

## Краевые колебания нанолент графана

© А.В. Савин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
Москва, Россия  
Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова,  
Москва, Россия  
E-mail: asavin@center.chph.ras.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2017 г.)

С использованием силового поля COMPASS проведено моделирование собственных линейных колебаний нанолент графана (гидрированного с двух сторон графена). Частотный спектр листа графана состоит из трех непрерывных интервалов (низкочастотного, среднечастотного, узкого высокочастотного) и двух щелей между ними. Построение дисперсионных кривых для нанолент со структурой края *зигзаг* и *кресло* показало, что в щелях частотного спектра могут присутствовать частоты краевых колебаний (краевых фононов). У первого типа нанолент в низкочастотную щель спектра попадают две дисперсионные кривые, а у второго — четыре. Этим кривым соответствуют фононы,двигающиеся только вдоль краев нанолент (средняя глубина их проникновения в центр наноленты не превышает 0.15 nm).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10302). Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45808.328

### 1. Введение

Структура графана (полностью гидрированного графена) в форме двумерного кристалла была предсказана в теоретических работах [1,2] и экспериментально подтверждена в работе [3]. Графан является аналогом графена обладающим уникальными свойствами [4,5].

В отличие от графена графан не является двумерным кристаллом, так как он имеет форму рифленного листа с  $sp^3$  гибридами атомами углерода и с атомами водорода, присоединенными с разных сторон листа. В силу этого частотный спектр листа графана состоит не из одного непрерывного интервала частот как у графена, а из трех разделенных интервалов [6].

Многие свойства молекулярных листов конечного размера обусловлены наличием у них краев. Так наноленты графана в зависимости от типа ее краев могут проявлять свойства металлов, полупроводников, полуметаллов, ферро- или антиферромагнетиков [7]. У идеальных прямоугольных лент появляются моды локализованные на их краях, незаходящие в центр ленты краевые фононы [8,9], а у лент с неупорядоченными (шероховатыми) краями — препятствующие фононному транспорту энергии, локализованные на неоднородностях, линейные колебания [10].

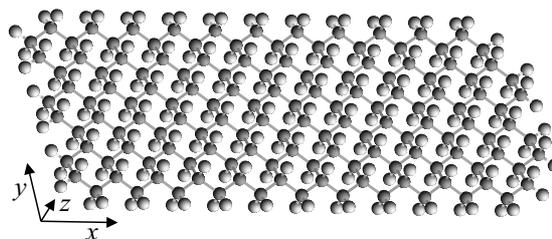
Главной задачей данной работы является изучение фононных мод, локализованных на краях нанолент графана. Будет показано, что частоты краевых фононов могут лежать в щелях частотного спектра листа графана. Таким образом, у нанолент графана, в отличие от нанолент графена, имеются щелевые краевые фононы.

### 2. Модель наноленты графана

Нанолента графана представляет собой полосу постоянной ширины, вырезанную из одного гидрированного с двух сторон листа графена — см. рис. 1. Существует несколько конформаций листа графана, мы будем рассматривать самую энергетически выгодную конформацию *кресло*, в которой у всех соседних атомов углерода атомы водорода присоединены с разных сторон листа.

Свойства наноленты графана зависят от ее ширины и хиральности. Мы рассмотрим два наиболее важных типа ленты: наноленты со структурой края *зигзаг* и *кресло* (рис. 2, *a* и *b*).

Структуру идеальной бесконечной ленты  $(C_{N_C}H_{N_H})_{\infty}$  можно представить как результат последовательного продольного сдвига ее элементарной ячейки. Как хорошо видно из рис. 2, число атомов углерода  $N_C$  в элементарной ячейке всегда кратно двум, а число атомов



**Рис. 1.** Нанолента графана лежит в плоскости  $xy$ , валентные связи C–H у внутренних атомов углерода направлены параллельно оси  $z$ . Край наноленты вдоль оси  $x$  имеет структуру *зигзаг*, вдоль оси  $y$  — структуру *кресло*. Темными шариками показаны атомы углерода, светлыми — атомы водорода.

водорода  $N_H = N_C + 2$  для наноленты со структурой края *зигзаг* и  $N_H = N_C + 4$  для наноленты со структурой края *кресло*. Каждый атом наноленты удобно нумеровать двухкомпонентным вектором  $\alpha = (n, l)$ , первая компонента которого  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  задает номер элементарной ячейки, а вторая  $l = 1, \dots, N_e$  — номер атома в ячейке ( $N_e = N_C + N_H$  — число атомов в элементарной ячейке).

Для анализа малоамплитудных колебаний наноленты было использовано силовое поле COMPASS [11], имеющее вид

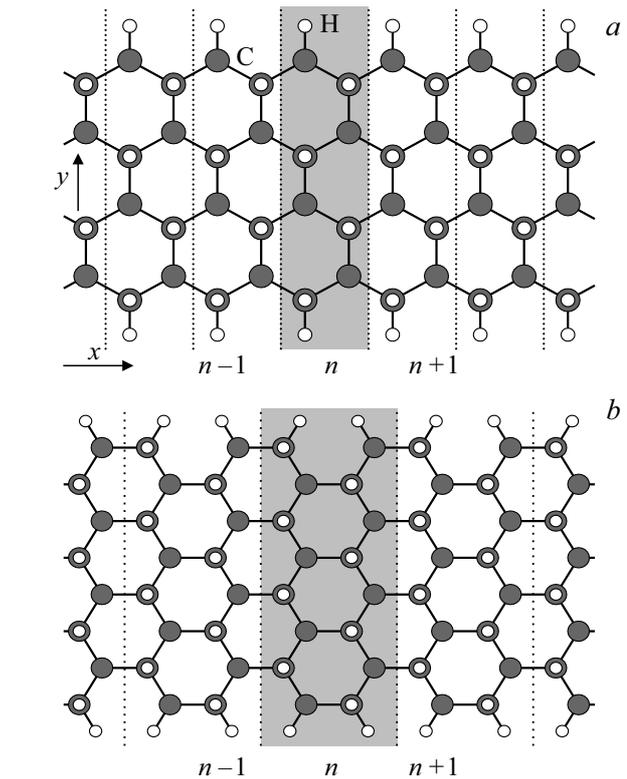
$$\begin{aligned}
 E_{total} = & \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] \\
 & + \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_\phi [k_1(1 - \cos \phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) + k_3(1 - \cos 3\phi)] \\
 & + \sum_{b,b'} k(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{b,\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_{b,\phi} k(b - b_0)[k_1(1 - \cos \phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) \\
 & + k_3(1 - \cos 3\phi)] + \sum_{\theta,\phi} k(\theta - \theta_0)[k_1(1 - \cos \phi) \\
 & + k_2(1 - \cos 2\phi) + k_3(1 - \cos 3\phi)] \\
 & + \sum_{\theta,\theta'} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) + \sum_{\theta,\theta',\phi} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \phi \\
 & + \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} [2(r_{ij}^0/r_{ij})^9 - 3(r_{ij}^0/r_{ij})^6] + \sum_{i,j} cq_{ij}q_j/r_{ij},
 \end{aligned} \tag{1}$$

где суммирование происходит по всем валентным связям  $b$ , валентным углам  $\theta$ , торсионным углам  $\phi$  и всем валентно несвязанным атомам  $i, j$ . Первые три слагаемые описывают энергию деформации валентных связей, валентных и торсионных углов. Четвертое, пятое и шестое слагаемые описывают перекрестное взаимодействие деформаций валентных связей с деформациями примыкающих к ним валентных и торсионных углов, следующие три слагаемых описывают перекрестные взаимодействия примыкающих валентных и торсионных углов. Предпоследнее слагаемое [потенциал Леннарда–Джонса (6)–(9)] описывает слабые невалентные взаимодействия, а последнее — кулоновские взаимодействия пар атомов.

Если учитывать невалентные взаимодействия только атомов из соседних элементарных ячеек, то гамильтониан ленты можно записать в виде

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

где  $n$  — номер элементарной ячейки,  $\mathbf{u}_n$  — вектор размерности  $3N_e$ , задающий координаты атомов элементарной ячейки,  $\mathbf{M}$  — диагональная матрица масс атомов ячейки, а  $P(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1})$  — энергия взаимодействия атомов элементарной ячейки между собой и с атомами соседних ячеек.



**Рис. 2.** Структура нанолент с краем *зигзаг*  $(C_8H_{10})_\infty$  (a) и с краем *кресло*  $(C_{16}H_{20})_\infty$  (b). Наноленты лежат в плоскости  $xy$ . Серым цветом выделены элементарные ячейки наноленты (индекс  $n$  задает номер ячейки), крупными темными шариками показаны атомы углерода, белыми шариками — атомы водорода.

тарной ячейки,  $\mathbf{M}$  — диагональная матрица масс атомов ячейки, а  $P(\mathbf{u}_{n-1}, \mathbf{u}_n, \mathbf{u}_{n+1})$  — энергия взаимодействия атомов элементарной ячейки между собой и с атомами соседних ячеек.

В основном состоянии каждая элементарная ячейка наноленты получается из предыдущей сдвигом на шаг наноленты  $a$ :  $\mathbf{u}_n^0 = \mathbf{u}^0 + a n \mathbf{e}_x$ , где единичный вектор  $\mathbf{e}_x = \{(1, 0, 0)\}_{l=1}^{N_e}$  (нанолента лежит вдоль оси  $x$ ). Для нахождения основного состояния (для нахождения периода  $a$  и вектора координат  $\mathbf{u}^0$ ) нужно решить задачу на минимум

$$P(\mathbf{u}^0 - a \mathbf{e}_x, \mathbf{u}^0, \mathbf{u}^0 + a \mathbf{e}_x) \rightarrow \min : \mathbf{u}^0, a. \tag{3}$$

Задача (3) решалась численно методом сопряженного градиента.

### 3. Дисперсионные кривые

Пусть в основном состоянии атомы наноленты имеют координаты  $\mathbf{u}_n^0 = \mathbf{u}^0 + a n \mathbf{e}_x$ ,  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Введем  $3N_e$ -мерный вектор  $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_n^0$ , описывающий смещение атомов  $n$ -ой ячейки из своего положения равновесия.

Тогда гамильтониан наноленты будет иметь вид

$$H = \sum_n \left[ \frac{1}{2} (\mathbf{M}\dot{\mathbf{v}}_n, \dot{\mathbf{v}}_n) + U(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}) \right], \quad (4)$$

где энергия взаимодействия соседних звеньев  $U(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3) = P(\mathbf{u}^0 - a\mathbf{e}_x + \mathbf{v}_1, \mathbf{u}^0 + \mathbf{v}_2, \mathbf{u}^0 + a\mathbf{e}_x + \mathbf{v}_3)$ .

Гамильтониану (4) соответствует система уравнений движения

$$-\mathbf{M}\ddot{\mathbf{v}}_n = U_{\mathbf{v}_1}(\mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}, \mathbf{v}_{n+2}) + U_{\mathbf{v}_2}(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}) + U_{\mathbf{v}_3}(\mathbf{v}_{n-2}, \mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n), \quad (5)$$

где вектор частных производных  $U_{\mathbf{v}_i} = \partial U(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3) / \partial \mathbf{v}_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . В линейном приближении система движений (5) принимает вид

$$-\mathbf{M}\ddot{\mathbf{v}}_n = \mathbf{B}_1\mathbf{v}_n + \mathbf{B}_2\mathbf{v}_{n+1} + \mathbf{B}_2^*\mathbf{v}_{n-1} + \mathbf{B}_3\mathbf{v}_{n+2} + \mathbf{B}_3^*\mathbf{v}_{n-2}, \quad (6)$$

где матричные коэффициенты  $\mathbf{B}_1 = U_{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_1} + U_{\mathbf{v}_2\mathbf{v}_2} + U_{\mathbf{v}_3\mathbf{v}_3}$ ,  $\mathbf{B}_2 = U_{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_2} + U_{\mathbf{v}_2\mathbf{v}_3}$ ,  $\mathbf{B}_3 = U_{\mathbf{v}_1\mathbf{v}_3}$ , а матрицы частных производных

$$U_{\mathbf{v}_i\mathbf{v}_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{v}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Решение системы линейных уравнение (6) может быть получено в виде волны

$$\mathbf{v}_n = A\mathbf{w} \exp(iqn - i\omega t), \quad (7)$$

где  $A$  — амплитуда,  $\mathbf{w}$  — соответствующий собственный вектор,  $\omega$  — частота колебания,  $q \in [0, \pi]$  — безразмерное волновое число. Подставив выражение (7) в систему (6) мы получим задачу на собственные значения

$$\omega^2 \mathbf{M}\mathbf{w} = \mathbf{C}(q)\mathbf{w}, \quad (8)$$

где эрмитова матрица  $\mathbf{C}(q) = \mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 e^{iq} + \mathbf{B}_2^* e^{-iq} + \mathbf{B}_3 e^{2iq} + \mathbf{B}_3^* e^{-2iq}$ . Задачу (8) можно переписать в виде

$$\omega^2 \mathbf{e} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{C}(q) \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{e}, \quad (9)$$

где  $\mathbf{e} = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{w}$  — безразмерный собственный вектор, нормированный условием  $(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$ .

Решение собственной задачи (9) позволяет найти все собственные частоты  $\{\omega_i(q)\}_{i=1}^{3N_e}$  для каждого значения волнового числа  $q \in [0, \pi]$ . Таким образом, для нахождения  $3N_e$  ветвей дисперсионной кривой мы должны при каждом фиксированном значении волнового числа численно найти все собственные значения эрмитовой матрицы  $\mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{C}(q) \mathbf{M}^{-1/2}$ .

Рассмотрим для определенности наноленту со структурой края *зигзаг*  $(C_{64}H_{66})_{\infty}$  (ширина наноленты  $D = 6.84 \text{ nm}$ , период  $a = 0.2522 \text{ nm}$ ). Вид дисперсионных кривых наноленты показан на рис. 3. Как видно из рисунка, частотный спектр линейных колебаний (фононов) наноленты разделяется на три интервала: на низкочастотный  $[0, 757.8]$ , среднечастотный  $[987.5, 1543.6]$  и

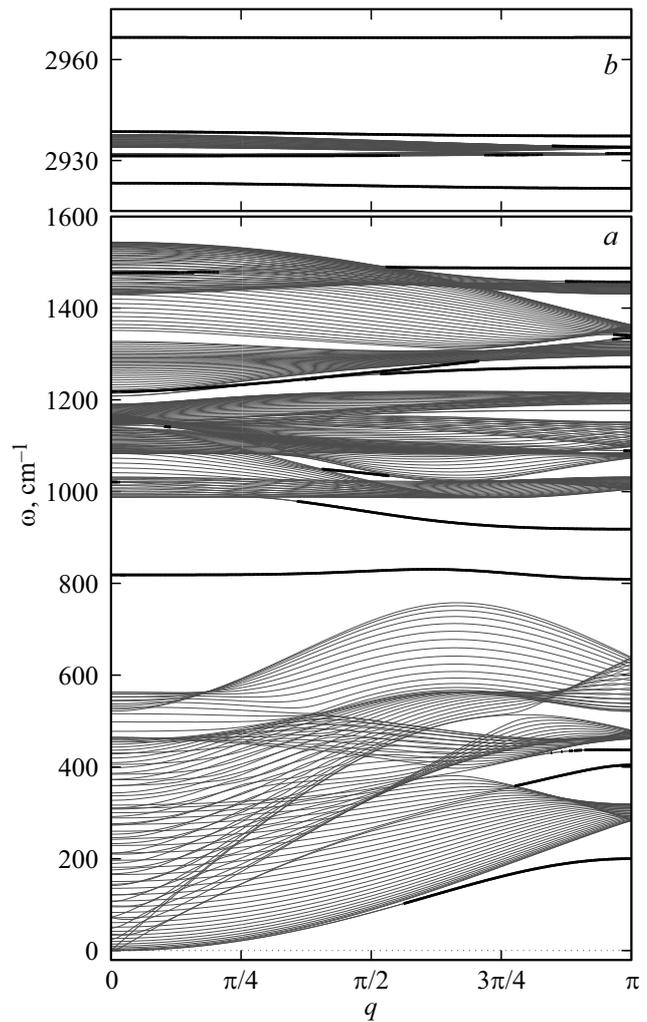
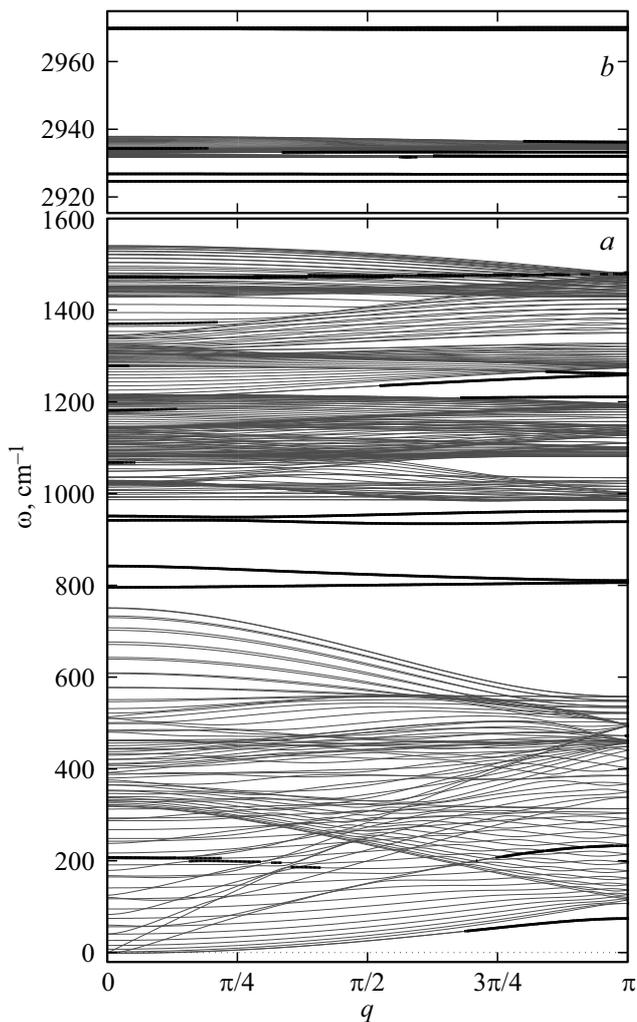


Рис. 3. Вид дисперсионных кривых для наноленты со структурой края *зигзаг*  $(C_{64}H_{66})_{\infty}$ . Толстые линии соответствуют крайвым фононам.

узкий высокочастотный  $[2931.5, 2937.7] \text{ cm}^{-1}$ . В первом интервале частот на долю атомов углерода в среднем приходится 79.5% энергии колебаний, во втором — 48.1%, а в третьем — только 8.4%. Это позволяет сказать, что низкочастотный интервал соответствует колебаниям, при которых валентно связанные пары атомов C—H двигаются как жесткие частицы (валентные связи C—H и валентные углы C—C—H почти не изменяются), средний интервал — колебаниям, в которых одинаково участвуют атомы углерода и водорода (валентные связи C—H еще не меняются, но начинают деформироваться валентные углы C—C—H), а третий интервал — колебаниям жестких валентных связей C—H (число таких мод всегда совпадает с числом атомов водорода).

Вид дисперсионных кривых для наноленты со структурой края *кресло*  $(C_{64}H_{68})_{\infty}$  (ширина наноленты  $D = 3.91 \text{ nm}$ , период  $a = 0.437 \text{ nm}$ ) показан на рис. 4. Как видно из рисунка, частотный спектр фононов здесь тоже разделяется на три интервала: на низкочастот-



**Рис. 4.** Вид дисперсионных кривых для наноленты со структурой края *кресло*  $(C_{64}H_{68})_{\infty}$ . Толстые линии соответствуют краевым фононам.

ный  $[0, 753.6]$ , среднечастотный  $[986.5, 1543.2]$  и узкий высокочастотный  $[2931.6, 2937.9] \text{ cm}^{-1}$ . В первом интервале частот на долю атомов углерода в среднем приходится 78.9% энергии колебаний, во втором — 47.4%, а в третьем — 8.4%.

Так как мы рассмотрели достаточно широкие наноленты, то из анализа их дисперсионных кривых можно заключить, что бесконечный лист графана  $(CH)_{\infty}$  имеет частотный спектр линейных колебаний, состоящий из трех непрерывных интервалов:  $[0, 756]$ ,  $[987, 1544]$  и  $[2932, 2938] \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, лист графана имеет две щели в частотном спектре: узкую низкочастотную  $[756, 987]$  и широкую высокочастотную  $[1544, 2932] \text{ cm}^{-1}$ . Такая структура частотного спектра хорошо согласуется с результатами расчетов из первых принципов [6].

Если атомы водорода H заменить на более тяжелые атомы дейтерия D, то трехзонная структура спектра частот сохранится, но все частоты сдвинутся вниз. Лист

графана  $(CD)_{\infty}$  будет иметь частотный спектр тоже состоящий из трех интервалов:  $[0, 620]$ ,  $[813, 1503]$ ,  $[2130, 2200] \text{ cm}^{-1}$  (наиболее сильно сдвигается вниз интервал высоких частот). Более сильное увеличение массы присоединенных частиц, замена атомов водорода H на атомы фтора F, приводит к еще более сильному сдвигу частот и схлопыванию щелей. Спектр частот фторографана  $(CF)_{\infty}$  будет состоять только из одного интервала  $[0, 1550] \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4. Краевые фононные моды

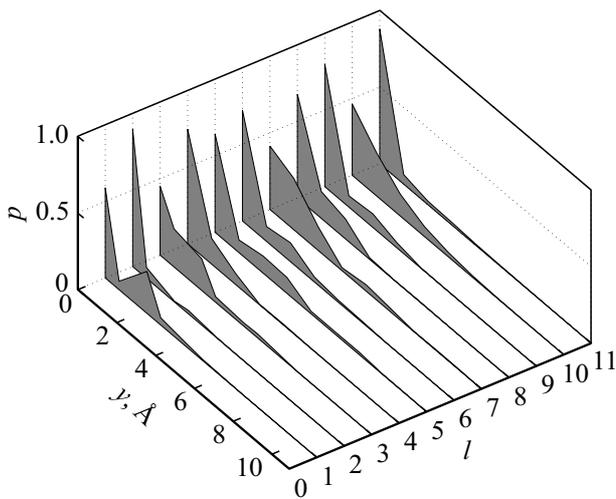
Решение задачи на собственные значения (9) показало, что нанолента имеет собственные колебания, локализованные на ее краях — краевые фононы. Для нахождения таких колебаний нужно рассмотреть достаточно широкие наноленты. Поэтому были рассмотрены наноленты с  $N_C = 64$  атомами углерода в элементарной ячейке.

Для анализа собственного колебания (7) определим распределение его энергии в элементарной ячейке наноленты по атомам углерода и связанным с ними атомам водорода  $p_i = |\mathbf{e}_i|^2 + \sum_j |\mathbf{e}_j|^2 \geq 0$ , где  $\mathbf{e}_i$  — трехмерная векторная компонента собственного вектора, соответствующая  $i$ -тому атому углерода (индекс  $i = 1, 2, \dots, N_C$ ), а  $\mathbf{e}_j$  — компонента собственного вектора, соответствующая атому водорода валентно связанному с этим атомом углерода (индекс  $j = N_C + 1, \dots, N_e$ , собственный вектор  $\mathbf{e} = \{\mathbf{e}_i\}_{i=1}^{N_e}$ ).

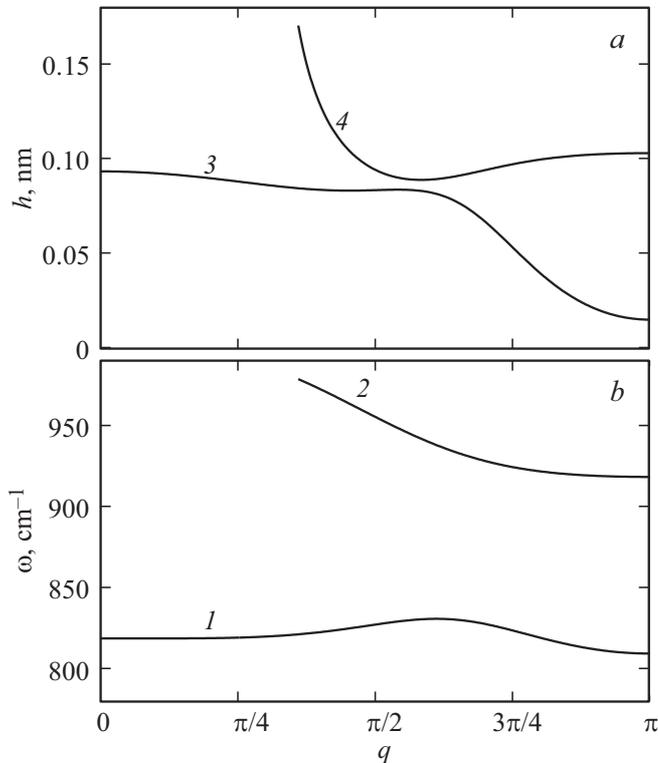
Из условия нормировки собственного вектора следует, что распределение энергии по атомным группам СН тоже нормировано к единице:  $\sum_{i=1}^{N_C} p_i = (\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$ .

Определим параметр поперечной локализации энергии колебания  $d = 1 / \sum_{i=1}^{N_C} p_i^2$ , характеризующий ширину распределения энергии в элементарной ячейке. Если колебание сосредоточено только на одном атоме (существует атом  $i_0$ , для которого  $p_{i_0} = 1$ ), то ширина колебания  $d = 1$ , если колебание равномерно распределено по всем атомам ячейки ( $p_i \equiv 1/N_C$ ), то  $d = N_C$ , т.е. всегда выполняется неравенство  $1 \leq d \leq N_C$ .

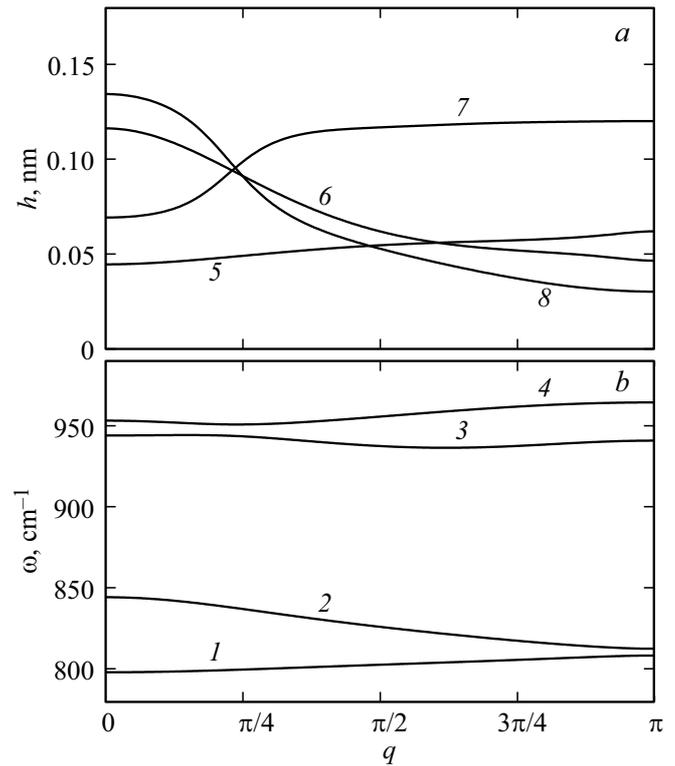
Для определенности будем считать колебание локализованным, если его ширина  $d < 8$ . Численный анализ собственных колебаний показал, что локализация может иметь место только на краях наноленты. Дисперсионные кривые, соответствующие локализованным (краевым) колебаниям, показаны на рис. 3 и 4 толстыми линиями. Здесь особенно стоит отметить наличие таких дисперсионных кривых в щели частотного спектра фононов графана  $[756, 987] \text{ cm}^{-1}$ . У наноленты со структурой края *зигзаг* имеется две такие дисперсионные кривые (см. рис. 3, а), а у наноленты со структурой края *кресло* — четыре (см. рис. 4, а). Характерные для этих кривых распределения энергии собственного колебания поперек наноленты показаны на рис. 5. Как видно из



**Рис. 5.** Распределение энергии собственного колебания поперек наноленты  $p(y)$ , где  $y$  — расстояние от края наноленты,  $l$  — номер колебания. Распределения с номерами  $l = 1, 2$  и  $3$  соответствуют колебаниям наноленты со структурой края *зигзаг* с частотами  $\omega = 818.6$  (волновое число  $q = 0$ ),  $809.2$  ( $q = \pi$ ) и  $918.2 \text{ cm}^{-1}$  ( $q = \pi$ ). Распределения с номерами  $l = 4, 5, 6, 7$  и  $8, 9, 10, 11$  соответствуют колебаниям наноленты со структурой края *кресло* с частотами  $798.1, 844.5, 944.4, 953.5$  ( $q = 0$ ) и  $808.5, 812.6, 941.2, 964.7 \text{ cm}^{-1}$  ( $q = \pi$ ).



**Рис. 6.** Зависимость (b) частоты щелевых дисперсионных кривых  $\omega$  и (a) глубины проникновения краевого колебания в наноленту  $h$  от безразмерного волнового числа  $q$  для наноленты со структурой края *зигзаг*. Кривые  $1, 3$  и  $2, 4$  соответствуют первой и второй щелевым дисперсионным кривым.

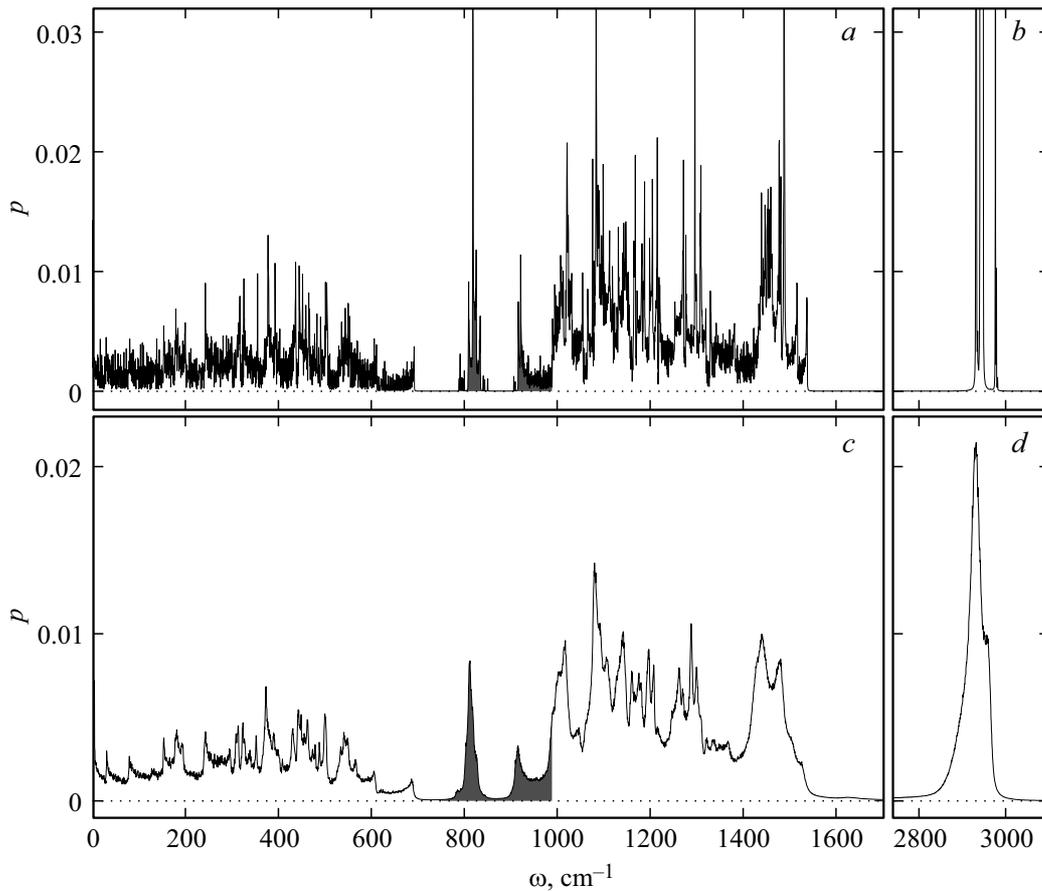


**Рис. 7.** Зависимость (b) частоты щелевых дисперсионных кривых  $\omega$  и (a) глубины проникновения краевого колебания в наноленту  $h$  от безразмерного волнового числа  $q$  для наноленты со структурой края *кресло*. Кривые  $1, 5; 2, 6; 3, 7$  и  $4, 8$  соответствуют первой, второй, третьей и четвертой щелевым дисперсионным кривым.

рисунка, основная энергия краевых колебаний (фононов) сосредоточена на краевой группе атомов наноленты  $\text{CH}_2$ . Колебания практически не проникают в наноленту глубже  $0.5 \text{ nm}$ .

Пусть функция  $p(y)$  задает распределение энергии поперек наноленты [функция  $p(y) \geq 0$ , интеграл  $\int_0^D p(y) dy = 1$  — см. рис. 5], тогда удобно определить среднюю глубину проникновения колебания в наноленту  $h = \int_0^D y p(y) dy$ . Зависимости  $\omega(q)$  и  $h(q)$  для всех дисперсионных кривых, лежащих в низкочастотной щели частотного спектра графана, показаны на рис. 6 и 7. Как видно из рисунков, при всех значениях волнового числа  $q$  краевые колебания всегда сосредоточены на крае наноленты, средняя глубина их проникновения не превышает  $0.15 \text{ nm}$ .

Если атомы водорода наноленты заменить на атомы дейтерия, то низкочастотная щель в частотном спектре не исчезнет, она только сожмется и сдвинется вниз:  $[756, 987] \rightarrow [620, 813] \text{ cm}^{-1}$ . В ней по-прежнему будут находиться две дисперсионные кривые краевых фононов для наноленты с краем *зигзаг* и четыре — для наноленты с краем *кресло*. Замена атомов водорода на более



**Рис. 8.** Плотность частотного спектра  $p(\omega)$  тепловых колебаний наноленты графана со структурой края *зигзаг*  $(C_{12}H_{14})_{99}C_{10}H_{22}$  при температуре (a, b)  $T = 3$  К и (c, d)  $T = 300$  К. Серым цветом выделены частоты, соответствующие щелевым краевым модам наноленты.

тяжелые атомы фтора (фторирование наноленты) приводит к схлопыванию всех щелей в частотном спектре и исчезновению всех щелевых дисперсионных кривых.

### 5. Вклад щелевых мод в тепловые колебания

Оценим вклад краевых щелевых мод в тепловые колебания наноленты. Рассмотрим наноленту графана со структурой края *зигзаг*  $(C_{12}H_{14})_{99}C_{10}H_{22}$  размера  $25.09 \times 1.17$  nm, состоящую из  $N = 100$  элементарных ячеек.

Динамика термализованной наноленты описывается системой уравнений Ланжевена

$$M_{n,l} \ddot{\mathbf{u}}_{n,l} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_{n,l}} - \Gamma M_{n,l} \dot{\mathbf{u}}_{n,l} + \Xi_{n,l}, \quad (10)$$

$$n = 1, 2, \dots, N, \quad l = 1, \dots, N_e,$$

где  $H$  — гамильтониан наноленты, построенный с использованием силового поля COMPASS [11],  $\mathbf{u}_{n,l} = (x_{n,l,1}, x_{n,l,2}, x_{n,l,3})$  — трехмерный вектор, задающий координаты атома  $(n, l)$  ( $l$ -го атома  $n$ -ой ячей-

ки),  $M_{n,l}$  — масса атома ( $M_{n,l} = 12m_p$  для углерода,  $M_{n,l} = m_p$  для водорода),  $\Gamma = 1/t_r$  — коэффициент трения (время релаксации  $t_r = 0.4$  ps). Нормально распределенные случайные силы  $\Xi_{n,l} = (\xi_{n,l,1}, \xi_{n,l,2}, \xi_{n,l,3})$  нормированны условиями

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

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура термостата.

Система уравнений движения (10) интегрировалась численно в течении времени  $t = 10$  ps (в качестве начальной точки использовалось стационарное состояние плоской наноленты). За это время нанолента переходила в равновесие с термостатом. Затем ее взаимодействие с термостатом отключалось (для это достаточно из системы уравнений (10) удалить два последних члена), а далее рассматривалась динамика изолированной термализованной наноленты, и с помощью быстрого преобразования Фурье находилась плотность частотного спектра колебаний ее атомов.

Плотность частотного спектра  $p(\omega)$  тепловых колебаний наноленты показана на рис. 8. При низкой температуре  $T = 3$  К все колебания почти линейны,

поэтому здесь вид плотности хорошо совпадает с ходом дисперсионных кривых. На рис. 8, *a* четко видна низкочастотная щель частотного спектра листа графана и две области в этой щели, соответствующие двум щелевым дисперсионным кривым (см. рис. 6, *b*). При температуре  $T = 300$  К нелинейность колебаний приводит только к небольшому сглаживанию плотности (наиболее сильное размытие плотности происходит в области высоких частот — см. рис. 8, *d*). Низкочастотная щель в частотном спектре по-прежнему хорошо определяется, поэтому мы можем определить долю энергии низкочастотных колебаний, приходящуюся на краевые щелевые моды как отношение интегралов

$$p_e = \int_{750}^{988} p(\omega) d\omega / \int_0^{1600} p(\omega) d\omega.$$

У рассматриваемой наноленты на щелевые моды приходится около 6% энергии всех колебаний с частотами из интервала  $[0, 1600]$   $\text{cm}^{-1}$ .

## 6. Заключение

Проведенное моделирование показывает, что лист графана со структурой *кресло* имеет частотный спектр, состоящий из трех зон: низкочастотного интервала  $[0, 756]$ , интервала средних частот  $[987, 1544]$  и узкого интервала высоких частот  $[2932, 2938]$   $\text{cm}^{-1}$ . У нанолент графана в первой щели частотного спектра  $[756, 987]$  присутствуют дисперсионные кривые  $\omega(q)$ , соответствующие краевым фононам наноленты. У наноленты со структурой края *зигзаг* в щель попадают две дисперсионные кривые, у наноленты со структурой края *кресло* — четыре. Этим кривым соответствуют фононы наноленты, локализованные на ее крае (средняя глубина их проникновения в центр наноленты не превышает  $0.15$  nm). В частотном спектре тепловых колебаний наноленты этим кривым соответствуют области локальной плотности, лежащие в лакунах спектра листа графана.

Наличие в частотном спектре щелей допускает возможность существования в графене щелевых бризеров (локализованных нелинейных колебаний). В работах [12–14] была показана возможность существования дискретных бризеров с частотами вблизи правого края второй щели  $[1544, 2932]$   $\text{cm}^{-1}$  (сильнолокализованных высокоамплитудных продольных колебаний валентных связей C–H). Наличие в другой (низкочастотной) щели спектра дисперсионных кривых краевых фононов позволяет предположить возможность существования у нанолент графана также низкочастотных щелевых бризеров — локализованных вдоль и поперек наноленты краевых колебаний (локализованных нелинейных колебаний граничных шестиугольников валентных связей C–C).

## Список литературы

- [1] M.H.F. Sluiter, Y. Kawazoe. Phys. Rev. B **68**, 085410 (2003).
- [2] J.O. Sofo, A.S. Chaudhari, G.D. Barber. Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007).
- [3] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. Science **323**, 610 (2009).
- [4] D.K. Samarakoon, X.-Q. Wang. ACS Nano **3**, 4017 (2009).
- [5] Y.-E. Yang, Y.-R. Yang, X.-H. Yan. Universal optical properties of graphene nanoribbons: A first-principles study Physica E **44**, 1406 (2012).
- [6] H. Peelaers, A.D. Hernández-Nieves, O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters. Appl. Phys. Lett. **98**, 051914 (2011).
- [7] M. Terrones, A.R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lypez-Urias, Y.I. Vega-Cantu, F.J. Rodriguez-Macias, A.L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A.G. Cano-Marquez, J.C. Charlier, H. Terrones. Nano Today **5**, 351 (2010).
- [8] M. Vandescuren, P. Hermet, V. Meunier, L. Henrard, Ph. Lambin. Phys. Rev. B **78**, 195401 (2008).
- [9] A.V. Savin, Y.S. Kivshar. Phys. Rev. B **81**, 165418 (2010).
- [10] A.V. Savin, Y.S. Kivshar, B. Hu. Phys. Rev. B **82**, 195422 (2010).
- [11] H. Sun. J. Phys. Chem. B **102**, 7338 (1998).
- [12] B. Liu, J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, X. Wang, H. Zhu, K. Zhou. J. Phys. D **46**, 305302 (2013).
- [13] G.M. Chechin, S.V. Dmitriev, I.P. Lobzenko, D.S. Ryabov. Phys. Rev. B **90**, 045432 (2014).
- [14] J.A. Baimova, R.T. Murzaca, A.I. Rudskoy. Phys. Lett. A **381**, 3049 (2017).