

12,19

Особенности низкочастотной колебательной динамики и низкотемпературная теплоемкость двустенных углеродных нанотрубок

© М.В. Авраменко, С.Б. Рошаль

Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: avramenko.marina@gmail.com

(Поступила в Редакцию 21 июля 2015 г.

В окончательной редакции 12 октября 2015 г.)

Построена континуальная модель низкочастотной динамики двустенной углеродной нанотрубки. В рамках предложенного подхода рассмотрено образование низкочастотной части фононного спектра двустенной нанотрубки из фононных спектров образующих ее одностенных нанотрубок. Рассмотрено влияние окружения на фононный спектр одиночной двустенной углеродной нанотрубки. Предложен комбинированный способ оценки коэффициентов ван-дер-ваальсова взаимодействия между стенками нанотрубки на основе спектроскопических данных и известных величин упругих модулей графита. Также рассчитана низкотемпературная удельная теплоемкость двустенных углеродных нанотрубок, которая в области применимости модели ($T < 35$ К) оказывается значительно меньше, чем сумма удельных теплоемкостей двух образующих ее индивидуальных одностенных нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-12-10004).

1. Введение

Двустенные углеродные нанотрубки (ДУНТ) можно рассматривать как самые маленькие в мире коаксиальные кабели, что в сочетании с их уникальными электронными свойствами [1,2] обуславливает будущее применение ДУНТ в нанoeлектронике. И поскольку при миниатюризации электронных устройств до наноразмеров их производительность и стабильность во многом зависят от эффективности охлаждения, исследование тепловых свойств ДУНТ представляет особый интерес. В частности, теплоемкость ДУНТ является одной из тех важных тепловых характеристик, которые в настоящее время остаются крайне малоизученными. Нам известно всего три работы [3–5], представляющие экспериментальные зависимости теплоемкости ДУНТ от температуры: первая из них — в широком температурном диапазоне $T = 223–573$ К, остальные две — при сверхнизких температурах до 20 [4] и 30 К [5]. Теоретически теплоемкость ДУНТ также мало изучена: авторы [6] исследовали теплоемкость соразмерных ДУНТ, представляя слои трубки как связанные осцилляторы, а в работе [7] был использован метод структурной молекулярной динамики. При этом авторы [6] утверждают, что низкотемпературная теплоемкость ДУНТ оказывается ниже, чем суммарная теплоемкость их отдельных слоев (примерно в 1.5 раза при $T = 10$ К). В [7], напротив, авторы приходят к заключению, что теплоемкость углеродных нанотрубок в пренебрежимо малой степени зависит как от диаметра трубок, так и от количества образующих их слоев. Заметим, что в эксперименте [5]

наблюдалось подтверждение выводов, сделанных авторами работы [6].

Таким образом, современные представления о теплоемкости ДУНТ являются неполными и в некоторой степени противоречивыми. Для исследования низкотемпературной теплоемкости ДУНТ мы развиваем недавно предложенную континуальную модель [8] низкочастотной динамики трубчатых наноструктур. Модель [8] основана на тех же идеях, что и более ранняя работа [9]. В рамках подходов [8,9] графен и свернутые из него индивидуальные нанотрубки рассматриваются как двумерные (не имеющие макроскопической толщины) мембраны, характеризующиеся всего тремя упругими коэффициентами. Работы [8,9] описывают только низкочастотные фононные моды нанотрубок, происходящие из акустических мод графена. При учете ван-дер-ваальсова взаимодействия между двойными стенками континуальная модель позволяет описать и низкочастотную динамику ДУНТ. В рамках континуального подхода в [8] была определена связь между радиальными дыхательными модами одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и дыхательно-подобными модами ДУНТ. В работе [10] данный подход был модифицирован для учета взаимодействия между нанотрубкой и ее окружением (упругой средой или другими нанотрубками в пучке). Оказалось, что в результате данного взаимодействия низкочастотный фононный спектр ОУНТ существенным образом перестраивается, а теплоемкость ОУНТ при сверхнизких температурах падает более чем на порядок, что соответствует доступным сегодня экспериментальным данным.

Целью настоящей работы является развитие модели низкочастотной динамики ДУНТ. В отличие от работы [8] мы учитываем не только радиальное, но и тангенциальное взаимодействие между стенками нанотрубки, что позволяет нам более подробно проанализировать связь между низкочастотным спектром ДУНТ и спектрами двух составляющих ее индивидуальных нанотрубок. Также, следуя логике [10], мы рассматриваем перестройку спектра индивидуальной ДУНТ под влиянием окружения. Полученная модель применяется для расчета низкотемпературной и сверхнизкотемпературной теплоемкости ДУНТ. Работа структурирована следующим образом. В разделе 2 представлена модель низкочастотной динамики ДУНТ, взаимодействующей с окружением, и обсуждаются ее ограничения. В разделе 3 рассматривается образование низкочастотного фонованого спектра ДУНТ из фонованых спектров составляющих ее ОУНТ, а также оцениваются коэффициенты межслоевого взаимодействия ДУНТ через модули упругости графита. В разделе 4 развитый нами подход применяется для расчета теплоемкости ДУНТ, а в Заключении приводятся обсуждение результатов и выводы.

2. Модель низкочастотной динамики ДУНТ, взаимодействующей с окружением

Следуя континуальной модели [8], выражение для плотности свободной энергии двумерной мембраны можно записать в виде

$$g = \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{ii}^2 + \mu \varepsilon_{ij}^2 + 2K(\Delta H)^2, \quad (1)$$

где λ и μ — плоские аналоги коэффициентов Ламе, K — прогибная упругость, $\Delta H = H - H_0$, H_0 — равновесная средняя кривизна мембраны, H — кривизна, приобретаемая мембраной в результате ее деформации, ε_{ij} — двумерный тензор деформации, зависящий в общем случае от H_0 и трехмерного поля смещений мембраны $\mathbf{u} = (u_r, u_\varphi, u_z)$. Последнее в цилиндрической системе координат зависит от угла φ и переменной z , равной расстоянию вдоль оси недеформированной мембраны. Изменение кривизны, линеаризованное по полю смещений и его производным, имеет вид

$$\Delta H = -(\Delta_s u_r)/(2R^2), \quad (2)$$

где

$$\Delta_s = 1 + \partial_\varphi^2 + R^2 \partial_z^2.$$

Заметим, что связь (в форме последнего слагаемого (1)) между изменением средней кривизны мембраны и энергией ее изгиба была установлена еще в пионерских работах Канхама и Хелфриша [11,12]. Также отметим, что плотность энергии (1) тождественна аналогичным выражениям из работ [8,10] и с точностью до определения упругих модулей и выбора способа

параметризации поля смещений эквивалентна [9]. Однако, как показывают результаты [13], энергия изгиба цилиндрической мембраны в принципе может задаваться и более сложным выражением, состоящим из двух слагаемых. Одно из них в плоской мембране вообще не вносит вклада в дисперсию акустических фононов. Другое слагаемое несколько отличается от квадрата изменения средней кривизны мембраны. Тем не менее уравнения движения, получаемые в рамках подходов [8,10] и [13], оказываются весьма близкими и различаются лишь членами, вообще не учитываемыми в традиционной механике оболочек [14]. Поэтому дальнейший анализ будем проводить в рамках более простого формализма работ [8,10].

При рассмотрении низкочастотной динамики ДУНТ нам необходимо учесть ван-дер-ваальсовое взаимодействие между ее слоями, основной вклад которого в полную энергию системы вносят три компонента

$$\begin{aligned} U_r &= \frac{G_r}{2} \int (u_r^{(1)} - u_r^{(2)})^2 d\varphi dz, \\ U_\varphi &= \frac{G_\varphi}{2} \int (u_\varphi^{(1)} - u_\varphi^{(2)})^2 d\varphi dz, \\ U_z &= \frac{G_z}{2} \int (u_z^{(1)} - u_z^{(2)})^2 d\varphi dz. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь U_r , U_φ и U_z — вклады радиального, тангенциальных поперечного и продольного взаимодействий, величины G_r , G_φ и G_z — материальные константы, описывающие данные взаимодействия, а $u_j^{(1)}$ и $u_j^{(2)}$ (где $j = r, \varphi, z$) — соответствующие компоненты полей смещений внутренней и внешней нанотрубок, образующих ДУНТ. Мы также предполагаем, что внешняя нанотрубка взаимодействует с окружением упругим образом, при этом, следуя [10], считаем, что окружение просто пытается скомпенсировать радиальное движение внешней нанотрубки. Аналогичные члены возможны и для тангенциального движения, однако они должны быть существенно меньше [10] и для упрощения модели не учитываются.

Уравнения движения мембраны, решения которых определяют зависимости поля смещений \mathbf{u} от координат и времени, находятся путем вариации функционала

$$\begin{aligned} A = \int & \left[R_1 g(u^{(1)}) + R_2 g(u^{(2)}) - \frac{\rho}{2} (R_1 (\dot{u}^{(1)})^2 + R_2 (\dot{u}^{(2)})^2) \right. \\ & \left. + \frac{C}{2} R_2 (u_r^{(2)})^2 \right] d\varphi dz dt + \int (U_r + U_\varphi + U_z) dt, \end{aligned} \quad (4)$$

где t — время, R_1 и R_2 — радиусы внутренней и внешней нанотрубок соответственно, ρ — одинаковая для обеих мембран поверхностная плотность, и C — пиннинг-коэффициент, описывающий радиальное взаимодействие внешней нанотрубки с окружением (упругой

средой или другими нанотрубками в пучке) [10]. Получившиеся уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \ddot{u}_r^{(1)} \rho R_1 &= -(\lambda + 2\mu) \left(\frac{u_r^{(1)}}{R_1} + \frac{\partial u_\varphi^{(1)}}{R_1 \partial \varphi} \right) - \lambda \frac{\partial u_z^{(1)}}{\partial z} \\ &\quad - K \frac{1}{R_1^3} \Delta_S^2 u_r^{(1)} + G_r (u_r^{(2)} - u_r^{(1)}), \\ \ddot{u}_\varphi^{(1)} \rho R_1 &= \frac{(\lambda + 2\mu)}{R_1} \left(\frac{\partial u_r^{(1)}}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 u_\varphi^{(1)}}{\partial \varphi^2} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_z^{(1)}}{\partial \varphi \partial z} \\ &\quad + \mu R_1 \frac{\partial^2 u_\varphi^{(1)}}{\partial z^2} + G_\varphi (u_\varphi^{(2)} - u_\varphi^{(1)}), \\ \ddot{u}_z^{(1)} \rho R_1 &= (\lambda + \mu) \frac{\partial u_r^{(1)}}{\partial \varphi \partial z} + (\lambda + 2\mu) R_1 \frac{\partial^2 u_z^{(1)}}{\partial z^2} + \lambda \frac{\partial u_r^{(1)}}{\partial z} \\ &\quad + \mu \frac{\partial^2 u_z^{(1)}}{R_1 \partial \varphi^2} + G_z (u_z^{(2)} - u_z^{(1)}), \\ \ddot{u}_r^{(2)} \rho R_2 &= -CR_2 u_r^{(2)} - (\lambda + 2\mu) \left(\frac{u_r^{(2)}}{R_2} + \frac{\partial u_\varphi^{(2)}}{R_2 \partial \varphi} \right) \\ &\quad - \lambda \frac{\partial u_z^{(2)}}{\partial z} - K \frac{1}{R_2^3} \Delta_S^2 u_r^{(2)} + G_r (u_r^{(1)} - u_r^{(2)}), \\ \ddot{u}_\varphi^{(2)} \rho R_2 &= \frac{(\lambda + 2\mu)}{R_2} \left(\frac{\partial u_r^{(2)}}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 u_\varphi^{(2)}}{\partial \varphi^2} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_z^{(2)}}{\partial \varphi \partial z} \\ &\quad + \mu R_2 \frac{\partial^2 u_\varphi^{(2)}}{\partial z^2} + G_\varphi (u_\varphi^{(1)} - u_\varphi^{(2)}), \\ \ddot{u}_z^{(2)} \rho R_2 &= (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_\varphi^{(2)}}{\partial \varphi \partial z} + (\lambda + 2\mu) R_2 \frac{\partial^2 u_z^{(2)}}{\partial z^2} \\ &\quad + \lambda \frac{\partial u_r^{(2)}}{\partial z} + \mu \frac{\partial^2 u_z^{(2)}}{R_2 \partial \varphi^2} + G_z (u_z^{(1)} - u_z^{(2)}). \end{aligned} \quad (5)$$

Заметим, что, согласно логике [10], упругие пиннинг-члены, ответственные за возвращающие силы, соответствующие тангенциальному и вращательному движению внешней нанотрубки как целого, должны быть существенно, по крайней мере на порядок, меньше члена, ответственного за радиальную возвращающую силу, и поэтому не содержатся ни в функционале (4), ни в уравнениях движения (5).

Чтобы решить систему (5), подставим $u_j = u_j^0 \exp(i(kz + n\varphi - \omega t))$, где $j = r, \varphi, z$; n — целое волновое число; k — модуль однокомпонентного волнового вектора, ω — циклическая частота. Обозначим $X = R^2 k^2 + n^2 - 1$, $\psi = (\lambda + \mu)nk$, $\alpha(R) = (\lambda + 2\mu)/R + KX^2/R^3 - R\rho\omega^2$, $\beta(R) = (\lambda + 2\mu)n^2/R + \mu k^2 R - R\rho\omega^2$, $\gamma(R) = (\lambda + 2\mu)k^2 R + \mu n^2/R - R\rho\omega^2$, $\sigma(R) = i(\lambda + 2\mu)n/R$, $\tau = ik\lambda$. Тогда равенство нулю определителя динамической матрицы \mathbf{M} задает шесть действительных законов

дисперсии $\omega_j = \omega_j(k, n)$

$\mathbf{M} =$

$$= \begin{bmatrix} \alpha(R_1) + G_r & \sigma(R_1) & \tau & -G_r & 0 & 0 \\ -\sigma(R_1) & \beta(R_1) + G_\varphi & \psi & 0 & -G_\varphi & 0 \\ -\tau & \psi & \gamma(R_1) + G_z & 0 & 0 & -G_z \\ -G_r & 0 & 0 & \alpha(R_2) + G_r + C(R_2) & \sigma(R_2) & \tau \\ 0 & -G_\varphi & 0 & -\sigma(R_2) & \beta(R_2) + G_\varphi & \psi \\ 0 & 0 & -G_z & -\tau & \psi & \gamma(R_2) + G_z \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Для некоторых высокосимметричных мод матрица (6) существенно упрощается, поскольку становится квазидиагональной. Так, например, низкочастотный спектр ДУНТ содержит всего четыре моды с $k = 0$ и $n = 0$. Квазидиагональность матрицы \mathbf{M} позволяет легко определить частоты этих мод. Первая пара из них — так называемые дыхательно-подобные моды (ДПМ) [15,16] ДУНТ. Их частоты можно найти как решения следующего квадратного уравнения:

$$\begin{aligned} [R_1(\omega_1^2 - \omega^2) + G'_r] \\ \times [R_2(\omega_2^2 - \omega^2) + G'_r + CR_2/\rho] - G_r'^2 = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где $G'_r = G_r/\rho$ и $\omega_i^2 = (\lambda + 2\mu)/\rho R_i^2$. Заметим, что для индивидуальной нанотрубки, не взаимодействующей с окружением, величина $(\lambda + 2\mu)/\rho R^2$ в точности равна квадрату частоты ее радиально-дыхательной моды (РДМ). Именно этот факт позволил определить зависимость G_r от диаметров нанотрубок и прояснить связь между частотами ДПМ и РДМ в работе [8].

Вторая пара мод ДУНТ с $k = 0$ и $n = 0$ характеризуется частотами

$$\omega_i = \sqrt{\frac{G_i(R_1 + R_2)}{\rho R_1 R_2}}, \quad (8)$$

где $i = \varphi, z$. Следует отметить, что первая из этих мод соответствует относительному вращению нанотрубок, а вторая — их относительному проскальзыванию. Естественно, без учета тангенциального взаимодействия между слоями нанотрубки частоты обеих мод становятся в точности равными нулю. Поэтому учет тангенциального взаимодействия в любой динамической модели, предлагаемой для расчета теплоемкости многослойных трубок, является обязательным. Именно на величины (8) в точке $k = 0$ приподнимаются соответствующие дисперсионные ветви ДУНТ при взаимодействии звуковых дисперсионных ветвей индивидуальных ОУНТ. Данный вопрос мы рассмотрим подробнее в следующем разделе, а в заключение этого кратко обсудим область применимости предлагаемой модели.

Любая континуальная модель может быть применима, если длина волны рассматриваемых волн существенно больше межатомных расстояний. Поскольку волновое число n равно числу осцилляций, которые делает рассматриваемая волна при обходе по периметру трубочатой

мембраны, фононы в ней можно характеризовать длиной эффективного волнового вектора

$$k_{\text{eff}} = \sqrt{k^2 + \left(\frac{n}{R}\right)^2}, \quad (9)$$

где под R следует понимать внутренний (меньший) радиус. Длина (9) в свою очередь определяет эффективную длину волн $2\pi/k_{\text{eff}}$, которая должна быть в несколько раз больше межатомного расстояния в структуре, что и является главным ограничением континуальной модели. Учитывая, что период решетки графена $a = 0.246 \text{ nm}$, мы считаем континуальную модель применимой в случае $k_{\text{eff}} < k_{\text{lim}}$, где $k_{\text{lim}} \sim 7 \text{ nm}^{-1}$.

Заметим, что в отличие от подходов типа [6,7], явно учитывающих периодичность ДУНТ, континуальная модель применима и для несоразмерных нанотрубок. Как известно, ДУНТ обладает периодичностью, только если отношение периодов образующих ее ОУНТ равно рациональному числу. Тем не менее значительное число структурно идентифицированных ДУНТ относится к несоразмерным. На наш взгляд, это никак не должно помешать существованию в подобных ДУНТ фононных дисперсионных ветвей, происходящих из длинноволновых акустических мод графена. В подтверждение отмеченного напомним, что при малых волновых векторах акустические ветви несоразмерных 3D-структур вполне четко идентифицируются в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов. Несоразмерность приводит к тому, что с ростом длины волнового вектора данные ветви расширяются и исчезают. Таким образом, звук с малыми волновыми векторами в таких структурах вполне может рассматриваться в континуальном приближении. Аналогично мы полагаем, что для расчета низкочастотного спектра ДУНТ континуальная модель также вполне приемлема. В дополнение заметим, что если размер первой зоны Бриллюэна, соразмерной ДУНТ, короче вектора k , характеризующего данный фонон в континуальном приближении, то, зная зонную структуру данной ДУНТ, всегда можно найти эквивалентный волновой вектор в ее первой зоне Бриллюэна. Разумеется, континуальная модель не может учесть возможные слабые искажения фононных ветвей, появляющиеся на границах сложной первой зоны.

3. Влияние на низкочастотную динамику ДУНТ взаимодействий между образующими ее нанотрубками и взаимодействия с окружением

Для того чтобы практически применять предложенную модель, нам прежде всего требуется оценить значения используемых в ней материальных констант. Следуя [8], будем использовать систему единиц, в которой размеры нанотрубки задаются в nm, длина волнового

вектора k — в nm^{-1} , а решения $\det|\mathbf{M}| = 0$ соответствуют частотам фононных мод в cm^{-1} . Для характеристики упругих свойств графенового листа возьмем те же оценки, что и в [8]: $\lambda/\rho \approx 2400 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{nm}^2$, $\mu/\rho \approx 5200 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{nm}^2$, $K/\rho \approx 12.5 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{nm}^4$. Величина модуля C зависит от материала, в котором находится ДУНТ. Рассмотрим вначале индивидуальную ДУНТ, не взаимодействующую с окружением ($C = 0$), и обсудим связь ее низкочастотного спектра со спектрами двух образующих ее ОУНТ.

Величину константы радиального межслоевого взаимодействия G_r для индивидуальной ДУНТ проще и надежней всего оценить на основе уравнения (7), связывающего частоты ее ДПМ с частотами РДМ индивидуальных ОУНТ. К сожалению, моды (8) в ДУНТ не являются резонансными и при помощи современных спектроскопических методов экспериментально наблюдаться не могут. Поэтому оценить константы G_φ и G_z можно лишь косвенно. Поскольку расстояние h между слоями ДУНТ, как правило, достаточно близко по значению к межплоскостному расстоянию в графите [17], можно оценить константы взаимодействий между слоями ДУНТ приближенно, выразив их через упругие модули графита.

Как известно, упругая энергия, отнесенная к единице объема кристалла, характеризуемого тензором деформаций ε_i , равна $c_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j/2$, где c_{ij} — матрица констант упругой жесткости кристалла [18]. С другой стороны, энергия межслоевого взаимодействия в ДУНТ задается формулами (3). Вводя следующие обозначения: l — длина ДУНТ, V — ее средний межслоевой объем, численно равный $\pi lh(R_1 + R_2)$, и выражая компоненты тензора деформаций ε_i в виде $\varepsilon_3 = (u_r^{(1)} - u_r^{(2)})/h$, $\varepsilon_4 = (u_\varphi^{(1)} - u_\varphi^{(2)})/h$, $\varepsilon_5 = (u_z^{(1)} - u_z^{(2)})/h$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\pi l}{2} c_{33} \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2} (u_r^{(1)} - u_r^{(2)})^2 &\approx C_r \pi l (u_r^{(1)} - u_r^{(2)})^2, \\ \frac{c_{44}}{2} \pi l \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2} (u_\varphi^{(1)} - u_\varphi^{(2)})^2 &\approx G_\varphi \pi l (u_\varphi^{(1)} - u_\varphi^{(2)})^2, \\ \frac{c_{44}}{2} \pi l \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2} (u_z^{(1)} - u_z^{(2)})^2 &\approx G_z \pi l (u_z^{(1)} - u_z^{(2)})^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Из соотношений (10) следует, что

$$G_r \approx \frac{c_{33}}{2} \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2}, \quad G_\varphi \approx G_z \approx \frac{c_{44}}{2} \frac{R_1 + R_2}{R_1 - R_2}. \quad (11)$$

Таким образом, для констант межслоевого взаимодействия в ДУНТ приближенно выполняются следующие соотношения:

$$\frac{G_r}{G_\varphi} \approx \frac{G_r}{G_z} \approx \frac{c_{33}}{c_{44}} \approx \left(\frac{v_{\text{LA}}}{v_{\text{TA}}}\right) \approx 7.75, \quad (12)$$

где v_{LA} и v_{TA} — скорости распространения продольной и поперечной акустических волн в графите. Согласно литературным данным [19], при атмосферном давлении $c_{33} \sim 38.7 \text{ GPa}$, $c_{44} \sim 5 \text{ GPa}$, $v_{\text{LA}} \sim 4.14 \text{ km/s}$

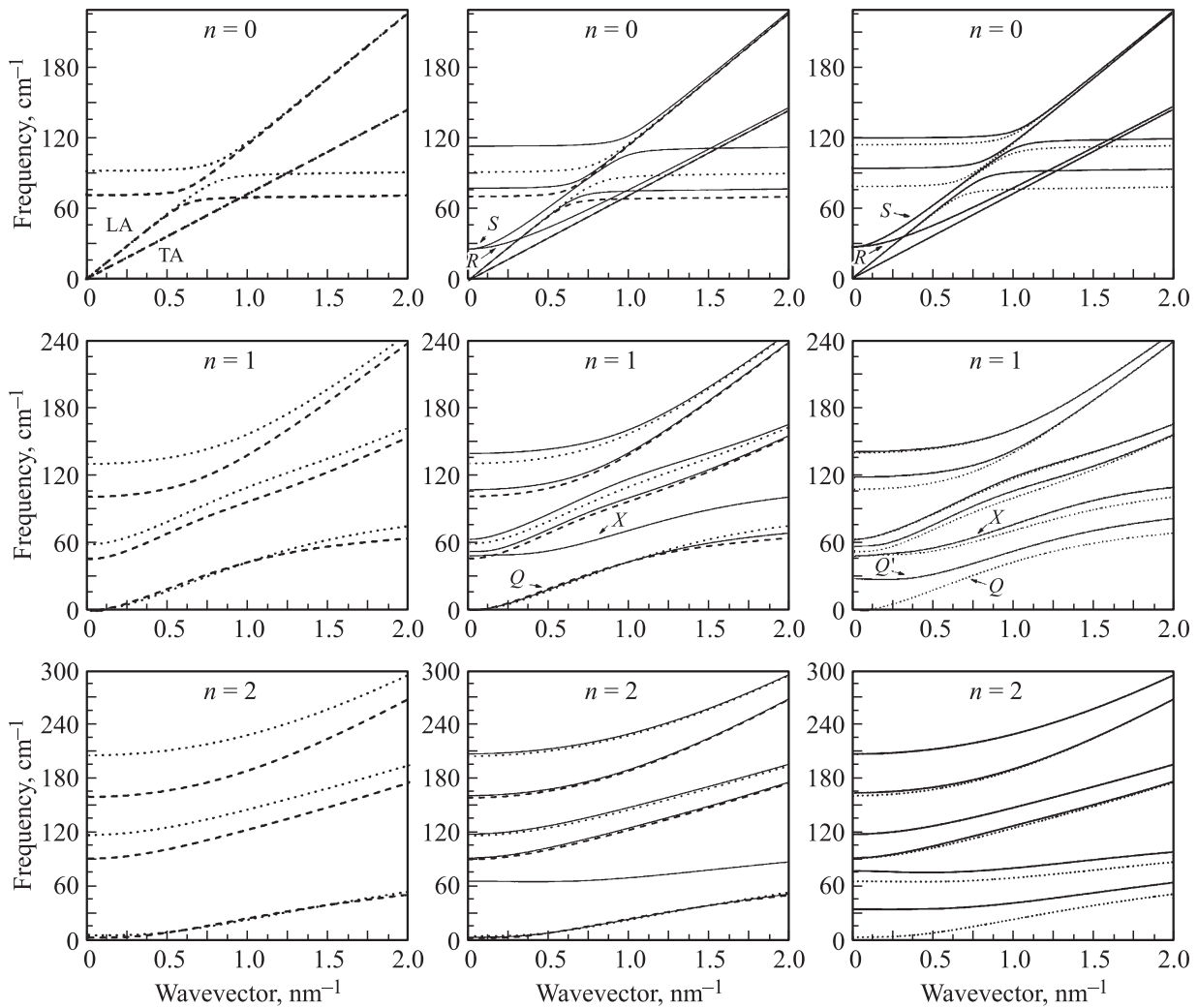


Рис. 1. Связь между низкочастотными фоновыми спектрами свободных ОУНТ (22, 14) и (40, 1) и ДУНТ (22, 14)@(40, 1). Спектры ОУНТ (22, 14) и (40, 1) показаны в первом столбце штриховыми и пунктирными линиями соответственно. Во втором столбце дополнительно наложен фоновый спектр свободной ДУНТ, показанный сплошными линиями. В последнем столбце тот же спектр свободной ДУНТ представлен пунктирной линией, а сверху сплошной линией изображен спектр ДУНТ, взаимодействующей с окружением. Фрагменты, представленные в каждом ряду, соответствуют дисперсионным кривым фоновонного спектра с одинаковым значением волнового числа n .

и $v_{TA} \sim 1.48$ km/s, что дает отношение между G_r и G_ϕ или G_z , приблизительно равное 7.75. Заметим, что симметрия ДУНТ предполагает различие величины констант G_ϕ и G_z , однако численно оценить разницу между ними пока не представляется возможным, поэтому далее будем полагать их равными друг другу. Также заметим, что формула (11) позволяет получить лишь грубую оценку G_r , поскольку приводит к ошибкам в десятки процентов по сравнению с оценкой на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния света и уравнения (7). Поэтому в дальнейшем будем брать спектроскопическую оценку G_r , а для получения G_ϕ и G_z использовать формулу (12).

Рис. 1 демонстрирует связь между низкочастотными спектрами свободных ОУНТ (22, 14) и (40, 1) и образованной из них ДУНТ (22, 14)@(40, 1). Значения

коэффициентов межслоевого взаимодействия в данной ДУНТ были определены на основе экспериментальных данных [20]: $G_r/\rho \sim 3844$ cm⁻² · nm, $G_\phi/\rho = G_z/\rho \sim 496$ cm⁻² · nm. Прежде всего отметим, что в низкочастотном спектре ДУНТ можно найти ряд дисперсионных ветвей, довольно хорошо совпадающих с ветвями в спектрах исходных одностенных нанотрубок. Например, в ДУНТ скорости распространения поперечной вращательной (v_{TA}) и продольной (v_{LA}) акустической волн, имеющих линейную дисперсию при $k \rightarrow 0$, совпадают с таковыми в ОУНТ:

$$v_{LA} = \sqrt{\frac{4\mu(\lambda + \mu)}{\rho(\lambda + 2\mu)}}, \quad v_{TA} = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (13)$$

Тем не менее низкочастотный фоновый спектр ДУНТ существенно отличается от простой суперпозиции фо-

нонных спектров, составляющих ее ОУНТ. Так происходит за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между слоями ДУНТ. Заметим, что и у свободной ОУНТ, и у свободной ДУНТ имеется ровно четыре голдстоуновские степени свободы (ГСС): вращение и движение как целого вдоль оси нанотрубки (две моды с $n = 0$), а также дважды вырожденное движение в направлении, перпендикулярном оси нанотрубки (соответствует $n = 1$). При „виртуальном“ образовании ДУНТ из двух ОУНТ половина ГСС должна пропасть.

Сначала рассмотрим, как проявляется исчезновение двух из четырех ГСС, которые при $k = 0$ соответствуют вращениям и сдвигам вдоль оси исходных нанотрубок. Поскольку сдвигать и вращать ДУНТ вдоль ее оси можно только как целое, из упомянутых выше четырех ГСС исчезают две их линейные комбинации: относительное вращение и относительный сдвиг нанотрубок, которые приобретают частоты (8) за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Дисперсионные кривые, соответствующие данным модам, в спектре ДУНТ обозначены индексами R и S (см. рис. 1, случай $n = 0$).

Аналогичным образом относительное движение двух нанотрубок, образующих ДУНТ, в перпендикулярном их общей оси направлении (естественно, с сохранением общего центра тяжести) больше не является ГСС и приводит к появлению возвращающей силы, обусловленной межслоевыми взаимодействиями. Поэтому частота дисперсионной ветви (обозначенной X), содержащей эту моду, не может быть нулевой при $k = 0$. В итоге у ДУНТ остается только одна дисперсионная ветвь с $n = 1$ (обозначенная индексом Q), частота которой стремится к нулю пропорционально k^2 .

Заметим, что при „виртуальном“ образовании ДУНТ из пары ОУНТ наиболее сильно взаимодействуют друг с другом пары близкорасположенных ветвей с преимущественно радиальной поляризацией и одинаковым значением n . Именно такие деформации внутренней и внешней трубок могут наиболее сильно „мешать“ друг другу. В случае $n \geq 1$ (см. случаи $n = 1$ и 2 в двух нижних рядах рис. 1) ветвь, в которой пара ОУНТ движется примерно синфазно, остается практически на старом месте, а ветвь, примерно соответствующая противофазному движению нанотрубок, приподнимается. При $n = 0$ (см. верхний ряд на рис. 1) заметно приподнимаются обе ветви. Таким образом, РДМ двух исходных ОУНТ (см. рис. 1, первый ряд, самые высокочастотные ветви) становятся ДПМ двустенной углеродной нанотрубки.

Теперь перейдем к обсуждению влияния радиального взаимодействия ДУНТ с окружением на ее колебательный спектр. Для того чтобы сделать это влияние заметным, мы положили величину $C/\rho \approx 4000 \text{ s}^{-2}$ и перестроили дисперсионные кривые для ДУНТ (22, 14)@(40, 1) (рис. 1, последний столбец). Наибольшему частотному сдвигу (в сторону больших частот) оказываются подвержены моды, имеющие преимущественно радиальную поляризацию. В частности, при $n = 0$ увеличиваются частоты ДПМ двустенной углеродной нанотрубки, а при

$n = 1$ ДУНТ теряет еще две ГСС (соответствующие двукратно вырожденному движению ДУНТ в плоскости, перпендикулярной ее оси). Вследствие этого дисперсионная ветвь Q поднимается вверх, занимая новое положение Q' . Таким образом, радиальный пиннинг приводит к весьма существенному уменьшению плотности фононных состояний в самой низкочастотной области спектра и должен заметно уменьшать сверхнизкотемпературную теплоемкость ДУНТ. В случае ОУНТ этот эффект также приводит к возникновению подобной щели в фононном спектре и, как следствие, к уменьшению сверхнизкотемпературной теплоемкости ОУНТ более чем на порядок [10]. Причина данного явления кроется в том, что именно самая низкочастотная дисперсионная ветвь (аналогичная ветви Q) вносит наибольший (до 90%) вклад в теплоемкость ОУНТ при сверхнизких температурах. Вопрос о влиянии радиального взаимодействия с окружением на теплоемкость ДУНТ более подробно рассмотрен в следующем разделе.

4. Низкотемпературная теплоемкость ДУНТ

Любая континуальная модель применима вплоть до тех температур, которые возбуждают лишь низкочастотные, описываемые моделью фононные моды. Следуя [10], мы считаем, что моды с частотами, для которых соотношение

$$\frac{h\nu}{k_B} \leq 9T \quad (14)$$

не выполняется, практически не возбуждаются температурой. В неравенстве (14) h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана. Учитывая, что самая низкочастотная мода ДУНТ (мода Q , рис. 1) на границе области применимости модели $k_{\text{eff}} = k_{\text{lim}} = 7 \text{ nm}^{-1}$ имеет частоту около 210 cm^{-1} , континуальную модель можно применять для анализа тепловых свойств ДУНТ вплоть до температур порядка 35 К.

Как следует из раздела 2, все колебательные моды ДУНТ с ненулевыми n и k четырежды вырождены, поскольку определитель (6) квадратичен по n и k . Кроме того, для каждого n и k возможно шесть низкочастотных колебательных мод, при возбуждении которых смещения соседних внутри слоя атомов углерода отличаются незначительно. Далее нам следует учесть, что на каждый фонон из каждой дисперсионной ветви в обратном пространстве приходится интервал $2\pi/L$. Наконец, перейдя в распределении Бозе [21] от суммирования к интегрированию, в низкотемпературном пределе записываем полную колебательную энергию ДУНТ в виде

$$U = \frac{L}{\pi} \sum_{n=-n_{\text{lim}}}^{n=n_{\text{lim}}} \sum_{j=1}^6 \int_0^{k_0(n)} \frac{h\nu_j(k, n)}{\exp\left(\frac{h\nu_j^{(1)}(k, n)}{k_B T}\right) - 1} dk, \quad (15)$$

где индекс j пробегает по шести дисперсионным ветвям, $n_{\text{lim}} = 8$ (моды с большим n всегда имеют частоту, не

удовлетворяющую (14)), $k_0(n)$ — максимальная длина волнового вектора, который при данном n еще удовлетворяет области применимости модели (14). Дифференцируя выражение (15) по температуре и численно интегрируя его по k , получаем зависимость теплоемкости ДУНТ от температуры. В качестве примера для расчетов мы выбрали несоразмерную ДУНТ (22, 14)@(40, 1), поскольку мы можем оценить величину как радиального, так и тангенциального межслоевого взаимодействия на основе экспериментальных данных [20] (см. раздел 3). На рис. 2, *a* приведены соответствующие результаты: кривая 1 — удельная теплоемкость данной ДУНТ, кривая 2 — сумма удельных теплоемкостей отдельных ОУНТ (22, 14) и (40, 1). Результаты расчетов показывают, что в области применимости модели ($T < 35$ К) сумма удельных теплоемкостей отдельных ОУНТ оказывается заметно больше, чем удельная теплоемкость соответствующей ДУНТ. Данный результат обусловлен межслоевыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в ДУНТ, которые весьма существенно повышают частоты некоторых мод в ее низкочастотном спектре (см. раздел 3).

На рис. 2, *b* представлены результаты расчетов удельной теплоемкости ДУНТ (22, 14)@(40, 1) в области сверхнизких температур: кривая 1 — расчеты без учета взаимодействия между ДУНТ и ее окружением, кривая 2 — с его учетом. Оценить отношение C/ρ на основе имеющихся в настоящее время экспериментальных данных не представляется возможным, поэтому мы приняли это отношение равным 100 s^{-2} . В [10] данная оценка была получена посредством анализа экспериментальных данных по теплоемкости пучков ОУНТ. При величине C/ρ порядка 100 s^{-2} расчет удельной теплоемкости ДУНТ показывает, что влияние окружения приводит к существенному (от 3 раз до более чем на порядок) падению теплоемкости ДУНТ только в области сверхнизких температур $T < 1.5$ К. Данный эффект заметен в масштабе рис. 2, *b*. При более высоких температурах $T = 1.5\text{--}35$ К существенное (в 1.5–2.5 раза) уменьшение удельной теплоемкости ДУНТ (по сравнению с суммой теплоемкостей образующих ДУНТ нанотрубок) обусловлено главным образом межслоевыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в ДУНТ, а не взаимодействием ДУНТ с окружением.

Отметим, что, даже если пренебречь взаимодействием ДУНТ с окружением, полностью корректно сравнить результаты наших расчетов с доступными сегодня экспериментальными данными [4,5] не представляется возможным. Помимо сведений об удельной теплоемкости образца и средних диаметрах ДУНТ, содержащихся в нем, необходимо также располагать такими структурными характеристиками и данными спектроскопии комбинационного рассеяния света, которые позволили бы сопоставить внутренний и внешний диаметры присутствующих в образце ДУНТ с частотами ДПМ тех же самых ДУНТ. Без подобного рода данных точно определить величину межслоевого ван-дер-ваальсова взаимодействия в ДУНТ (и, следовательно, корректно

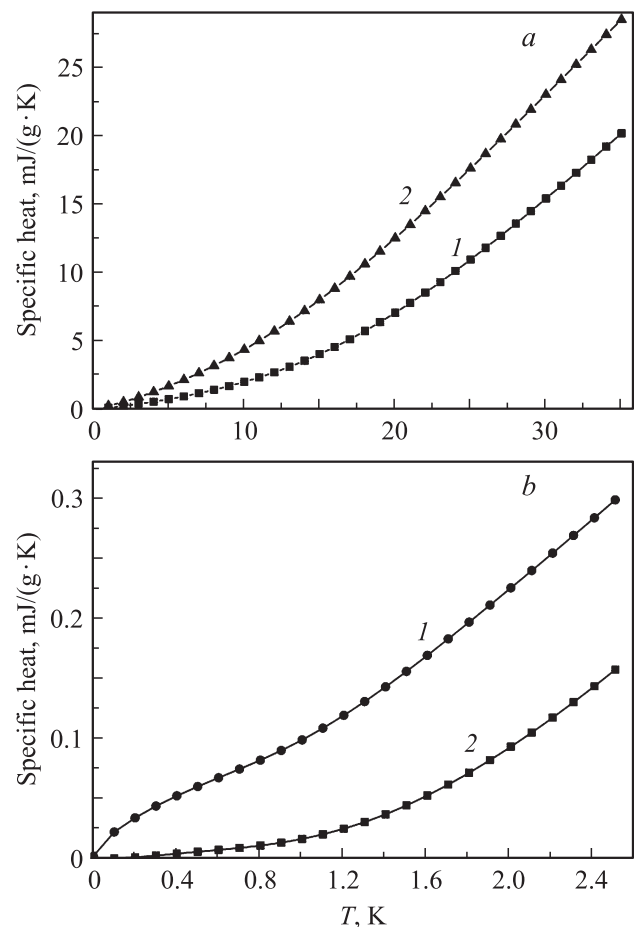


Рис. 2. *a*) Результаты расчетов удельной теплоемкости ДУНТ (22, 14)@(40, 1): 1 — удельная теплоемкость данной ДУНТ при учете ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ее слоями; кривая 2 — сумма удельных теплоемкостей отдельных ОУНТ (22, 14) и (40, 1). *b*) Результаты расчетов удельной теплоемкости ДУНТ (22, 14)@(40, 1) при сверхнизких температурах без учета (1) и с учетом (2) взаимодействия между указанной ДУНТ и ее окружением. Величина C/ρ , определяющая радиальное взаимодействие ДУНТ с окружением, принята равной 100 s^{-2} (как в случае с ОУНТ в работе [10], где это значение было получено с помощью аппроксимации экспериментальных данных).

произвести расчет удельной теплоемкости того или иного образца) не представляется возможным. Подчеркнем еще раз, что оценка G_r на основе соотношений (11) является очень грубой и может приводить к ошибкам в десятки процентов по сравнению со спектроскопической оценкой (на основе уравнения (7)) той же величины.

5. Заключение

В работе построена простейшая континуальная теория фоновой динамики ДУНТ, взаимодействующей с окружением. На основе предлагаемого подхода проанализирована связь между низкочастотной частью колебательного спектра ДУНТ и спектрами составляющих

ее одностенных нанотрубок. Полученные результаты использованы для расчета удельной теплоемкости ДУНТ в низкотемпературной области. Установлено, что удельная теплоемкость ДУНТ в области применимости предлагаемой континуальной модели ($T < 35$ К) существенно (в 1.5–2.5 раза) ниже суммы удельных теплоемкостей составляющих ее ОУНТ. К такому уменьшению теплоемкости приводят ван-дер-ваальсовы взаимодействия радиального и тангенциального типов между слоями ДУНТ. Если в двух невзаимодействующих ОУНТ существует всего шесть фононных ветвей, частоты которых стремятся к нулю вместе с волновым вектором, то в результате учета межслоевых взаимодействий число таких ветвей сокращается в 2 раза. В результате плотность фононных состояний в низкочастотном спектре ДУНТ существенно уменьшается, что и ведет к падению низкотемпературной теплоемкости.

В настоящее время теплоемкость индивидуальных нанотрубок все еще не может быть измерена. Поэтому в работе предложен феноменологический способ учета взаимодействия между индивидуальной ДУНТ и ее окружением, которое в наиболее значительной степени „препятствует“ колебательным модам нанотрубки с преимущественно радиальной поляризацией. Данный эффект заметно (от 3 раз до более чем на порядок) уменьшает теплоемкость ДУНТ только в области сверхнизких температур ($T < 1.5$ К). Представленная в данной работе теория может служить основой для дальнейшего изучения низкотемпературных тепловых характеристик как ДУНТ, так и других двустенных и многостенных тубулярных структур.

Список литературы

- [1] C. Shen, A.H. Brozena, Yu. Wang. *Nanoscale* **3**, 503 (2011).
- [2] Y.A. Kim, K.-S. Yang, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Carbon Lett.* **15** 2, 77 (2014).
- [3] G. Silva, A.W. Musumeci, A.P. Gomes, J.-W. Liu, E.R. Waclawik, G.A. George, R.L. Frost, M.A. Pimenta. *J. Mater. Sci.* **44**, 3498 (2009).
- [4] W. Shi, Z. Wang, Q. Zhang, Y. Zheng, C. Jeong, M. He, R. Lortz, Y. Cai, N. Wang, T. Zhang, H. Zhang, Z. Tang, P. Sheng, H. Muramatsu, Y.A. Kim, M. Endo, P.T. Araujo, M.S. Dresselhaus. *Sci. Rep.* **2**, 625 (2012).
- [5] B. Xiang, C.B. Tsai, C.J. Lee, D.P. Yu, Y.Y. Chen. *Solid State Commun.* **138**, 516 (2006).
- [6] M. Damnjanović, I. Miločević, E. Dobardžić, T. Vuković, B. Nikolić. *Phys. Rev. B* **69**, 153 401 (2004).
- [7] C. Li, T.-W. Chou. *Mater. Sci. Eng. A* **409**, 140 (2005).
- [8] S.B. Rochal, V.L. Lorman, Yu.I. Yuzyuk. *Phys. Rev. B* **88**, 235 435 (2013).
- [9] H. Suzuura, T. Ando. *Phys. Rev. B* **65**, 235 412 (2002).
- [10] M.V. Avramenko, I.Yu. Golushko, A.E. Myasnikova, S.B. Rochal. *Physica E* **68**, 133 (2015).
- [11] P.B. Canham. *J. Theor. Biology* **26**, 1, 61 (1970).
- [12] W. Helfrich. *Naturforsch. C* **98**, 11, 693 (1973).
- [13] S.V. Goupalov. *Phys. Rev. B* **71**, 085 420 (2005).
- [14] А.С. Вольмир. *Оболочки в потоке жидкости и газа. Задачи аэроупругости.* Наука, М. (1976). 416 с.
- [15] F. Villalpando-Paez, H. Son, D. Nezich, Y.P. Hsieh, J. Kong, Y.A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Nano Lett.* **8**, 3879 (2008).
- [16] T.Ch. Hirschmann, P.T. Araujo, H. Muramatsu, X. Zhang, K. Nielsch, Y.A. Kim, M.S. Dresselhaus. *ACS Nano* **7**, 2381 (2013).
- [17] M. Xia, S. Zhang, X. Zuo, E. Zhang, S. Zhao, J. Li, L. Zhang, Y. Liu, R. Liang. *Phys. Rev. B* **70**, 205 428 (2004).
- [18] J.F. Nye. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices.* Oxford University Press (1985). 352 p.
- [19] A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen. *Phys. Rev. B* **75**, 153 408 (2007).
- [20] K. Liu, X. Hong, M. Wu, F. Xiao, W. Wang, X. Bai, J.W. Ager, S. Aloni, A. Zettl, E. Wang, F. Wang. *Nature Commun.* **4**, 1375 (2013).
- [21] Ch. Kittel. *Introduction to solid state physics.* Wiley, USA (2005). 704 p.