

Локализованные колебания углеродных нанолент

А.В. Савин

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: asavin@center.chph.ras.ru

Ю.С. Кившарь

*Nonlinear Physics Centre, Research School of Physics and Engineering, Australian National University
Canberra ACT 0200, Australia*
E-mail: yks124@physics.anu.edu.au

Статья поступила в редакцию 31 марта 2016 г., опубликована онлайн 24 июня 2016 г.

Рассмотрены колебания углеродных нанолент. Показано, что в нерастянутой углеродной наноленте локализация колебаний (образование бризеров) может происходить только на ее краях. Наибольшее число локализованных краевых колебаний следует ожидать у наноленты со структурой «кресло». Растяжение наноленты может приводить к появлению новых типов сильно локализованных колебаний. При растяжении в частотном спектре наноленты образуется щель, в которой лежат частоты этих колебаний. У наноленты со структурой «кресло» колебания могут локализоваться только на ее краях, а у наноленты со структурой «зигзаг» при ее сильном растяжении локализация колебаний может происходить не только у края, но и внутри ленты.

Розглянуто коливання вуглецевих нанострічок. Показано, що в нерозтягнутій вуглецевій нанострічці локалізація коливань (утворення бризерів) може відбуватися тільки на її краях. Найбільше число крайових коливань, які локалізовані, слід чекати у нанострічці із структурою «крісло». Розтягування нанострічки може призводити до появи нових типів сильно локалізованих коливань. При розтягуванні в частотному спектрі нанострічки утворюється щілина, в якій лежать частоти цих коливань. У нанострічці із структурою «крісло» коливання можуть локалізуватися тільки на її краях, а у нанострічці із структурою «зигзаг» при її сильному розтягуванні локалізація коливань може відбуватися не лише на краю, але і усередині ленти.

PACS: **61.46.–w** Структура наноматериалов;
63.20.Pw Локализованные моды;
63.20.Ry Ангармонические моды решетки.

Ключевые слова: углеродные наноленты, краевые моды, локализованные нелинейные колебания.

1. Введение

Графен, являясь наноразмерным полиморфом углерода, привлекает повышенное внимание специалистов своими уникальными физическими свойствами, которые могут быть использованы в электронике [1,2], оптике [2], спинтронике [3], в области транспортировки и хранения водорода [4], в композитных материалах [5] и во многих других отраслях. Замечательные свойства графена делают его одним из ключевых объектов при создании наноматериалов [6].

Ленты графена, подобно углеродным нанотрубкам, являются низкоразмерными наноструктурами. Они от-

личаются от нанотрубок наличием краев, поэтому могут демонстрировать много новых свойств, зависящих от их ширины и структуры. Так, изучение электромагнитных свойств нанолент показало существование в них краевых мод [7], являющихся аналогами поверхностных состояний в двухмерной структуре.

Поверхностные состояния являются модами, пространственно локализованными на поверхности материала. Эти состояния изучены во многих областях физики, включая электроны в кристаллах [9,10], поверхностные фононы [8] и поляроны [11], оптические поверхностные моды в волноводах [12,13]. В этой работе будут проанализированы свойства фононных мод,

локализованных на краях нанолент графена — свойства краевых фоннных мод в двухмерной структуре. Фоннные краевые моды могут быть рассмотрены как аналоги хорошо известных в электронной теории кристаллов состояний Тамма [14].

Краевые фоннные моды локализуются только в одном направлении, перпендикулярном краю наноленты. Однако ангармонизм колебаний может приводить к локализации энергии и вдоль края наноленты, т.е. к существованию краевых солитонов, способных двигаться вдоль края наноленты [15].

Физические и механические свойства графена заметно меняются при наличии деформаций [16–19]. Так, одноосное растяжение графена приводит к появлению в частотном спектре колебаний щели, а растяжение вдоль направления «зигзаг» может приводить к появлению сильно локализованных колебаний внутренних валентных связей (дискретных бризеров) с частотами, расположенными в щели спектра [20]. Растяжение наноленты со структурой «кресло» может приводить только к образованию краевых дискретных бризеров [21].

2. Модель углеродной наноленты

Рассмотрим прямоугольную полосу, вырезанную из плоского листа графена вдоль направления «кресло» [рис. 1(а)] и направления «зигзаг» [рис. 1(б)]. Структура наноленты может быть получена путем продольного

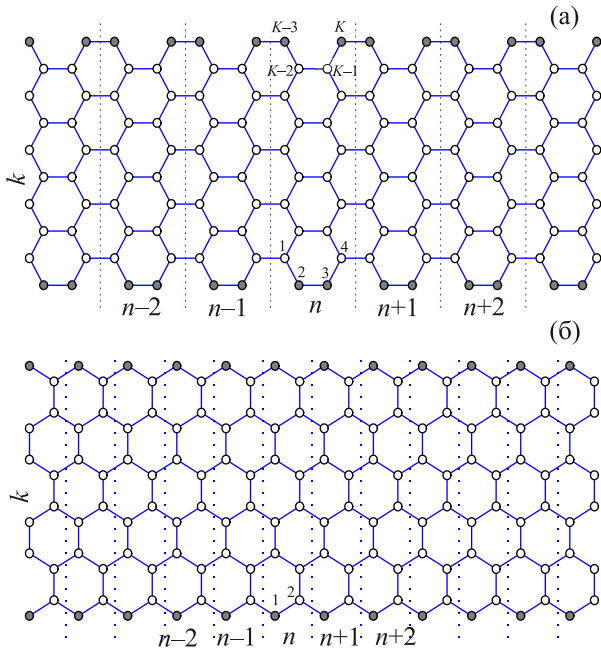


Fig. 1. Схематический вид углеродной наноленты структуры «кресло» (а) и структуры «зигзаг» (б). Индекс n нумерует элементарные ячейки наноленты, индекс k — атомы в ячейке (K — число атомов в элементарной ячейке). Точечные линии показывают границы ячеек.

повторения поперечной элементарной ячейки, состоящей из K атомов (см. рис. 1). Будем использовать показанную на рисунке нумерацию атомов углерода — каждый атом нумеруется двухкомпонентным индексом $\alpha = (n, k)$, где $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ задает номер элементарной ячейки, а $k = 1, 2, \dots, K$ — номер атома в элементарной ячейке.

Элементарная ячейка наноленты со структурой «кресло» имеет четыре краевых атома, а нанолента со структурой «зигзаг» — два краевых атома. На рис. 1 краевые атомы показаны темными шариками. В реальности краевые атомы всегда химически модифицированы. Для простоты будем считать, что к ним присоединен атом водорода, т.е. краевые атомы являются гидrogenной группой CH . Мы не будем учитывать специфические химические свойства краевых атомов, но учтем только эффективное изменение их массы — внутренние атомы углерода имеют массу $M_0 = 12m_p$, а краевые — массу $M_1 = 13m_p$, где масса протона $m_p = 1,6601 \cdot 10^{-27}$ кг.

Гамильтониан наноленты имеет вид

$$H = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=1}^K \left[\frac{1}{2} M_{(n,k)} (\dot{\mathbf{u}}_{(n,k)}, \dot{\mathbf{u}}_{(n,k)}) + P_{(n,k)} \right], \quad (1)$$

где M_α — масса атома с индексом $\alpha = (n, k)$ (для внутренних атомов $M_\alpha = M_0$, для краевых $M_\alpha = M_1$, $\mathbf{u}_\alpha = (x_\alpha(t), y_\alpha(t), z_\alpha(t))$ — вектор, задающий положение атома с индексом α в момент времени t . Слагаемое P_α описывает взаимодействие атома с индексом α с его соседними атомами. Этот потенциал зависит от изменения длины валентных связей, углов и изменения двугранных углов между плоскостями, формируемыми тремя соседними атомами. Потенциал

$$P = \sum_{\Omega_1} U_1 + \sum_{\Omega_2} U_2 + \sum_{\Omega_3} U_3 + \sum_{\Omega_4} U_4 + \sum_{\Omega_5} U_5, \quad (2)$$

где Ω_i , индекс $i = 1, 2, 3, 4, 5$, задает набор всех возможных взаимодействий с соседними атомами (см. рис. 1).

Потенциал $U_1(\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta)$ описывает энергию изменения валентной связи между атомами α и β . Потенциал $U_2(\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\gamma)$ — энергию деформации угла между валентными связями $\mathbf{u}_\alpha \mathbf{u}_\beta$ и $\mathbf{u}_\beta \mathbf{u}_\gamma$. Потенциалы

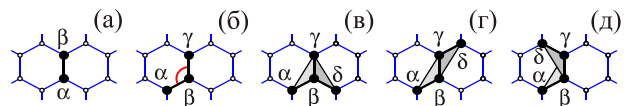


Fig. 2. Расположения атомов наноленты, соответствующие i -му типу взаимодействия соседних атомов: $i = 1$, валентная связь (а); $i = 2$, валентный угол (б); двугранные углы $i = 3$ (в), $i = 4$ (г) и $i = 5$ (д).

$U_i(\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\gamma, \mathbf{u}_\delta)$, $i = 3, 4, 5$, — энергию изменения двугранных углов между плоскостями $\mathbf{u}_\alpha, \mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\gamma$ и $\mathbf{u}_\beta, \mathbf{u}_\gamma, \mathbf{u}_\delta$.

Мы используем следующий набор потенциалов взаимодействия: потенциал валентной связи

$$U_1(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \varepsilon_1 \{ \exp[-\alpha_0(\rho - \rho_0)] - 1 \}^2, \quad \rho = |\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1|, \quad (3)$$

где энергия валентной связи $\varepsilon_1 = 4,9632$ эВ, равновесная длина связи $\rho_0 = 1,418$ Å; потенциал валентного угла

$$U_2(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3) = \varepsilon_2 (\cos \varphi - \cos \varphi_0)^2, \quad (4)$$

где $\cos \varphi = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) / (|\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2| \cdot |\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1|)$, а равновесное значение валентного угла $\varphi_0 = 2\pi/3$; потенциал торсионного угла

$$U_i(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \mathbf{u}_3, \mathbf{u}_4) = \varepsilon_i (1 - z_i \cos \varphi), \quad (5)$$

где $\cos \varphi = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) / (|\mathbf{v}_1| \cdot |\mathbf{v}_2|)$, вектора $\mathbf{v}_1 = (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) \times (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2)$, $\mathbf{v}_2 = (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_2) \times (\mathbf{u}_3 - \mathbf{u}_4)$, знак $z_i = 1$ для $i = 3, 4$ (равновесное значение торсионного угла $\varphi = 0$ и $z_i = -1$ для индекса $i = 5$ (угол $\varphi_0 = \pi$)).

Значения параметров потенциалов взаимодействия $\alpha_0 = 1,7889$ Å⁻¹ эВ, $\varepsilon_2 = 1,3143$ эВ и $\varepsilon_3 = 0,499$ эВ можно найти из частотного спектра малоамплитудных колебаний плоского листа графита [22]. Согласно работе [23], энергия ε_4 близка к энергии ε_3 , а энергия $\varepsilon_5 \ll \varepsilon_4$ ($|\varepsilon_5/\varepsilon_4| < 1/20$). Поэтому возьмем $\varepsilon_4 = \varepsilon_3$, а $\varepsilon_5 = 0$ [т.е. последний член в сумме (2) может быть опущен].

3. Дисперсионное уравнение

В равновесном состоянии $\{\mathbf{u}_{(n,k)}^0\}_{n=-\infty, k=1}^{+\infty, K}$ все атомы углерода лежат в плоскости наноленты, все валентные связи имеют равновесную длину $\rho = \rho_0$ и все углы между связями равны $\varphi_0 = 2\pi/3$. Нанолента со структурой «кресло» имеет продольный шаг $h_x = 3\rho_0$, ширину $D_y = \sqrt{3}(K/2 - 1)\rho_0/2$. Нанолента со структурой «зигзаг» имеет продольный шаг $h_x = \sqrt{3}\rho_0$, ширину $D_y = \rho_0(3K - 4)/4$.

Введем $3K$ -мерный вектор

$$\mathbf{x}_n = (\mathbf{u}_{(n,1)} - \mathbf{u}_{(n,1)}^0, \dots, \mathbf{u}_{(n,K)} - \mathbf{u}_{(n,K)}^0),$$

описывающий смещения атомов n -ой ячейки из своих положений равновесия. Тогда гамильтониан наноленты (1) можно записать в следующей форме:

$$\mathcal{H} = \sum_n [(\mathbf{M}\dot{\mathbf{x}}_n, \dot{\mathbf{x}}_n)/2 + \mathcal{P}(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1})], \quad (6)$$

где \mathbf{M} — диагональная матрица масс атомов элементарной ячейки.

Гамильтониану (6) соответствует система уравнений движения

$$-\mathbf{M}\ddot{\mathbf{x}}_n = \mathcal{P}_{\mathbf{x}_1}(\mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}, \mathbf{x}_{n+2}) + \mathcal{P}_{\mathbf{x}_2}(\mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n, \mathbf{x}_{n+1}) + \mathcal{P}_{\mathbf{x}_3}(\mathbf{x}_{n-2}, \mathbf{x}_{n-1}, \mathbf{x}_n). \quad (7)$$

Для малых смещений систему (7) можно записать в виде системы линейных уравнений

$$-\mathbf{M}\ddot{\mathbf{x}}_n = \mathbf{B}_1\mathbf{x}_n + \mathbf{B}_2\mathbf{x}_{n+1} + \mathbf{B}_2^*\mathbf{x}_{n-1} + \mathbf{B}_3\mathbf{x}_{n+2} + \mathbf{B}_3^*\mathbf{x}_{n-2}, \quad (8)$$

где матрицы $\mathbf{B}_1 = \mathcal{P}_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_1} + \mathcal{P}_{\mathbf{x}_2\mathbf{x}_2} + \mathcal{P}_{\mathbf{x}_3\mathbf{x}_3}$, $\mathbf{B}_2 = \mathcal{P}_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2} + \mathcal{P}_{\mathbf{x}_2\mathbf{x}_3}$, $\mathbf{B}_3 = \mathcal{P}_{\mathbf{x}_1\mathbf{x}_3}$, а матрицы частных производных

$$\mathcal{P}_{\mathbf{x}_i\mathbf{x}_j} = \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial \mathbf{x}_i \partial \mathbf{x}_j} (0, 0, 0), \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Решение системы линейных уравнений (8) можно записать в стандартной форме:

$$\mathbf{x}_n = \mathbf{A}\mathbf{v} \exp(iqn - i\omega t), \quad (9)$$

где ω — частота фонона с безразмерным волновым числом $q \in [0, \pi]$. Подставив выражение (9) в систему (8), мы получим задачу на собственное значение:

$$\omega^2 \mathbf{M}\mathbf{v} = [\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 e^{iq} + \mathbf{B}_2^* e^{-iq} + \mathbf{B}_3 e^{2iq} + \mathbf{B}_3^* e^{-2iq}] \mathbf{v}. \quad (10)$$

Используя замену $\mathbf{v} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{e}$, задачу (10) можно переписать в форме

$$\omega^2 \mathbf{e} = \mathbf{M}^{-1/2} [\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 e^{iq} + \mathbf{B}_2^* e^{-iq} + \mathbf{B}_3 e^{2iq} + \mathbf{B}_3^* e^{-2iq}] \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{e}, \quad (11)$$

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

Таким образом, для нахождения дисперсионных кривых $\omega(q)$ мы должны при каждом фиксированном значении волнового числа $0 \leq q \leq \pi$ найти все собственные векторы эрмитовой матрицы (11) размера $3K \times 3K$. В результате мы получим $3K$ ветвей $\{\omega_j(q)\}_{j=1}^{3K}$ дисперсионной кривой, $2K$ ветвей будут соответствовать колебаниям атомов в плоскости наноленты (плоскостные фононы), а K ветвей — колебаниям атомов, ортогональным к плоскости наноленты (внеплоскостные фононы).

Как видно на рис. 3 и 4, частотный спектр малоамплитудных плоскостных колебаний углеродной наноленты образует интервал $[0, \omega_m]$, максимальная частота которого $\omega_m = 1600$ см⁻¹ практически не зависит от структуры наноленты. Это значение хорошо согласуется с экспериментальными данными для плоского графита [24,25]. Частотный спектр внеплоскостных колебаний образует интервал $[0, \omega_0]$, максимальная частота которого слабо зависит от типа наноленты. Для наноленты со структурой «кресло» частота $\omega_0 = 900$ см⁻¹, а для наноленты со структурой «зигзаг» $\omega_0 = 904$ см⁻¹.

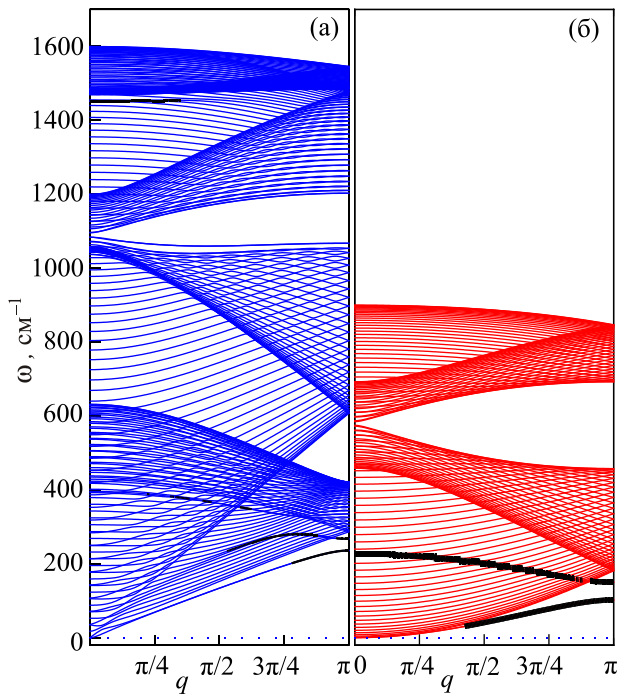


Fig. 3. (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые углеродной наноленты со структурой «кресло» с $K = 120$ атомами в элементарной ячейке. Структура $2K$ дисперсионных кривых, соответствующих плоскостным колебаниям (а), структура K дисперсионных кривых, соответствующих внеплоскостным колебаниям атомов (б). Черные (толстые) кривые соответствуют краевым колебаниям наноленты.

4. Краевые моды

Решение задачи на собственные значения (11) показывает, что в наноленте могут существовать колебательные моды, локализованные на ее краях (краевые фононы). Для нахождения таких мод необходимо рассмотреть достаточно широкие наноленты. Поэтому возьмем число атомов в элементарной ячейке наноленты $K = 120$.

Пусть $\mathbf{e} = \{e_i\}_{i=1}^{3K}$ — собственный вектор, являющийся решением задачи (11), тогда данному колебанию будет соответствовать распределение энергии внутри элементарной ячейки $p_k = |e_{3(k-1)+1}|^2 + |e_{3(k-1)+2}|^2 + |e_{3(k-1)+3}|^2$, где $k = 1, \dots, K$ — номер атома в элементарной ячейке. Распределение энергии нормализовано условием $\sum_{k=1}^K p_k = (\mathbf{e}, \mathbf{e}) = 1$.

Введем параметр, характеризующий локализацию энергии колебания в элементарной ячейке наноленты $d = 1 / \sum_{k=1}^K p_k^2$. Этот параметр задает поперечную ширину распределения энергии колебания в наноленте. Если энергия колебания сосредоточена только на одном атоме элементарной ячейки, то параметр $d = 1$, если же

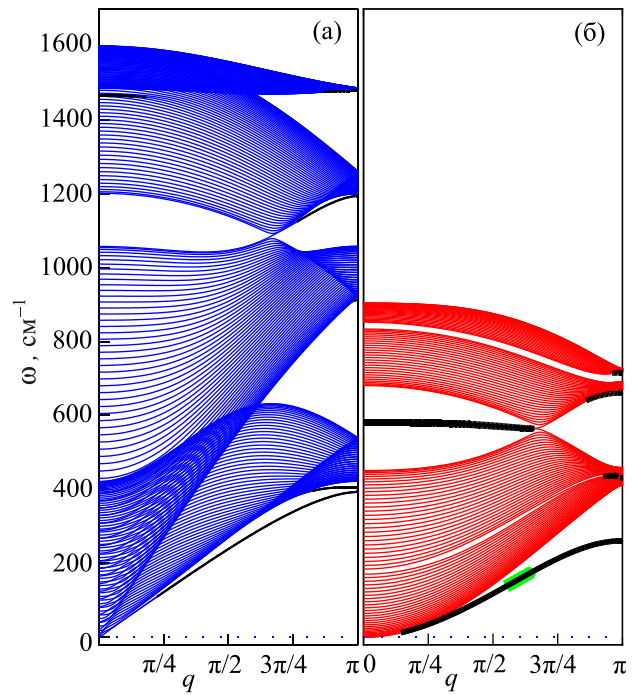


Fig. 4. (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые углеродной наноленты со структурой «зигзаг» с $K = 120$ атомами в элементарной ячейке. Структура $2K$ дисперсионных кривых, соответствующих плоскостным колебаниям (а), структура K дисперсионных кривых, соответствующих внеплоскостным колебаниям атомов (б). Черные (толстые) кривые соответствуют краевым колебаниям наноленты. Зеленый (серый) прямоугольник в (б) показывает участок дисперсионной кривой, где возможно существование пространственно локализованных нелинейных краевых мод (бризеров).

равномерно на всех атомах, то $d = K$. В общем случае $1 < d < K$.

Для определенности будем считать колебательную моду локализованной, если ее параметр локализации $d < 20$. Численный анализ всех собственных векторов задачи (11) показал, что у наноленты, находящейся в основном состоянии, локализация гармонической моды может происходить только у края наноленты, т.е. все локализованные моды всегда оказываются краевыми модами наноленты.

Как видно на рис. 3 и 4, краевые моды существуют как у наноленты со структурой «кресло», так и у наноленты со структурой «зигзаг». Локализоваться на краю наноленты могут как плоскостные, так и внеплоскостные колебания. Типичный вид краевых колебаний показан на рис. 5 и 6. Более детальное описание краевых мод дано в работе [14].

5. Продольная локализация краевых мод

Описанные выше краевые колебания всегда остаются локализованными на краю полосы, фактически они являются квазиодномерными возбуждениями наноленты.

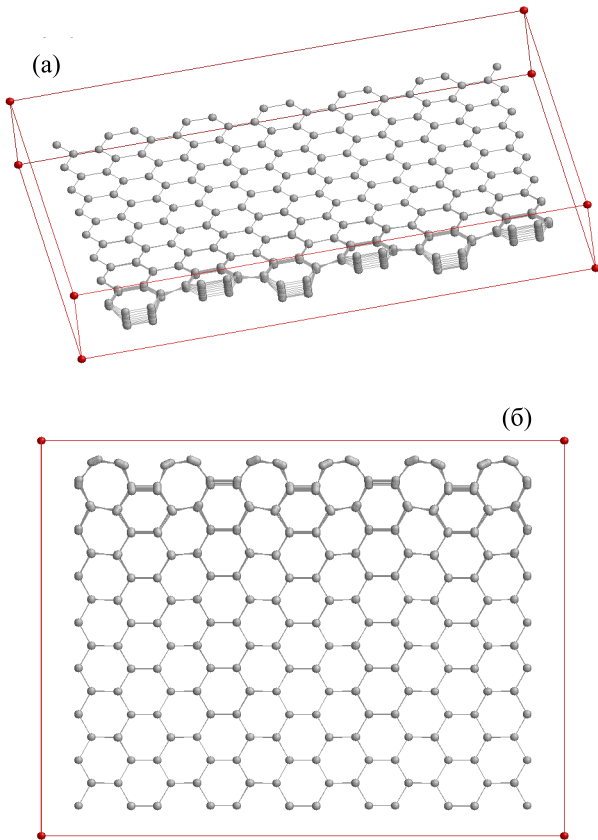


Fig. 5. Краевые моды углеродной наноленты со структурой «кресло»: (а) внеплоскостная мода, частота $\omega = 102 \text{ см}^{-1}$, волновое число $q = \pi$; (б) плоскостная мода, $\omega = 236 \text{ см}^{-1}$, $q = \pi$. Показаны смещения атомов на половине периода колебания.

Поэтому можно ожидать, что нелинейность этих колебаний может приводить к их продольной локализации с образованием солитонов огибающих (бризеров).

Для проверки существования краевых бризеров рассмотрим наноленту фиксированной длины $N = 600$ с периодическими граничными условиями по n . Для нахождения пространственно локализованных состояний мы численно проинтегрируем систему уравнений движения (7) (индекс $1 \leq n \leq N$) с начальным условием, соответствующим продольно локализованной краевой моде наноленты

$$\mathbf{x}_n(t) = A_n \mathbf{e} \exp(iqn - i\omega t), \quad (12)$$

где $A_n = A \operatorname{sech} \{ \mu [(n - N/2) + 1/2] \}$, амплитуда $A > 0$, параметр $\mu > 0$ характеризует обратную ширину начального возбуждения. Комплексный 3К-мерный вектор $\mathbf{e} = \mathbf{e}_r + i\mathbf{e}_i$ является решением задачи (11), соответствующим краевой моде с волновым числом $q \in [0, \pi]$ и частотой ω .

Для системы уравнений движения (7) анзацу (12) соответствуют начальные условия:

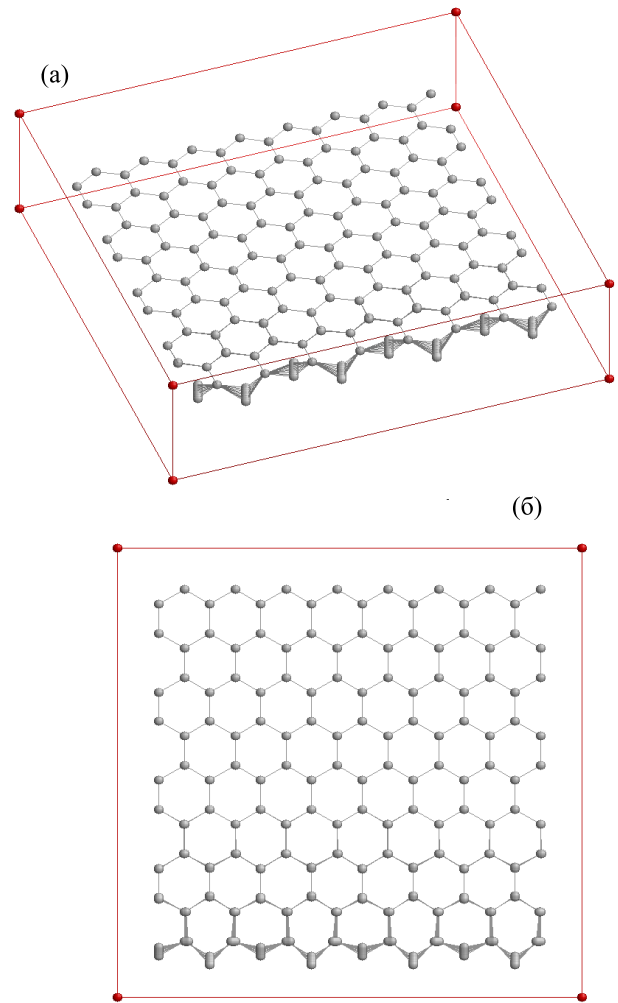


Fig. 6. Краевые моды углеродной наноленты со структурой «зигзаг»: (а) внеплоскостная мода, частота $\omega = 261 \text{ см}^{-1}$, волновое число $q = \pi$; (б) плоскостная мода, $\omega = 393 \text{ см}^{-1}$, $q = \pi$. Показаны смещения атомов на половине периода колебания.

$$\mathbf{x}_n(0) = A_n [\mathbf{e}_r \cos(q\tilde{n}) - \mathbf{e}_i \sin(q\tilde{n})],$$

$$\dot{\mathbf{x}}_n(0) = A_n \omega [\mathbf{e}_r \sin(q\tilde{n}) + \mathbf{e}_i \cos(q\tilde{n})], \quad (13)$$

где $\tilde{n} = n - N/2 - 1/2$.

Частота бризера должна отделяться от частоты соответствующего краевого фонона. Поэтому в начальном условии (12) нужно брать частоту $\omega(q)$, соответствующую частоте краевой моды при данном значении безразмерного волнового числа q .

Меняя значения начальной амплитуды A , обратной ширины μ и анализируя динамику системы уравнений (7) с начальным условием (13), можем либо найти пространственно локализованные состояния краевых мод, либо сделать вывод о невозможности их существования. Так, для наноленты со структурой «кресло» локализованное начальное состояние плоскостного краевого колебания с волновым числом $q = \pi$, частотой $\omega = 268 \text{ см}^{-1}$, обратной шириной $\mu = 0,5$ при амплитуде

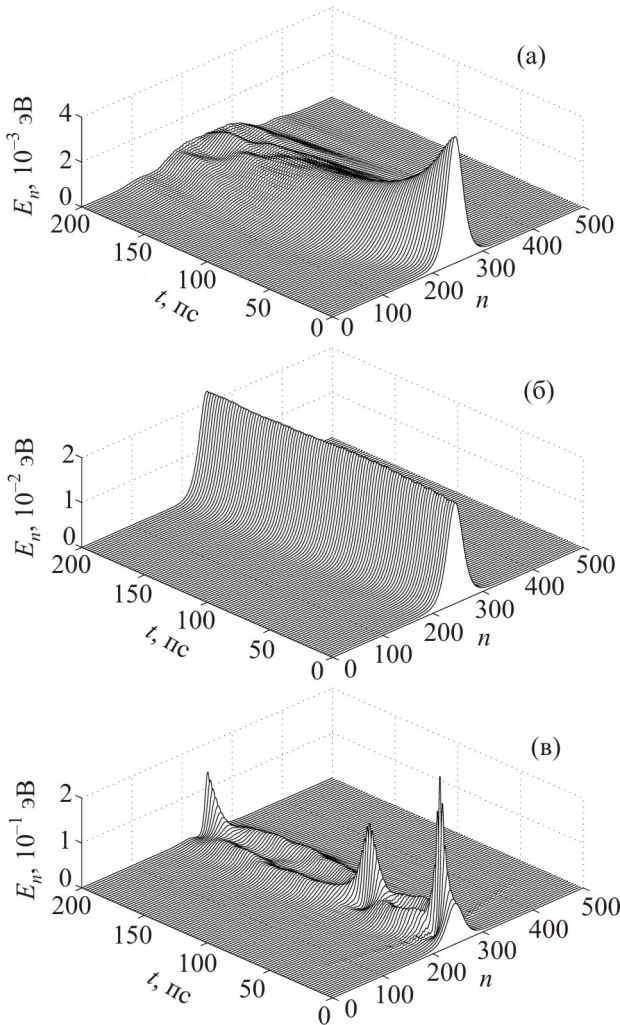


Fig. 7. Динамика локализованного состояния плоскостного краевого колебания наноленты со структурой «кресло» (волновое число $q = \pi$, частота $\omega = 268 \text{ см}^{-1}$, обратная ширина $\mu = 0,05$) при начальной амплитуде $A = 0,004 \text{ \AA}$ (а), $0,008 \text{ \AA}$ (б), $0,016 \text{ \AA}$ (в). Показана зависимость от времени t распределения энергии колебания E_n в двух первых граничных слоях атомов наноленты ($k = 1, 2, 3, 4$).

$A = 0,004 \text{ \AA}$ расплывается вдоль края ленты, при $A = 0,008 \text{ \AA}$ приводит к образованию бризера, имеющего частоту 267 см^{-1} , а при $A = 0,016 \text{ \AA}$ — к образованию двух взаимодействующих бризеров (см. рис. 7).

Численное моделирование динамики показало, что для наноленты со структурой «кресло» возможно пять типов локализованных нелинейных колебаний. На рис. 8 выделены участки дисперсионных кривых краевых колебаний, где могут существовать бризеры. При $q = \pi$ имеется два типа стационарного бризера с частотами $\omega = 102 \text{ см}^{-1}$ (внеплоскостное колебание) и $\omega = 268 \text{ см}^{-1}$ (плоскостное колебание). Соответствующие им распределения энергии колебаний в наноленте показаны на рис. 9. Как видно на рисунке, здесь краевые колебания локализованы не только поперек наноленты, но и вдоль

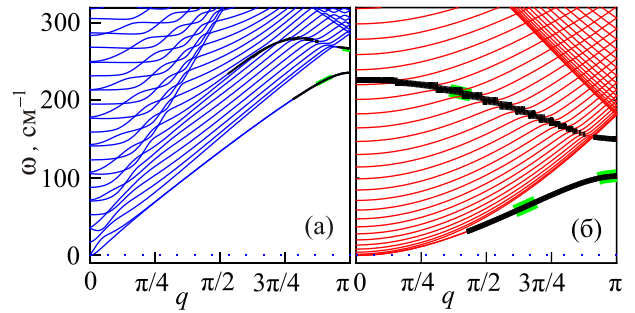


Fig. 8. (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые углеродной наноленты со структурой «кресло» с $K = 120$ атомами в элементарной ячейке. Структура дисперсионных кривых, соответствующих плоскостным колебаниям (а), Структура дисперсионных кривых, соответствующих внеплоскостным колебаниям атомов (б). Черные (толстые) кривые соответствуют краевым колебаниям наноленты. Зеленые (серые) прямоугольники показывают части дисперсионных кривых краевых мод, где возможно существование пространственно локализованных нелинейных мод (бризеров).

нее. Продольный диаметр локализованного колебания примерно на два порядка превосходит поперечный диаметр. Частота внеплоскостного локализованного колебания на 1 см^{-1} выше, а частота плоскостного локализованного колебания на 1 см^{-1} ниже частоты соответствующей линейной краевой моды.

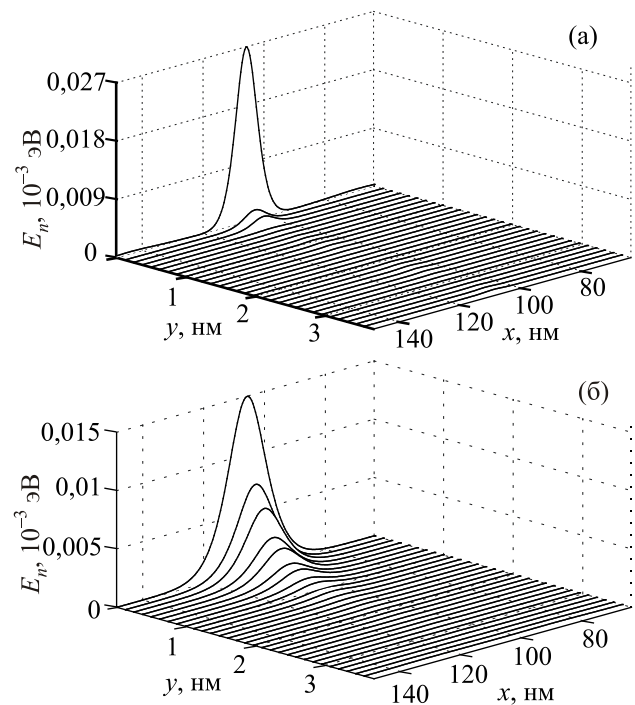


Fig. 9. Распределение в наноленте со структурой «кресло» кинетической энергии E внеплоскостного (а) и плоскостного (б) краевого бризера (волновое число $q = \pi$, частоты $\omega = 103 \text{ см}^{-1}$ и $\omega = 267 \text{ см}^{-1}$). Здесь x — расстояние от левого конца наноленты, y — расстояние от края наноленты.

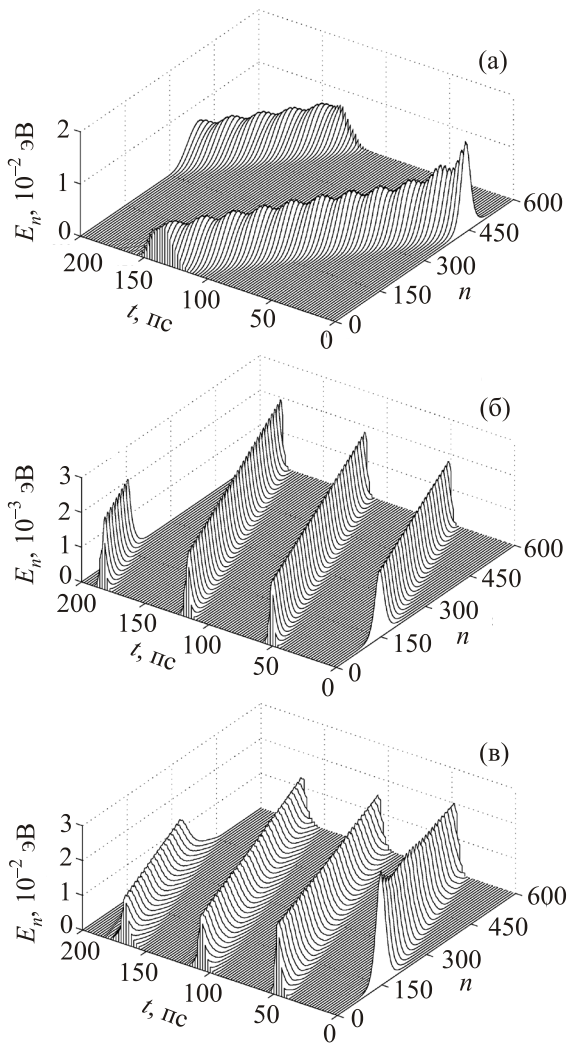


Fig. 10. Динамика локализованного краевого колебания наноленты со структурой «кресло»: внеплоскостное колебание, $q = 0,4\pi$, $\omega = 210 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,01$ (а); внеплоскостное колебание, $q = 0,65\pi$, $\omega = 63 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,01$ (б); плоскостное колебание, $q = 0,9\pi$, $\omega = 226 \text{ см}^{-1}$, $A = 0,015$ (обратная ширина $\mu = 0,05$) (в). Показана зависимость от времени t распределения энергии колебания E_n в двух первых граничных слоях атомов наноленты ($k = 1, 2, 3, 4$).

Остальные три типа локализованных колебаний реализуются при волновом числе $0 < q < \pi$ и поэтому всегда являются двигающимися пространственно локализованными состояниями краевых колебаний наноленты. Динамика таких бризеров показана на рис. 10. Первый тип существует в окрестности точки ($q = 0,4\pi$, $\omega = 210 \text{ см}^{-1}$), второй — в окрестности точки ($q = 0,65\pi$, $\omega = 63 \text{ см}^{-1}$). Оба типа описывают локализованные внеплоскостные колебания краевых атомов наноленты. Третий тип существует в окрестности точки ($q = 0,9\pi$, $\omega = 226 \text{ см}^{-1}$) и соответствует плоскостному колебанию краевых атомов наноленты.

В наноленте со структурой «зигзаг» возможен только один тип локализованного нелинейного колебания — внеплоскостные краевые колебания в окрестности точки ($q = 0,6\pi$, $\omega = 157 \text{ см}^{-1}$) (см. рис. 4).

Как видно на рис. 10, пространственно локализованные колебания двигаются вдоль наноленты с постоянной скоростью, сохраняя свою форму. Их столкновения происходят упруго, без излучения фононов и изменения скорости движения. Таким образом, эти пространственно локализованные состояния краевых колебаний обладают свойствами солитона — двигаются с постоянной скоростью, сохраняют свою форму и взаимодействуют друг с другом как упругие частицы.

6. Появление локализованных колебаний при растяжении наноленты

Для нахождения основного состояния наноленты при ее продольном удлинении $\epsilon_x \geq 1$ нужно численно решить задачу на минимум

$$E(\mathbf{v}) = \mathcal{P}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3) \rightarrow \min, \quad (14)$$

где 3K-мерный вектор $\mathbf{v} = (\mathbf{u}_k)_{k=1}^K$ задает положение атомов углерода в элементарной ячейке равномерно растянутой наноленты, имеющей продольный шаг $h = \epsilon_x h_0$ (h_0 — продольный шаг нерастянутой наноленты). Функция $\mathcal{P}(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1})$ задает энергию взаимодействия атомов n -ой элементарной ячейки с атомами соседних ячеек. Вектора

$$\mathbf{v}_1 = (\mathbf{u}_k - h\mathbf{e}_x)_{k=1}^K, \quad \mathbf{v}_2 = (\mathbf{u}_k)_{k=1}^K, \quad \mathbf{v}_3 = (\mathbf{u}_k + h\mathbf{e}_x)_{k=1}^K,$$

где \mathbf{e}_x — единичный вектор, направленный вдоль наноленты (вдоль оси x).

Решение задачи (14) показывает, что нанолента со структурой «кресло» сохраняет устойчивость при ее равномерном удлинении $\epsilon_x \leq 1,29$, а со структурой «зигзаг» — при $\epsilon_x \leq 1,41$.

Растяжение наноленты всегда приводит к уменьшению максимальной частоты плоскостных колебаний ω_m и увеличению максимальной частоты внеплоскостных колебаний ω_0 (см. рис. 3 и 11, 4 и 12).

При $\epsilon_x > 1$ растяжение наноленты со структурой «кресло» приводит к появлению щели в частотном спектре плоскостных колебаний (см. рис. 11(а)). В этой щели лежит изолированная дисперсионная кривая $\omega = \omega_e(q)$, описывающая новый тип краевой моды наноленты (при $\epsilon_x = 1$ такой моды нет). Нелинейность этого колебания может приводить к его продольной локализации, т.е. к образованию из моды краевого бризера. Так, при удлинении $\epsilon_x = 1,2$ краевые бризеры могут образовываться при волновом числе моды $q > 0,4\pi$. При $q < \pi$ бризер будет двигаться вдоль края наноленты как уединенная волна, сохраняя свою

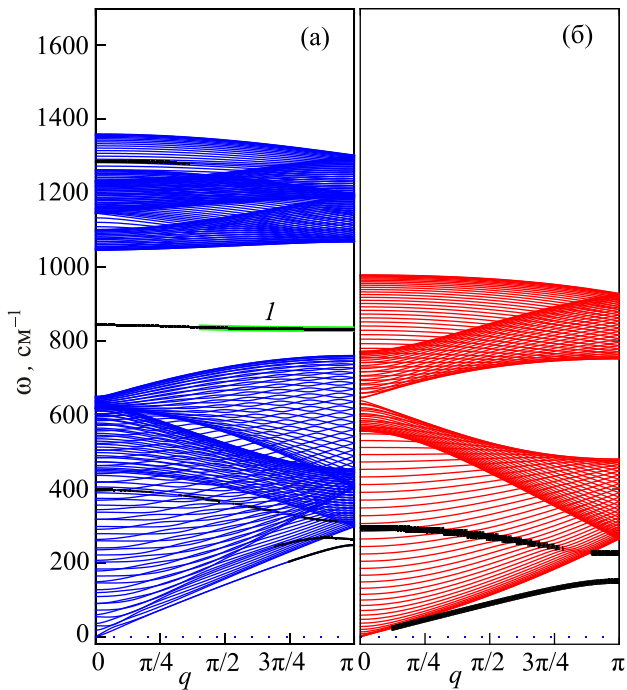


Fig. 11. (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые растянутой (удлинение $\epsilon_x = 1,2$) углеродной наноленты со структурой «кресло» с $K = 120$ атомами в элементарной ячейке. Структура $2K$ дисперсионных кривых, соответствующих плоскостным колебаниям (а), структура K дисперсионных кривых, соответствующих внеплоскостным колебаниям атомов (б). Черные (толстые) кривые соответствуют краевым колебаниям наноленты. Широкая зеленая (серая) линия I показывает участок новой дисперсионной кривой краевой моды, где возможно существование бризеров.

форму и энергию (см. рис. 13). При $q = \pi$ краевой бризер остается неподвижным локализованным краевым колебанием растянутой наноленты. Данное стационарное локализованное краевое колебание растянутой наноленты впервые было рассмотрено в работе [21].

Для анализа стационарного локализованного колебания удобно рассмотреть распределение в наноленте кинетической энергии $p_{n,k} = e_{n,k}/E_0$, где $e_{n,k}$ — усредненная по времени кинетическая энергия атома (n,k) , а $E_0 = \sum_{n,k} e_{n,k}$ (величина $p_{n,k} \geq 0$ задает долю

энергии колебания, приходящуюся на атом (n,k) , полная сумма $\sum_{n,k} p_{n,k} = 1$). Тогда число атомов, участвующих в колебании, можно определить как $N_b = 1/\sum_{n,k} p_{n,k}^2$.

Численное моделирование динамики растянутой наноленты показывает, что краевой стационарный бризер имеет частотный спектр $[826,9, 832,6] \text{ см}^{-1}$. Увеличение амплитуды колебания приводит к уменьшению его частоты, т.е. существование бризера обусловлено мягким

ангармонизмом колебания. Зависимость энергии колебания E , числа атомов N_b , участвующих в колебании, от его частоты ω , показана на рис. 14. Как видно на рисунке, уменьшение частоты приводит к монотонному росту энергии и уменьшению пространственного размера колебания. При увеличении частоты (при ее приближении к частоте соответствующей краевой моды) $\omega \nearrow \omega_e(\pi)$ энергия колебания $E \searrow 0$, число атомов колебания $N_b \nearrow \infty$ (в этом пределе локализованное колебание переходит в нелокализованную краевую моду, имеющую частоту $\omega_e(\pi)$). Наиболее сильно бризер локализован при частоте $\omega = 826,9 \text{ см}^{-1}$. Здесь в колебании участвуют только $N_b = 7,1$ атомов углерода. Соответствующие движения атомов наноленты показаны на рис. 15(а). Как видно на рисунке, основная энергия колебания сосредоточена на четырех краевых атомах одной элементарной ячейки наноленты.

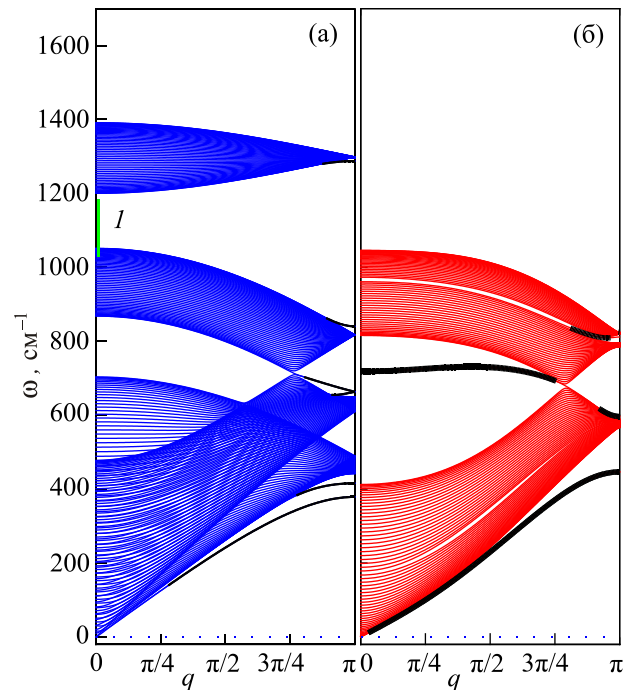


Fig. 12. (Онлайн в цвете) Дисперсионные кривые растянутой (удлинение $\epsilon_x = 1,25$) углеродной наноленты со структурой «зигзаг» с $K = 120$ атомами в элементарной ячейке. Структура $2K$ дисперсионных кривых, соответствующих плоскостным колебаниям (а), Структура K дисперсионных кривых, соответствующих внеплоскостным колебаниям атомов (б). Черные (толстые) кривые соответствуют краевым колебаниям наноленты. Широкая зеленая (серая) линия I показывает область существования дискретного бризера.

ангармонизмом колебания. Зависимость энергии колебания E , числа атомов N_b , участвующих в колебании, от его частоты ω , показана на рис. 14. Как видно на рисунке, уменьшение частоты приводит к монотонному росту энергии и уменьшению пространственного размера колебания. При увеличении частоты (при ее приближении к частоте соответствующей краевой моды) $\omega \nearrow \omega_e(\pi)$ энергия колебания $E \searrow 0$, число атомов колебания $N_b \nearrow \infty$ (в этом пределе локализованное колебание переходит в нелокализованную краевую моду, имеющую частоту $\omega_e(\pi)$). Наиболее сильно бризер локализован при частоте $\omega = 826,9 \text{ см}^{-1}$. Здесь в колебании участвуют только $N_b = 7,1$ атомов углерода. Соответствующие движения атомов наноленты показаны на рис. 15(а). Как видно на рисунке, основная энергия колебания сосредоточена на четырех краевых атомах одной элементарной ячейки наноленты.

Растяжение наноленты со структурой «зигзаг» не приводит сразу к появлению щели в частотном спектре плоскостных колебаний наноленты. Щель в спектре появляется только при достаточно большом удлинении $\epsilon_x \geq 1,2$. Растяжение данного типа наноленты не приводит к появлению новых краевых мод (см. рис. 4 и 12).

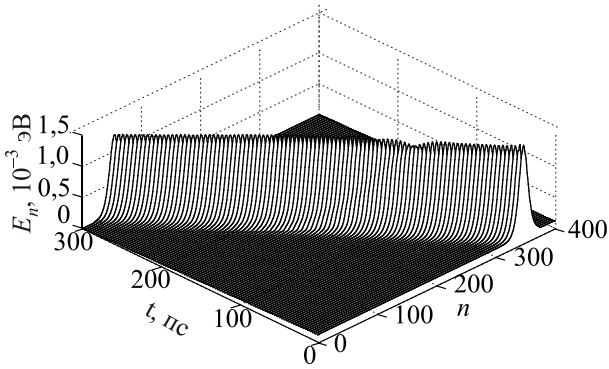


Fig. 13. Динамика локализованного краевого колебания в растянутой наноленте со структурой «кресло» (удлинение $\epsilon_x = 1,2$, волновое число $q = 0,5\pi$, частота $\omega = 835 \text{ см}^{-1}$). Показана зависимость от времени t распределения энергии колебания E_n в двух первых граничных слоях атомов наноленты ($k = 1, 2, 3, 4$).

Но здесь при сильном растяжении появляется новое сильно локализованное колебание — дискретный бризер, соответствующий локализованному колебанию одной валентной связи, поперечной к направлению наноленты (см. рис. 15(б)). Впервые существование такого бризера в растянутом листе графена было показано в работе [20].

Растяжение наноленты со структурой «зигзаг» происходит за счет удлинения валентных связей, образующих зигзагообразные цепи вдоль наноленты, при

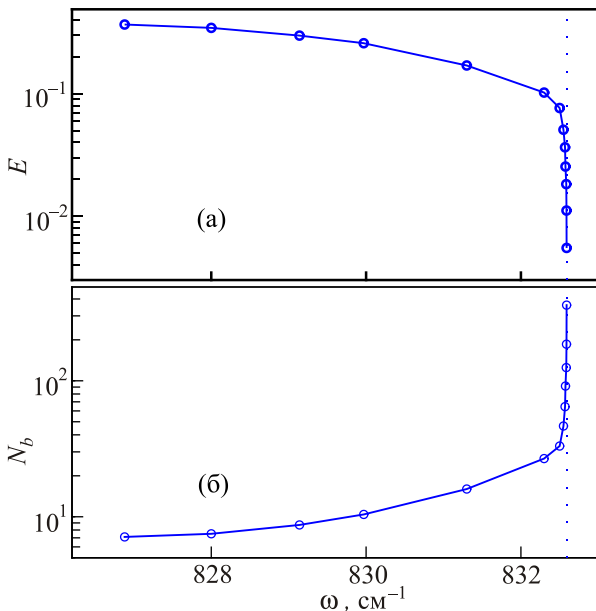


Fig. 14. Зависимость энергии E (а) и числа атомов N_b , участвующих в колебании (б), от частоты ω для стационарного дискретного краевого бризера растянутой наноленты со структурой «кресло» (удлинение $\epsilon_x = 1,2$, волновое число $q = \pi$).

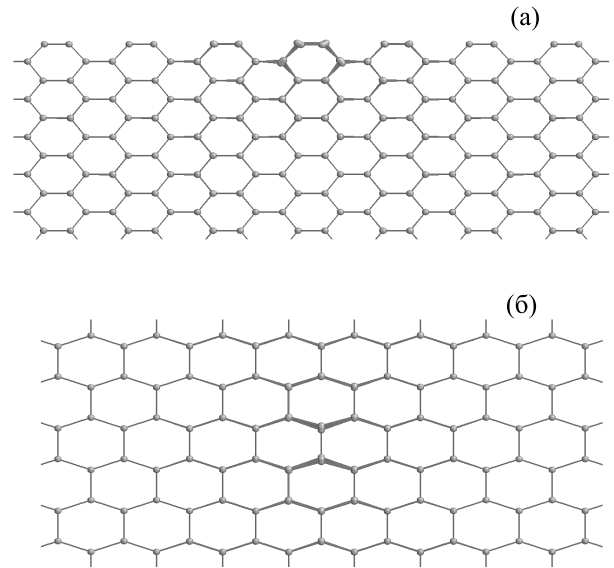


Fig. 15. Смещения атомов растянутой наноленты со структурой «кресло» для стационарного дискретного краевого бризера (а), удлинение $\epsilon_x = 1,2$, частота $\omega = 825 \text{ см}^{-1}$, энергия колебания $E = 0,368 \text{ эВ}$, число атомов, участвующих в колебании, $N_b = 7,1$ (для наглядности амплитуды смещений атомов увеличены в два раза). Локализованное колебание поперечной валентной связи в растянутой наноленте со структурой «зигзаг» (б), удлинение $\epsilon_x = 1,25$, частота $\omega = 1185 \text{ см}^{-1}$, энергия $E = 1,653 \text{ эВ}$, число колеблющихся атомов $N_b = 12$.

этом связи, направленные поперек наноленты, остаются нерастянутыми. В растянутой наноленте возникает структура, в которой каждая нерастянутая (сильная) поперечная связь окружена четырьмя растянутыми (ослабленными) валентными связями (см. рис. 15(б)). При удлинении наноленты $\epsilon_x > 1,2$ это создает условия для возможности существования высокоамплитудных локализованных колебаний поперечных связей. Как показано на рис. 15(б), это колебание сводится к периодическому изменению длины одной поперечной валентной связи, которая может находиться как внутри наноленты, так и у ее края.

Данный дискретный бризер имеет частотный спектр, лежащий внутри щели частотного спектра плоскостных колебаний наноленты (см. рис. 12). Так, при $\epsilon_x = 1,25$ дискретный бризер имеет частотный интервал $[1185,0, 1028,3] \text{ см}^{-1}$. Энергия бризера монотонно растет при уменьшении его частоты. При максимальной частоте $\omega = 1185,0 \text{ см}^{-1}$ энергия колебания $E = 1,65 \text{ эВ}$, в колебании участвуют $N_b = 12$ атомов углерода. При минимальной частоте $\omega = 1028,3 \text{ см}^{-1}$ энергия колебания $E = 3,44 \text{ эВ}$, а в колебании участвуют только $N_b = 2,2$ атома углерода, т.е. энергия колебания почти полностью сосредоточена на двух атомах, образующих поперечную (нерастянутую) валентную связь.

Таким образом, данный бризер всегда является сильно локализованным высокоамплитудным колебанием поперечной валентной связи сильно растянутой наноленты со структурой «зигзаг».

7. Заключение

Полученные результаты показывают, что в нерастянутой углеродной наноленте локализация колебаний (образование бризеров) может происходить только на ее краях. Наибольшее число локализованных краевых колебаний следует ожидать у наноленты со структурой «кресло». Растяжение наноленты может приводить к появлению новых типов сильно локализованных колебаний. При растяжении в частотном спектре наноленты образуется щель, в которой лежат частоты этих колебаний. У наноленты со структурой «кресло» колебания могут локализоваться только на ее краях, а у наноленты со структурой «зигзаг» при ее сильном растяжении локализация колебаний может происходить не только у ее края, но и внутри нее.

1. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
2. C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Carbon* **48**, 2127 (2010).
3. N. Tombros, C. Jozsa, M. Popinciuc, H.T. Jonkman, and B.J. van Wees, *Nature* **448**, 571 (2007).
4. 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, and K.S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
5. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, and R.S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006).
6. M.I. Katsnelson, *Mater. Today* **10**, 20 (2007).
7. G. Lee and K. Cho, *Phys. Rev. B* **79**, 165440 (2009), and references therein.
8. A.A. Maradudin and G. Stegeman, in: *Surface Phonons*, W. Kress and F.W. De Wette (eds.), Springer-Verlag, Berlin (1991), p. 5.
9. I. Tamm, *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 733 (1932).
10. W. Shockley, *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).
11. V.M. Agranovich and D.L. Mills, *Surface Polaritons*, North Holland, Amsterdam (1984).
12. I.L. Garanovich, A.A. Sukhorukov, and Yu.S. Kivshar, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 203904 (2008).
13. A. Szameit, I.L. Garanovich, M. Heinrich, A.A. Sukhorukov, F. Dreisow, T. Pertsch, S. Nolte, A. Tunnermann, and Yu.S. Kivshar, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 203902 (2008).
14. A.V. Savin and Yu.S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **81**, 165418 (2010).
15. A.V. Savin and Yu.S. Kivshar, *Europhys. Lett.* **89**, 46001 (2010).
16. M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Songb, T.F. Heinzb, and J. Hone, *PNAS* **106**, 7304 (2009).
17. R.M. Ribeiro, V.M. Pereira, N.M.R. Peres P.R. Briddon, and A.H. Castro, Neto, *New J. Phys.* **11**, 115002 (2009).
18. X. Li, K. Maute, M.L. Dunn, and R. Yang, *Phys. Rev. B* **81**, 245318 (2010).
19. F.M.D. Pellegrino, G.G.N. Angilella, and R. Pucci, *Phys. Rev. B* **81**, 035411 (2010).
20. Л.З. Хадеева, С.В. Дмитриев, Ю.С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 580 (2011).
21. E.A. Korznikova, J.A. Baimova, and S.V. Dmitriev, *Europhys. Lett.* **102**, 60004 (2013).
22. A.V. Savin and Yu.S. Kivshar, *Europhys. Lett.* **82**, 66002 (2008).
23. D. Gunlycke, H.M. Lawler, and C.T. White, *Phys. Rev. B* **77**, 014303 (2008).
24. R. Al-Jishi and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **26**, 4514 (1982).
25. T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, *Phys. Rev. B* **42**, 11469 (1990).

Localized vibrations of graphene nanoribbons

A.V. Savin and Yu.S. Kivshar

Vibrational modes of carbon nanoribbons are studied. It is demonstrated that in an unstretched nanoribbon localized oscillations (in the form of breathers) may occur only at its edges. The largest number of localized edge oscillations is expected for the nanoribbons with the “armchair” structure. Stretching of the nanoribbon may lead to the generation of new types of strongly localized oscillations. At stretching, in the oscillatory spectrum of the nanoribbon a frequency gap appears where the frequencies of the localized modes are located. An armchair nanoribbon can support localized modes only at its edge, however the stretched “zigzag» nanoribbon can support localized modes at both edges and bulk of the structure.

PACS: **61.46.-w** Structure of nanoscale materials;
63.20.Pw Localized modes;
63.20.Ry Anharmonic lattice modes.

Keywords: graphene nanoribbons, edge modes, localized nonlinear vibrations.