

АКУСТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В ГЕЛИКОИДАХ И СПИРАЛЬНЫХ НАНОЛЕНТАХ ГРАФЕНА

А. В. Савин^{a,b*}, О. И. Савина^b

^a *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова
Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

^b *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова
117997, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 января 2023 г.,
после переработки 4 февраля 2023 г.
Принята к публикации 13 февраля 2023 г.

Проведено численное моделирование динамики локальных областей продольного сжатия в геликоидах графена и в спиральных углеродных нанолентах. Показано, что движение сверхзвукового акустического солитона с постоянной скоростью без излучения фононов может происходить только в геликоидах с поперечным радиусом $R < 0.62$ нм с безразмерной скоростью $1 < s < 1.4$. В геликоидах большего радиуса и во всех спиральных углеродных нанолентах движение солитоноподобного возбуждения всегда сопровождается интенсивным излучением фононов (чем больше радиус спиральной структуры, тем сильнее излучение).

DOI: 10.31857/S0044451023060068
EDN: DELANI

1. ВВЕДЕНИЕ

Спиральные углеродные наноленты представляют собой особые структуры, получаемые путем разрезания и скручивания плоского листа графена. Они могут бесконечно расширяться в осевом направлении. Такие спиральные структуры (рис. 1) обладают характеристиками как однослойной наноленты, так и многослойного графена. Благодаря своим уникальным электрическим и механическим свойствам, они представляют большой интерес для нанотехнологии. Данные структуры можно разделить на два типа: на геликоиды (рис. 1 *a, b, c*) и спиральные наноленты графена (рис. 1 *d, e*). Структуры первого типа имеют вид винтовой дислокации кристаллического графита (рис. 2), структуры второго типа — вид спирально сложенной наноленты графена с полостью внутренней областью (рис. 3). Геликоиды отличаются от спиральных нанолент графена наличием жесткой сердцевины (ядра винтовой дислокации).

Недавно были синтезированы спиральные аналоги молекулы гелицена (helicene) [1] и кекулена (kekulene) [2], которые можно рассматривать как спирально скрученные киральные наноленты графена. Спиральные структуры двумерных материалов могут быть также синтезированы при их выращивании на неплоских подложках [3].

Электронные свойства спирального графена анализировались в работах [4–13]. Оказалось, что для спиральных нанолент электронные свойства в первую очередь определяются межслоевыми взаимодействиями, а не деформацией решетки валентных связей. Закрученность наноленты позволяет использовать спиральные (геликоидные) структуры как нанокатушки индуктивности [14, 15].

Механические свойства спиральных нанолент графена как новых нанопружин были рассмотрены в работах [16–20]. Было показано, что геликоидные структуры на основе нанолент графена не только обладают чрезвычайно высокой способностью к растяжению, но и другими уникальными характеристиками, недоступными для традиционных пружин. Резонансы нелинейных колебаний таких структур рассмотрены в работе [21]. Возможность изменения свойств спиральных углеродных нанопружин при их модификации водородом была проанализирова-

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

на в работах [22, 23]. Моделирование теплопроводности спиральных нанолент проводилось в работах [23–26] Показано, что сжатие и растяжение таких структур может приводить к значительному изменению их теплопроводности.

Акустические солитоны сжатия обычно возбуждаются в твердых телах при их ударном нагружении [27]. Сверхзвуковые акустические солитоны могут двигаться вдоль квазиодномерной спиральной цепи [28]. Акустические уединенные сверхзвуковые плоские волны как точные решения существуют в гексагональной двумерной решетке с потенциалами взаимодействия Леннарда-Джонса [29]. В данной работе будет проведено моделирование движения акустических солитонов сжатия в графеновых геликоидах и спиральных углеродных нанолентах. Будет показано, что акустические сверхзвуковые солитоны могут существовать только в геликоидах, поперечный радиус которых $R < 6.2 \text{ \AA}$.

2. МОДЕЛЬ

Рассмотрим спиральные молекулярные структуры, полученные из плоских молекул l -коронен $C_{6l^2}H_{6l}$ ($l \geq 2$) и l -кекулен $C_{6(l^2-1)}H_{l+1}$ ($l \geq 3$), лежащих в плоскости xy , путем их разрезания по радиусу и дальнейшего спирального продолжения вдоль оси z (см. рис. 1). Основное однородное состояние таких спиральных структур можно представить как последовательные сдвиги на Δz и повороты на угол $\Delta\phi \approx \pi/3$ вокруг оси z мономера из N_C и N_H атомов углерода и водорода (для l -коронена $N_C = l^2$, $N_H = l$, для l -кекулена $N_C = l^2 - 1$, $N_H = l + 1$). При взгляде сверху такие спиральные структуры будут выглядеть как плоские молекулы l -коронен и l -кекулен (см. рис. 2 и 3).

При моделировании воспользуемся приближением объединенных атомов — будем рассматривать группу валентно связанных краевых атомов СН как единый атом массы $M_1 = 13m_p$ с центром, совпадающим с центром атома углерода. Внутренние атомы углерода будут иметь массу $M_0 = 12m_p$, где $m_p = 1.6601 \cdot 10^{-27}$ кг — масса протона. При таком подходе каждая ячейка спирали будет состоять только из $N_C - N_H$ атомов углерода массы M_0 и N_H объединенных атомов массы M_1 .

Координаты атомов углерода n -й ячейки спирали полностью определяются координатами атомов предыдущей ячейки $n - 1$:

$$\begin{aligned} x_{n,j,1} &= x_{n-1,j,1} \cos(\Delta\phi) - x_{n-1,j,2} \sin(\Delta\phi), \\ x_{n,j,2} &= x_{n-1,j,1} \sin(\Delta\phi) + x_{n-1,j,2} \cos(\Delta\phi), \end{aligned} \quad (1)$$

$$x_{n,j,3} = x_{n-1,j,3} + \Delta z, \quad j = 1, \dots, N_C,$$

где вектор $\mathbf{x}_{n,j} = (x_{n,j,1}, x_{n,j,2}, x_{n,j,3})$ задает координаты j -го атома n -й элементарной ячейки. Поэтому энергия однородного состояния спирали является функцией $3N_C + 2$ параметров: $\{\mathbf{x}_{0,j}\}_{j=1}^{N_C}$, $\Delta\phi$, Δz , где вектор $\mathbf{x}_{0,j} = (x_{0,j,1}, x_{0,j,2}, x_{0,j,3})$ задает координаты j -го атома нулевой ячейки спирали.

Для моделирования деформации решетки валентных связей воспользуемся силовым полем, в котором разными потенциалами описываются деформации валентных связей и углов, торсионных и двугранных углов и невалентные взаимодействия пар атомов [30, 31]. Ранее это силовое поле (набор потенциалов взаимодействия) использовалось для моделирования углеродных нанолент, нанотрубок и систем молекул фуллеренов [32–34]. В этом силовом поле энергия валентных связей C–C описывается потенциалом

$$V(r) = \epsilon_0 [e^{-\alpha(r-r_0)} - 1]^2, \quad (2)$$

где $r = |\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1|$ — текущая длина связи атомов (векторы \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 задают координаты атомов), $r_0 = 1.418 \text{ \AA}$ — ее равновесное значение, $\epsilon_0 = 4.9632 \text{ эВ}$ — энергия связи, параметр $\alpha = 1.7889 \text{ \AA}^{-1}$ задает жесткость связи $K = 2\epsilon_0\alpha^2 = 509 \text{ Н/м}$.

Энергия деформации валентных углов C–C–C описывается потенциалом

$$U(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) = U(\varphi) = \epsilon_1 (\cos \varphi - \cos \varphi_0)^2, \quad (3)$$

где косинус валентного угла $\cos \varphi = -(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) / |\mathbf{v}_1| |\mathbf{v}_2|$, векторы $\mathbf{v}_1 = \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1$, $\mathbf{v}_2 = \mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2$ (векторы \mathbf{u}_1 , \mathbf{u}_2 , \mathbf{u}_3 задают координаты атомов углерода, образующих валентный угол), $\varphi_0 = 120^\circ$ — равновесное значение угла, энергия $\epsilon_1 = 1.3143 \text{ эВ}$ характеризует жесткость угла. Деформации двугранных и торсионных углов описываются потенциалом

$$W(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) = \epsilon_2 (1 + \cos \phi), \quad (4)$$

где

$$\cos \phi = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) / |\mathbf{v}_1| |\mathbf{v}_2|,$$

векторы

$$\mathbf{v}_1 = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) \times (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2),$$

$$\mathbf{v}_2 = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2) \times (\mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_3),$$

энергия $\epsilon_2 = 0.499 \text{ эВ}$ характеризует жесткость угла (векторы $\mathbf{u}_1, \dots, \mathbf{u}_4$ задают положения атомов, образующих торсионный или двугранный угол).

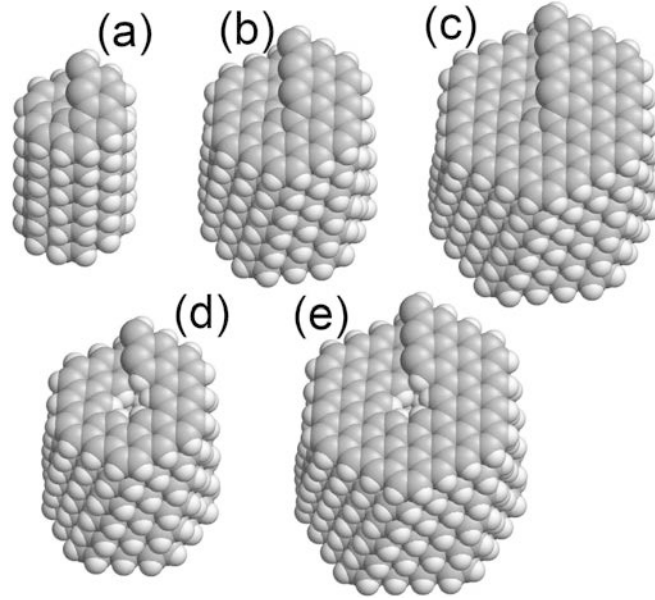


Рис. 1. Геликоид графена (helix l -helicene $(C_{6l2}H_l)_\infty$), построенный из молекулы l -коронен $C_{6l2}H_{6l}$: $l = 2$ (helix helicene) (a), $l = 3$ (helix circumhelicene) (b); $l = 4$ (helix dicircumhelicene) (c). Спиральные наноленты графена (helix l -kekulene $(C_{l^2-1}H_{l+1})_\infty$), построенные из молекулы l -кекулен $C_{6(l^2-1)}H_{6(l+1)}$: $l = 3$ (helix kekulene) (d); $l = 4$ (helix circumkekulene) (e). Показаны только пять витков спиральной макромолекулы

Обоснование выбранных значений параметров потенциалов взаимодействия (2)–(4) дано в работе [31]. Отметим, что полученные результаты не зависят от вида использованного силового поля. Силовое поля AIREBO [35], использованное в работах [23, 24, 26], будет приводить к тем же результатам.

При использовании этого силового поля гамильтониан бесконечной спиральной структуры имеет вид

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} (\mathbf{M} \dot{\mathbf{X}}_n, \dot{\mathbf{X}}_n) + V(\mathbf{X}_{n-1}, \mathbf{X}_n, \mathbf{X}_{n+1}) + W(\mathbf{X}_n, \mathbf{X}_{n+3}, \mathbf{X}_{n+4}, \dots, \mathbf{X}_{n+N_i}) \right], \quad (5)$$

где $3N_C$ -мерный вектор $\mathbf{X}_n = \{\mathbf{x}_{n,j}\}_{j=1}^{N_C}$ задает координаты атомов n -й ячейки спирали. Здесь \mathbf{M} – диагональная матрица масс. Второе слагаемое в сумме (5) задает энергию валентных (сильных) взаимодействий атомов n -й ячейки с атомами соседних ячеек, третье слагаемое – энергию невалентных (слабых) взаимодействий атомов ячейки n с атомами ячеек $n + 3, \dots, n + N_i$.

Слабые взаимодействия удаленных ячеек опишем суммой потенциалов Леннарда-Джонса:

$$W(\mathbf{X}_n, \mathbf{X}_{n+3}, \mathbf{X}_{n+4}, \dots, \mathbf{X}_{n+N_i}) =$$

$$= \sum_{k=3}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{i=1}^{N_C} U(r_{n,j;n+k,i}), \quad (6)$$

где

$$r_{n,j;n+k,i} = |\mathbf{x}_{n+k,i} - \mathbf{x}_{n,j}|$$

– расстояние между j -м атомом n -й ячейки и i -м атомом $(n + k)$ -й ячейки. Потенциал Леннарда-Джонса, описывающий невалентные взаимодействия атомов углерода, имеет вид

$$U(r) = \varepsilon \{ [(r_0/r)^6 - 1]^2 - 1 \}, \quad (7)$$

где $\varepsilon = 0.002757$ эВ, $r_0 = 3.807 \text{ \AA}$ [36]. При вычислении суммы невалентных взаимодействий (6) будем использовать значение $N_i = 15$ (дальнейшее увеличение учета дальнего действия не приводит к изменению полученных результатов).

3. ДИСПЕРСИОННЫЕ КРИВЫЕ И МАЛОАМПЛИТУДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Для нахождения основного состояния спирали нужно решить задачу на минимум энергии:

$$P \rightarrow \min : \mathbf{X}_0, \Delta\phi, \Delta z, \quad (8)$$

где потенциальная энергия одного звена спирали

$$P(\mathbf{X}_0, \Delta\phi, \Delta z) = V(\mathbf{X}_{-1}, \mathbf{X}_0, \mathbf{X}_1) + W(\mathbf{X}_0, \mathbf{X}_3, \dots, \mathbf{X}_{N_i}).$$

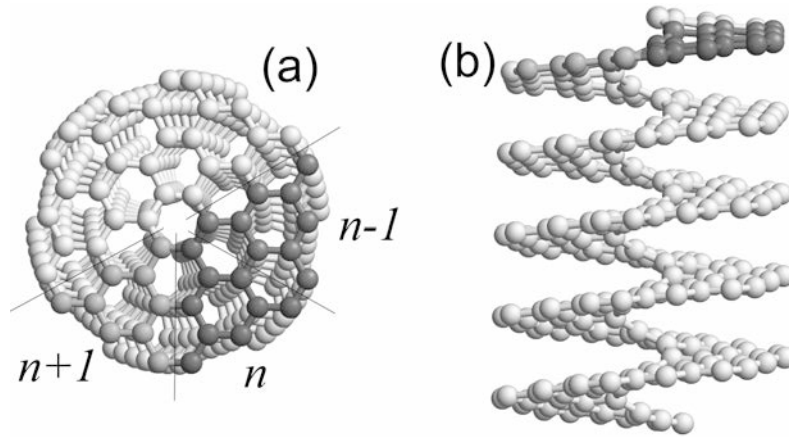


Рис. 2. (В цвете онлайн) Структура геликоида графена (helix circumhelixene $(C_9H_3)_\infty$, $l = 3$): вид сверху (a) и вид сбоку (b). Элементарные ячейки спиральной макромолекулы выделены цветом, n — номер ячейки. Атомы водорода не показаны

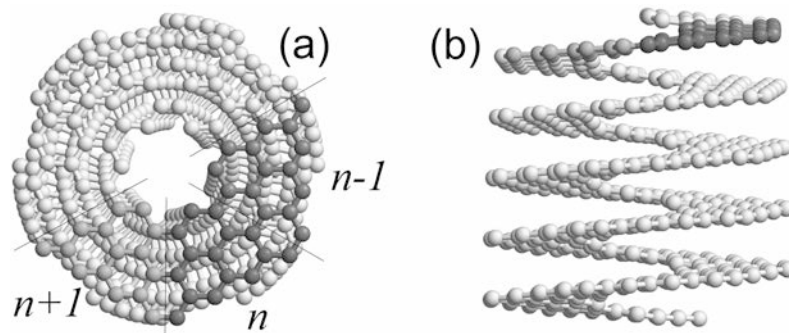


Рис. 3. (В цвете онлайн) Структура спиральной наноленты графена (helix dicircumkekulene $(C_{15}H_5)_\infty$, $l = 4$): вид сверху (a) и вид сбоку (b). Элементарные ячейки спиральной макромолекулы выделены цветом, n — номер ячейки. Атомы водорода не показаны

Пусть $\mathbf{X}_0 = \{\mathbf{x}_j^0\}_{j=1}^{N_C}$, $\Delta\phi_0$, Δz_0 — решение задачи (8), тогда в основном однородном состоянии атомы спиральной макромолекулы будут иметь координаты

$$\begin{aligned} x_{n,j,1}^0 &= x_{j,1}^0 \cos(n\Delta\phi^0) - x_{j,2}^0 \sin(n\Delta\phi^0), \\ x_{n,j,2}^0 &= x_{j,1}^0 \sin(n\Delta\phi^0) + x_{j,2}^0 \cos(n\Delta\phi^0), \\ x_{n,j,3}^0 &= x_{j,3}^0 + n\Delta z^0, \quad j = 1, \dots, N_C, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Значения продольного Δz и спирального $\Delta\phi$ шагов спиралей, полученных из плоских молекул l -коронен и l -кекулен, приведены в таблице. Радиус спирали совпадает с радиусом молекулы l -коронен $R = (l - 0.5)\sqrt{3}r_c$, где $r_c = 1.418 \text{ \AA}$ — длина валентной связи C–C. Продольный шаг $\Delta z \approx 0.58 \text{ \AA}$, угловой шаг $\Delta\phi \approx 61^\circ$. Конкретный вид спиральных структур представлен на рис. 1–3. При построении спирали из молекулы l -коронен она имеет только один внешний край — сверху такая спираль выгля-

дит как сплошной диск, см. рис. 2. Такая спиральная структура имеет вид винтовой дислокации кристаллического графита. Топологически такая дислокация эквивалентна геликоиду (винтовой поверхности описанной Эйлером в 1774 г.). Поэтому часто такую структуру называют геликоидом графена. При построении спирали из молекулы l -кекулен она уже имеет два края: внутренний и внешний. Сверху такая спираль имеет вид диска с внутренним отверстием диаметра $D = 2r_c$. Фактически данная структура является спиральной углеродной нанолентой с минимальным ненулевым внутренним радиусом. Главное отличие геликоида от спиральной наноленты — наличие жесткой сердцевины (ядра винтовой дислокации).

Для анализа малоамплитудных колебаний удобно использовать локальные цилиндрические координаты $\mathbf{u}_{n,j} = (u_{n,j,1}, u_{n,j,2}, u_{n,j,3})$, задаваемые урав-

Таблица 1. Значения продольного Δz , углового $\Delta\phi$ шага, максимальной частоты колебаний ω_m , скоростей длинноволновых крутильных v_t и продольных v_l фононов для спиральных цепей макромолекулы l -гелицена $(C_{l^2}H_l)_\infty$ ($l = 2, 3, 4, 5$) и l -кекулен $(C_{l^2-1}H_{l+1})_\infty$ ($l = 3, 4, 5$).

l	$\Delta z, \text{Å}$	$\Delta\phi, ^\circ$	$\omega_m, \text{см}^{-1}$	$v_t, \text{м/с}$	$v_l, \text{м/с}$
2	0.5856	60.13	1517	902	3852
3	0.5829	60.80	1569	713	3750
4	0.5792	60.87	1588	608	3726
5	0.5761	60.83	1596	549	3737
3	0.5883	61.16	1528	455	3220
4	0.5806	61.00	1571	466	3474
5	0.5764	60.89	1587	463	3601

нениями

$$\begin{aligned} x_{n,j,1} &= x_{n,j,1}^0 + u_{n,j,1} \cos(n\Delta\phi^0) - u_{n,j,2} \sin(n\Delta\phi^0), \\ x_{n,j,2} &= x_{n,j,2}^0 + u_{n,j,1} \sin(n\Delta\phi^0) + u_{n,j,2} \cos(n\Delta\phi^0), \\ x_{n,j,3} &= x_{n,j,3}^0 + u_{n,j,3}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (10)$$

В этих координатах гамильтониан спирали можно записать в виде

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} (\mathbf{M}\dot{\mathbf{v}}_n, \dot{\mathbf{v}}_n) + P(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}, \dots, \mathbf{v}_{n+N_i}) \right], \quad (11)$$

где $3N_0$ -мерный вектор $\mathbf{v}_n = \{\mathbf{u}_n, j\}_{j=1}^{N_c}$.

Гамильтониану (11) соответствует система уравнений движения

$$\begin{aligned} -\mathbf{M}\ddot{\mathbf{v}}_n &= P_1(\mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}, \dots, \mathbf{v}_{n+N_i+1}) + \\ &+ P_2(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n, \dots, \mathbf{v}_{n+N_i}) + \dots \\ &\dots + P_{N_i+2}(\mathbf{v}_{n-N_i-1}, \mathbf{v}_{n-N_i}, \dots, \mathbf{v}_n), \end{aligned} \quad (12)$$

$$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

где функция

$$P_j(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_{N_i+2}) = \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}_j}, \quad j = 1, \dots, N_i + 2.$$

В линейном приближении система уравнений (12) принимает вид

$$-\mathbf{M}\ddot{\mathbf{v}}_n = B_0 \mathbf{v}_n + \sum_{k=1}^{N_i+1} (B_k \mathbf{v}_{n+k} + B_k^* \mathbf{v}_{n-k}), \quad (13)$$

где матричные элементы

$$B_k = \sum_{l=1}^{N_i+2-k} P_{l,l+k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N_i + 1,$$

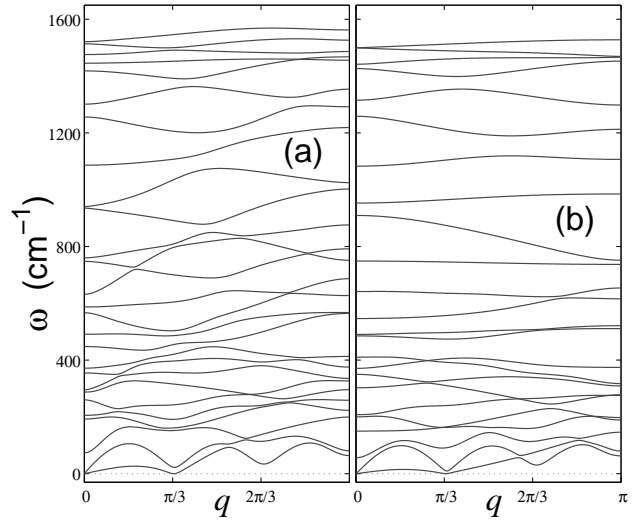


Рис. 4. Структура дисперсионных кривых спиральных макромолекул circumhelixene $(C_9H_3)_\infty$ (a) и kekulene $(C_8H_4)_\infty$ (b). Число дисперсионных кривых 27 (a) и 24 (b)

а матрицы частных производных

$$P_{i,j} = \frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{v}_i \partial \mathbf{v}_j}(\mathbf{0}, \mathbf{0}, \dots, \mathbf{0}), \quad i, j = 1, 2, \dots, N_i + 2.$$

Решение системы линейных уравнений (13) можно найти в стандартной форме

$$\mathbf{v}_n = A \mathbf{w} \exp[i(qn - \omega t)], \quad (14)$$

где A — амплитуда линейной моды, \mathbf{w} — собственный вектор, ω — частота фонона с безразмерным волновым числом $q \in [0, \pi]$. Подставив выражение (14) в систему линейных уравнений (13), получим следующую $3N_0$ -мерную задачу на собственные значения

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{w} = \mathbf{C}(q) \mathbf{w}, \quad (15)$$

где эрмитова матрица

$$\mathbf{C}(q) = B_0 + \sum_{k=1}^{N_i+1} [B_k \exp(ikq) + B_k^* \exp(-ikq)].$$

Используя подстановку $\mathbf{w} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{e}$, уравнение (15) можно записать в форме

$$\omega^2 \mathbf{e} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{C}(q) \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{e}, \quad (16)$$

где \mathbf{e} — единичный собственный вектор, $(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$.

Таким образом, для получения дисперсионных кривых $\omega_j(q)$ нужно найти все собственные значения эрмитовой матрицы (16) при каждом значении

волнового числа $0 \leq q \leq \pi$. В результате мы получим $3N_C$ ветвей дисперсионной кривой $\{\omega_j(q)\}_{j=1}^{3N_C}$.

Вид дисперсионных кривых показан на рис. 4. Дисперсионные кривые лежат в интервале частот $0 \leq \omega \leq \omega_m$, где максимальная частота $\omega_m \nearrow 1600 \text{ см}^{-1}$ при увеличении радиуса спирали. Из нулевой точки ($q = 0, \omega = 0$) выходят две дисперсионные кривые $0 \leq \omega_t(q) \leq \omega_l(q)$. Первая кривая описывает дисперсию длинноволновых крутильных, а вторая — дисперсию длинноволновых продольных колебаний спирали (крутильные и продольные акустические фононы цепи). Это позволяет найти скорости длинноволновых крутильных и продольных фононов спирали (скорости крутильного и продольного звука)

$$v_t = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_t(q)}{q}, \quad v_l = \Delta z \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\omega_l(q)}{q}.$$

Кроме этого, одна дисперсионная кривая по касательной подходит к оси q в точке $q = \pi/3$. Эта кривая описывает изгибные колебания спирали, имеющие квадратичный закон дисперсии.

Значения максимальной частоты ω_m и скоростей звука v_t, v_l представлены в таблице. Как видно из таблицы, скорость продольного звука всегда более чем в четыре раза больше скорости крутильного звука.

4. АКУСТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ

Взаимодействие атомов соседних витков спирали в первую очередь определяется парными невалентными взаимодействиями, описываемыми потенциалом Леннарда-Джонса (7). Нелинейность этого потенциала приводит к жесткому ангармонизму взаимодействия соседних витков спирали при их сближении. Поэтому в графеновой спиральной структуре можно ожидать существования продольных сверхзвуковых акустических солитонов (уединенных волн продольного сжатия спирали, двигающихся со скоростями $v > v_l$).

Для проверки существования сверхзвуковых акустических солитонов промоделируем распространение по спирали ее начального локального продольного сжатия. Рассмотрим спираль, состоящую из $N = 3600$ звеньев. Возьмем ее основное однородное состояние и сдвинем вверх вдоль оси z на a_z ее первые N_i звеньев. В результате на нижнем конце спирали будет создано локальное продольное сжатие. Далее зафиксируем положение N_i концевых звеньев и рассмотрим распространение по спирали локального сжатия.

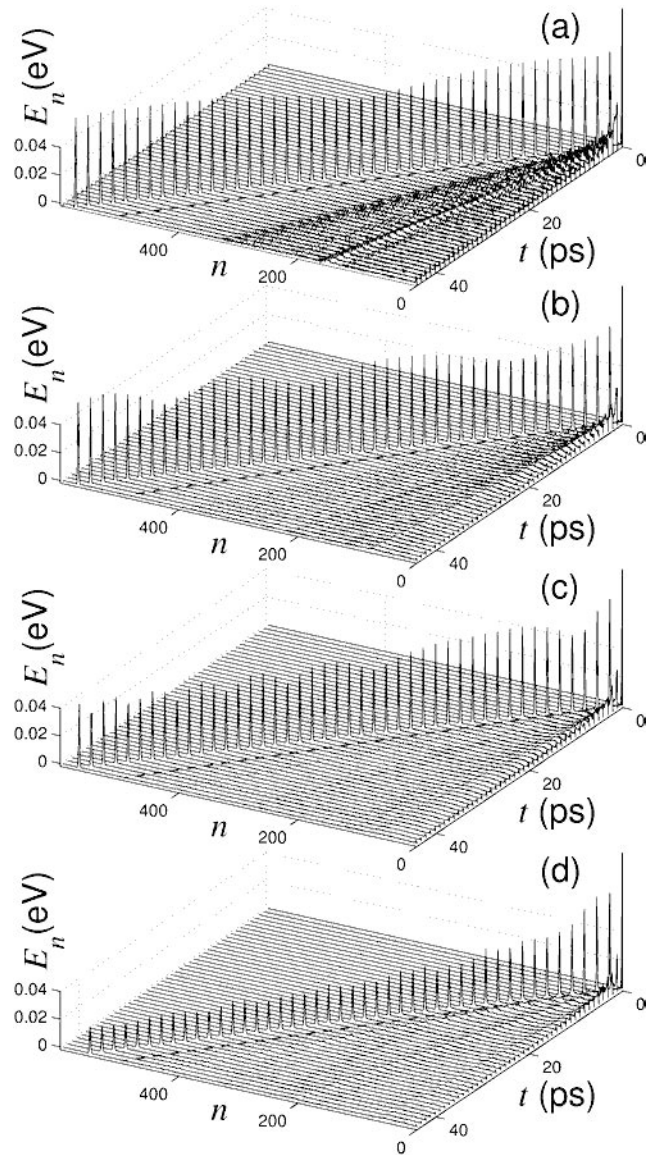


Рис. 5. Образование сверхзвукового акустического солитона в спиральной макромолекуле l -гелицена $(C_{12}H_l)_\infty$ с $l = 2$ (a), 3 (b), 4 (c) и 5 (d) при продольном локальном сжатии конца спирали на $a_z = 0.4 \text{ \AA}$. Показана зависимость от времени t распределения по цепи энергии $E_n = \sum_{k=1}^6 e_{(n-1)6+k}$ (e_k — энергия k -й элементарной ячейки цепи, E_n — энергия n -го витка спирали, число ячеек $N = 3600$, число витков $N_c = N/6 = 600$). Штриховая линия показывает траекторию движения со скоростью продольного звука $v_l t$

Для моделирования динамики спирали с закрепленными концами численно проинтегрируем систему уравнений движения, соответствующую гамиль-

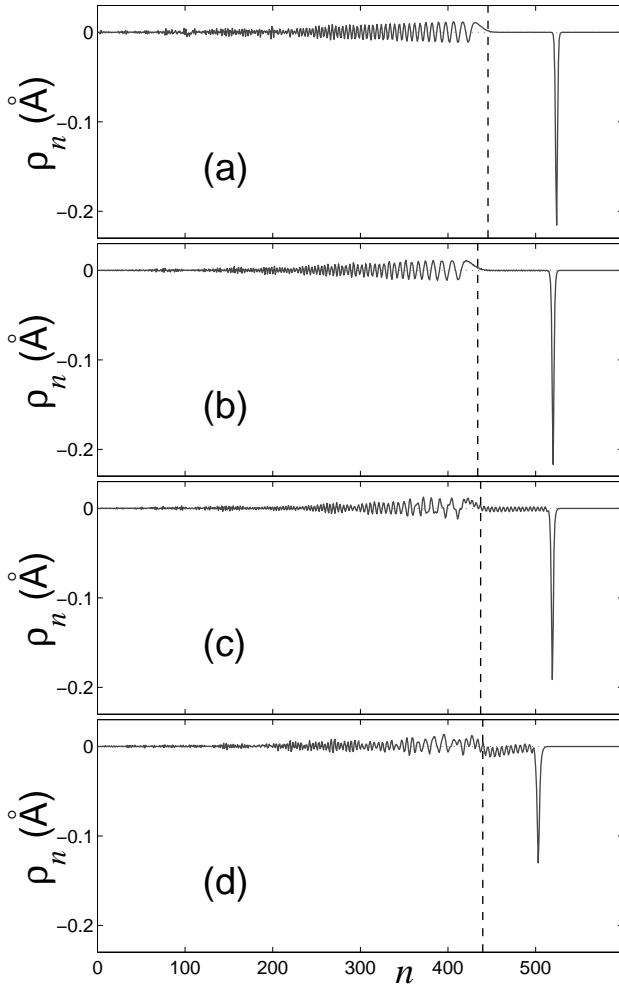


Рис. 6. Распределение продольного сжатия $\{\rho_n = \sum_{k=1}^6 z_{(n-1)6+k}/6\}_{n=1}^{N_c}$ при движении акустического солитона в спиральной макромолекуле l -гелицена $(C_{2l}H_l)_\infty$ с $l=2$ (a), 3 (b), 4 (c) и 5 (d). Показано распределение относительных продольных смещений витков спирали ρ_n в момент времени $t = 40$ пс при амплитуде начального локального сжатия конца цепи $a_z = 0.4 \text{ \AA}$. Вертикальная штриховая линия показывает положение фронта волнового пакета акустических фононов $v_l t$ (общее число элементарных ячеек $N = 3600$, число витков спирали $N_c = N/6 = 600$)

тониану спирали (5)

$$M\ddot{\mathbf{X}}_n = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}_n}, \quad n = N_i + 1, \dots, N - N_i, \quad (17)$$

$$\dot{\mathbf{X}}_n \equiv \mathbf{0}, \quad n = 1, \dots, N_i, N - N_i + 1, \dots, N,$$

с начальным условием

$$\mathbf{X}_n(0) = \mathbf{X}_n^0 + a_z \mathbf{e}_z, \quad n = 1, 2, \dots, N_i,$$

$$\mathbf{X}_n(0) = \mathbf{X}_n^0, \quad n = N_i + 1, \dots, N, \quad (18)$$

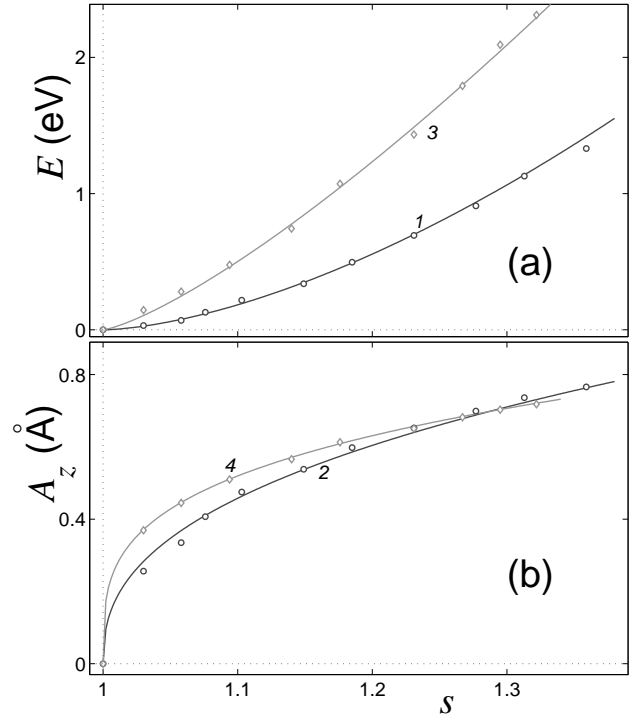


Рис. 7. Зависимости энергии E (a) и амплитуды A_z (b) акустического солитона продольного сжатия спиральной макромолекулы l -гелицена $(C_{2l}H_l)_\infty$ от его безразмерной скорости $s = v/v_l$ при $l = 2$ (кривые 1, 3) и $l = 3$ (кривые 2, 4). Маркеры дают значения, полученные численно, сплошные кривые — зависимости $E(s) = E_l(s - 1)^{\alpha_l}$, $A_z(s) = A_l(s - 1)^{\beta_l}$, где $E_l = 7.3$ (10) эВ; $\alpha_l = 1.6$ (1.3); $A_l = 0.4$ (0.28) \AA , $\beta_l = 0.4$ (0.28) для $l=2$ (3)

$$\dot{\mathbf{X}}_n(0) = \mathbf{0}, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

где $3N_c$ -мерный вектор

$$\mathbf{X}_n = \{(x_{n,j,1}, x_{n,j,2}, x_{n,j,3})\}_{j=1}^{N_c}$$

задает координаты атомов n -й ячейки спирали, а вектор $\{\mathbf{X}_n^0\}_{n=1}^N$ задает основное состояние спирали, \mathbf{e}_z — единичный вектор, направленный вдоль оси z , $a_z > 0$ — амплитуда начального продольного сжатия спирали.

Численное интегрирование системы уравнений движения (17) показало, что начальное продольное сжатие конца спирали с амплитудой $a_z \leq 0.6 \text{ \AA}$ приводит к образованию сверхзвукового акустического солитона и дозвукового волнового пакета длинноволновых продольных акустических солитонов только для спиралей, полученных из плоских молекул l -гелицена (для спиральных макромолекул l -гелицена) с $l < 4$ (см. рис. 5 a, b и рис. 6 a, b)). Здесь локальная область сжатия движется вдоль спирали

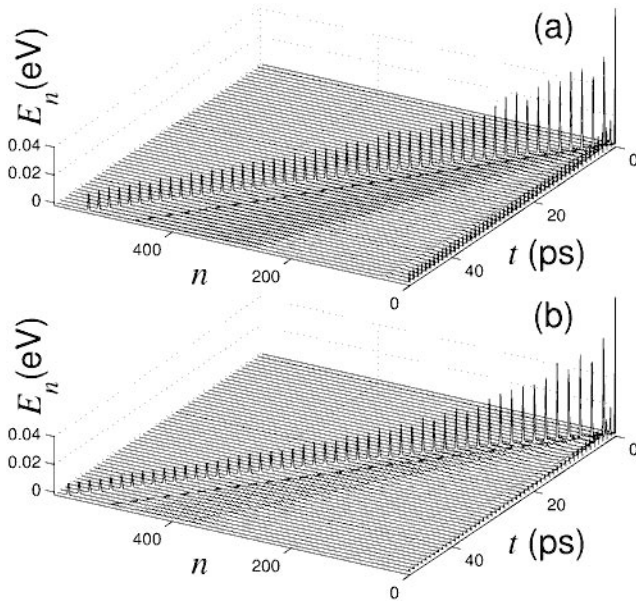


Рис. 8. Торможение сверхзвукового акустического солитона в спиральной макромолекуле l -кекулена $(C_{l2-1}H_{l+1})_{\infty}$ с $l=3$ (a) и 4 (b) при продольном локальном сжатии конца цепи на $a_z = 0.4 \text{ \AA}$. Показана зависимость от времени t распределения по цепи энергии $E_n = \sum_{k=1}^6 e_{(n-1)6+k}$ (e_k — энергия k -й элементарной ячейки цепи, E_n — энергия n -го витка спирали, число ячеек $N = 3600$, число витков $N_c = N/6 = 600$). Штриховая линия показывает траекторию движения со скоростью продольного звука $v_l t$

с постоянной сверхзвуковой скоростью $v > v_l$ и сохраняет свою форму. При движении солитон отрывается от волнового пакета фононов. Это позволяет найти его энергию E и продольное сжатие спирали A_z :

$$E = \sum_n E_n, \quad A_z = \sum_n z_n,$$

где суммирование происходит только по области локализации солитона, локальное сжатие

$$z_n = \sum_{j=1}^{N_c} (x_{n+6,j,3} - x_{n,j,3} - 6\Delta_z) / N_c.$$

Акустический солитон в спирали может двигаться с безразмерной скоростью $1 < s < 1.4$. Зависимости энергии E и амплитуды A_z солитона от его безразмерной скорости $s = v/v_l$ показаны на рис. 7. Как видно из рисунка, с ростом скорости для спиральных макромолекул l -гелицена при $l = 2$ растут как энергия солитона, $E(s) \propto (s - 1)^{1.6}$, так и его амплитуда, $A_z \propto (s - 1)^{0.4}$. Для спирали с $l = 3$ энергия уже растет по закону $E(s) \propto (s - 1)^{1.3}$, а амплитуда — по закону $A_z \propto (s - 1)^{0.28}$. Отметим, что

в одномерной цепи Леннарда-Джонса акустический солитон может двигаться со сверхзвуковыми значениями скорости $s > 1$, при увеличении скорости его энергия растет как квадрат скорости, $E(s) \propto (s - 1)^2$.

Для спиралей большого диаметра (при $l \geq 4$) локальное продольное сжатие конца спирали тоже приводит к образованию сверхзвуковой локализованной области сжатия. Но движение этой области всегда сопровождается излучением фононов. В результате этого энергия и скорость солитона монотонно уменьшаются (см. рис. 5 c, d). Чем больше диаметр спирали, тем заметнее излучение фононов (см. рис. 6 c, d). Поэтому можно заключить, что геликоид графена (спиральная макромолекула l -гелицена) допускает существование акустического солитона продольного сжатия только при $l = 2, 3$ (только при радиусе спирали $R \leq 6.14 \text{ \AA}$). При $l > 3$ (при $R > 6.14 \text{ \AA}$) существуют только солитоноподобные возбуждения, обладающие конечным временем жизни.

Численное интегрирование системы уравнений движения (17) также показало что в спиральной макромолекуле l -кекулена, т. е. в спиральной наноленте графена, локальное продольное сжатие конца спирали приводит к образованию сверхзвуковой локализованной области, движение которой всегда сопровождается интенсивным излучением фононов (см. рис. 8). Чем больше диаметр спиральной наноленты, тем интенсивнее происходит излучение фононов. Излучение фононов приводит к быстрому торможению солитона сжатия.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное моделирование динамики углеродных спиральных структур показывает, что геликоид графена поддерживает распространение акустических сверхзвуковых солитонов продольного сжатия только для структур с поперечным радиусом $R < 0.62 \text{ нм}$. Здесь солитоны могут двигаться без излучения фононов при безразмерной скорости $1 < s < 1.4$. В геликоидах большого радиуса и в спиральных углеродных нанолентах любого радиуса движение солитоноподобного возбуждения всегда сопровождается излучением фононов (чем больше радиус спиральной структуры, тем интенсивнее излучение).

Финансирование. Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной

ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема FFZE-2022-0009 (регистрационный номер 122040500069-7). Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Nakakuki, T. Hirose, H. Sotome, H. Miyasaka, and K. Matsuda, *J. Amer. Chem. Soc.* **140**, 4317 (2018); <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13412>.
2. Y. Nakakuki, T. Hirose, and K. Matsuda, *J. Amer. Chem. Soc.* **140**, 15461 (2018); <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09825>.
3. Y. Zhao, C. Zhang, D. D. Kohler, J. M. Scheeler, J. C. Wright, P. M. Voyles, and S. Jin, *Science* **370**, 442 (2020); <https://doi.org/10.1126/science.abc4284>.
4. S. Avdoshenko, P. Koskinen, H. Sevincli, A. A. Popov, and C. G. Rocha, *Sci. Rep.* **3**, 1632 (2013); <https://doi.org/10.1038/srep01632>.
5. T. Korhonen and P. Koskinen, *AIP Advances* **4**, 127125 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4904219>.
6. X. Zhang and M. Zhao, *Sci. Rep.* **4**, 5699 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep05699>.
7. V. Atanasov and A. Saxena, *Phys. Rev. B* **92**, 035440 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.035440>.
8. X. Xu, B. Liu, W. Zhao, Y. Jiang, L. Liu, W. Li, G. Zhang, and W. Q. Tian, *Nanoscale* **9**, 9693 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7NR03432F>.
9. J. Tan, X. Zhang, W. Liu, X. He, and M. Zhao, *Nanotechnology* **29**, 205202 (2018); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aab1d9>.
10. V. V. Porsev, A. V. Bandura, S. I. Lukyanov, and R. A. Evarestov, *Carbon* **152**, 755 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.036>.
11. Z.-P. Liu, Y.-D. Guo, X.-H. Yan, H.-L. Zeng, X.-Y. Mou, Z.-R. Wang, and J.-J. Wang, *J. Appl. Phys.* **126**, 144303 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5118738>.
12. R. Thakur, P. K. Ahluwalia, A. Kumar, and R. Sharma, *Physica E* **129**, 114638 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114638>.
13. Z. Zhou, L. Yan, X.-M. Wang, D. Zhang, and J.-Y. Yan, *Results Phys.* **35**, 105351 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.105351>.
14. F. Xu, H. Yu, A. Sadrzadeh, and B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **16**, 34 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02430>.
15. V. Porsev and R. Evarestov, *Nanomaterials* **13**, 415 (2023); <https://doi.org/10.3390/nano13030415>.
16. P. Sestak, J. Wu, J. He, J. Pokluda, and Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18684 (2015); <https://doi.org/10.1039/c5cp02043c>.
17. H. Zhan, Y. Zhang, C. Yang, G. Zhang, and Y. Gu, *Carbon* **120**, 258 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.044>.
18. H. Zhan, G. Zhang, C. Yang, and Y. Gu, *Nanoscale* **10**, 18961 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8NR04882G>.
19. S. Norouzi and M. M. S. Fakhrabadi, *Appl. Phys. A* **125**, 321 (2019); <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2623-8>.
20. C. Zhu, J. Ji, Z. Zhang, S. Dong, N. Wei, and J. Zhao, *Mech. Mater.* **153**, 103683 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103683>.
21. R. Liu, J. Zhao, L. Wang, and N. Wei, *Nanotechnology* **31**, 025709 (2020); <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4760>.
22. A. Sharifian, A. Moshfegh, A. Javadzadegan, H. H. Afrouzi, M. Baghani, and M. Baniassadi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 12423 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9CP01361J>.
23. H. Li, H. H. Afrouzi, M. M. A. Zahra, B. S. Bashar, F. Fathdal, S. K. Hadrawi, A. Alizadeh, M. Hekmatifar, K. Al-Majdi, and I. Alhani, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **656**, 130324 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130324>.
24. H. Zhan, G. Zhang, C. Yang, and Y. T. Gu, *Phys. Chem. C* **122**, 7605 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00868>.
25. S. Norouzi and M. M. S. Fakhrabadi, *J. Phys. Chem. Sol.* **137**, 109228 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jpcc.2019.109228>.
26. A. Sharifian, T. Karbaschi, A. Rajabpour, M. Baghani, J. Wu, and M. Baniassadi, *Int. J. Heat Mass Transfer* **189**, 122719 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122719>.
27. V. F. Nesterenko, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **376**, 2127 (2018); <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0130>.
28. P. L. Christiansen, A. V. Zolotaryuk, and A. V. Savin, *Phys. Rev. E* **56**, 877 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.56.877>.

- 29.** Y. Zolotaryuk, A. V. Savin, and P. L. Christiansen, *Phys. Rev. B* **57**, 14213 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.14213>.
- 30.** W. D. Cornell, W. P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5179 (1995); <https://doi.org/10.1021/ja00124a002>.
- 31.** A. V. Savin, Yu. S. Kivshar, and B. Hu, *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195422>.
- 32.** A. V. Savin and Y. S. Kivshar, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 193106 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3590256>.
- 33.** A. V. Savin and Y. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **85**, 125427 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125427>.
- 34.** A. V. Savin and Y. S. Kivshar, *Sci. Rep.* **7**, 4668 (2017); <https://10.1038/s41598-017-04987-w>.
- 35.** S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, *J. Chem. Phys.* **112** (14), 6472 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.481208>.
- 36.** R. Setton, *Carbon* **34**(1), 69 (1996); [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00136-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00136-0).