

## Дискретный бризер на краю листа графена ориентации “кресло”

Е. А. Корзникова, А. В. Савин<sup>+</sup>, Ю. А. Баимова, С. В. Дмитриев, Р. Р. Мулюков

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

<sup>+</sup> Институт химической физики им. Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 мая 2012 г.

Методами атомистического моделирования исследуются линейные и нелинейные колебания наноленты графена со свободными краями типа “кресло”, подверженной деформации растяжения. Показано, что фононные моды разбиты на два подмножества. В одних модах атомы осуществляют колебания в плоскости наноленты ( $XU$ -моды), а в других – по нормали к этой плоскости ( $Z$ -моды). Продемонстрирована возможность возбуждения в растянутой наноленте в спектре  $Z$ -мод щелевого дискретного бризера (ДБ), частота которого лежит в щели спектра  $XU$ -мод. Он представляет собой колебательную моду большой амплитуды в плоскости  $XU$ , локализованную на четырех атомах на краю наноленты. Бризер неустойчив по отношению к малым возмущениям в виде отклонений атомов из плоскости наноленты. Тем не менее затухание ДБ происходит медленно ввиду его слабого взаимодействия с  $Z$ -модами, так что время его жизни может составлять порядка  $10^3$  периодов колебаний.

**Введение.** Графен представляет собой двумерный кристалл углерода [1]. В настоящее время во всем мире ведутся активные исследования уникальных механических, физических и оптических свойств графена с целью их использования в различных нанотехнологиях [2–4]. Было показано, что многие свойства графена значительно изменяются в результате приложения однородной [5, 6] или неоднородной (в виде морщин) [7] деформации. Все больше приложений находит технология упругой деформации, когда свойства наноматериалов, в том числе и графена, контролируются путем приложения значительной упругой деформации, изменяя симметрию кристаллической решетки и межатомные расстояния [8].

Значительный интерес представляют линейные и нелинейные колебательные моды кристаллической решетки графена и влияние на них однородной упругой деформации. Изучаются и колебательные моды, локализованные на краю листа графена [9]. Одноосная деформация может приводить к появлению щели в фононном спектре графена, что обеспечивает возможность существования щелевых дискретных бризеров (ДБ) [10]. Напомним, что ДБ – это сильно локализованная нелинейная колебательная мода в бездефектной периодической дискретной структуре [11, 12]. В отличие от колебательных мод, локализованных на дефектах структуры, которые существуют как в линейном, так и в нелинейном режимах, ДБ являются существенно нелинейными колебательными модами, существующими только при достаточно больших амплитудах колебаний. При нулевой температуре кристалла ДБ не излучает энергии, поскольку

его частота модифицирована за счет эффекта нелинейности и оказывается либо в щели (в запрещенной зоне), либо выше фононного спектра.

Графен имеет рекордно высокий модуль упругости относительно деформации растяжения в плоскости, но его изгибная жесткость практически равна нулю. Малые колебания атомов из плоскости листа графена не изменяют межатомных расстояний, а меняют лишь торсионные углы между валентными связями. По этой причине фононные моды оказываются разбитыми на два подмножества. В одних модах атомы осуществляют колебания в плоскости листа графена ( $XU$ -моды), а в других – по нормали к этой плоскости ( $Z$ -моды). Такая особенность двумерного кристалла графена приводит к слабой связи между колебаниями в плоскости и из плоскости даже при значительных амплитудах колебаний атомов. Например, было показано, что в бесконечном однородно растянутом графене образуется щель в фононном спектре  $XU$ -мод (но не  $Z$ -мод). В результате становится возможным существование щелевого ДБ с весьма большим временем жизни, поскольку колебания большой амплитуды в плоскости графена слабо взаимодействуют с фононами  $Z$ -мод [10].

В настоящей работе исследуется щелевой ДБ, локализованный на краю графена типа “кресло”.

**1. Описание модели и компьютерного эксперимента.** В работе рассматривается плоская нанолента графена со свободными краями типа “кресло” (см. рис. 1). Нанолента образуется путем трансляции примитивной ячейки в продольном направлении (рис. 1). Примитивные ячейки занумерованы индексом  $n = 0, \pm 1, \dots, \pm N$ , а атомы в пределах каж-

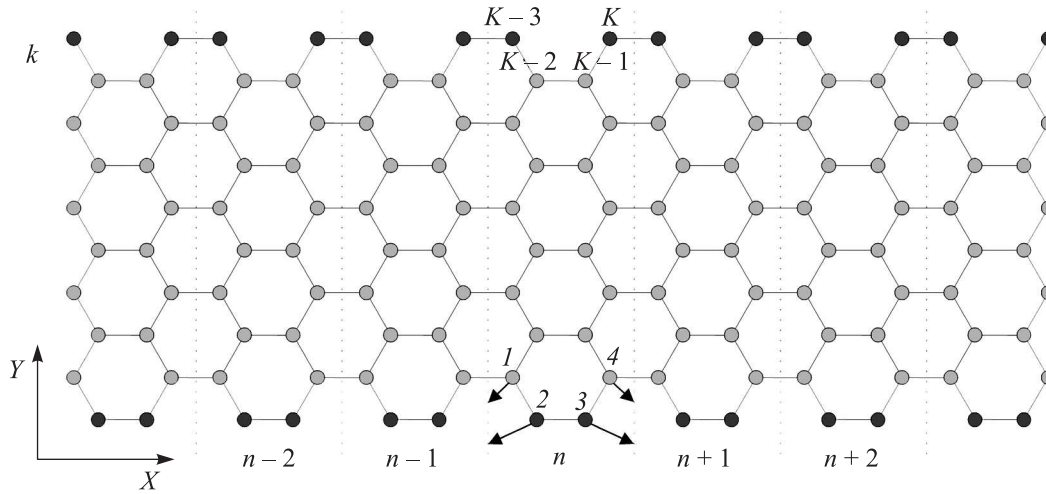


Рис. 1. Структура наноленты ориентации “кресло” с указанием порядка нумерации атомов. Краевые химически модифицированные атомы показаны более темным цветом. Примитивные трансляционные ячейки занумерованы индексом  $n = 0, \pm 1, \dots, \pm N$ , а атомы в пределах каждой ячейки – индексом  $k = 1, \dots, K$ . Стрелками показаны начальные перемещения четырех атомов  $n$ -й ячейки при возбуждении ДБ

дой ячейки – индексом  $k = 1, \dots, K$ , причем число  $K$  кратно 4. Каждый край примитивной ячейки имеет по два крайних атома углерода (на рис. 1 крайние атомы показаны более темным цветом). Эти атомы всегда химически модифицированы. В данной работе не учитывается специфика химической модификации крайних атомов наноленты. В ней будет учтено только изменение вследствие модификации эффективной массы крайних атомов углерода путем добавления к ним атома водорода. Поэтому в используемой модели атомы углерода внутри ленты имеют обычную массу,  $M_0 = 12m_p$ , а крайние – массу  $M_1 = 13m_p$ , где  $m_p$  – масса протона [13].

Края наноленты являются свободными. В направлении оси абсцисс задавались периодические граничные условия. Моделирование проводилось при нулевой температуре. Для описания межатомных взаимодействий использовался стандартный набор потенциалов метода молекулярной динамики [14], который дает равновесную длину валентной связи  $\rho_0 = 1.418$ . Стандартный набор межатомных потенциалов был апробирован в таких задачах, как нахождение области устойчивости однородно деформированного в своей плоскости листа графена [15, 16] и исследование теплопроводности наноленты графена с шероховатыми краями [14]. Было показано, что данный набор потенциалов воспроизводит дисперсионные кривые лучше, чем хорошо известный потенциал Бреннера [17].

Нанолента графена подвергалась одноосной деформации  $\varepsilon_{xx}$  (в направлении “кресло”). После этого методом релаксационной динамики определялось

равновесное положение атомов в примитивной ячейке графена. Далее рассчитывались фоновые спектры колебаний атомов по методике, подробно описанной в [9].

Поскольку в случае ДБ, изученного в данной работе, значительные амплитуды колебаний имели лишь четыре атома на краю наноленты, для его возбуждения задавались начальные перемещения атомов с номерами  $k = 1, \dots, 4$  в ячейке  $n = 0$ , как это схематично показано стрелками на рис. 1. Размер расчетной ячейки при исследовании ДБ составлял  $N = 48$ ,  $K = 120$ . Величины компонент векторов начальных перемещений атомов приведены в таблице. Отметим, что с целью проверки ДБ на устойчивость атомам, помимо компонент перемещения в плоскости наноленты, также задавались малые перемещения в направлении нормали к плоскости. Безразмерный множитель  $S$  изменялся в интервале от 0.5 до 1.5 для того, чтобы получать ДБ различной амплитуды. Начальные скорости всех атомов равнялись нулю. В результате эволюции данных начальных условий некоторая доля энергии, переданной системе в начальный момент времени, рассеивалась по всему кристаллу, но значительная ее часть оставалась локализованной в виде ДБ.

**2. Результаты. Влияние деформации на фоновый спектр наноленты графена.** На рис. 2 представлены дисперсионные кривые для наноленты графена с ориентацией типа “кресло” при значениях деформации  $\varepsilon_{xx} = 0$  (a), (b) и 0.2 (c), (d). На панелях (a), (c) дан спектр колебаний для XY-мод, а на (b), (d) – для Z-мод. Расчет проведен для  $K = 120$ . При этом

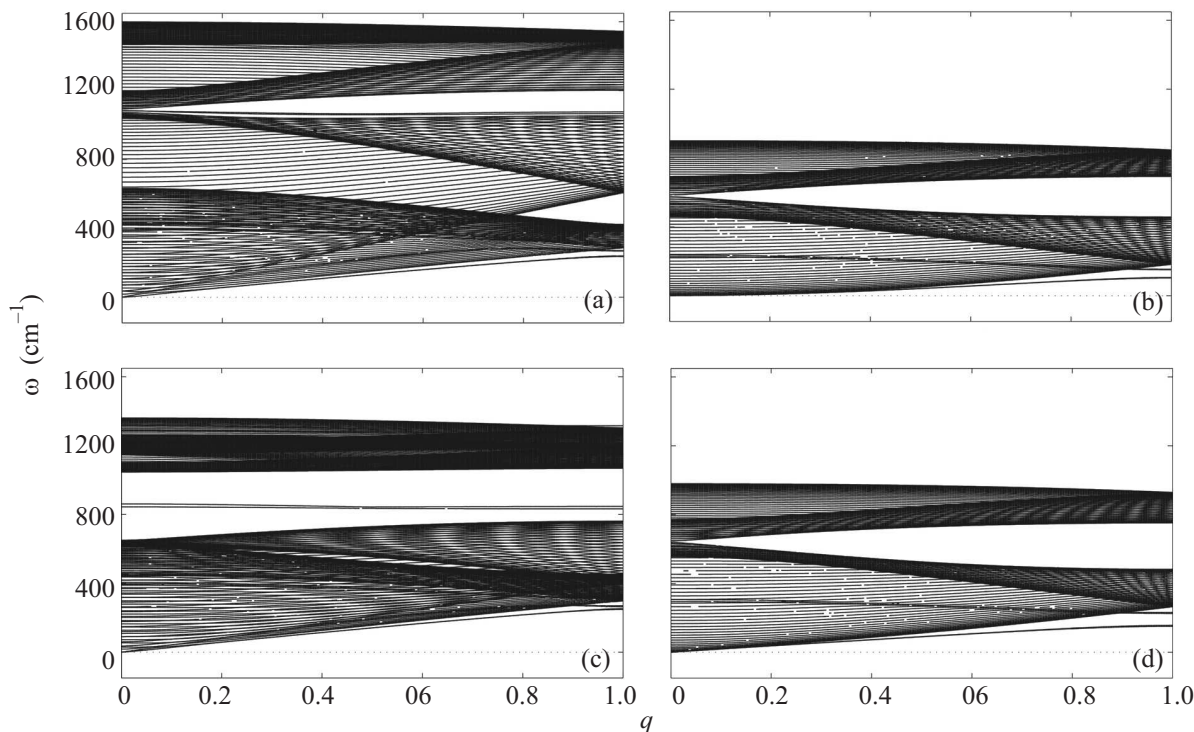


Рис. 2. Влияние упругой деформации растяжения на фоновый спектр наноленты графена ориентации “кресло” при  $\varepsilon_{xx} = 0$  (a), (b) и 0.2 (c), (d). На панелях (a), (c) даны частоты XY-мод, а на (b), (d) – частоты Z-мод

#### Компоненты начальных перемещений атомов при возбуждении ДБ

Компонента Перемещения	Величина перемещения (?)	Компонента перемещения	Величина перемещения (?)
$\Delta X_{0,1}$	$-0.1\rho_0 S$	$\Delta X_{0,3}$	$0.2\rho_0 S$
$\Delta Y_{0,1}$	$-0.07\rho_0 S$	$\Delta Y_{0,3}$	$-0.08\rho_0 S$
$\Delta Z_{0,1}$	0	$\Delta Z_{0,3}$	0 или $-10^{-6}\rho_0 S$
$\Delta X_{0,2}$	$-0.2\rho_0 S$	$\Delta X_{0,4}$	$0.1\rho_0 S$
$\Delta Y_{0,2}$	$-0.08\rho_0 S$	$\Delta Y_{0,4}$	$-0.07\rho_0 S$
$\Delta Z_{0,2}$	0 или $10^{-6}\rho_0 S$	$\Delta Z_{0,4}$	0

число XY-мод (Z-мод) равно  $2K$  ( $K$ ). В недеформированном состоянии спектр является сплошным как для XY-, так и для Z-мод. При приложении одноосной деформации растяжения в спектре XY-мод появляется щель в интервале частот от  $\omega_{\min} = 761 \text{ см}^{-1}$  до  $\omega_{\max} = 1046 \text{ см}^{-1}$ , ширина которой растет с увеличением деформации. Верхняя граница интервала частот спектра при этом снижается от  $1600 \text{ см}^{-1}$  при  $\varepsilon_{xx} = 0$  до  $1400 \text{ см}^{-1}$  при  $\varepsilon_{xx} = 0.2$ . Спектр колебаний Z-мод остается сплошным с максимальной частотой, незначительно увеличивающейся с увеличением деформации (от  $900 \text{ см}^{-1}$  при  $\varepsilon_{xx} = 0$  до  $980 \text{ см}^{-1}$  при  $\varepsilon_{xx} = 0.2$ ). Отметим, что в щели спектра XY-мод на рис. 2с видны две колебательные моды с частотой, слабо зависящей от волнового числа  $q$ . Эти мо-

ды оказываются сильно локализованными на краю наноленты. С физической точки зрения они одинаковы, а небольшая разница их частот связана с конечностью ширины наноленты. Одна из этих мод (с меньшей частотой, равной  $\omega_{\text{LM}} = 842 \text{ см}^{-1}$ ) использовалась для задания начальных перемещений атомов при построении ДБ (см. таблицу).

*Свойства дискретного бризера, локализованного на краю наноленты.* На рис. 3а показаны X- и Y-компоненты перемещений атома  $k = 2$ , имеющего максимальную амплитуду колебаний (см. рис. 1), как функции безразмерного времени  $t/\Theta$  для ДБ, возбужденного с использованием  $S = 0.6$ . Период колебаний ДБ составил  $\Theta = 0.04 \text{ пс}$ , что соответствует частоте около  $800 \text{ см}^{-1}$ . Амплитуда колебаний атома  $k = 2$  примерно в два раза больше амплитуды колебаний атома  $k = 1$ , что, очевидно, обусловлено меньшим количеством связей у атома  $k = 2$ . В дальнейшем за амплитуду бризера принималась амплитуда X-компоненты перемещения атома  $k = 2$ .

Было установлено, что степень локализации изученного ДБ уменьшается с уменьшением его амплитуды, что в целом характерно для нелинейных колебательных мод в дискретных системах [11]. Для ДБ сравнительно большой амплитуды только четыре атома на краю наноленты ( $k = 1, \dots, 4$ ) имеют большую амплитуду колебаний (см. рис. 1).

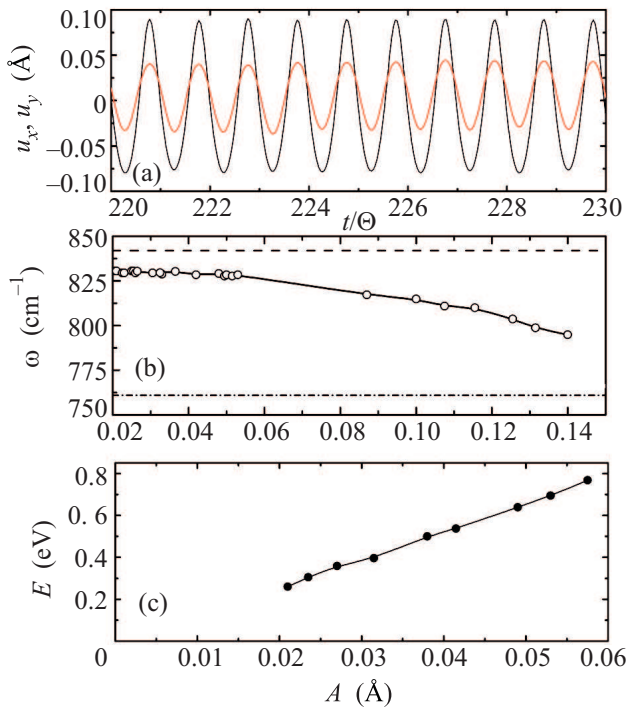


Рис. 3. (a) –  $X$ - и  $Y$ -компоненты перемещений атома  $k = 2$  для ДБ как функции безразмерного времени  $t/\Theta$ , где  $\Theta$  – период колебания ДБ. (b) – Частота ДБ как функция его амплитуды. Штриховая линия соответствует нижней границе щели  $XU$ -фононных мод ( $\omega_{\min} = 761 \text{ см}^{-1}$ ), пунктирная – частоте фононной моды, локализованной на краю наноленты ( $\omega_{\text{LM}} = 842 \text{ см}^{-1}$ ). (c) – Зависимость общей энергии ДБ от его амплитуды

На рис. 3b точками показаны численно найденные частоты ДБ в зависимости от его амплитуды. С ростом амплитуды ДБ от  $0.021$  до  $0.14 \text{ \AA}$  его частота уменьшается от  $830$  до  $795 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о мягком типе нелинейности данной колебательной моды. На рис. 3b также приведены значения частот  $\omega_{\min} = 761 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{LM}} = 842 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих нижней границе щели  $XU$  фононных мод и частоте моды, локализованной на краю наноленты, соответственно. Хорошо видно, что частота ДБ отщепляется от частоты локализованной на краю наноленты моды и лежит в щели спектра  $XU$  фононных мод, но в спектре  $Z$  фононных мод (см. рис. 2d).

Общая энергия ДБ линейно увеличивается с ростом амплитуды колебаний атомов. Известно, что энергия линейного осциллятора с одной степенью свободы пропорциональна квадрату амплитуды. Качественное отличие зависимости энергии ДБ от его амплитуды от соответствующей зависимости для осциллятора с одной степенью свободы объясняется

тем, что степень локализации ДБ уменьшается с уменьшением амплитуды. Напомним, что под амплитудой ДБ понимается амплитуда колебания вдоль оси абсцисс атома  $k = 2$ . Однако с уменьшением амплитуды ДБ все больший вклад в его общую энергию будут вносить соседние атомы вследствие делокализации ДБ. Это приводит к более медленной, чем квадратичная, зависимости энергии ДБ от его амплитуды.

При нулевой температуре и в отсутствие колебаний из плоскости наноленты ДБ не излучает энергии и теоретически, в рамках рассматриваемой атомистической модели может существовать вечно. Дискретный бризер был исследован на устойчивость по отношению к малым возмущениям из плоскости наноленты, вводимым в нулевой момент времени (см. таблицу). На рис. 4 показаны три компоненты пе-

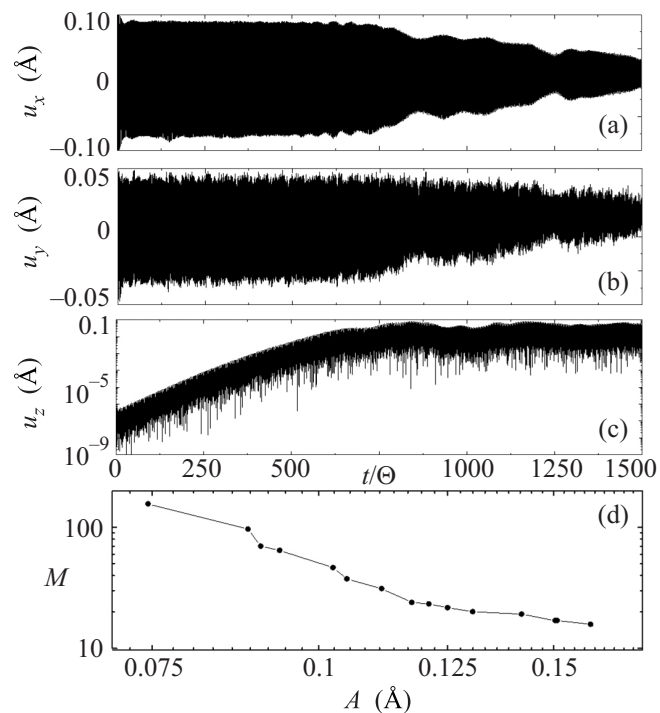


Рис. 4. (a)–(c) – Три компоненты перемещения атома  $k = 2$  как функции безразмерного времени. Ордината на панели (c) дана в логарифмическом масштабе. (d) – Зависимость числа колебаний  $M$ , за которое происходит рост амплитуды  $u_z$  в 10 раз, от амплитуды ДБ

ремещения атома  $k = 2$  как функции безразмерного времени:  $u_x(t/\Theta)$  (a),  $u_y(t/\Theta)$  (b) и  $u_z(t/\Theta)$  (c). Амплитуда ДБ в данном случае составила  $0.086 \text{ \AA}$  ( $S = 0.58$ ). Отметим, что для ординаты на рис. 4c использована логарифмическая шкала. Максимальное значение  $u_z$  экспоненциально растет со временем, что свидетельствует о неустойчивости ДБ. Ког-

да  $u_z$  достигает порядка величины компонент перемещения атомов в плоскости наноленты, становится заметным излучение бризером энергии за счет взаимодействия с фоновыми  $Z$ -модами. В силу слабости данного взаимодействия время жизни ДБ составило около 750 колебаний. Для ДБ различной амплитуды были оценены скорости роста максимального значения  $u_z$  с течением времени. На рис. 4d приводится зависимость числа колебаний  $M$ , за которое происходит рост амплитуды  $u_z$  в 10 раз, от амплитуды ДБ. Как следует из полученных данных, уменьшение амплитуды ДБ примерно вдвое приводит к замедлению нарастания амплитуды  $u_z$  на порядок. Таким образом, ДБ сравнительно малой амплитуды могут иметь значительные времена жизни, порядка  $10^3$  и более колебаний ДБ.

**3. Обсуждение результатов и выводы.** В работе изучен фоновый спектр наноленты графена с краями ориентации “кресло” в недеформированном, а также в однородно растянутом состоянии. Имеется два типа фоновых мод: с колебаниями атомов в плоскости наноленты ( $XU$ -моды) и перпендикулярно ей ( $Z$ -моды). Показано, что деформация растяжения ведет к образованию щели в фоновом спектре  $XU$ -мод, оставляя спектр  $Z$ -мод сплошным. На краю наноленты был возбужден ДБ с колебанием атомов в плоскости  $XU$ . Показан мягкий характер нелинейности данной колебательной моды. Частота ДБ лежит в щели  $XU$ -мод, но внутри спектра  $Z$ -мод. При нулевой температуре и в отсутствие возмущений, перпендикулярных плоскости наноленты, ДБ не взаимодействует с фоновыми  $Z$ -модами и не излучает энергии. Малые возмущения, перпендикулярные плоскости листа графена, экспоненциально растут во времени, что свидетельствует о неустойчивости ДБ. Рост амплитуды колебаний ДБ из плоскости наноленты приводит к взаимодействию ДБ с фоновыми  $Z$ -модами. В результате он начинает излучать энергию. Однако с уменьшением амплитуды колебания ДБ происходит ослабление его взаимодействия с  $Z$ -модами. В результате оказывается, что ДБ могут иметь большое время жизни, порядка  $10^3$  колебаний.

Отметим, что для ДБ в бесконечном однородно деформированном графене [10] экспоненциальный рост колебаний перпендикулярно плоскости листа останавливался при достижении амплитуды, на порядок меньшей, чем амплитуда колебаний в плоскости лис-

та. Для ДБ на краю листа графена, изученного в данной работе, такой стабилизации не наблюдалось.

Результаты, полученные в данной работе, могут оказаться полезными при обсуждении прочности на разрыв нанолент графена, поскольку есть все основания полагать, что разрыв инициируется на краях наноленты и ДБ, локализуя значительную энергию, могут способствовать зарождению трещин.

В последующих работах предполагается изучение термофлуктуационного зарождения ДБ на краях растянутой наноленты графена по аналогии с работами [18, 19].

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials* **6**(3), 183 (2007).
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres et al., *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
3. A. H. Castro Neto and K. Novoselov, *Reports on Progress in Physics* **74**, 082501 (2011).
4. S. Das Sarma, S. Adam, E. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
5. R. Narula, N. Bonini, N. Marzari, and S. Reich, *Phys. Rev. B* **85**, 115451 (2012).
6. A. L. Kitt, V. M. Pereira, A. K. Swan, and B. B. Goldberg, *Phys. Rev. B* **85**, 115432 (2012).
7. P. P. Azar, N. Nafari, and M. R. R. Tabar, *Phys. Rev. B* **83**, 165434 (2011).
8. T. Zhu and J. Li, *Prog. Mater. Sci.* **55**, 710 (2010).
9. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **81**, 165418 (2010).
10. Л. З. Хадеева, С. В. Дмитриев, Ю. С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **94**(7), 580 (2011).
11. S. Flash and A. V. Gorbach, *Phys. Rep.* **467**, 1 (2008).
12. С. В. Дмитриев, *Письма о материалах* **1**, 78 (2011).
13. А. В. Савин, Ю. С. Кившарь, *Письма о материалах* **1**, 3 (2011).
14. A. V. Savin, Yu. S. Kivshar, and B. Hu, *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010).
15. С. В. Дмитриев, Ю. А. Баимова, А. В. Савин, Ю. С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **93**, 632 (2011).
16. S. V. Dmitriev, J. A. Baimova, A. V. Savin, and Yu. S. Kivshar, *Comp. Mater. Sci.* **53**, 194 (2012).
17. A. V. Savin, B. Hu, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **80**, 195423 (2009).
18. L. Z. Khadeeva and S. V. Dmitriev, *Phys. Rev. B* **84**, 144304 (2011).
19. С. В. Дмитриев, Л. З. Хадеева, *ФТТ* **53**, 1353 (2011).