X-ray diffraction, periodic boundary conditions

PACS: 81.07.Gf, 61.05.cc, 62.20.F–

DOI: 10.7498/aps.64.138102

* Project supported by the Program for Science and Technology of University and College, Hebei Province, China (Grant No. Z2013060), and ANR (Grant No. ANR-11-BS10-01401 MECANIX).

[†] Corresponding author. E-mail: fengju.gao@stdu.edu.cn