

18,12

Моделирование складчатых и рулонных упаковок углеродных нанолент

© А.В. Савин¹, Е.А. Корзникова², С.В. Дмитриев^{2,3}

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

E-mail: asavin@center.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию 6 мая 2015 г.)

Предложена простая модель молекулярной цепи на плоскости, позволяющая описать складчатые и рулонные упаковки графеновых нанолент. С использованием данной модели получены возможные стационарные состояния однослойных графеновых нанолент, показана их устойчивость и рассчитана энергия как функция длины наноленты L . Полученные результаты легко интерпретируются с учетом того, что образование ван-дер-ваальсовых связей приводит к выигрышу энергии, а изгиб наноленты — к ее проигрышу. Показано, что при $L > 13.39$ nm минимальную энергию среди изученных конформаций имеет рулонная упаковка, которая возможна для нанолент с длиной $L \geq 5.77$ nm. При меньших значениях длины наноленты существует только плоская ее форма. Простота предложенной модели позволяет рассматривать динамику рулонов графеновых нанолент большой длины на достаточно больших интервалах времени.

А.В. Савин благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 14-13-00982), Е.А. Корзникова — грант Президента РФ для молодых ученых МК-5283.2015.26 С.В. Дмитриев — The Tomsk State University Academic D.I. Mendeleev Fund Program (2014–2015). Расчеты проведены на суперкомпьютере Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. Введение

В последнее время проводятся интенсивные исследования графена в различных конформациях, что вызвано его уникальными электрическими и механическими свойствами [1–6]. Графен является двумерной структурой, имеющей рекордные жесткость и прочность на разрыв, но легко изгибающейся в пространстве. В особый класс углеродных наноматериалов можно выделить вторичные структуры (складки, рулоны), устойчивость которых обеспечивают слабые невалентные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия атомов углерода. Еще в 1960 г. было обнаружено, что при использовании графитовой смазки из плоских кусков графита образуются микроскопические рулоны, играющие роль роликовых подшипников и обеспечивающих низкое значение коэффициента трения [7]. Нанолента графена, сворачиваясь в рулон, образует новую квазидномерную структуру, имеющую в поперечном сечении форму усеченной спирали Архимеда. Геометрическая форма рулона определяется балансом выигрыша энергии за счет увеличения числа ван-дер-ваальсовых связей между соприкасающимися листами графена и потери энергии на изгиб наноленты.

Имеется несколько экспериментальных технологий получения рулонов нанолент графена и изучения их структуры и свойств [8–13]. Свойства рулонной упаковки углеродных нанолент изучались в серии теоретических

работ. Электрические, оптические и механические свойства рулонов коротких нанолент моделировались из первых принципов [14–16]. Механические свойства рулонов из более длинных нанолент и различные сценарии их самосборки описаны с использованием метода молекулярной динамики в работах [17–27]. Механические свойства рулонов длинных нанолент были описаны в рамках континуальной модели упругого стержня свернутого в спираль [17,22,28,29], в которой энергия изгиба стержня компенсируется энергетическим выигрышем от взаимодействия соприкасающихся стенок.

Структурной особенностью рулонов нанолент является наличие у них внутренней полости, благодаря которой рулоны при низких температурах могут служить эффективным хранилищем атомов водорода [30,31], а отдельный рулон может выполнять роль ионного канала [32]. При поперечном сжатии внутренняя полость рулона может полностью закрываться. Это свойство делает молекулярную систему из параллельно уложенных рулонов эффективным устройством, чувствительным к сжатию, которое может быть использовано в качестве нанососа и наночастотного фильтра [29,33]. Выпучивание рулонов под действием осевого сжатия, кручения и поперечного изгиба моделировалось в работе [34].

При моделировании динамики складок и рулонов нанолент всегда использовались полноатомные модели. Такие модели требуют значительных компьютерных ресурсов и не позволяют рассматривать динамику

длинных нанолент на значительных отрезках времени. Поэтому обычно рассматриваются рулоны, имеющие только два или три витка. Сложность полноатомных моделей также затрудняет проведение полного анализа возможных стационарных упаковок длинных нанолент. Для преодоления этих трудностей в настоящей работе предложена модель наноленты, учитывающая ее продольную и изгибную деформацию, а также ван-дер-ваальсовы взаимодействия ее атомов. В рамках этой модели описаны возможные стационарные состояния рулонных упаковок графеновых нанолент, исследована их устойчивость.

2. Цепная модель углеродной наноленты

Графеновая нанолента представляет собой ленту постоянной ширины, вырезанную из плоского листа графена. Как известно, графен — это упруго изотропный материал, поэтому продольная и изгибная жесткости наноленты слабо зависят от ее хиральности. Для определенности рассмотрим наноленту со структурой зигзаг, представленную на рис. 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 $r_0 = 0.1418 \text{ nm}$ — равновесная длина валентной связи C–C. Трансляционные ячейки этой структуры образуют атомы, расположенные вдоль линий, параллельных оси z . Рассмотрим такие движения наноленты, при которых атомы углерода, расположенные на линиях, параллельных оси z , перемещаются как жесткое целое в плоскости xu , но не в направлении z . Тогда эти атомные линии можно рассмотреть как эффективные частицы, двигающиеся в плоскости xu , а движение наноленты сведется к движению цепи из этих частиц (рис. 1, *b*).

Таким образом, продольные и изгибные движения наноленты могут быть описаны как движения цепи частиц в плоскости xu . Модель цепи схематически представлена на рис. 1, *c*. Гамильтониан цепи имеет вид

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

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

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

отвечает за продольную жесткость цепи, расстояние между соседними частицами $r_n = |\mathbf{v}_n|$, где вектор

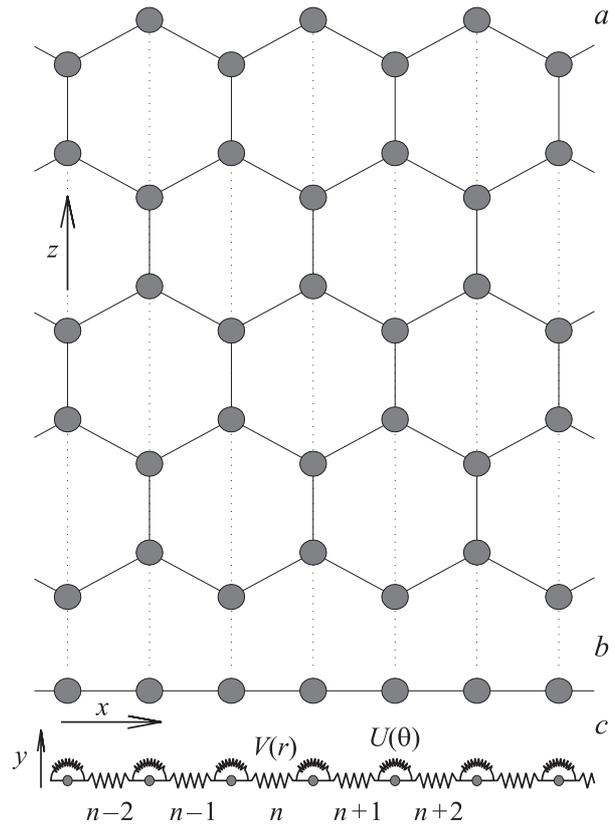


Рис. 1. Нанолента со структурой зигзаг (*a*) и ее цепная модель (*b*). Трансляционные ячейки наноленты занумерованы индексом n . *c* — модель цепи частиц на плоскости xu , описывающая продольную и изгибную подвижность углеродной наноленты. Потенциал $V(r)$ описывает продольную жесткость, а угловой потенциал $U(\theta)$ — изгибную жесткость цепи.

$\mathbf{v}_n = (x_{n+1} - x_n, y_{n+1} - y_n)$ соединяет частицы n и $n + 1$. Угловой потенциал

$$U(\theta) = \epsilon [\cos(\theta) + 1] \quad (3)$$

отвечает за изгибную жесткость цепи, косинус n -го „валентного“ угла $\cos \theta_n = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n) / r_{n-1} r_n$. Потенциал $W_i(r_{nk})$ ($i = 1, 2$) описывает слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия частиц n и k , расположенных на расстоянии $r_{nk} = \sqrt{(x_k - x_n)^2 + (y_k - y_n)^2}$. Индекс $i = 1$ для нечетной разности $k - n$ и $i = 2$ для четного значения разности. Потенциал W_i , действующий между слоями наноленты, должен быть принят во внимание при моделировании ее складывания или скручивания. Без данного потенциала единственной устойчивой конфигурацией будет плоская форма наноленты.

Для определения значений параметров K и ϵ в (2) и (3), найдем дисперсионные кривые углеродной наноленты, соответствующие дисперсионным кривым модельной цепи. Для этого рассмотрим наноленту структуры зигзаг, лежащую в плоскости xz (рис. 1, *a*). Проанализируем динамику наноленты, когда ее атомы могут смещаться только в направлении x (продольные смещения)

и в направлении y (поперечные смещения), при этом все атомы в каждой атомной цепочке, параллельной оси z , смещаются одинаково. Пусть x_n и y_n — координаты смещения атомов n -й трансляционной ячейки, тогда без учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий (они не проявляются в случае плоской наноленты) гамильтониан наноленты может быть записан в форме

$$H = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + P(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) \right], \quad (4)$$

где точка обозначает дифференцирование по времени t , а вектор $\mathbf{u}_n = (x_n, y_n)$. Первое слагаемое в сумме (4) описывает кинетическую энергию, а второе — потенциальную энергию межатомного взаимодействия, приходящиеся на один атом углерода n -й трансляционной ячейки.

Воспользуемся стандартным набором потенциалов метода молекулярной динамики [35]. Валентную связь между соседними атомами углерода α и β опишем потенциалом

$$U_1(\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta) = \epsilon_1 \{ \exp[-\alpha_0(r - r_0)] - 1 \}^2, \quad r = |\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta|, \quad (5)$$

где $\epsilon_1 = 4.9632$ eV — энергия валентной связи, а $r_0 = 0.1418$ nm — равновесная длина валентной связи. Энергию деформации валентного угла между соседними атомами углерода α, β, γ опишем потенциалом

$$U_2(\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\gamma) = \epsilon_2 (\cos \varphi - \cos \varphi_0)^2, \quad (6)$$

где $\cos \varphi = (\mathbf{u}_\gamma - \mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta) / (|\mathbf{u}_\gamma - \mathbf{u}_\beta| \cdot |\mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}_\beta|)$, равновесное значение валентного угла $\varphi_0 = 2\pi/3$. Значения параметров $\alpha_0 = 17.889$ nm⁻¹ и $\epsilon_2 = 1.3143$ eV находятся из частотного спектра малоамплитудных колебаний листа графита [36]. Каждые четыре атома углерода $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, соединенные валентными связями, образуют двугранные (торсионные) углы, энергия деформации которых

$$U_3(\phi) = \epsilon_3 (1 - \cos \phi), \quad (7)$$

где ϕ — соответствующий торсионный угол (в равновесии $\phi = 0$), энергия $\epsilon_3 = 0.499$ eV.

Детальное обсуждение и обоснование выбора потенциалов взаимодействия (5)–(7) приведены в [35]. Этот набор потенциалов использовался для моделирования теплопереноса вдоль углеродных нанотрубок [37,38], нанолент [35], для анализа их локализованных колебаний [39–44] и изучения теоретической прочности и посткритического поведения графена, подвергнутого деформации [45–48].

Гамильтониану (4) соответствует система уравнений движения

$$\begin{aligned} -M\ddot{\mathbf{u}}_n = & F_1(\mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}, \mathbf{u}_{n+3}) + F_2(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}, \mathbf{u}_{n+2}) \\ & + F_3(\mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) + F_4(\mathbf{u}_{n-3}, \mathbf{u}_{n-2}, \mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n), \end{aligned} \quad (8)$$

где функции

$$F_k = \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_k} P(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4), \quad k = 1, 2, 3, 4.$$

Для удобства анализа перейдем от абсолютных координат $\mathbf{u}_n(t)$ к относительным $\mathbf{w}_n(t) = \mathbf{u}_n(t) - \mathbf{u}_n^0$, где \mathbf{u}_n^0 — координата положения равновесия n -го узла. Для анализа малоамплитудных колебаний воспользуемся линейным приближением. При малых смещениях $|\mathbf{w}_n| \ll r_0$ от анализа нелинейной системы уравнений движения (8) можно перейти к анализу линейной системы

$$\begin{aligned} -M\ddot{\mathbf{w}}_n = & B_1 \mathbf{w}_n + B_2 (\mathbf{w}_{n-1} + \mathbf{w}_{n+1}) \\ & + B_3 (\mathbf{w}_{n-2} + \mathbf{w}_{n+2}) + B_4 (\mathbf{w}_{n-3} + \mathbf{w}_{n+3}), \end{aligned} \quad (9)$$

где матрицы

$$\begin{aligned} B_1 = & F_{11} + F_{22} + F_{33} + F_{44}, \quad B_2 = F_{12} + F_{23} + F_{34}, \\ B_3 = & F_{13} + F_{24}, \quad B_4 = F_{14}, \end{aligned}$$

а матрица

$$F_{kl} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{w}_k \partial \mathbf{w}_l} P(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}).$$

Будем искать решение линейной системы (9) в виде волны

$$\mathbf{w}_n(t) = \mathbf{A} \exp[i(qn - \omega t)], \quad (10)$$

где ω — частота волны, \mathbf{A} — вектор амплитуд, $q \in [0, \pi]$ — безразмерное волновое число. После подстановки выражения (10) в линейную систему (9) получим дисперсионное уравнение

$$|B_1 + 2 \cos(q)B_2 + 2 \cos(2q)B_3 + 2 \cos(3q)B_4 - \omega^2 E| = 0, \quad (11)$$

где E — единичная матрица.

Дисперсионное уравнение (11) относительно квадрата частоты ω^2 является многочленом второго порядка. Соответствующая дисперсионная кривая имеет две ветви: $0 \leq \omega_y(q) \leq \omega_x(q)$, как показано на рис. 2 сплошными линиями. Нижняя ветвь $\omega = \omega_y(q)$ описывает дисперсию поперечных плоских волн наноленты, когда узлы решетки выходят из плоскости наноленты и совершают движения вдоль оси y (поперечные колебания наноленты). Верхняя ветвь $\omega = \omega_x(q)$ описывает дисперсию плоских продольных волн, когда узлы остаются в плоскости двумерной решетки и совершают движения вдоль оси x (продольные колебания наноленты). Частоты продольных и поперечных колебаний монотонно увеличиваются с ростом q . Определим скорости соответствующих длинноволновых фононов. Скорость плоских продольных фононов

$$v_x = a \lim_{q \rightarrow 0} \omega_x(q)/q = 17.51 \text{ km/s},$$

скорость изгибных фононов

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

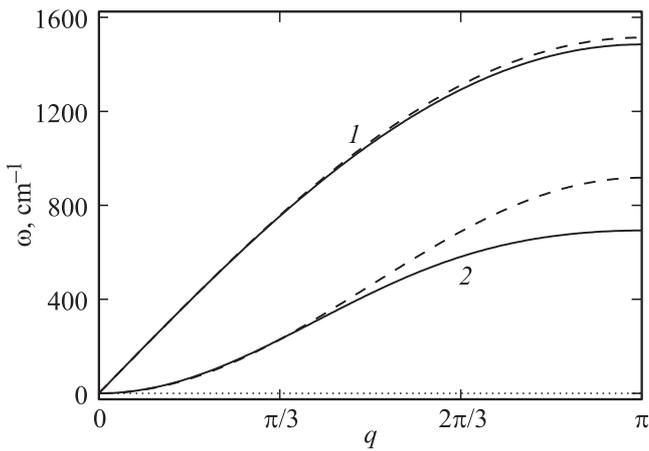


Рис. 2. Вид дисперсионных кривых углеродной наноленты большой ширины для продольных (1) и поперечных (изгибных) фононов (2). Штриховые линии — дисперсионные кривые, полученные в рамках цепной модели.

Аналогично можно получить дисперсионные кривые, используя модель цепи. В этом случае энергия потенциального взаимодействия в гамильтониане (4)

$$P(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1}) = V(r_n) + U(\theta_n).$$

Подберем значения параметров потенциалов (2), (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

$$K = 405 \text{ N/m}, \quad \epsilon = 3.50 \text{ eV}. \quad (12)$$

Дисперсионные кривые цепи при этих значениях параметров потенциалов показаны на рис. 2 штриховыми линиями. Продольная и изгибная жесткости цепи и наноленты точно совпадают.

Ван-дер-ваальсово взаимодействие пары атомов углерода, принадлежащих смежным слоям наноленты, описывается потенциалом Леннарда–Джонса

$$W_0(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (13)$$

где r — расстояние между атомами углерода. Параметры потенциала Леннарда–Джонса $\epsilon = 0.002757 \text{ eV}$ и $\sigma = 0.3393 \text{ nm}$ подобраны так, чтобы воспроизвести энергию межплоскостного взаимодействия [49], межплоскостное расстояние [5051] и сжимаемость вдоль оси c графита [52]. Потенциал (13) показан на рис. 3, кривая 1.

Дальнодействующее взаимодействие узлов цепи n и k описывается ван-дер-ваальсовым взаимодействием атомов наноленты элементарной ячейки n с атомами эле-

ментарной ячейки k . Поэтому энергия взаимодействия

$$W_1(r) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} [W_0(r_{j,1}) + W_0(r_{j,2})], \quad (14)$$

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

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

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

$$W_2(r) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} [W_0(r_{j,3}) + W_0(r_{j,4})], \quad (15)$$

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

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

если разница $k - n$ является четным числом.

Потенциалы взаимодействия (14), (15) хорошо аппроксимируются модифицированным потенциалом Леннарда–Джонса

$$W(r) = 4\epsilon_i[(\sigma_i/f(r))^{12} - (\sigma_i/f(r))^6],$$

$$f(r) = r_i(r/r_i)^{\alpha_i}, \quad r_i = 2^{1/6}\sigma_i. \quad (16)$$

Для потенциала (14) параметры модифицированного потенциала $\epsilon_1 = 0.008652 \text{ eV}$, $\sigma_1 = 0.31636 \text{ nm}$, $\alpha_1 = 0.86$. Для потенциала (15) параметры $\epsilon_2 = 0.008029 \text{ eV}$, $\sigma_2 = 0.32607 \text{ nm}$, $\alpha_2 = 0.90$. Потенциалы взаимодействия элементарных ячеек наноленты (14), (15) и соответствующие модифицированные потенциалы Леннарда–Джонса (16) показаны на рис. 3 (тонкие сплошные и

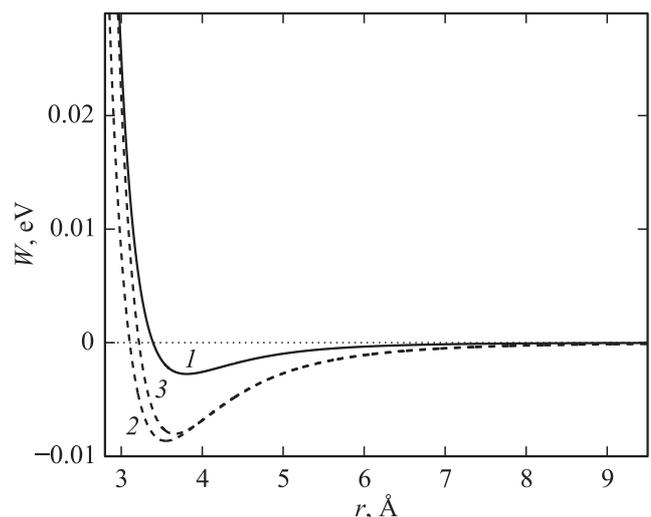


Рис. 3. Потенциал Леннарда–Джонса (13), описывающего невалентное взаимодействие пары атомов углерода, принадлежащих смежным слоям наноленты (1); потенциалы взаимодействия элементарных ячеек наноленты $W_1(r)$ (2) и $W_2(r)$ (3). Тонкими сплошными линиями показаны потенциалы (14) и (15), а штриховыми — соответствующие модифицированные потенциалы Леннарда–Джонса (16).

штриховые кривые 2 и 3). Как видно из рисунка, имеет место практически полное совпадение этих потенциалов.

3. Вторичные структуры однослойной наноленты

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

$$E = \sum_{n=1}^{N-1} V(r_n) + \sum_{n=2}^{N-1} U(\theta_n) + \sum_{n=1}^{N-4} \sum_{k=n+4}^N W(r_{nk}) \rightarrow \min : \{\mathbf{u}_n\}_{n=1}^N, \quad (17)$$

т. е. минимизировать потенциальную энергию модельной цепи из N узлов по координатам ее звеньев $\{\mathbf{u}_n\}_{n=1}^N$ (вектор $\mathbf{u}_n = (u_{n,1}, u_{n,2})$ 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 $\{\mathbf{u}_n^0\}_{n=1}^N$ находились собственные значения матрицы вторых производных размерности $2N \times 2N$

$$B = \left(\frac{\partial E}{\partial u_{n,i} \partial u_{k,j}} \Big|_{\{\mathbf{u}_m^0\}_{m=1}^N} \right)_{n=1, i=1, k=1, j=1}^{N, 2, N, 2}. \quad (18)$$

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 три первых 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 $\lambda_i > 0$ отвечают собственные колебания структуры с частотами $\omega_i = \sqrt{\lambda_{3+i}/M}, i = 1, \dots, 2N - 3$.

Структура стационарного состояния цепи определяется ее начальной конфигурацией, используемой при решении задачи на минимум (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 двумерном пространстве. Так, цепь из $N = 140$ звеньев (нанолента длины $L = (N - 1)a = 17.070$ nm) кроме линейной имеет другие устойчивые упаковки (рис. 4): рулонную упаковку (а), двухслойную (b) и трехслойную (c) складчатые упаковки и схлопнутую рулонную упаковку (d).

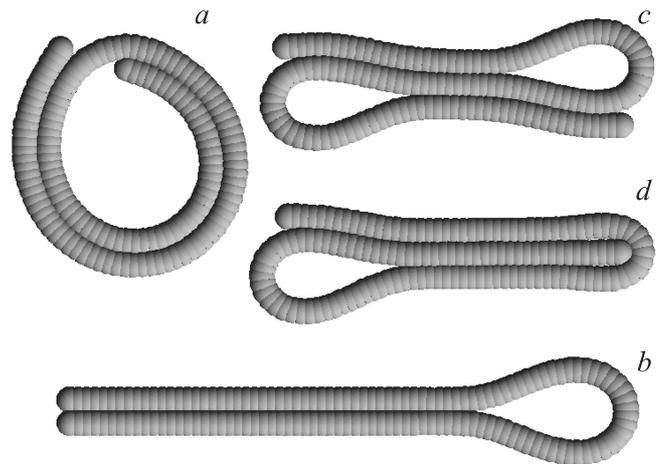


Рис. 4. Стационарные устойчивые упаковки наноленты длины $L = 17.070$ nm (число звеньев цепи $N = 140$). *a* — двухвитковый рулон, *b* — двойная складка, *c* — тройная складка, *d* — схлопнутый рулон. Устойчивой также является прямая цепь, моделирующая плоскую наноленту (здесь не показана).

Для сравнения энергий различных упаковок удобно использовать значение полной потенциальной энергии системы, нормированное на число звеньев цепи $E_0 = E/N$. При $N = 140$ основная плоская структура наноленты имеет энергию $E_0 = -0.00453$ eV. Рулонная упаковка (рис. 4, *a*) имеет энергию -0.01395 eV, двойная складка (рис. 4, *b*) — энергию -0.01214 eV, тройная складка (рис. 4, *c*) — энергию -0.00352 eV, схлопнутый рулон (рис. 4, *d*) — энергию -0.00662 eV. Данные результаты легко объяснить, имея в виду, что формирование ван-дер-ваальсовых связей снижает общую энергию структуры, в то время как увеличение кривизны цепи увеличивает энергию. Для наноленты данной длины самой энергетически выгодной является рулонная упаковка. Все изученные неплоские структуры, за исключением тройной складки, имеют энергию ниже, чем плоская. Самой невыгодной является структура тройной складки наноленты, поскольку она имеет две петли с большой кривизной, лишённые ван-дер-ваальсовых связей, а такие петли характеризуются относительно высокой энергией.

Зависимость нормированной энергии E_0 различных стационарных упаковок наноленты от ее длины L показана на рис. 5, *a*. При длинах $L < 5.77$ nm плоская структура является единственной устойчивой конфигурацией наноленты. При $L \geq 5.77$ nm уже существует устойчивая рулонная упаковка, при $L \geq 6.02$ nm — двойная складка, при $L \geq 7.49$ nm — тройная складка, а при $L \geq 10.19$ nm — устойчивый схлопнутый рулон. Как видно из рисунка, плоская структура наноленты является основной по энергии при длинах $L < 10.93$ nm. При длине $10.93 \leq L < 13.39$ nm основной по энергии является двойная складка, а при длинах $L \geq 13.39$ nm

основной по энергии всегда остается рулонная упаковка наноленты.

Для проверки адекватности цепной модели были выполнены проверочные расчеты для полноатомной модели наноленты шириной $L_z = 2.55$ nm и длиной $L_x = 12.16, 24.44, 49.00$ и 98.12 nm (лента состоит из 1200, 2400, 4800 и 9600 атомов углерода). При моделировании использовались потенциалы взаимодействий (5)–(7) и (13). В качестве начальных брались рулонные упаковки наноленты, соответствующие решению задачи на минимум (17) для цепной модели с $N = 100, 200, 400$ и 800 . Поперечные сечения соответствующих рулонных упаковок показаны на рис. 6, *a–d*. Релаксация полноатомной модели не выявила заметных отклонений от начальных конфигураций. Численное моделирование динамики при низкой температуре $T = 3$ К показало, что начальная структура рулона практически не меняется, т. е. стационарное состояние спирали модельной двумер-

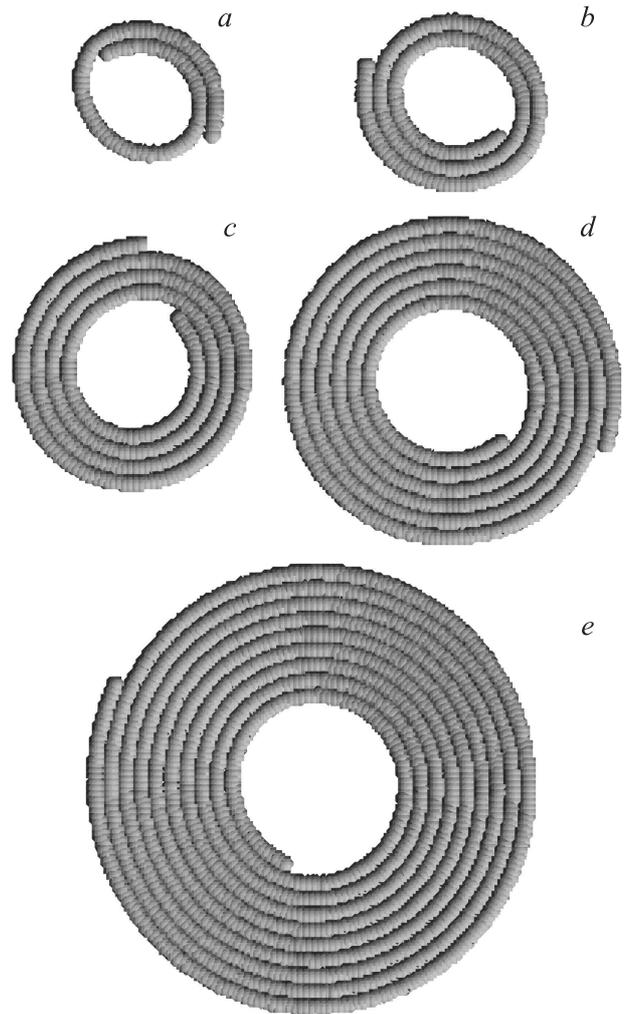


Рис. 6. Вид поперечного сечения рулонной упаковки наноленты при ее различной длине. *a* — $L = (N - 1)a = 12.16$ nm (число узлов цепи $N = 100$), *b* — $L = 24.44$ nm ($N = 200$), *c* — $L = 49.00$ nm ($N = 400$), *d* — $L = 98.12$ nm ($N = 800$), *e* — $L = 196.36$ nm ($N = 1600$).

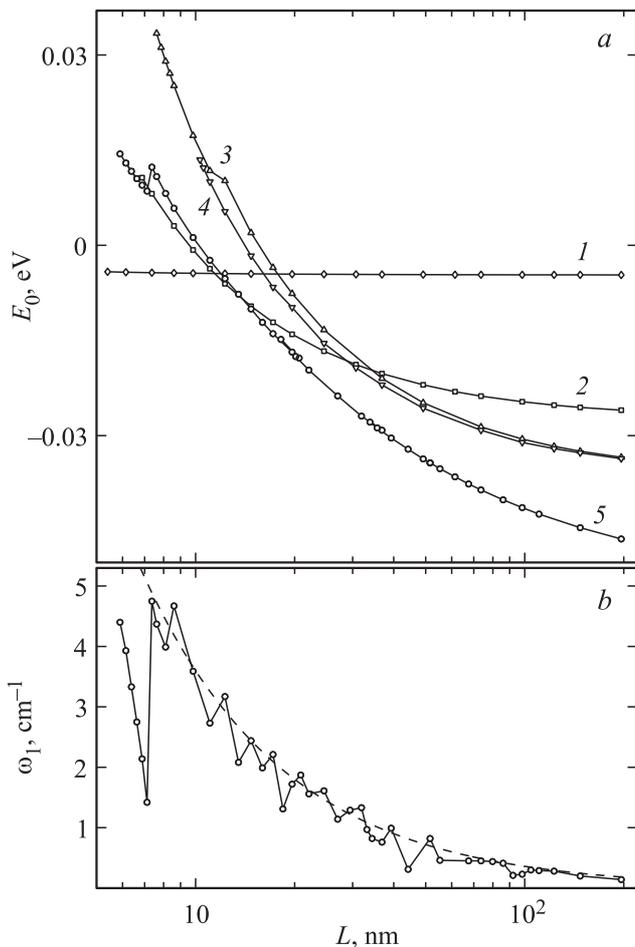


Рис. 5. *a*) Зависимость от длины наноленты L ее нормированной энергии E_0 для плоской наноленты (1), двукратной (2) и трехкратной (3) складки наноленты, рулонной складки (4) и рулонной упаковки наноленты (5). *b*) Зависимость от L наименьшей частоты собственного колебания рулона ω_1 . штриховая кривая — аппроксимация $\omega_1 = 36/L$ (размерность длины $[L]$ — nm, размерность частоты $[\omega_1]$ — cm^{-1}).

ной цепи соответствует стационарному состоянию трехмерного рулона. Это подтверждает высокую точность цепной модели.

При длине $L \geq 13.39$ nm рулонная упаковка наноленты является самой энергетически выгодной. В поперечном сечении рулонная упаковка имеет форму усеченной спирали Архимеда (рис. 6). Шаг спирали (наименьшее расстояние между атомами соседних слоев) $h = 0.34$ nm. Внутри спирали всегда есть незаполненная полость. Размер полости монотонно растет с увеличением длины наноленты. При больших длинах наноленты L ее рулонная упаковка в поперечном сечении имеет форму сферической шайбы радиуса $R_2 \approx 0.4L^{0.47}$, имеющей внутреннее отверстие радиуса $R_1 \approx 0.67L^{0.2}$ (все размеры даны в нанометрах).

Собственное колебание рулона с наименьшей частотой ω_1 соответствует самой мягкой моде рулонной

упаковки. Данной моде соответствует периодическое скручивание-раскручивание рулона. Поперечное сечение рулона периодически движется по спирали Архимеда вперед и назад к ее центру. Как показано на рис. 5, b , эта частота немонотонно зависит от длины наноленты L . Тем не менее при $L \rightarrow \infty$ выполняется асимптотика $\omega_1 \approx 36/L$ (размерность $[L]$ — nm, $[\omega_1]$ — cm^{-1}). Это подтверждает асимптотику частоты ω_1 , полученную аналитически в работах [17,28].

4. Заключение

В работе предложена двумерная модель цепи (рис. 1, c), позволяющая точно и эффективно описывать складчатые и рулонные конформации графеновых нанолент. Гамильтониан модели (1) учитывает продольную и изгибную жесткость наноленты, а также ван-дер-ваальсовы взаимодействия между слоями наноленты. Модель цепи описывает только те моды деформации наноленты (рис. 1, a), где атомные ряды, параллельные оси z перемещаются как жесткое целое в плоскости xu , но не в направлении z . Параметры цепной модели подобраны так, чтобы воспроизвести низкочастотную часть фоновых дисперсионных кривых плоской графеновой наноленты (рис. 2). Ван-дер-ваальсовы взаимодействия между трансляционными ячейками наноленты описаны модифицированным потенциалом Леннарда–Джонса (рис. 3).

Равновесные конфигурации цепной модели использовались в качестве начальных для нахождения равновесных конфигураций полноатомной модели наноленты. Релаксация полноатомной модели не выявила заметных отклонений от начальных конфигураций, что подтверждает высокую точность цепной модели.

Потенциальная энергия на один атом была рассчитана в рамках цепной модели для плоских нанолент, рулонов, двойных складок, тройных складок и схлопнутых рулонов наноленты как функции ее длины L (рис. 4 и 5). Было установлено, что в диапазоне $L < 5,77$ nm стабильна только плоская конфигурация наноленты. Для $L \geq 5,77$ nm существуют устойчивые рулонные структуры. Наноленты с $L \geq 6,02$ nm ($L \geq 7,49$ nm) могут поддерживать стабильные двойные (тройные) складки. Схлопнутый рулон возможен только для $L \geq 10,19$ nm. Для $L < 10,93$ nm плоская нанолента имеет наименьшую энергию из всех рассмотренных структур. Для нанолент с длиной в диапазоне $10,93 \leq L < 13,39$ nm наиболее низкая энергия наблюдается для двухслойной складки, а при $L \geq 13,39$ nm — для рулонной упаковки. Эти результаты могут быть легко интерпретированы с учетом конкуренции между выделением энергии при образовании ван-дер-ваальсовых связей и затратой энергии на изгиб наноленты.

В последующих работах планируется использование предложенной цепной модели для моделирования структуры, термостабильности и теплового расширения рулонов длинных нанолент, поскольку при нулевой темпера-

туре именно рулоны имеют наименьшую энергию для $L \geq 13,39$ nm.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [3] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon* **48**, 2127 (2010).
- [4] J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 336 (2014).
- [5] J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, N. Srikanth, K. Zhou. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 19 505 (2014).
- [6] J.A. Baimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **39**, 69 (2014).
- [7] W. Bollmann, J. Spreadborough. *Nature* **186**, 29 (1960).
- [8] G. Cheng, I. Calizo, X. Liang, B.A. Sperling, A.C. Johnston-Peck, W. Li, J.E. Maslar, C.A. Richtera, A.R.H. Walker. *Carbon* **76**, 257 (2014).
- [9] H.Q. Zhou, C.Y. Qiu, H.C. Yang, F. Yu, M.J. Chen, L.J. Hu, Y.J. Guo, L.F. Sun. *Chem. Phys. Lett.* **501**, 475 (2011).
- [10] X. Chen, R.A. Boulous, J.F. Dobson, C.L. Raston. *Nanoscale*, **5**, 498 (2013).
- [11] M.V. Savoskin, V.N. Mochalin, A.P. Yaroshenko, N.I. Lazareva, T.E. Konstantinova, I.V. Barsukov, I.G. Prokofiev. *Carbon* **45**, 2797 (2007).
- [12] X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, K. Jiang. *Nano Lett.* **9**, 2565 (2009).
- [13] A.L. Chuvilin, V.L. Kuznetsov, A.N. Obraztsov. *Carbon* **47**, 3099 (2009).
- [14] H. Pan, Y. Feng, J. Lin. *Phys. Rev. B* **72**, 085 415 (2005).
- [15] R. Ruruli, V. R. Coluci, D.S. Galvao. *Phys. Rev. B* **74**, 085 414 (2006).
- [16] Y. Chen, J. Lu, Z. Gao. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1625 (2007).
- [17] X. Shi, N.M. Pugno, Y. Cheng, H. Gao. *J. Appl. Phys.* **95**, 163 113 (2009).
- [18] B.V.C. Martins, D.S. Galvao. *Nanotechnology* **21**, 075 710 (2010).
- [19] S. Huang, B. Wang, M. Feng, X. Xu, X. Cao, Y. Wang. *Surf. Sci.* **634**, 3 (2015).
- [20] E. Perim, R. Paupitz, D.S. Galvao. *J. Appl. Phys.* **113**, 054 306 (2013).
- [21] Y. Wang, H.F. Zhan, C. Yang, Y. Xiang, Y.Y. Zhang. *Comp. Mater. Sci* **96** 300 (2015).
- [22] X. Shi, Y. Cheng, N.M. Pugno, H. Gao. *J. Appl. Phys.* **96**, 053 115 (2010).
- [23] Z. Zhang, T. Li. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 081 909 (2010).
- [24] L. Chu, Q. Xue, T. Zhang, C. Ling. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15 217 (2011).
- [25] N. Patra, Y. Song, P. Kral. *ACS Nano* **5**, 1798 (2011).
- [26] H.Y. Song, S.F. Geng, M.R. An, X.W. Zha. *J. Appl. Phys.* **113**, 164 305 (2013).
- [27] Q. Yin, X. Shi. *Nanoscale* **5**, 5450 (2013).
- [28] X. Shi, N.M. Pugno, H. Gao. *Acta Mech. Solida Sin.* **23**, 484 (2010).
- [29] X. Shi, N.M. Pugno, H. Gao. *Int. J. Fract.* **171**, 163 (2011).
- [30] V.R. Coluci, S.F. Braga, R.H. Baughman, D.S. Galvao. *Phys. Rev. B* **75**, 125 404 (2007).

- [31] S.F. Braga, V.R. Coluci, R.H. Baughman, D.S. Galvao. *Chem. Phys. Lett.* **441**, 78 (2007).
- [32] X. Shi, Y. Cheng, N.M. Pugno, H. Gao. *Small* **6**, 739 (2010).
- [33] X. Shi, Q. Yin, N.M. Pugno, H. Gao. *J. Appl. Mech.* **81**, 1014 (2013).
- [34] Z. Zhang, Y. Huang, T. Li. *J. Appl. Phys.* **112**, 063 515 (2012).
- [35] A.V. Savin, Y.S. Kivshar, B. Hu. *Phys. Rev. B* **82**, 195 422 (2010).
- [36] A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Europhys. Lett.* **82**, 66 002 (2008).
- [37] A.V. Savin, Y.S. Kivshar, B. Hu. *Europhys. Lett.* **88**, 26 004 (2009).
- [38] A.V. Savin, B. Hu, Y.S. Kivshar. *Phys. Rev. B* **80**, 195 423 (2009).
- [39] A.V. Savin, Y.S. Kivshar. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 111 903 (2009).
- [40] A.V. Savin, Y.S. Kivshar. *Europhys. Lett.* **89**, 46 001 (2010).
- [41] A.V. Savin, Y.S. Kivshar. *Phys. Rev. B* **81**, 165 418 (2010).
- [42] Е.А. Корзникова, А.В. Савин, Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 238 (2012).
- [43] E.A. Korznikova, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev. *Europhys. Lett.* **102**, 60 004 (2013).
- [44] J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Europhys. Lett.* **100**, 36 005 (2012).
- [45] J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin. *Phys. Rev. B* **86**, 035 427 (2012).
- [46] С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 632 (2011).
- [47] Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *ФТТ* **54**, 813 (2012).
- [48] E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *J. Phys. D* **47**, 345 307 (2014).
- [49] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel. *Phys. Rev. B* **69**, 155 406 (2004).
- [50] A. Ludsteck. *Acta. Cryst. A* **28**, 59 (1972).
- [51] Y.X. Zhao, I.L. Spain. *Phys. Rev. B* **40**, 993 (1989).
- [52] W.B. Gauster, I.J. Fritz. *J. Appl. Phys.* **45**, 3309 (1974).