18

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: 10.21883/0000000000

1. Введение

Структура графана (полностью гидрированного графена) в форме двухмерного 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 двухмерным кристаллом, так как он имеет форму рифленного листа с sp^3 гибридизированными 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 графена 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 нанолenты 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 нанолenты 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

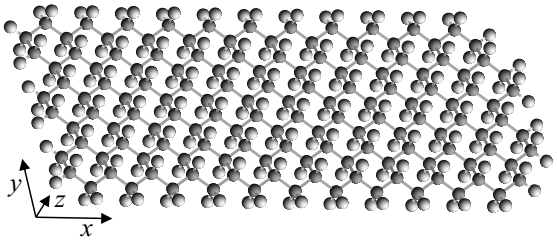


Рис. 1. Нанолента графана лежит в плоскости xy, валентные связи C–H у внутренних атомов углерода направлены параллельно оси z. Край нанолenты вдоль оси x имеет структуру *зигзаг*, вдоль оси y — структуру *кресло*. Темными шариками показаны атомы углерода, светлыми — атомы водорода.

водорода $N_{\mathrm{H}} = N_{\mathrm{C}} + 2$ для наноленты со структурой края *зигзаг* и $N_{\mathrm{H}} = N_{\mathrm{C}} + 4$ для наноленты со структурой края *кресло*. Каждый атом наноленты удобно нумеровать двухкомпонентным вектором $\alpha = (n, l)$, первая компонента которого $n = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ задает номер элементарной ячейки, а вторая $l = 1, \ldots, N_e$ — номер атома в ячейке ($N_e = N_{\mathrm{C}} + N_{\mathrm{H}}$ — число атомов в элементарной ячейке).

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

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

где суммирование происходит по всем валентным связям b, валентным углам θ, торсионным углам ϕ 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.

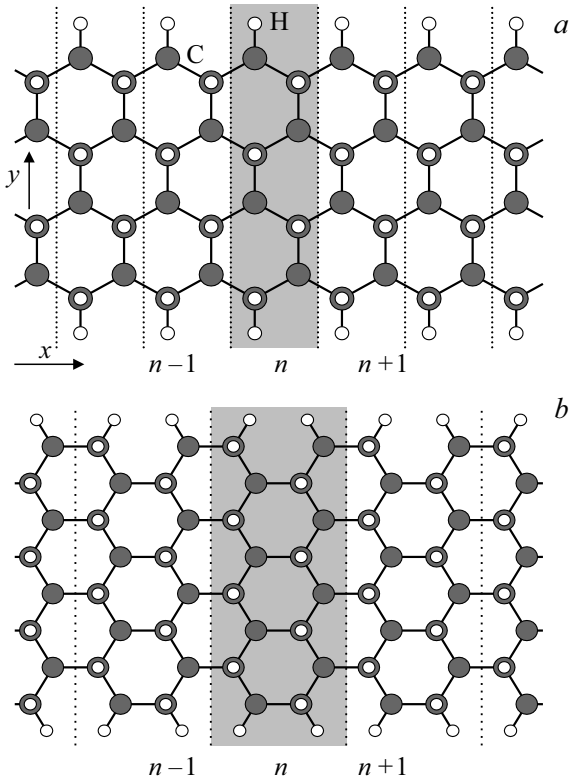


Рис. 2. Структура наноленты с краем *зигзаг* $(C_8H_{10})_\infty$ (*a*) и с краем *кресло* $(C_{16}H_{20})_\infty$ (*b*). Наноленты лежат в плоскости xy. Серым цветом выделены элементарные ячейки наноленты (индекс n задает номер ячейки), крупными темными шариками показаны атомы углерода, белыми шариками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

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

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

Задача (3) решалась численно методом сопряженного градиента.

3. Дисперсионные кривые

Пусть в основном состоянии атомы наноленты имеют координаты $\mathbf{u}^0_n = \mathbf{u}^0 + an\mathbf{e}_x$, $n = 0, \pm1, \pm2, \ldots$. Введем $3N_e$-мерный вектор $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_n - \mathbf{u}^0_n$, описывающий смещения атомов n-ой ячейки из своего положения равновесия.

Тогда гамильтониан наноленты будет иметь вид

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $D = 6.84$ nm, период $a = 0.2522$ 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

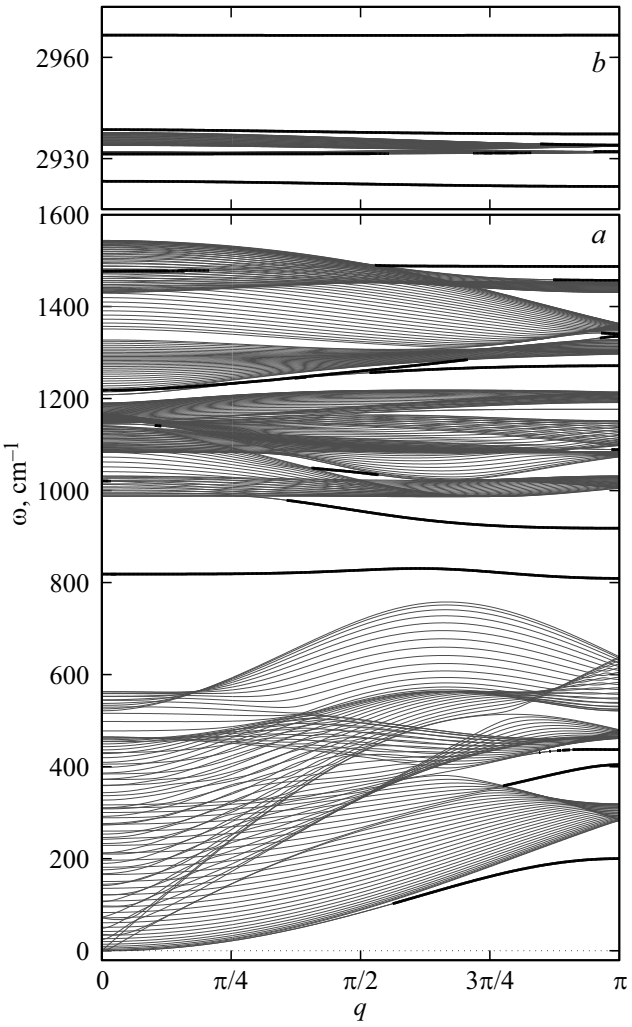


Рис. 3. Вид дисперсионных кривых для наноленты со структурой края *зигзаг* $(C_{64}H_{66})_\infty$. Толстые линии соответствуют краевым фононам.

узкий высокочастотный [2931.5, 2937.7] 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 $D = 3.91$ nm, период $a = 0.437$ nm) показан на рис. 4. Как видно из рисунка, частотный спектр фононов здесь тоже разделяется на три интервала: на низкочастот-

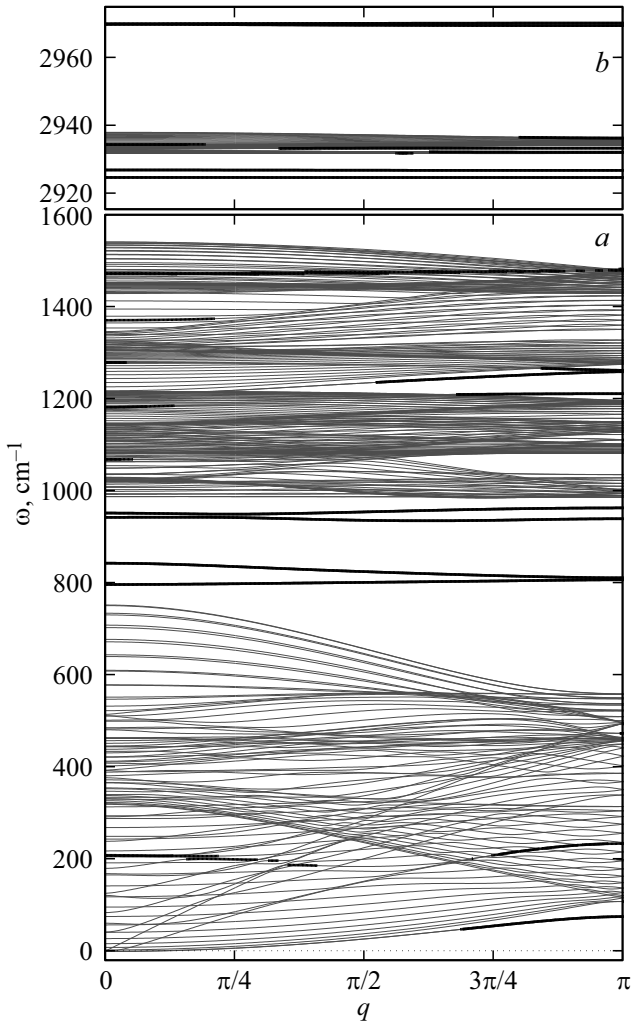


Рис. 4. Вид дисперсионных кривых для наноленты со структурой края *кресло* $(C_{64}H_{68})_\infty$. Толстые линии соответствуют краевым фононам.

ный [0, 753.6], среднечастотный [986.5, 1543.2] и узкий высокочастотный [2931.6, 2937.9] 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] cm^{-1}. Таким образом, лист графана имеет две щели в частотном спектре: узкую низкочастотную [756, 987] и широкую высокочастотную [1544, 2932] 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 сдвинуться вниз. Лист графана $(CD)_\infty$ будет иметь частотный спектр тоже состоящий из трех интервалов: [0, 620], [813, 1503], [2130, 2200] 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 фторографена $(CF)_\infty$ будет состоять только из одного интервала [0, 1550] 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 $N_\mathrm{C} = 64$ атомами углерода в элементарной ячейке.

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

Из условия нормировки собственного вектора следует, что распределение энергии по атомным группам CH тоже нормировано к единице: $\sum\limits_{i=1}^{N_\mathrm{C}} p_i = (\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$. Определим параметр поперечной локализации энергии колебания $d = 1/\sum\limits_{i=1}^{N_\mathrm{C}} p_i^2$, 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 ($p_i \equiv 1/N_\mathrm{C}$), то $d = N_\mathrm{C}$, т.е. всегда выполняется неравенство $1 \leq d \leq N_\mathrm{C}$.

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] cm^{-1}. У наноленты со структурой края *зигзаг* имеется две такие дисперсионные кривые (см. рис. 3, *a*), а у наноленты со структурой края *кресло* — четыре (см. рис. 4, *a*). Характерные для этих кривых распределения энергии собственного колебания поперек наноленты показаны на рис. 5. Как видно из

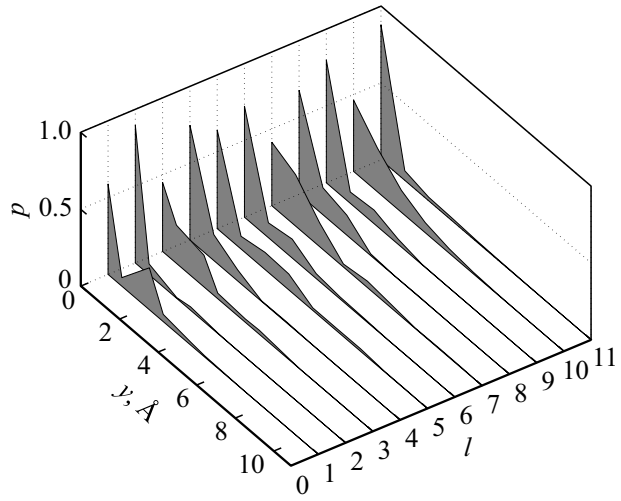


Рис. 5. Распределение энергии собственного колебания поперек нанолenты $p(y)$, где y — расстояние от края нанолenты, l — номер колебания. Распределения с номерами $l = 1, 2$ и 3 соответствуют колебаниям нанолenты со структурой края *зигзаг* с частотами $\omega = 818.6$ (волновое число $q = 0$), 809.2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

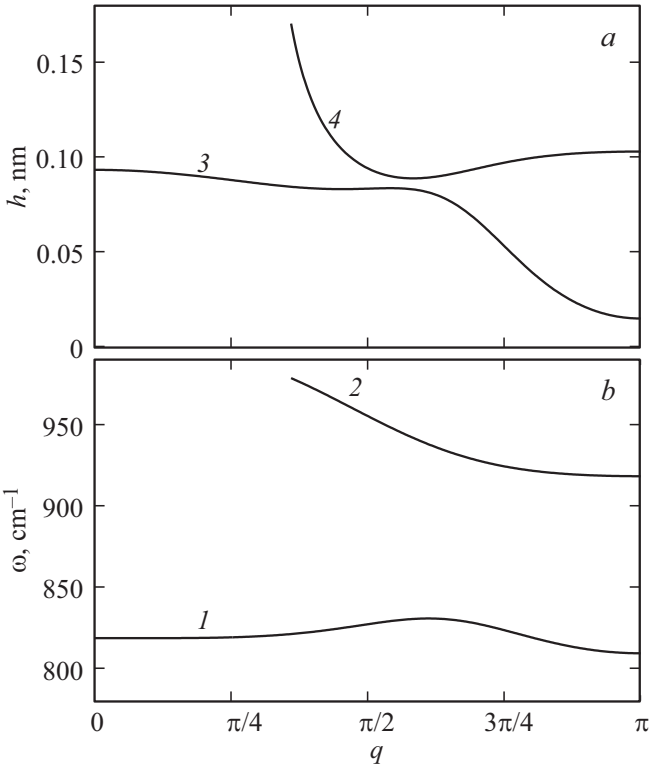


Рис. 6. Зависимость (b) частоты щелевых дисперсионных кривых ω и (a) глубины проникновения краевого колебания в нанолenту h от безразмерного волнового числа q для нанолenты со структурой края *зигзаг*. Кривые *1, 3* и *2, 4* соответствуют первой и второй щелевым дисперсионным кривым.

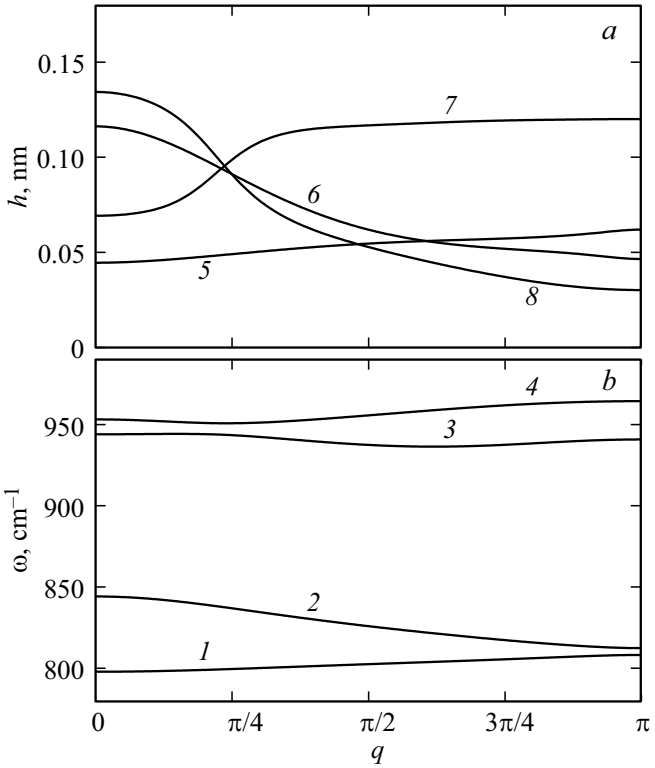


Рис. 7. Зависимость (b) частоты щелевых дисперсионных кривых ω и (a) глубины проникновения краевого колебания в нанолenту h от безразмерного волнового числа q для нанолenты со структурой края *кресло*. Кривые *1, 5*; *2, 6*; *3, 7* и *4, 8* соответствуют первой, второй, третьей и четвертой щелевым дисперсионным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

рисунка, основная энергия краевых колебаний (фононов) сосредоточена на краевой группе атомов нанолenты CH_2. Колебания практически не проникают в нанолenту глубже 0.5 nm.

Пусть функция $p(y)$ задает распределение энергии поперек нанолenты [функция $p(y) \geq 0$, интеграл $\int_0^D p(y)dy = 1$ — см. рис. 5], тогда удобно определить среднею глубину проникновения колебания в нанолenту $h = \int_0^D y\,p(y)dy$. 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 нанолenты, средняя глубина их проникновения не превышает 0.15 nm.

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

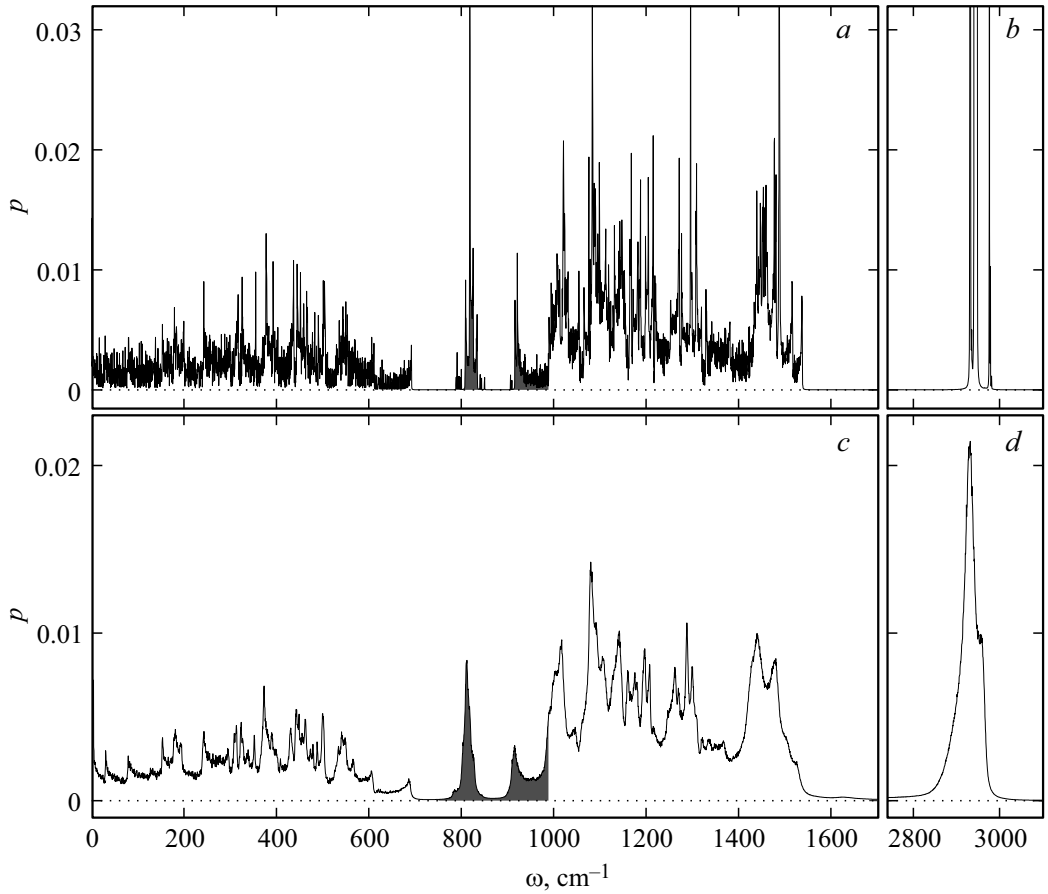


Рис. 8. Плотность частотного спектра $p(\omega)$ тепловых колебаний наноленты графана со структурой края *зигзаг* $(C_{12}H_{14})_{99}C_{10}H_{22}$ при температуре (a, b) $T = 3$ K и (c, d) $T = 300$ K. Серым цветом выделены частоты, соответствующие щелевым краевым модам наноленты.

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 25.09×1.17 nm, состоящую из $N = 100$ элементарных ячеек.

Динамика термализованной наноленты описывается системой уравнений Ланжевена

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

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

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 ячейки), $M_{n,l}$ — 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 $T = 3$ K 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 $T = 300\,\mathrm{K}$ 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

$$p_e = \int\limits_{750}^{988} p(\omega)d\omega \Big/ \int\limits_{0}^{1600} p(\omega)d\omega.$$

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

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 $[2932, 2938]\,\mathrm{cm}^{-1}$. 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 графане щелевых бризеров (локализованных нелинейных колебаний). В работах [12–14] была показана возможность существования дискретных бризеров с частотами вблизи правого края второй щели $[1544, 2932]\,\mathrm{cm}^{-1}$ (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 graphane nanoribbons: A first-principles study Physica E **44**, 1406 (2012).
[6] H. Peelaers, A.D. Hernàndez-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. Murzaea, A.I. Rudskoy. Phys. Lett. A **381**, 3049 (2017).