

Нелинейная динамика углеродных молекулярных решеток: солитонные плоские волны в графитовом слое и сверхзвуковые акустические солитоны в нанотрубках

© А.В. Савин, О.И. Савина*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
117977 Москва, Россия

* Российский государственный торгово-экономический университет,
125817 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 25 марта 2003 г.
В окончательной редакции 2 июня 2003 г.)

Проведено численное исследование динамики уединенных плоских волн в графитовом слое и сверхзвуковых акустических солитонов в идеальной однослойной углеродной нанотрубке. Показано, что устойчивые уединенные волны существуют только в плоском графитовом слое. В нанотрубке могут существовать только солитоноподобные возбуждения, сверхзвуковое движение которых всегда сопровождается излучением фононов. Время жизни такого возбуждения зависит от его энергии и радиуса нанотрубки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-333-66а).

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические макромолекулы диаметром от половины нанометра и длиной до нескольких микрометров. Подобные структуры были получены более 50 лет назад при термическом разложении окиси углерода на железном контакте [1]. Но сами нанотрубки получены только 10 лет назад как побочные продукты синтеза фуллерена C_{60} [2]. В настоящее время УНТ привлекают внимание благодаря своим уникальным свойствам [3]. Нанотрубка является квазиодномерной молекулярной структурой с ярко выраженными нелинейными свойствами. В [4] показано, что в континуальном приближении нелинейная динамика такой структуры может быть описана уравнением Кортевега–де Фриза, т.е. в нанотрубке могут существовать сверхзвуковые продольные солитоны сжатия.

Целью настоящей работы является численное исследование возможности движения в идеальной одностенной УНТ сверхзвуковых акустических солитонов. С бесконечным ростом радиуса нанотрубка принимает форму плоского графитового слоя, а ее акустические волны становятся плоскими волнами слоя. Показано, что устойчивые уединенные (солитонные) волны существуют только в плоском слое. Сверхзвуковое движение подобных возбуждений в УНТ всегда сопровождается непрерывным излучением фононов, которое связано с изменением диаметра нанотрубки в области локализации возбуждения: его интенсивность уменьшается с ростом радиуса УНТ. Излучение фононов приводит к торможению движения сверхзвуковых солитонов, и поэтому они имеют конечное время жизни.

1. Структура графитового слоя

Графитовый слой представляет собой плоскость, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 1, а). В этой двумерной решетке каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами валентными связями, которые и образуют правильные шестиугольники. Узлы решетки удобно пронумеровать двумя индексами i и j . Пусть $x_{i,j}$, $y_{i,j}$, $z_{i,j}$ — координаты узла решетки с этими индексами. Тогда в положении равновесия

$$x_{i,j}^0 = ia_x, \quad y_{i,j}^0 = (-1)^{i+j}\rho_0/4 + ja_y, \quad z_{i,j}^0 = 0, \quad (1)$$

где $a_x = \rho_0\sqrt{3}/2$, $a_y = 3\rho_0/2$, ρ_0 — равновесная длина валентной связи.

Здесь и далее будем учитывать только взаимодействие ближайших атомов углерода, которые соединены валентными связями, а само взаимодействие описывать многочастичным потенциалом Бренера [5]. Для того чтобы задать энергию взаимодействия двух атомов углерода с двумерными индексами \mathbf{i} и \mathbf{j} , нужно также знать положение других связанных с ними атомов углерода. Пусть, как показано на рис. 2, r_{ij} — длина связи, а $\theta_{i,1}$, $\theta_{i,2}$ и $\theta_{j,1}$, $\theta_{j,2}$ — углы, образованные валентными связями. Тогда энергия взаимодействия

$$U_{ij} = V_R(r_{ij}) - \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji})V_A(r_{ij}), \quad (2)$$

где отгалкивающая часть потенциала

$$V_R(r) = \frac{D}{S-1} \exp[-\sqrt{2S}\beta(r-r_0)],$$

притягивающая часть

$$V_A(r) = \frac{DS}{S-1} \exp[-\sqrt{2/S}\beta(r-r_0)],$$

а параметры $r_0 = 1.315 \text{ \AA}$, $D = 6.325 \text{ eV}$, $\beta = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$, $S = 1.29$. Коэффициенты

$$B_{ij} = [1 + G(\theta_{i,1}) + G(\theta_{i,2})]^{-\delta},$$

$$B_{ji} = [1 + G(\theta_{j,1}) + G(\theta_{j,2})]^{-\delta},$$

где функция

$$G(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta)^2} \right],$$

а параметры $a_0 = 0.011304$, $c_0 = 19$, $d_0 = 2.5$, $\delta = 0.80469$.

Для нахождения равновесной длины валентной связи в графитовой решетке (1) нужно решить задачу на минимум

$$U_{ij} \rightarrow \min_{r_{ij}} \quad (3)$$

при выполнении условий $\theta_{i,1} = \theta_{i,2} = \theta_{j,1} = \theta_{j,2} = 2\pi/3$. Численное решение задачи (3) дает значение

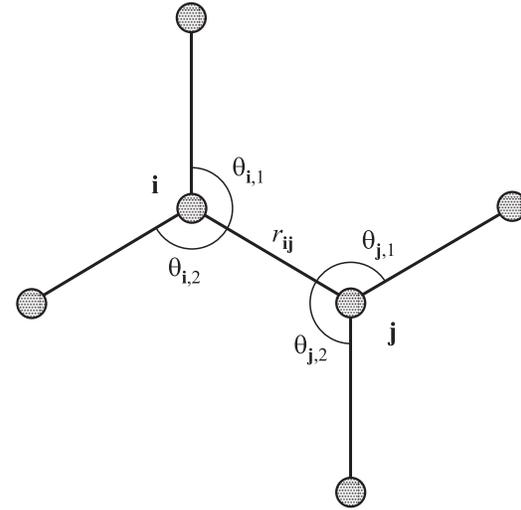


Рис. 2. Конфигурация углеродной структуры вблизи валентной связи, соединяющей атомы углерода с индексами i и j .

$R_0 = 1.419 \text{ \AA}$, хорошо совпадающее с экспериментальным значением длины валентной связи $|CC| = 1.42 \text{ \AA}$. Энергия валентной связи $E_0 = -U_{ij}(R_0) = 4.92 \text{ eV}$.

2. Дисперсионное уравнение плоских волн в графитовом слое

Рассмотрим движение плоской симметричной волны в графитовом слое вдоль оси x . При таком движении все узлы с одинаковыми значениями индекса i всегда имеют равные смещения: $x_{i,j} \equiv x_i$, $y_{i,j} \equiv y_i$, $z_{i,j} \equiv z_i$. Поэтому вместо динамики двумерной решетки (рис. 1, a) можно рассмотреть только динамику приведенной одномерной цепи (рис. 1, c) с гамильтонианом

$$H = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{r}}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) + V(\mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_{i+2}) \right\}, \quad (4)$$

где $M = 12m_p$ — масса одного узла приведенной цепи (удвоенная масса атома углерода), масса протона $m_p = 1.67261 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Радиус-вектор $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ задает положение i -го узла; потенциал межузельного взаимодействия

$$V(\mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_{i+2}) = U_{i,1} + U_{i,2} + U_{i,3}. \quad (5)$$

Здесь потенциал $U_{i,1}$ задается формулой (2) и описывает валентную связь между узлами слоя $(i-1, j)$ и (i, j) , потенциал $U_{i,2}$ описывает связь между узлами (i, j) и $(i, j+1)$, а потенциал $U_{i,3}$ — связь между узлами (i, j) и $(i+1, j)$.

Гамильтониану (4) соответствует система уравнений движения

$$-M\ddot{\mathbf{r}}_i = F_1(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_{i+2}, \mathbf{r}_{i+3}) + F_2(\mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_{i+2}) + F_3(\mathbf{r}_{i-2}, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}) + F_4(\mathbf{r}_{i-3}, \mathbf{r}_{i-2}, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_i), \quad (6)$$

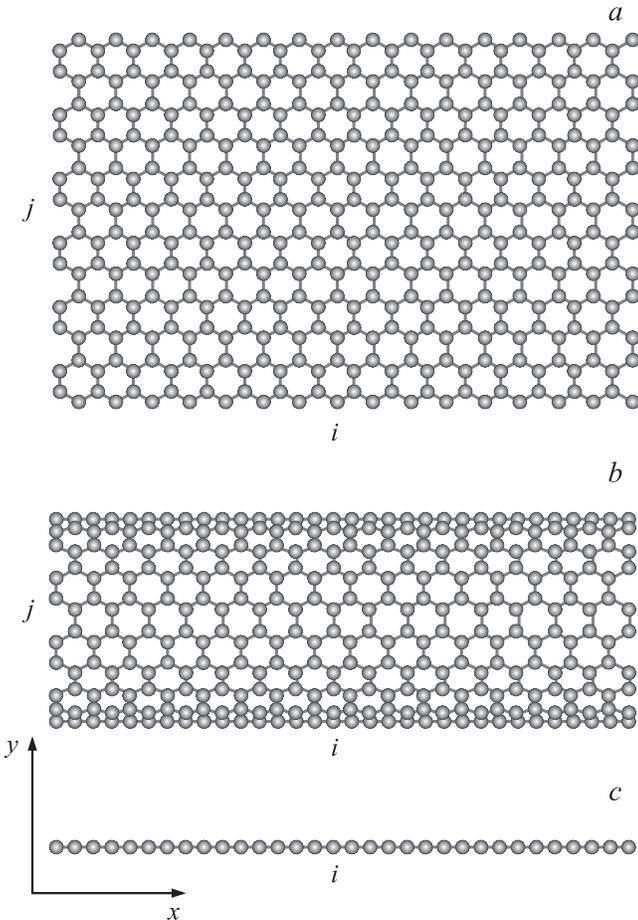


Рис. 1. Структура плоского графитового слоя (a), углеродной нанотрубки с хиральностью (10,10) (b) и приведенной одномерной цепи (c) для описания движения симметричных плоских волн.

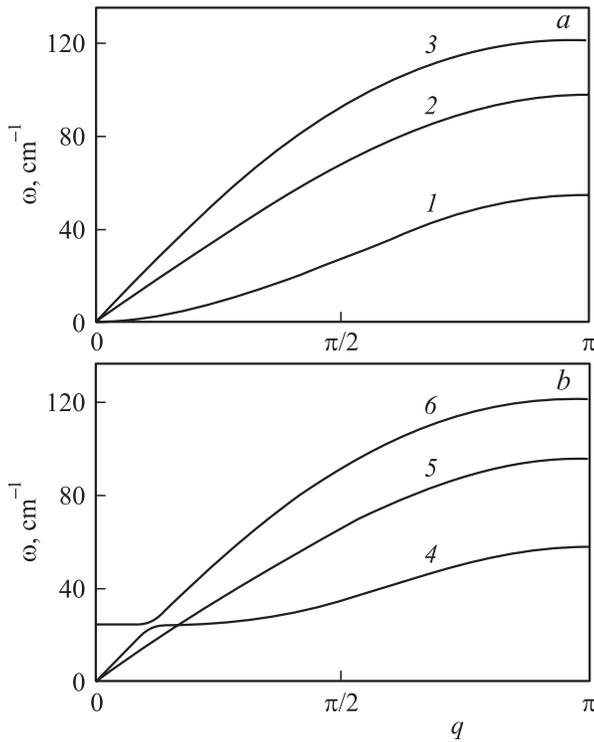


Рис. 3. Вид дисперсионных кривых плоского графитового слоя (а) и углеродной нанотрубки с хиральностью (5,5) (b). 1 — зависимость $\omega = \omega_z(q)$, 2 — $\omega = \omega_y(q)$, 3 — $\omega = \omega_x(q)$, 4 — $\omega = \omega_o(q)$, 5 — $\omega = \omega_t(q)$, 6 — $\omega = \omega_l(q)$.

где функция

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

Для удобства анализа перейдем от абсолютных координат $\mathbf{r}_i(t)$ к относительным смещениям $\mathbf{u}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i^0$, где \mathbf{r}_i^0 — координата положения равновесия i -го узла. Для анализа малоамплитудных колебаний воспользуемся линейным приближением. При смещениях $|\mathbf{u}_i| \ll \rho_0$ от анализа нелинейной системы уравнений движения (6) можно перейти к анализу линейной системы

$$-M\ddot{\mathbf{u}}_i = B_1\mathbf{u}_i + B_2(\mathbf{u}_{i-1} + \mathbf{u}_{i+1}) + B_3(\mathbf{u}_{i-2} + \mathbf{u}_{i+2}) + B_4(\mathbf{u}_{i-3} + \mathbf{u}_{i+3}), \quad (7)$$

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

$$F_{kl} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{u}_k \partial \mathbf{u}_l}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad k, l = 1, 2, 3, 4.$$

Будем искать решение системы (7) в виде волны

$$\mathbf{u}_i(t) = \mathbf{A} \exp[i(qi - \omega t)], \quad (8)$$

где ω — частота волны, \mathbf{A} — вектор амплитуд, $q \in [0, \pi]$ — безразмерное волновое число. После под-

становки выражения (8) в линейную систему (7) получим дисперсионное уравнение

$$|B_1 + 2 \cos(q)B_2 + 2 \cos(2q)B_3 + 2 \cos(3q)B_4 - \omega^2 E| = 0, \quad (9)$$

где E — единичная матрица.

Дисперсионное уравнение (9) относительно квадрата частоты ω^2 является многочленом третьего порядка. Соответствующая алгебраическая кривая имеет три ветви: $0 \leq \omega_z(q) \leq \omega_y(q) \leq \omega_x(q)$ (рис. 3, а). Первая ветвь $\omega = \omega_z(q)$ описывает дисперсию поперечных плоских волн графитового слоя, когда узлы решетки выходят из ее плоскости и совершают движения вдоль оси z . Вторая ветвь $\omega = \omega_y(q)$ соответствует дисперсии плоских поперечных волн, когда узлы решетки остаются в ее плоскости и совершают движения вдоль оси y . Третья ветвь $\omega = \omega_x(q)$ отвечает дисперсии плоских продольных волн, когда узлы остаются в плоскости двумерной решетки, но совершают движения вдоль оси x .

Вид дисперсионных кривых приведен на рис. 3, а. Все три частоты равны нулю при волновом числе $q = 0$. Частоты монотонно увеличиваются с ростом q . Максимальные значения частот достигаются при $q = \pi$; $\omega_x(\pi) = 121 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_y(\pi) = 97 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_z(\pi) = 54 \text{ cm}^{-1}$. Определим скорости соответствующих длинноволновых фононов: скорость плоских продольных фононов

$$v_x = a_x \lim_{q \rightarrow 0} \omega_x(q)/q = 15878.5 \text{ m/s}$$

и скорость плоских поперечных фононов

$$v_y = a_x \lim_{q \rightarrow 0} \omega_y(q)/q = 10670.7 \text{ m/s},$$

отношение скоростей $v_y/v_x = 0.672$. Неплоские фононы имеют нулевую скорость

$$v_z = a_x \lim_{q \rightarrow 0} \omega_z(q)/q = 0.$$

3. Уединенные плоские волны в графитовом слое

Для нахождения изолированной плоской волны (солитона) воспользуемся псевдоспектральным методом [6,7]. Детальное описание применения этого метода дано в работах [8,9], где проведено численное моделирование динамики уединенных плоских волн в двумерной гексагональной решетке [8] и в I_h -кристалле льда [9]. Схема использования метода практически без изменений применима для нахождения плоских уединенных волн в графитовом слое. Поэтому опустим описание метода и приведем сразу результаты.

Псевдоспектральный метод позволяет дать однозначный ответ на вопрос о существовании как широких, так

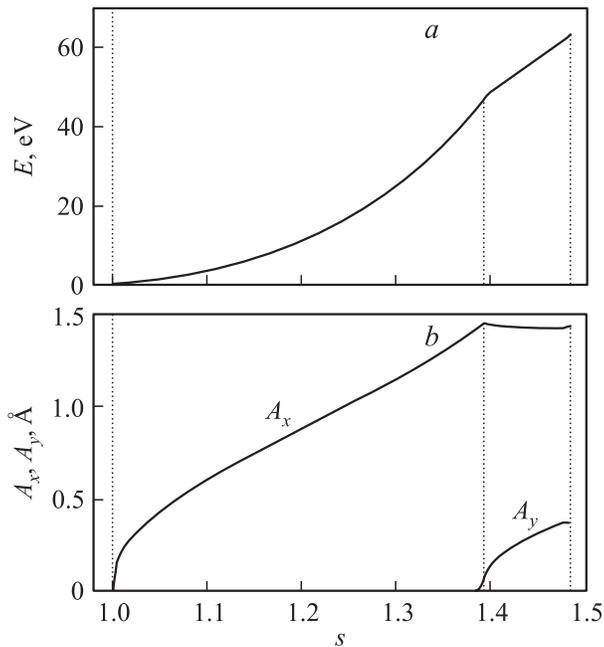


Рис. 4. Зависимость энергии E (a) и амплитуд A_x и A_y (b) плоской солитонной волны графитового слоя от безразмерной скорости $s = v/v_x$.

и узких солитонов, ширина которых сравнима с шагом цепи. При относительных смещениях $\mathbf{u}_i(t)$ система уравнений движения (9) имеет вид

$$\begin{aligned}
 -M\ddot{\mathbf{u}}_i &= F_1(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_{i+1}, \mathbf{u}_{i+2}, \mathbf{u}_{i+3}) + F_2(\mathbf{u}_{i-1}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_{i+1}, \mathbf{u}_{i+2}) \\
 &+ F_3(\mathbf{u}_{i-2}, \mathbf{u}_{i-1}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_{i+1}) + F_4(\mathbf{u}_{i-3}, \mathbf{u}_{i-2}, \mathbf{u}_{i-1}, \mathbf{u}_i), \\
 i &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Решение системы нелинейных уравнений (10) ищем в виде уединенной волны постоянного профиля $\mathbf{u}_i(t) = \mathbf{u}(\xi) = (u_x(\xi), u_y(\xi), u_z(\xi))$, где волновая переменная $\xi = a_x t - vt$. Векторная функция $\mathbf{u}(\xi)$ задает форму волны, движущейся вдоль оси x с постоянной скоростью v ; при $\xi \rightarrow \pm\infty$ производные всех трех компонент этой функции должны стремиться к нулю: $\mathbf{u}' \rightarrow 0$ (условие уединенности).

Численное исследование системы нелинейных уравнений (10) показало, что в плоском графитовом слое существуют только уединенные волны продольного сжатия, имеющие конечный сверхзвуковой интервал безразмерных скоростей $1 < s = v/v_x < s_2 = 1.48$.

Солитонная волна \mathbf{u} характеризуется энергией

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_i \left\{ \frac{1}{2} M v^2 (\mathbf{u}'(ia_x), \mathbf{u}'(ia_x)) \right. \\
 &\left. + V[\mathbf{u}((i-1)a_x), \mathbf{u}(ia_x), \mathbf{u}((i+1)a_x), \mathbf{u}((i+2)a_x)] \right\}
 \end{aligned}$$

и вектором амплитуд $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$, где

$$A_x = \max_{\xi} [u_x(\xi + 1) - u_x(\xi)],$$

$$A_y = \max_{\xi} [u_y(\xi + 1) - u_y(\xi)],$$

$$A_z = \max_{\xi} [u_z(\xi + 1) - u_z(\xi)].$$

При всех допустимых значениях скорости движения уединенной волны смещения узлов решетки происходят внутри ее плоскости, т.е. амплитуда $A_z = 0$. Энергия волны E монотонно увеличивается с ростом скорости (рис. 4, a). Амплитуда сжатия решетки вдоль оси x A_x тоже монотонно растет при $1 < s < s_1 = 1.39$ (рис. 4, b). Здесь амплитуда смещений $A_y = 0$, т.е. узлы решетки смещаются только вдоль оси x . По этой компоненте смещение имеет вид солитонной волны (рис. 5, a). При скорости $s_1 < s < s_2$ узлы решетки также смещаются и по второй компоненте. При этом с увеличением скорости монотонно растет только амплитуда A_y , а смещения имеют вид уединенной волны уже по двум компонентам x и y (рис. 5, b).

Численное интегрирование системы уравнений движения (10) показало, что при всех значениях безразмерной скорости $1 < s < s_2$ плоские солитонные волны устойчивы. Они двигаются по цепи с постоянной скоростью и полностью сохраняют свою начальную форму. Как показано в [8], плоская солитонная волна в двумер-

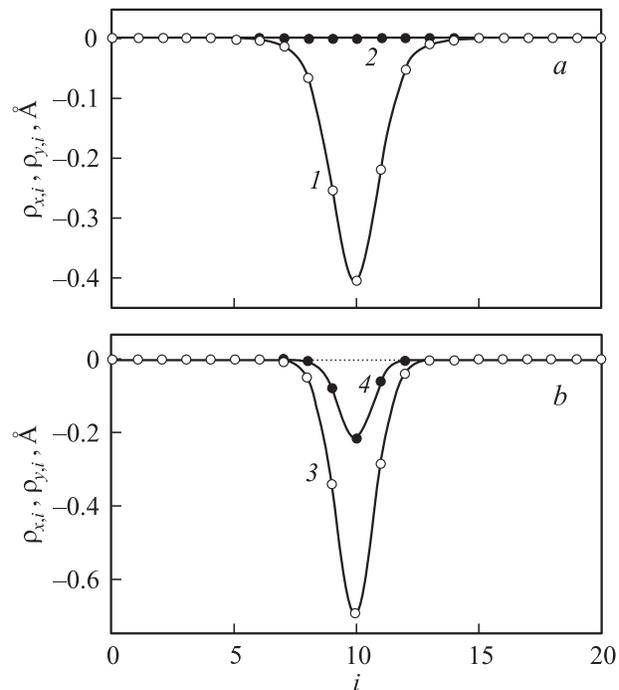


Рис. 5. Профиль солитонной волны в графитовом слое при безразмерной скорости $s = 1.25$ (a) и 1.47 (b). Показана зависимость относительных смещений по оси x $\rho_{x,i} = u_{x,i+1} - u_{x,i}$ (1, 3) и по оси y $\rho_{y,i} = u_{y,i+1} - u_{y,i}$ (2, 4).

Таблица 1. Зависимость продольного шага Δx_0 , радиуса R_0 , угла поперечного смещения $\Delta\varphi_0$ и энергии одной валентной связи E_0 нанотрубки от значения ее символов хиральности (m, m)

m	$\Delta x_0, \text{Å}$	$R_0, \text{Å}$	$\Delta\varphi_0, \text{deg}$	E_0, eV
5	1.23387	3.42	11.89	4.8655
7	1.23153	4.76	8.53	4.8912
10	1.23036	6.79	5.99	4.9048
15	1.22975	10.18	4.00	4.9120
20	1.22954	13.56	3.00	4.9146
30	1.22939	20.34	2.00	4.9164
50	1.22932	33.89	1.20	4.9173
100	1.22929	67.77	0.60	4.9177
∞	1.22928	∞	0	4.9178

ной гексагональной решетке может двигаться в любом направлении (от направления зависит только значение максимальной скорости движения).

4. Структура углеродной нанотрубки

Идеальная одностенная УНТ (рис. 1, *b*) представляет собой свернутую в виде цилиндра ленту плоского графитового слоя. Направление этой ленты задает хиральность УНТ, обозначаемую набором символов (m, n) . Для удобства расчета рассмотрим УНТ с равными символами хиральности (m, m) . Заметим, что все полученные результаты будут справедливы для всех УНТ независимо от значения символов (m, n) .

Наиболее стабильными являются УНТ с хиральностью $(10,10)$. Вид этой нанотрубки приведен на рис. 1, *b*. В положении равновесия атомы углерода бесконечной (m, m) нанотрубки имеют координаты

$$x_{i,j}^0 = i\Delta x, \quad y_{i,j}^0 = R \cos \varphi_{i,j}, \quad z_{i,j}^0 = R \sin \varphi_{i,j}, \quad (11)$$

где индекс $I = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ задает продольную, а индекс $j = 1, 2, \dots, m + m$ — поперечную нумерацию узлов нанотрубки, Δx — продольный шаг, R — радиус нанотрубки. Углы

$$\varphi_{i,j} = (j-1) \frac{\pi}{m} - \frac{1}{2} [1 - (-1)^{i+j}] \Delta\varphi,$$

где $\Delta\varphi$ — угол поперечного смещения. Стационарные значения параметров Δx_0 , R_0 и $\Delta\varphi_0$ можно найти как точки минимума функции

$$E(\Delta x, R, \Delta\varphi) = \frac{1}{3} (E_1 + E_2 + E_3),$$

где E_1 — найденная по формуле (2) энергия валентной связи между узлами $(1,1)$ и $(1,2)$, E_2 — энергия связи между узлами $(1,1)$ и $(2,1)$, E_3 — между узлами $(1,1)$ и $(0,1)$. Значения Δx_0 , R_0 , $\Delta\varphi_0$ и энергия валентной связи E_0 даны в табл. 1. При $m \rightarrow \infty$ радиус УНТ стремится к бесконечности, а нанотрубка становится двумерной решеткой (графитовым слоем).

5. Дисперсионное уравнение продольных волн в нанотрубке

Пусть $x_{i,j}, y_{i,j}, z_{i,j}$ — координаты узла (i, j) нанотрубки. Перейдем от декартовой системы координат к цилиндрической $h_{i,j}, r_{i,j}, \phi_{i,j}$:

$$\begin{aligned} x_{i,j} &= i\Delta x + h_{i,j}, \\ y_{i,j} &= (R + r_{i,j}) \cos(\varphi_{i,j} + \phi_{i,j}), \\ z_{i,j} &= (R + r_{i,j}) \sin(\varphi_{i,j} + \phi_{i,j}) \end{aligned} \quad (12)$$

(в положении равновесия $h_{i,j} = 0$, $\phi_{i,j} = 0$, $r_{i,j} = 0$). Будем далее считать, что атомы с равными вторыми индексами j одинаково смещаются, т. е. что

$$h_{i,j} \equiv h_i, \quad r_{i,j} \equiv r_i, \quad \phi_{i,j} \equiv \phi_i.$$

Тогда гамильтониан системы будет иметь вид

$$H = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} M [\dot{r}_i^2 + (R + r_i)^2 \dot{\phi}_i^2 + \dot{h}_i^2] + V_i \right\}, \quad (13)$$

где функция

$$\begin{aligned} V_i &= V(r_{i-1}, \phi_{i-1}, h_{i-1}; r_i, \phi_i, h_i; r_{i+1}, \phi_{i+1}, h_{i+1}; \\ & r_{i+2}, \phi_{i+2}, h_{i+2}) = U_{i,1} + U_{i,2} + U_{i,3}. \end{aligned}$$

Здесь потенциал $U_{i,1}$ задается формулой (2) и описывает валентную связь между узлами нанотрубки $(i-1, j)$ и (i, j) , потенциал $U_{i,2}$ описывает связь между узлами (i, j) и $(i, j+1)$, а потенциал $U_{i,3}$ — связь между узлами (i, j) и $(i+1, j)$.

Для анализа малоамплитудных колебаний удобно перейти к ортогональным локальным координатам

$$\begin{aligned} u_{i,1} &= (R + r_i) \cos \phi_i - R, \\ u_{i,2} &= (R + r_i) \cos \phi_i, \\ u_{i,3} &= h_i, \end{aligned}$$

в которых гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} M (\dot{\mathbf{u}}_i, \dot{\mathbf{u}}_i) + V(\mathbf{u}_{i-1}, \mathbf{u}_i, \mathbf{u}_{i+1}, \mathbf{u}_{i+2}) \right\}, \quad (14)$$

где вектор $\mathbf{u}_i = (u_{i,1}, u_{i,2}, u_{i,3})$. Гамильтониану (14) в линейном приближении соответствует система уравнений движения (7).

Решение линейной системы снова будем искать в виде линейной волны (7). Тогда относительно квадрата частоты ω^2 дисперсионное уравнение будет иметь вид кубического уравнения. Соответствующая алгебраическая кривая имеет три ветви: $0 \leq \omega_o(q) \leq \omega_t(q) \leq \omega_l(q)$ (рис. 3, *b*). Первая ветвь $\omega = \omega_o(q)$ описывает оптические (поперечные) колебания нанотрубки, когда деформации в первую очередь происходят за счет изменений локального радиуса r_i . Вторая ветвь $\omega = \omega_t(q)$ описывает крутильные колебания нанотрубки, когда деформации

Таблица 2. Зависимость предельных значений частот $\omega_l(0)$, $\omega_o(\pi)$, $\omega_l(0)$, $\omega_l(\pi)$ (в cm^{-1}) и скоростей длинноволновых фононов v_t, v_l (в m/s) от значения символов хиральности нанотрубки (m, m)

m	$\omega_l(0)$	$\omega_o(\pi)$	$\omega_l(\pi)$	$\omega_l(\pi)$	v_t	v_l
5	24.5	56.7	94.7	120.6	10442.3	15766.1
7	17.6	55.5	95.6	120.8	10551.5	15782.8
10	12.4	54.9	96.1	120.9	10611.4	15792.9
15	8.3	54.5	96.4	120.9	10644.2	15798.5
20	6.2	54.3	96.5	121.0	10655.7	15808.2
30	4.1	54.2	96.6	121.0	10664.0	15820.7
50	2.5	54.2	96.6	121.0	10668.3	15848.5
100	1.2	54.2	96.6	121.0	10670.1	15877.1
∞	0	54.2	96.6	121.0	10670.7	15878.5

происходят за счет изменений локальных углов ϕ_i , а третья ветвь $\omega = \omega_l(q)$ — продольные колебания, когда деформации происходят за счет изменений локальных продольных смещений h_i . Заметим, что при малых значениях безразмерного волнового числа q частоты $\omega_o(q)$ уже соответствуют продольным колебаниям, а частоты $\omega_l(q)$ — поперечным колебаниям нанотрубки.

Вид дисперсионных кривых показан на рис. 3, *b*. При $q = 0$ частоты $\omega_o(q)$ и $\omega_l(q)$ равны нулю, а $\omega_l(q) > 0$. Частота $\omega_l(q) \rightarrow 0$ с ростом радиуса нанотрубки. Частоты монотонно увеличиваются с ростом q . Максимальные значения достигаются при $q = \pi$. Определим скорость длинноволновых крутильных фононов

$$v_t = \Delta x \lim_{q \rightarrow 0} \omega_l(q)/q$$

и скорость продольных фононов

$$v_l = \Delta x \lim_{q \rightarrow 0} \omega_o(q)/q.$$

Зависимость предельных значений частот и скоростей длинноволновых фононов v_t, v_l от значения символов хиральности УНТ (m, m) дана в табл. 2.

С ростом индекса m (с ростом радиуса R) УНТ превращается в плоский слой, а дисперсионные кривые $\omega_o(q)$, $\omega_l(q)$, $\omega_l(q)$ переходят в соответствующие кривые плоского слоя $\omega_z(q)$, $\omega_y(q)$, $\omega_x(q)$: при $m \rightarrow \infty$ частоты $\omega_o(q) \rightarrow \omega_z(q)$, $\omega_l(q) \rightarrow \omega_y(q)$, $\omega_l(q) \rightarrow \omega_x(q)$, а скорости $v_t \rightarrow v_y, v_l \rightarrow v_x$.

6. Солитоноподобные возбуждения нанотрубок

Для анализа нелинейной динамики нанотрубки полезно рассмотреть ее эффективный потенциал продольного сжатия

$$U_c(\rho) = \min_{R, \Delta\phi} [E(\Delta x_0 + \rho, R, \Delta\phi) - E(\Delta x_0, R_0, \Delta\phi_0)],$$

который описывает изменение энергии одной валентной связи нанотрубки при растяжении каждой продольной

связи на расстояние ρ . При растяжении нанотрубки изменяется не только ее энергия, но и радиус. Вид эффективного потенциала $U_c(\rho)$ и зависимость радиуса нанотрубки R от продольного сжатия ρ приведены на рис. 6. Как видно из рисунка, в основном состоянии $\rho = 0$ радиус спирали $R = R_0$, энергия деформации $U_c(0) = 0$. Сжатие нанотрубки, как и ее растяжение, приводит к увеличению ее радиуса. Вид потенциала $U_c(\rho)$ указывает на то, что нанотрубка обладает ярко выраженным отрицательным ангармонизмом. При сжатии энергия деформации растет значительно быстрее, чем при растяжении нанотрубки.

Отрицательный ангармонизм нанотрубки позволяет надеяться на то, что в ней могут существовать сверхзвуковые солитоны продольного сжатия. Впервые это отмечено в [4], где было показано, что в континуальном приближении (без учета изменений радиуса нанотрубки) ее нелинейную динамику можно описать уравнением Кортевега–де Фриза, имеющим солитонные решения.

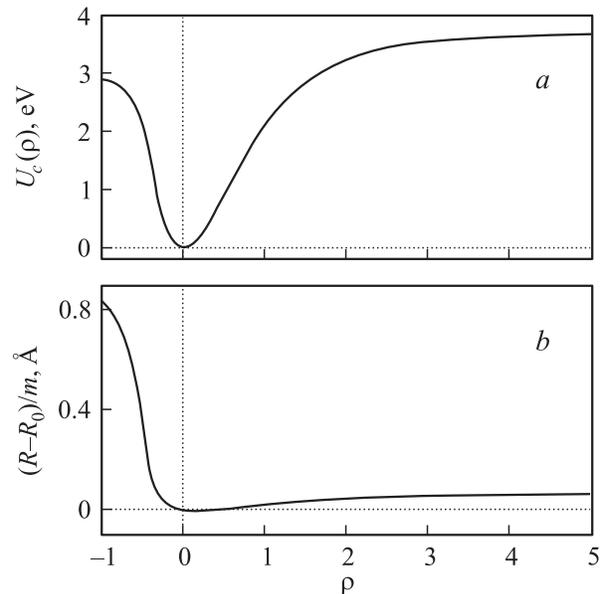


Рис. 6. Изменение энергии деформации U_c (*a*) и радиуса $R(m, m)$ нанотрубки ($m = 5, 10$ и 20) (*b*) при сжатии ее шага на ρ .

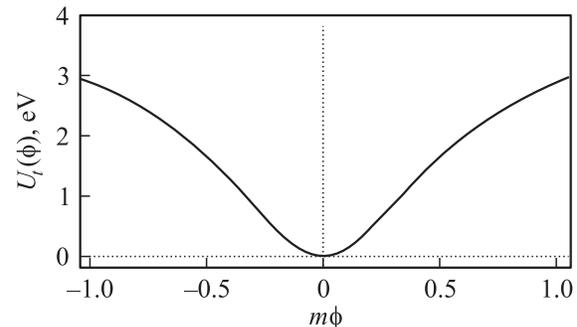


Рис. 7. Изменение энергии деформации $U_t(m, m)$ нанотрубки ($m = 5, 10$ и 20) при ее скручивании на угол ϕ .

Рассмотрим также одномерный эффективный потенциал кручения нанотрубки

$$U_i(\phi) = \min_{\Delta x, R} [E(\Delta x, R, \Delta\phi_0 + \phi) - E(\Delta x_0, R_0, \Delta\phi_0)],$$

описывающий изменение энергии нанотрубки при скручивании каждого ее звена на угол ϕ . Вид потенциала кручения представлен на рис. 7. Из рисунка видно, что по угловой переменной нанотрубка обладает отрицательным ангармонизмом четвертого порядка. Такой ангармонизм не обеспечивает существования акустических солитонов (солитонные решения могут существовать только у систем с положительным квартетным ангармонизмом). Поэтому не следует ожидать существования уединенных волн кручения нанотрубки.

Гамильтоновой функции (13) соответствует система уравнений движения

$$M\ddot{r}_i - M(R + r_i)\dot{\phi}_i^2 + \frac{\partial}{\partial r_i} P = 0,$$

$$M(R + r_i)^2\ddot{\phi}_i + 2M(R + r_i)\dot{\phi}_i\dot{r}_i + \frac{\partial}{\partial \phi_i} P = 0,$$

$$M\ddot{h}_i + \frac{\partial}{\partial h_i} P = 0,$$

$$i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (15)$$

где потенциальная энергия

$$P = \sum_i V(r_{i-1}, \phi_{i-1}, h_{i-1}; r_i, \phi_i, h_i;$$

$$r_{i+1}, \phi_{i+1}, h_{i+1}; r_{i+2}, \phi_{i+2}, h_{i+2}).$$

Численное исследование дискретной системы (15) показало, что для нанотрубки в отличие от плоского слоя графита у системы движений нет точных решений, описывающих движение по цепи изолированных (солитонных) волн продольного сжатия.

Принципиальное отличие плоского слоя от нанотрубки состоит в том, что при сжатии нанотрубки меняется кривизна ее поверхности, а графитовый слой всегда остается плоским. Если в системе уравнений движения для нанотрубки (15) запретить поперечные смещения, т.е. положить все $r_i \equiv 0$, то в ней, как и в графитовом слое, появляются точные солитонные решения, описывающие продольные солитоны сжатия с конечным сверхзвуковым интервалом скоростей. Но как только у узлов нанотрубки появляется возможность поперечных смещений, эти решения перестают быть точными. Поэтому можно рассматривать только солитоноподобные возбуждения. Они двигаются со сверхзвуковыми скоростями $v > v_l$, но при движении всегда излучают продольные акустические солитоны. Интенсивность излучения зависит от величины радиуса нанотрубки: чем меньше радиус, тем больше излучение. При движении возбуждения его энергия и скорость все время уменьшаются (рис. 8). Таким образом, солитонные возбуждения в

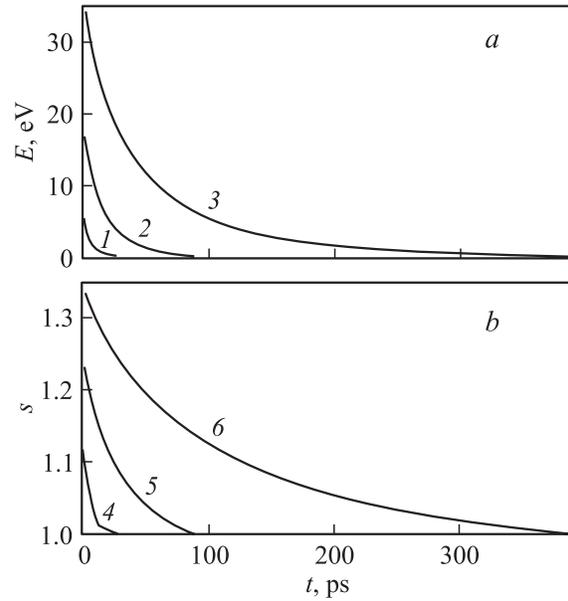


Рис. 8. Уменьшение энергии E (a) и безразмерной скорости $s = v/v_l$ (b) солитоноподобного возбуждения при его движении вдоль (m, m) нанотрубки при $m = 10$ (1, 4), 20 (2, 5) и 40 (3, 6).

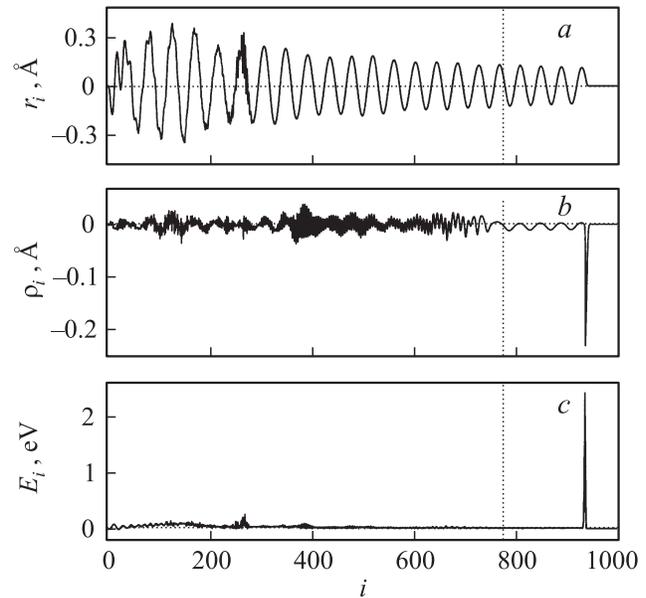


Рис. 9. Распределение в момент времени $t = 6$ ps в нанотрубке (10,10) поперечных смещений r_i (a), продольного сжатия $\rho_i = h_{i+1} - h_i$ (b) и энергии E_i (c). Начальные деформации $A_r = 0$, $A_h = 1 \text{ \AA}$, $A_\phi = 0$. Вертикальные пунктирные линии ограничивают область, которую проходят длинноволновые продольные фононы за время численного интегрирования.

УНТ имеют конечное время жизни, которое монотонно увеличивается с ростом радиуса нанотрубки. Никаких решений, описывающих движение вдоль УНТ изолированной продольной волны кручения, система уравнений движения (15) не имеет.

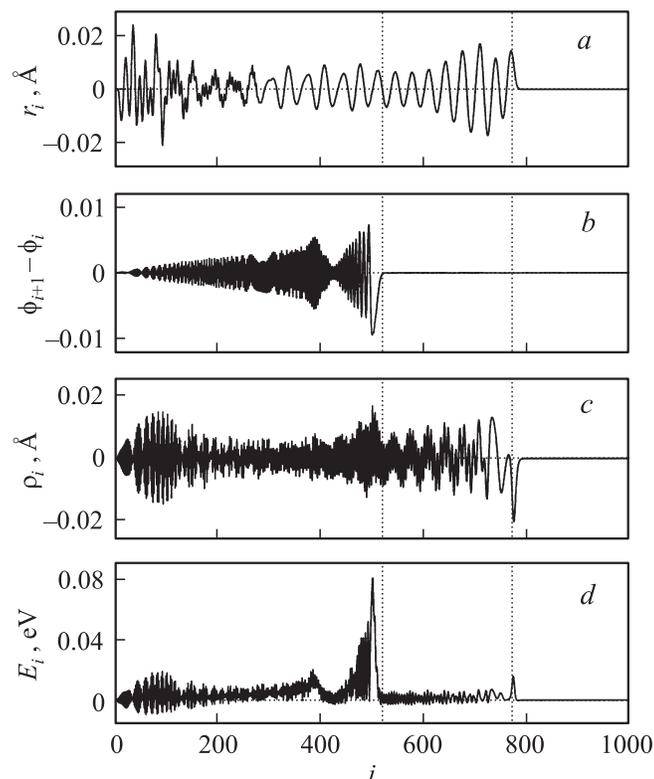


Рис. 10. Образование в нанотрубке (10,10) двух осциллирующих волновых пакетов при скручивании в начальный момент времени ее конечного фрагмента (амплитуды $A_r = 0$, $A_h = 0$, $A_\phi = \Delta\phi/3$). Показано распределение по цепи в момент времени $t = 6$ ps поперечных смещений r_i (a), относительных поворотов $\phi_{i+1} - \phi_i$ (b), продольного сжатия $\rho_i = h_{i+1} - h_i$ (c) и энергии E_i (d). Вертикальные пунктирные линии ограничивают области, которые проходят за время численного интегрирования длинноволновые фононы кручения и фононы продольных деформаций.

Таким образом, в УНТ могут существовать только солитоноподобные возбуждения, описывающие движение локализованной области продольного сжатия, которое всегда сопровождается излучением фононов. Для проверки этого предположения проведем численное моделирование динамики возбуждения в конечном фрагменте нанотрубки с закрепленными конечными фрагментами.

Рассмотрим систему уравнений движения (15) с индексом $i = 1, 2, \dots, 1000$. Воспользуемся условием фиксированных концов. Будем считать $\dot{r}_i, \dot{h}_i, \dot{\phi}_i \equiv 0$ при $i = 1, 1000$. Проинтегрируем систему уравнений с начальными условиями, соответствующими основному состоянию ($r_i = 0$, $\dot{r}_i = 0$, $h_i = 0$, $\dot{h}_i = 0$, $\phi_i = 0$, $\dot{\phi}_i = 0$, $i = 2, 3, \dots, 1000$) со смещенным первым звеном $r_1(0) = A_r$, $h_1(0) = A_h$, $\phi_1(0) = A_\phi$. Результаты численного интегрирования представлены на рис. 9 и 10.

Система уравнений (15) интегрировалась численно стандартным методом Рунге–Кутты четвертого порядка точности с постоянным шагом интегрирования. Точность интегрирования оценивалась по сохранению интеграла

полной энергии (13). При использовании значения шага интегрирования $\Delta t = 0.5 \cdot 10^{-15}$ s энергия системы сохранялась с точностью до шести значащих цифр в течение всего времени численного интегрирования.

Рассмотрим для определенности УНТ с символами (10,10). При продольном сжатии на 1 \AA его первого звена ($A_r = 0$, $A_h = 1 \text{ \AA}$, $A_\phi = 0$) в цепи возникает локализованная область продольного сжатия, которая движется со сверхзвуковой скоростью $v > v_l$ (рис. 9). Движение этого солитоноподобного возбуждения сопровождается излучением продольных фононов. Также образуется движущийся с дозвуковой скоростью $v < v_l$ осциллирующий волновой пакет. Основная часть энергии начальной деформации сосредоточена в солитоноподобном возбуждении, но при дальнейшем движении вся она уйдет на излучение фононов.

При начальном скручивании нанотрубки ($A_r = 0$, $A_h = 0$, $A_\phi = \Delta\phi/3$) в цепи появляются только два осциллирующих волновых пакета (рис. 10). Первый образован фононами кручения и движется со скоростью $v = v_t$, второй образован продольными фононами и движется с более высокой скоростью $v = v_l$.

Численное моделирование динамики подтверждает вывод о том, что в углеродной нанотрубке не существует акустических солитонов. Существуют только солитоноподобные возбуждения, движение которых всегда сопровождается излучением продольных фононов. Амплитуда излучения уменьшается с ростом радиуса УНТ, но всегда отлична от нуля.

Список литературы

- [1] Л.В. Радужкевич, В.М. Лукьянович. ЖФХ **26**, 1, 88 (1952).
- [2] S. Iijima. Nature **354**, 56 (1991).
- [3] А.В. Елецкий. УФН **172**, 4, 401 (2002).
- [4] T.Yu. Astakhova, O.D. Gurin, M. Menon, G.A. Vinogradov. Phys. Rev. B **64**, 4, 035418 (2001).
- [5] D.W. Brenner. Phys. Rev. B **42**, 15, 9458 (1990).
- [6] J.C. Eilbeck, R. Flesch. Phys. Lett. A **149**, 200 (1990).
- [7] D.K. Campbell, M. Peyrard, P. Sodano. Physica D **19**, 165 (1986).
- [8] Y. Zolotaryuk, A.V. Savin, P.L. Christiansen. Phys. Rev. B **57**, 22, 14213 (1998).
- [9] О.И. Савина. Мат. модел. **11**, 12, 67 (1999).