

18,12

## Бистабильность многослойных углеродных нанотрубок, расположенных на плоских подложках

© А.В. Савин<sup>1,2</sup>, О.И. Савина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

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

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.

В окончательной редакции 25 июня 2019 г.

Принята к публикации 2 июля 2019 г.

Исследованы стационарные состояния многослойных углеродных нанотрубок. Численное моделирование показало, что при достаточно больших диаметрах нанотрубки становятся бистабильными системами. Независимо от взаимодействия с подложками они могут находиться в двух устойчивых состояниях: в открытом, имеющем внутреннюю полость, и в схлопнутом (коллапсированном) состоянии. Взаимодействие с плоской подложкой приводит к сплющиванию нанотрубки, делая энергетически более выгодным ее переход в схлопнутое состояние (чем сильнее взаимодействие, тем более выгодным становится переход). Показано, что изменение формы многослойной нанотрубки из-за ее взаимодействия с подложкой или вследствие ее коллапса приводит к резкому увеличению числа ее коллективных собственных колебаний, в которых уже участвуют все ее слои. Получен энергетический профиль перехода между стационарными состояниями нанотрубки, который является сильно несимметричным двухъямным потенциалом, с первым узким минимумом, соответствующим схлопнутому состоянию, и со вторым широким минимумом, соответствующим открытому состоянию нанотрубки.

**Ключевые слова:** многослойная нанотрубка, бистабильность, коллапс нанотрубок, плоская подложка, двухъямный потенциал.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48438.535

### 1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические макромолекулы диаметра от 0.4 нанометра и длиной до нескольких микрометров, состоящих из одного или нескольких слоев графена. Похожие структуры были получены 67 лет назад при термическом разложении окиси углерода на железном контакте [1]. Сами нанотрубки получены 28 лет назад как побочные продукты синтеза фуллерена  $C_{60}$  [2]. В настоящее время УНТ привлекают внимание благодаря своим уникальным свойствам [3].

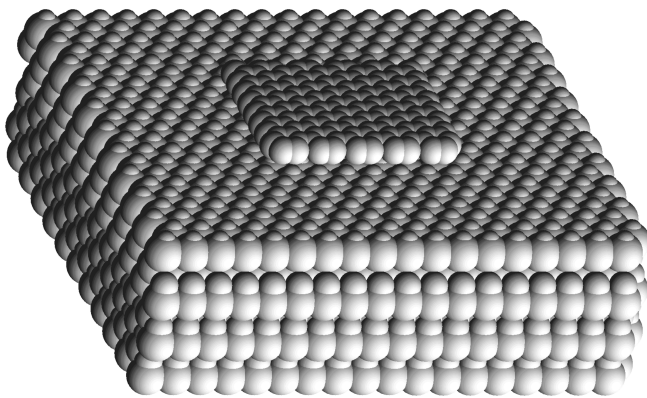
Нанотрубки обладают высокой продольной (осевой) и относительно слабой поперечной (радиальной) жесткостью. В силу этого при достаточно больших диаметрах нанотрубки из-за невалентного взаимодействия ее слоев могут переходить из пустотелой цилиндрической формы в схлопнутое (коллапсированное) состояние [4–7]. Невалентное взаимодействие с подложкой тоже может изменять цилиндрическую форму нанотрубки [8–10].

До настоящего времени коллапс нанотрубок моделировался только с использованием либо полнотомных моделей [7,11,12], либо континуальных моделей [10,13,14]. Такие модели не позволяют рассмотреть многослойные нанотрубки. В данной работе с использованием 2D цепной модели будут рассмотрены как изоли-

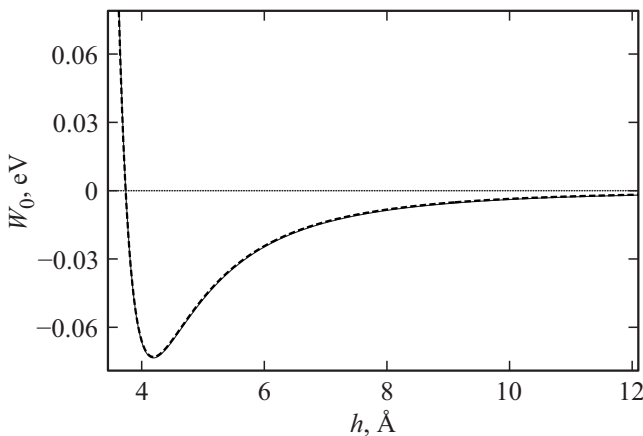
рованные многослойные нанотрубки, так и нанотрубки, лежащие на плоских подложках (плоских поверхностях молекулярных кристаллов). Будет показано, что при достаточно больших диаметрах нанотрубки становятся бистабильными системами. Независимо от взаимодействия с подложками они могут находиться в двух устойчивых состояниях: в открытом, имеющем внутреннюю полость, и в схлопнутом (коллапсированном) состоянии. Будет показано, что энергетический профиль перехода между стационарными состояниями является сильно несимметричным двухъямным потенциалом, с первым узким минимумом, соответствующим схлопнутому состоянию, и со вторым широким минимумом, соответствующим открытому состоянию нанотрубки.

### 2. Модель многослойной углеродной нанотрубки на плоской подложке

Для моделирования углеродных нанотрубок и нанолент, расположенных на плоских подложках, образованных поверхностями молекулярных кристаллов необходимо найти потенциал взаимодействия атома углерода с подложкой. С этой целью была найдена энергия взаимодействия конечного листа графена с плоской поверхностью кристалла.



**Рис. 1.** Квадратный лист графена из 160 атомов, расположенный на плоской поверхности кристалла карбида кремния 6H-SiC [18]. К атомам кремния, образующим поверхность кристалла, присоединены атомы водорода. Показаны образцы, использованные при вычислении потенциала взаимодействия с подложкой  $W_0(h)$ .



**Рис. 2.** Потенциал взаимодействия  $W_0(h)$  атома углерода с плоской поверхностью кристалла карбида кремния 6H-SiC. Сплошная линия дает зависимость, полученную численно, пунктирная линия — зависимость, описываемую потенциалом Леннарда–Джонса (2) с параметрами  $\epsilon_1 = 0.073$  eV,  $h_1 = 4.19$  Å,  $l = 17$ ,  $k = 3.75$ .

При вычислениях использовался лист графена размера  $1.985 \times 1.843$  nm<sup>2</sup>, состоящий из 160 атомов углерода, расположенный параллельно поверхности кристалла на расстоянии  $h$  — см. рис. 1. При каждом значении расстояния  $h$  энергия усреднялась по сдвигу по осям  $x$  и  $y$  на  $2$  Å (усреднялась по квадрату  $-1 \leq dx \leq 1$  Å,  $-1 \leq dy \leq 1$  Å), а потом нормировалась на число атомов в листе графена. В результате получалась зависимость энергии взаимодействия с подложкой одного атома листа от его расстояния до плоскости подложки  $W_0(h)$ .

Энергия взаимодействия атомов листа графена с атомами молекулярного кристалла вычислялась с помощью

потенциала Леннарда–Джонса

$$V(r) = \epsilon[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6], \tag{1}$$

где  $\epsilon$  — энергия связи,  $r_0$  — длина связи. Для нахождения энергии взаимодействия графена с поверхностью кристаллического графита использовались значения параметров потенциала из работы [15], а для остальных структур — из работ [16,17]. И использованные значения параметров потенциала (1) для различных пар атомов приведены в табл. 1.

Вычисления показали, см. рис. 2, что энергия взаимодействия с подложкой  $W_0(h)$  с высокой точностью может быть описана  $(k, l)$  потенциалом Леннарда–Джонсона

$$W_0(h) = \epsilon_0[k(h_0/h)^l - l(h_0/h)^k]/(l - k), \tag{2}$$

где степень  $l > k$ . Потенциал (2) имеет минимум  $W_0(h_0) = -\epsilon_0$  ( $\epsilon_0$  — энергия связи атома с подложкой). Жесткость взаимодействия с подложкой  $K_0 = W''(h_0) = \epsilon_0 l k / h_0^2$ . Значения параметров потенциала (2) для различных кристаллов приведены в табл. 2.

При расположении графена на поверхности кристаллического никеля происходит более сильное химическое взаимодействие атомов углерода с атомами подложки. При моделировании это взаимодействие описывают суммой парных потенциалов Морса [19–21]. Поэтому взаимодействие атома углерода наноленты с поверхностью (111) кристалла Ni тоже удобно описать потенциалом Морса

$$W_0(h) = \epsilon_0 \{ \exp[-\alpha(h - h_0)] - 1 \}^2 - \epsilon_0. \tag{3}$$

Энергия взаимодействия с поверхностью  $\epsilon_0 = 0.133$  eV [22], равновесное расстояние до плоскости

**Таблица 1.** Значения параметров потенциала Леннарда–Джонса (1) для различных пар взаимодействующих атомов. Второй набор параметров для атомов СС [15] использовался для атомов углерода, находящихся в плоских листах

Атомы	$\epsilon$ , (eV)	$r_0$ , (Å)	Ссылка
СН	0.00295	3.369	[16]
СО	0.00344	3.676	[16]
СSi	0.00892	4.073	[16]
СС	0.00456	3.851	[16]
СС	0.00276	3.809	[15]
САu	0.01273	2.9943	[17]

**Таблица 2.** Значение параметров потенциала взаимодействия с плоской подложкой (2) для различных кристаллов

Атомы	$\epsilon_0$ , (eV)	$h_0$ , (Å)	$l$	$k$	$K_0$ , (N/m)
Лед I <sub>h</sub>	0.029	3.005	10	3.5	1.80
Графит	0.052	3.37	10	3.75	2.75
Карбид кремния 6H-SiC	0.073	4.19	17	3.75	4.24
Поверхность (111) Si	0.0564	4.09	16	3.75	3.24
Поверхность (111) Au	0.0732	2.96	10	3.5	4.68

подложки  $h_0 = 2.145 \text{ \AA}$  [23]. В результате взаимодействия листа графена с поверхностью кристалла внизу частотного спектра поперечных колебаний листа возникает щель величины  $\omega_0 = 240 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Отсюда можно оценить коэффициент жесткости взаимодействия атома листа с подложкой  $K_0 = \omega_0^2 M = 41 \text{ N/m}$  ( $M$  — масса атома углерода), а значит и значение параметра  $\alpha = \sqrt{K_0/2\epsilon_0} = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Для описания многослойной углеродной нанотрубки удобно использовать двухмерную модель молекулярной цепи, позволяющую с высокой точностью описывать возможные стационарные состояния ролонных и складчатых упаковок нанолент графена [25,26]. Для одностенной углеродной нанотрубки со структурой зигзаг (с индексом хиральности  $(m, 0)$ ) цепная модель описывает поперечное сечение нанотрубки, образующее кольцевую цепочку из  $N = 2m$  эффективных частиц, описывающих продольные линии атомов нанотрубки.

Будем считать, что нанотрубка ориентирована вдоль оси  $z$ , тогда одной эффективной частице соответствуют все атомы нанотрубки, имеющие одинаковые координаты  $x, y$ . Если эти атомы двигаются синхронно, меняя только координаты  $x, y$ , но не меняя координату  $z$ , то гамильтониан нанотрубки можно записать как гамильтониан циклической цепи

$$H = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2} M (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2) + V(R_n) + U(\theta_n) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W_1(r_{n,k}) \right], \quad (4)$$

где вектор  $\mathbf{u}_n = (x_n, y_n)$  задает координаты  $n$ -ой частицы,  $M$  — масса атома углерода.

Потенциал

$$V(R) = \frac{1}{2} K(R - a)^2 \quad (5)$$

описывает продольную жесткость цепи,  $K$  — жесткость взаимодействия,  $a$  — равновесная длина связи (шаг цепи),  $R_n = |\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$  — расстояние между соседними узлами  $n$  и  $n + 1$ .

Потенциал

$$U(\theta) = \epsilon_2 [1 + \cos(\theta)] \quad (6)$$

описывает изгибную жесткость цепи,  $\theta$  — угол между двумя соседними связями,  $\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n)/R_{n-1}R_n$ , вектор  $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$ .

Потенциал  $W_1(r_{n,k})$  описывает слабые невалентные взаимодействия удаленных узлов цепи  $n$  и  $k$ ,  $r_{n,k} = |\mathbf{u}_k - \mathbf{u}_n|$  — расстояние между узлами. Потенциал  $W_1(r)$  может быть найден численно как среднее значение энергии взаимодействия атома углерода с координатами  $\mathbf{v}_0 = (r, y, 0)$  с цепочкой атомов  $\{\mathbf{w}_n = (0, y_n, 0)\}_{n=-\infty}^{+\infty}$ , где  $y_{2l} = 3r_0l$ ,  $y_{2l+1} = r_0 + 3r_0l$ ,

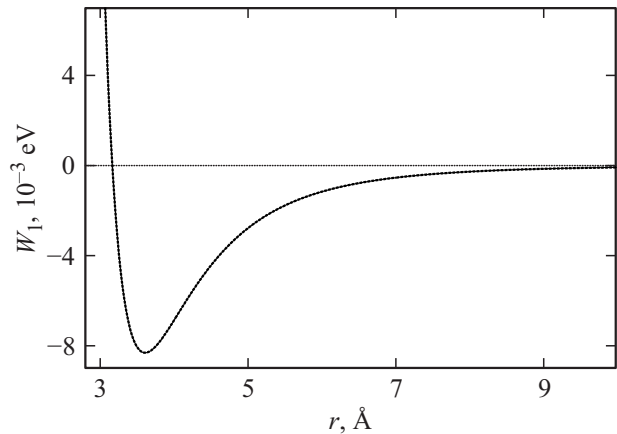


Рис. 3. Потенциал взаимодействия узлов цепи  $W_1(r)$ . Сплошная линия дает зависимость, полученную численно, пунктирная линия — зависимость, описываемую потенциалом Леннарда–Джонса (7).

$l = 0, \pm 1, \pm 3, \dots$  ( $r_0 = 1.418 \text{ \AA}$  — длина в листе графена валентной связи C–C):

$$W_1(r) = \frac{1}{3r_0} \int_0^{3r_0} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_{CC}(r_n) dy, \quad r_n = |\mathbf{w}_n - \mathbf{v}_0|.$$

Здесь  $V_{CC}(r)$  — потенциал Леннарда–Джонса (1), описывающий невалентное взаимодействие двух атомов углерода листа графена [15].

Как видно из рис. 3, потенциал  $W_1(r)$  с высокой точностью может быть описан потенциалом Леннарда–Джонса (2) с показателями  $l = 11$ ,  $k = 5$ , энергией  $\epsilon_1 = 0.00832 \text{ eV}$  и равновесной длиной  $r_1 = 3.607 \text{ \AA}$ . Таким образом, потенциал взаимодействия узлов цепи

$$W_1(r) = \epsilon_1 [5(r_1/r)^{11} - 11(r_1/r)^5]/6. \quad (7)$$

Параметры потенциалов (5), (6) определены в [25,26] из анализа дисперсионных кривых наноленты графена, продольная жесткость  $K = 405 \text{ N/m}$ , шаг цепи  $a = r_0\sqrt{3}/2$ , энергия  $\epsilon_2 = 3.5 \text{ eV}$ .

Многослойная ( $K$ -слойная) нанотрубка

$$(m_1, 0)@(m_2, 0)@...@(m_K, 0) = \{(m_j, 0)\}_{j=1}^K$$

в цепной модели описывается как система вложенных друг в друга циклических цепочек — см. рис. 4, а. Рассмотрим многослойные нанотрубки, в которых каждый следующий слой образует плотную обмотку предыдущего. Для этого достаточно в качестве индекса следующего слоя  $m_{j+1}$  взять максимальное значение, удовлетворяющее условию  $R_{j+1} - R_j < 3.4 \text{ \AA}$ , где  $R_j = a/2 \sin(\pi/2m_j)$  — радиус одностенной нанотрубки с индексом хиральности  $(m_j, 0)$ .

Гамильтониан  $K$ -слойной нанотрубки будет иметь вид

$$H = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_{n,j}, \dot{\mathbf{u}}_{n,j}) + E, \quad (8)$$

где  $N_j = 2m_j$  — число узлов  $j$ -той циклической цепи,  $\mathbf{u}_{n,j} = (x_{n,j}, y_{n,j})$  — вектор, задающий положение  $n$ -го узла цепи. Потенциальная энергия

$$E = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} \left[ V(R_{n,j}) + U(\theta_{n,j}) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W_1(r_{n,jk,j}) \right] + \sum_{j_1=1}^{K-1} \sum_{j_2=j_1+1}^K \sum_{n_1=1}^{N_{j_1}} \sum_{n_2=1}^{N_{j_2}} W_1(r_{n_1,j_1;n_2,j_2}) + \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} W_0(y_{n,j}), \tag{9}$$

где первая сумма описывает энергию деформации всех цепочек (всех слоев нанотрубки), вторая — энергию межцепного взаимодействия (взаимодействия слоев), третья — энергию взаимодействия слоев нано-

трубки с плоской подложкой  $y = -h_0$ . Здесь расстояние  $R_{n,j} = |\mathbf{v}_{n,j}|$ , вектор  $\mathbf{v}_{n,j} = \mathbf{u}_{n+1,j} - \mathbf{u}_{n,j}$ , угол  $\theta_{n,j}$  определяется из уравнения  $\cos(\theta_{n,j}) = -(\mathbf{v}_{n-1,j}, \mathbf{v}_{n,j}) / R_{n-1,j}R_{n,j}$ , расстояние  $r_{n_1,j_1;n_2,j_2} = |\mathbf{u}_{n_2,j_2} - \mathbf{u}_{n_1,j_1}|$ .

### 3. Стационарные состояния нанотрубок

Для нахождения стационарного состояния  $K$ -слойной нанотрубки  $\{(m_j, 0)\}_{j=1}^K$  нужно решить задачу на минимум

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{u}_{n,j}\}_{n=1,j=1}^{N_j, K}. \tag{10}$$

Задача (10) решалась численно методом сопряженных градиентов. Выбирая начальную точку процедуры минимизации, можно получить все основные стационарные состояния многослойной нанотрубки — см. рис. 4. Изолированная нанотрубка имеет два стационарных состояния — открытое с круговой симметрией (а) и схлопнутое состояние, имеющее симметричную гантелеобразную форму (b) (для определенности будем считать, что сжатие нанотрубки происходит вдоль оси  $y$ ). Нанотрубка на плоской подложке тоже имеет два стационарных состояния — открытое в форме выпуклой капли (c) и схлопнутое в форме несимметричной гантели (d).

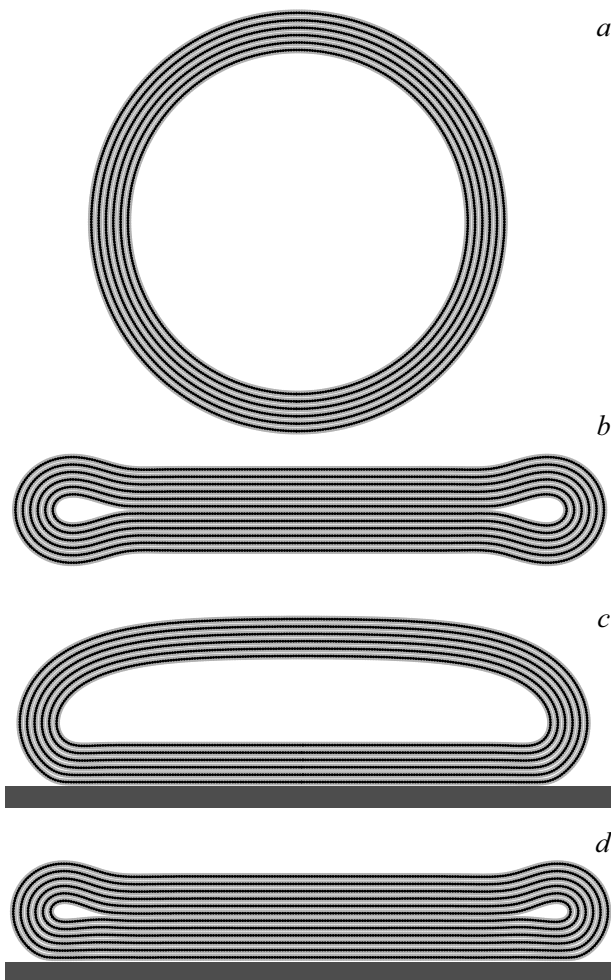
Стационарное состояние  $K$ -слойной нанотрубки  $\{(x_{n,j}^0, y_{n,j}^0)\}_{n=1}^{N_j}\}_{j=1}^K$  характеризуется энергией  $E$ , продольным и поперечными диаметрами

$$D_x = \max_{n_1, n_2} |x_{n_1, K}^0 - x_{n_2, K}^0|, \quad D_y = \max_{n_1, n_2} |y_{n_1, K}^0 - y_{n_2, K}^0|.$$

Рассматриваемые нанотрубки полностью определяются числом слоев  $K$  и индексом первого внутреннего слоя  $(m_1, 0)$ . Нанотрубка с индексом (5,0) имеет наименьший возможный диаметр  $D_x = D_y = 4.0 \text{ \AA}$  [27], поэтому всегда будем брать индекс внутреннего слоя  $m_1 \geq 5$ .

Зависимости нормированной энергии  $E/m_1$  и поперечного диаметра  $D_y$  от индекса  $m_1$  для шестислойных ( $K = 6$ ) нанотрубок на различных подложках представлены на рис. 5. Открытое состояние нанотрубки существует для всех значений индекса внутреннего слоя  $m_1 \geq 5$ , схлопнутое состояние — только при превышении критического значения  $m_1 \geq m'_1$ . Критическое значение индекса зависит от числа слоев и от типа подложки. При числе слоев  $K = 6$  индекс  $m'_1 = 44$  для изолированной нанотрубки,  $m'_1 = 42$  и  $m'_1 = 41$  для нанотрубки на подложке карбида кремния и (111) Ni.

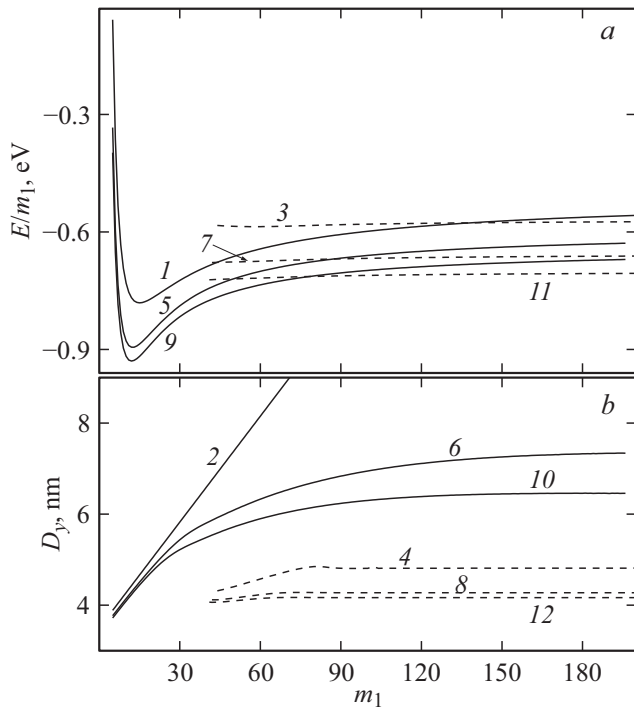
Для открытого состояния изолированной нанотрубки ее диаметры всегда совпадают  $D_x = D_y = a / \sin(\pi/2m_K)$ . С увеличением значения индекса внутреннего слоя  $m_1$  диаметры будут увеличиваться пропорционально  $m_1$ . Для схлопнутого состояния поперечный диаметр всегда меньше продольного  $D_y < D_x$ . Продольный диаметр растет как линейная функция  $m_1$ , а поперечный диаметр будет оставаться постоянным — см. рис. 5, b. Для нанотрубок на подложке продольный диаметр тоже будет всегда увеличиваться пропорционально  $m_1$ . Поперечный



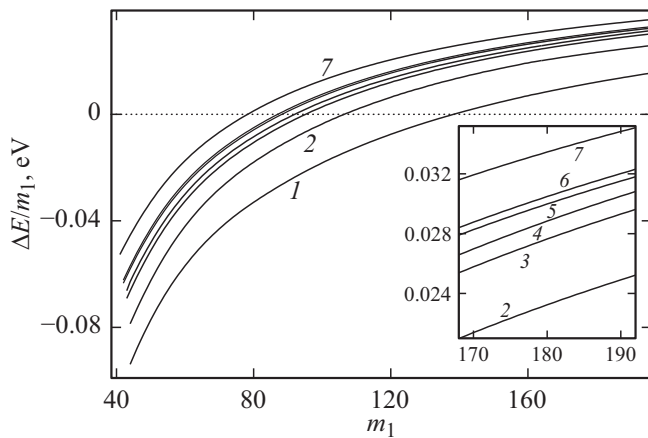
**Рис. 4.** Стационарные состояния шестислойной нанотрубки  $\{(191 + 9j, 0)\}_{j=1}^6$ : (a) открытое состояние с круговой симметрией (энергия  $E = -111.5 \text{ eV}$ , диаметры  $D_x = D_y = 190.6 \text{ \AA}$ ) и (b) схлопнутое состояние ( $E = -114.8 \text{ eV}$ ,  $D_x = 271.6 \text{ \AA}$ ,  $D_y = 48.1 \text{ \AA}$ ) изолированной нанотрубки; (c) открытое каплеобразное состояние ( $E = -125.0 \text{ eV}$ ,  $D_x = 261.9 \text{ \AA}$ ,  $D_y = 74.3 \text{ \AA}$ ) и (d) схлопнутое состояние ( $E = -131.7 \text{ eV}$ ,  $D_x = 274.4 \text{ \AA}$ ,  $D_y = 42.8 \text{ \AA}$ ) нанотрубки на плоской подложке карбида кремния 6H-SiC.

диаметр открытого состояния будет медленно монотонно увеличиваться, а для закрытого состояния будет оставаться постоянным.

При малых значениях индекса  $m_1$  открытое состояние нанотрубки является более энергетически выгодным,



**Рис. 5.** Зависимость (а) энергии  $E/m_1$  и (b) вертикального диаметра  $D_y$  для шестистенной нанотрубки  $\{(m_j, 0)\}_{j=1}^6$  от значения индекса внутреннего слоя  $m_1$ . Кривые 1, 2 и 3, 4 дают зависимости для открытого и схлопнутого состояний изолированной нанотрубки; кривые 5, 6 и 7, 8 — для нанотрубки на плоской подложке карбида кремния 6H-SiC; кривые 9, 10 и 11, 12 — для нанотрубки на поверхности (111) кристалла Ni.



**Рис. 6.** Зависимость разницы энергии  $\Delta E/m_1$  открытого и закрытого состояний шестистенной нанотрубки от значения индекса внутреннего слоя  $m_1$  для изолированной нанотрубки (кривая 1), для нанотрубки на плоской поверхности льда, графита, на (111) поверхности кристаллов Si, Au, 6H-SiC и Ni (кривые 2, 3, 4, 5, 6 и 7).

**Таблица 3.** Критические значения индексов внутреннего слоя  $m'_1$ ,  $m''_1$  для  $K$ -слойных нанотрубок, лежащих на разных плоских подложках

$K$	1	2	3	4	5	6
Без подложки	33, 81	36, 96	39, 110	40, 122	42, 131	44, 138
Лед $I_h$	32, 63	36, 76	39, 86	42, 95	43, 101	44, 106
Графит	31, 56	35, 68	38, 78	41, 85	42, 90	43, 95
(111) Si	30, 54	35, 66	38, 76	40, 82	42, 88	43, 92
6H-SiC	29, 50	34, 62	37, 71	39, 78	41, 83	42, 87
(111) Au	30, 52	34, 64	38, 73	40, 79	41, 84	42, 88
(111) Ni	32, 49	34, 59	36, 65	38, 71	40, 75	41, 79

чем схлопнутое. С увеличением  $m_1$  энергия открытого состояния растет быстрее энергии схлопнутого состояния. Существует второе критическое значение индекса  $m''_1$ , после которого схлопнутое состояние становится более энергетически выгодным — см. рис. 5, а. При числе слоев  $K = 6$  индекс  $m'_1 = 138$  для изолированной нанотрубки,  $m''_1 = 87$  и  $m''_1 = 79$  для нанотрубки на подложке карбида кремния и (111) Ni.

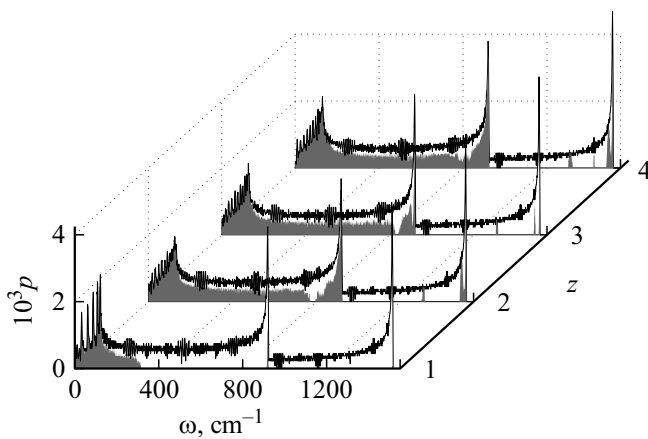
Полученные критические значения индексов  $m'_1$ ,  $m''_1$  для многослойных нанотрубок, лежащих на разных подложках, приведены в табл. 3. Как видно из табл. 2 и 3, чем сильнее взаимодействие с подложкой, тем меньше значения индексов  $m'_1$  и  $m''_1$ . Зависимость нормированной на  $m_1$  разницы энергии открытого и схлопнутого состояний  $\Delta E = E_o - E_c$  ( $E_o$  и  $E_c$  — энергия открытого и схлопнутого стационарного состояния нанотрубки) представлена на рис. 6. Разницу энергий можно определить только для  $m_1 \geq m'_1$ , когда существуют одновременно оба состояния. Как видно из рисунка,  $\Delta E$  монотонно растет с увеличением значения индекса  $m_1$ . При  $m_1 < m''_1$  разность  $\Delta E < 0$ , при  $m_1 \geq m''_1$   $\Delta E \geq 0$ . Разница энергии также монотонно увеличивается с увеличением энергии взаимодействия с подложкой. Таким образом, взаимодействие с подложкой приводит к сплющиванию нанотрубки, делая тем самым более энергетически выгодным ее переход в схлопнутое состояние.

#### 4. Частотный спектр стационарных состояний

Для проверки устойчивости стационарных состояний многослойных нанотрубок был проведен анализ их малоамплитудных колебаний. Для этого были найдены все собственные значения и соответствующие собственные вектора матрицы вторых производных размерности  $2N_a \times 2N_a$

$$\mathbf{V} = \left( \frac{\partial E}{\partial \mathbf{u}_{n_1, j_1} \partial \mathbf{u}_{n_2, j_2}} \Big|_{\{\mathbf{u}_{n, j}^0\}} \right)_{n_1=1, j_1=1, n_2=1, j_2=1}^{N_{j_1, K}, N_{j_2, K}}, \quad (11)$$

где общее число узлов цепей  $N_a = N_1 + \dots + N_K$ ,  $\{\mathbf{u}_{n, j}^0 = (x_{n, j}^0, y_{n, j}^0)\}_{n=1, j=1}^{N_j, K}$  — стационарное состояние  $K$ -слойной нанотрубки.



**Рис. 7.** Вид плотности частотного спектра  $p(\omega)$  малоамплитудных колебаний шестистенной углеродной нанотрубки  $\{(191 + 9j, 0)\}_{j=1}^6$  для открытого ( $z = 1$ ) и схлопнутого ( $z = 2$ ) стационарного состояния изолированной нанотрубки, для открытого ( $z = 3$ ) и схлопнутого ( $z = 4$ ) стационарного состояния нанотрубки на плоской подложке карбида кремния  $6H\text{-SiC}$ . Серым цветом показана плотность для коллективных колебаний, в которых принимают участие несколько слоев.

Стационарное состояние системы цепей будет устойчивым, только если все собственные значения симметричной матрицы  $\mathbf{B}$  будут неотрицательными:  $\lambda_i \geq 0$ ,  $i = 1, 2, \dots, 2N_a$ . Для устойчивой конфигурации первое собственное значение всегда будет равно нулю — этому значению соответствует сдвиг системы как твердого тела вдоль оси  $x$ . Остальным положительным собственным значениям соответствуют собственные колебания структуры с частотами  $\omega_i = \sqrt{\lambda_{i+1}/M}$ ,  $i = 1, \dots, 2N_a - 1$ .

Анализ частотного спектра собственных колебаний показал, что открытые и схлопнутые стационарные состояния многослойных нанотрубок всегда являются устойчивыми (все собственные значения  $\lambda_i \geq 0$ ). Схлопывание нанотрубок и их взаимодействие с подложками приводит только к малозаметному изменению плотности частотного спектра в области низких частот  $\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$  (см. рис. 7), но характер колебаний при этом может существенно меняться.

Пусть  $\{\mathbf{e}_{n,j}\}_{n=1,j=1}^{N_j,K}$  — нормированный к единице собственный вектор, соответствующий собственной частоте  $\omega_j$ :

$$\sum_{l=1}^K p_j = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} |\mathbf{e}_{n,j}|^2 = 1,$$

где двумерный вектор  $\mathbf{e}_{n,j}$  описывает колебания узла  $(n, j)$  системы  $K$  цепей, а число  $p_j \in [0, 1]$  определяет долю энергии собственного колебания, приходящегося на  $j$ -ую цепь системы. Будем считать колебание коллективным, если доля колебаний каждой цепи не превосходит 90% ( $\max_j p_j < 0.9$ ), и изолированным в обратном случае. В коллективном колебании принимают участие сразу несколько цепей, а в изолированном участвует, в основном, только одна цепь.

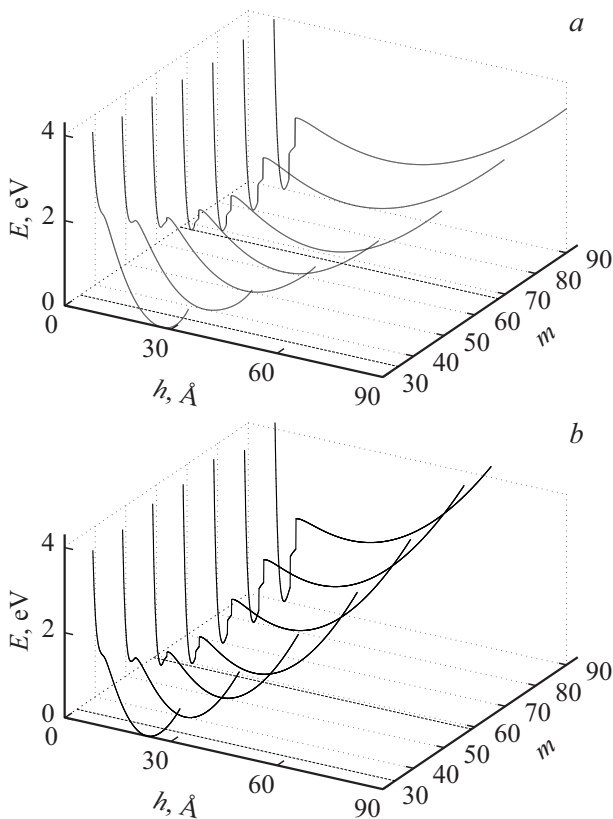
Анализ собственных колебаний показывает, что для открытого стационарного состояния изолированной многостенной нанотрубки практически все собственные колебания с частотами  $\omega > 300 \text{ cm}^{-1}$  являются изолированными — см. рис. 7. Здесь цилиндрическая симметрия состояния нанотрубки приводит к изоляции высокочастотных колебаний на ее отдельных слоях. Так для шестистенной нанотрубки  $\{(191 + 9j, 0)\}_{j=1}^6$  на коллективные (совместные) колебания слоев приходится только  $p_c = 0.214$  часть всех колебаний. Схлопывание нанотрубки, а также ее взаимодействие с подложкой приводит к исчезновению цилиндрической симметрии. В результате этого в спектре собственных колебаний резко возрастает доля совместных колебаний слоев: так  $p_c = 0.516$  для схлопнутого состояния изолированной нанотрубки,  $p_c = 0.485$  для открытого состояния и  $p_c = 0.569$  для схлопнутого состояния нанотрубки на подложке из карбида кремния. Как видно из рисунка, коллективными становится даже часть высокочастотных колебаний.

## 5. Энергетический профиль между стационарными состояниями нанотрубки

Полученные результаты позволяют заключить, что многостенная нанотрубка является бистабильной системой с двумя устойчивыми (открытым и схлопнутым) состояниями. Для нахождения энергетического рельефа перехода между этими состояниями нужно численно решить задачу на минимум (10) при каждом фиксированном значении расстояния  $h$  между подложкой и центром внешней стороны внешнего слоя нанотрубки. Численное решение этой задачи позволяет получить зависимость  $E(h)$ , описывающую изменение энергии нанотрубки при ее схлопывании.

Вид потенциала  $E(h)$  при разных значениях индекса внутреннего слоя нанотрубки  $m_1$  представлен на рис. 8. Форма потенциала подтверждает полученные ранее результаты. Как видно из рисунка, при значении индекса первого слоя  $m_1 \leq m_1'$  функция  $E(h)$  является одноямынным потенциалом с минимумом, соответствующим открытому состоянию. При  $m_1 > m_1'$  потенциал становится двухъямынным — появляется новый узкий минимум, соответствующий схлопнутому стационарному состоянию. С увеличением индекса  $m_1$  (с увеличением радиуса) нанотрубки глубина нового узкого минимума монотонно увеличивается. При  $m_1 > m_1''$  этот минимум становится основным по энергии. Здесь энергетический профиль  $E(h)$  имеет вид сильно асимметричного двухъямынного потенциала с узким основным и широким вторым минимумом.

Характерная форма сильно несимметричного двухъямынного потенциала  $E(h)$  позволяет качественно объяснить результаты работы [28], где было показано, что тепловые колебания одностенной УНТ могут приводить



**Рис. 8.** Зависимость энергии  $E$  двустенной нанотрубки  $(m, 0) @ (m + 9.0)$ , расположенной на подложке (a) кристаллического графита и (b) на поверхности (111) кристалла Ni от расстояния  $h$  от подложки до противоположной стороны нанотрубки. Энергия отсчитывается от минимального значения. Пунктирные линии показывают критические значения индекса внутреннего слоя  $m'$  и  $m''$ .

к обращению ее перехода из открытого состояния в схлопнутое. Переход нанотрубки из одного стационарного состояния в другое качественно можно описать как движение кинка (топологического солитона) в модели  $\phi$ -4 с несимметричным двухъямным потенциалом  $E(h)$ , имеющим одну узкую глубокую яму, соответствующую схлопнутому состоянию, и более высокую по энергии вторую широкую яму, соответствующую открытому состоянию нанотрубки. Этот случай детально рассмотрен в работах [29,30], где показано, что направление движения кинка в такой цепи зависит от значения температуры.

## 6. Заключение

Проведенное численное моделирование показывает, что одностенные и многостенные УНТ достаточно большого диаметра являются бистабильными системами. Нанотрубки могут находиться в двух устойчивых состояниях: в открытом, имеющим пустую внутреннюю полость, и в схлопнутом (коллапсированном) состо-

янии. Бистабильностью обладают как изолированные, так и нанотрубки, находящиеся на плоской поверхности кристалла. Взаимодействие с подложкой приводит к сплющиванию нанотрубки, делая энергетически более выгодным ее переход в схлопнутое состояние (чем сильнее взаимодействие, тем более выгодным становится переход).

Изолированная нанотрубка имеет форму многослойного цилиндра. Из-за высокой симметрии этой формы основная часть собственных колебаний нанотрубки изолируется на ее отдельных слоях. Сплющивание нанотрубки из-за ее взаимодействия с подложкой или вследствие ее схлопывания приводит к тому, что большая часть ее собственных колебаний становится коллективными, в них начинают участвовать все слои.

Показано, что энергетический профиль перехода между двумя стационарными состояниями нанотрубки описывается сильно несимметричным двухъямным потенциалом, с первым узким минимумом, соответствующим схлопнутому состоянию, и со вторым широким минимумом, соответствующим открытому состоянию нанотрубки. Форма потенциала позволяет объяснить особенности динамики схлопывания одностенных нанотрубок.

## Финансирование работы

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

## Конфликт интересов

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Л.В. Радущкевич, В.М. Лукьянович. ЖФХ **26**, 1, 88 (1952).
- [2] S. Iijima. Nature **354**, 568 (1991).
- [3] А.В. Елецкий. УФН **172**, 4, 401 (2002).
- [4] N.S. Chopra, L.X. Benedict, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl. Nature **377**, 14, 135 (1995).
- [5] G. Gao, T. Çağın, W.A. Goddard. Nanotechnology **9**, 184 (1998).
- [6] J. Xiao, B. Liu, Y. Huang, J. Zuo, K.-C. Hwang, M.-F. Yu. Nanotechnology **18**, 395703 (2007).
- [7] J.A. Baimova, Q. Fan, L. Zeng, Z. Wang, S.V. Dmitriev, X. Feng, K. Zhou. J. Nanomater. **2015**, 186231 (2015).
- [8] T. Hertel, R.E. Walkup, P. Avouris. Phys. Rev. B **58**, 20, 13870 (1998).
- [9] J. Xie, Q. Xue, H. Chen, D. Xia, C. Lv, M. Ma. J. Phys. Chem. C **114**, 2100 (2010).
- [10] X. Yuan, Y. Wang. Nanotechnology **29**, 075705 (2018).
- [11] J. Kou, X. Zhou, Y. Fang, Y. Chen, H. Lu, H. Ye, F. Wu, J. Fan. Appl. Phys. Lett. **102**, 123902 (2013).
- [12] Y. Umeno, Y. Yachi, M. Sato, H. Shima. Physica E **106** 319 (2019).

- [13] T. Tang, A. Jagota, C.-Y. Hui, N.J. Glassmaker. *J. Appl. Phys.* **97**, 074310 (2005).
- [14] J. Liu. *Arch. Appl. Mech.* **82**, 767 (2012).
- [15] R. Setton. *Carbon* **34**, 69 (1996).
- [16] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- [17] W.D. Luedtke, Uzi Landman. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3835 (1999).
- [18] J. Sforzini, L. Nemes, T. Denig, B. tadtmuller, T.-L. Lee, C. Kumpf, S. Soubatch, U. Starke, P.Rinke, V. Blum, F.C. Bocquet, F.S. Tautz. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 106804 (2015).
- [19] A. Lyalin, A. Hussien, A.V. Solov'yov, W. Greiner. *Phys. Rev. B* **79**, 165403 (2009).
- [20] А.Е. Галашев, В.А. Полухин. *ФТТ* **55**, 11, 2250 (2013).
- [21] K.P. Katin, V.S. Prudkovskiy, M.M. Maslov. *Micro Nano Lett.* **13**, 2, 160 (2018).
- [22] J. Lahiri, T.S. Miller, A.J. Ross, L. Adamska, I.I. Oleynik, M. Batzill. *New J. Phys.* **13** 025001 (2011).
- [23] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima. *Surf. Sci.* **374**, 61 (1997).
- [24] A. Dahal, M. Batzill. *Nanoscale* **6**, 2548 (2014).
- [25] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **92**, 035412 (2015).
- [26] А.В. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *ФТТ* **57**, 11, 2278 (2015).
- [27] H.Y. Peng, N. Wang, Y.F. Zheng, Y. Lifshitz, J. Kulik, R.Q. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 18, 2831 (2000).
- [28] T. Chang, Z. Guo. *Nano Lett.* **10**, 3490 (2010).
- [29] A.V. Savin, G.P. Tsironis, A.V. Zolotaryuk. *Phys. Rev. E*, **56**, 3, 2457 (1997).
- [30] G. Costantini, F. Marchesoni. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 11, 114102 (2001).

*Редактор К.В. Емцев*