

# НАНОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДВУХСЛОЙНОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКЕ (5,5)@(10,10): РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

*А. М. Попов<sup>a\*</sup>, Ю. Е. Лозовик<sup>a\*\*</sup>, А. С. Собенников<sup>b</sup>, А. А. Книжник<sup>c</sup>*

*<sup>a</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук  
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

*<sup>b</sup> Московский физико-технический институт  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

*<sup>c</sup> Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 7 ноября 2008 г.

С помощью метода функционала плотности проведен расчет структуры и упругих свойств нанотрубок (5,5) и (10,10), а также барьеров для относительного вращения слоев и их относительного скольжения вдоль оси в двухслойной углеродной нанотрубке (5,5)@(10,10). На основе этих расчетов сделаны оценки следующих физических величин: пределов прочности относительно сдвига и коэффициентов диффузии для относительных скольжения вдоль оси и вращения слоев, частот относительных вращательных и поступательных колебаний слоев. Исследован фазовый переход соизмеримость–несоизмеримость. На основе расчетов из первых принципов сделаны оценки длины дефекта несоизмеримости. Предложено использование двухслойной углеродной нанотрубки в качестве подшипника скольжения. Обсуждается возможность экспериментальной проверки полученных результатов.

PACS: 61.48.De, 64.70.Tg, 63.22.Gh

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительный прогресс достигнут в развитии наномеханики. В этой связи, поиск нанообъектов, которые могут быть использованы в качестве подвижных элементов наноэлектромеханических систем (НЭМС), является актуальной проблемой. Возможность относительного движения слоев [1, 2] в многослойных углеродных нанотрубках делает перспективным использование слоев нанотрубок в качестве подвижных элементов НЭМС. В настоящее время экспериментально реализованы наномоторы, в которых в качестве вала и втулки использованы слои многослойной углеродной нанотрубки [3, 4], и ячейка памяти, основанная на относительном движении слоев вдоль оси нанотрубки [5]. Был предложен ряд НЭМС, основанных на отно-

сительном движении слоев углеродных нанотрубок: гигагерцевый осциллятор [6], броуновский наномотор [7], а также пара болт–гайка [8–10]. Предложены также НЭМС, такие как переменный нанорезистор [9, 10], нанодатчик натяжения [11] и электромеханический нанотермометр [12, 13], принципы работы которых основаны на зависимости проводимости и энергии взаимодействия слоев двухслойной углеродной нанотрубки (ДУНТ) от относительного положения слоев в субнанометровых масштабах. Принципиальные схемы и принципы работы этих НЭМС рассмотрены в обзоре [14]. Таким образом, исследование относительного движения и взаимодействия слоев углеродных нанотрубок имеет большое значение для разработки и создания НЭМС.

Структура слоя нанотрубки определяется парой целых чисел — индексами хиральности  $(n, m)$ , соответствующей координатам вектора решетки графита  $\mathbf{c} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , где  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  — единичные век-

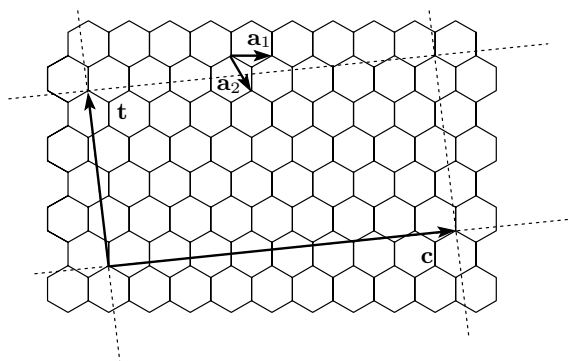
\*E-mail: am-popov@isan.troitsk.ru

\*\*E-mail: lozovik@isan.troitsk.ru

**Таблица 1.** Барьеры  $\Delta U_z$  и  $\Delta U_\phi$  соответственно для относительного скольжения слоев вдоль оси и относительного вращения слоев вокруг оси (5,5)@(10,10)-ДУНТ на один атом внешнего слоя и отношение этих барьеров  $\gamma_b = U_\phi/U_z$

Ссылка	$\Delta U_z$ , мэВ/атом	$\Delta U_\phi$ , мэВ/атом	$\gamma_b$
[8] <sup>a</sup>	0.008	0.025	3.13
[21] <sup>b</sup>	0.00745	0.0144	2.90
[20] <sup>c</sup>	7.5	8.7	1.16
[24] <sup>d</sup>	0.128	0.438	3.47
[23] <sup>d</sup>	—	1.2	—
[22] <sup>e</sup>	0.35	0.78	2.26
[25] <sup>f</sup>	0.125	0.259	2.08
[26] <sup>g</sup>	0.138	0.407	2.85
Данная работа <sup>e</sup>	$0.005 \pm 0.001$	$0.205 \pm 0.002$	41

*Примечание:* <sup>a</sup> потенциал Ленарда-Джонса, оптимизированная структура слоев; <sup>b</sup> потенциал Ленарда-Джонса, неоптимизированная структура слоев; <sup>c</sup> потенциал Креспи–Колмогорова, оптимизированная структура слоев; <sup>d</sup> метод сильной связи; <sup>e</sup> метод функционала плотности, приближение локальной плотности, базисный набор — плоские волны; <sup>f</sup> метод функционала плотности, приближение локальной плотности, базисный набор псевдоволновых *pdrp*-функций; <sup>g</sup> метод функционала плотности, приближение локальной плотности, базисный набор псевдоволновых *dddd*-функций.



Развертка слоя нанотрубки на плоскости графита: элементарная ячейка слоя ограничена пунктирными линиями;  $a_1$  и  $a_2$  — единичные векторы плоскости графита; слой однозначно определяется вектором  $c$ ; длина вектора  $t$  равна длине элементарной ячейки слоя

торы плоскости графита. Соответствующий этому вектору отрезок становится окружностью слоя при сворачивании фрагмента плоскости графита в слой нанотрубки (рисунок) [15, 16].

В настоящее время отсутствуют детальные исследования не только взаимодействия между слоями углеродной нанотрубки, но даже взаимодействия меж-

ду слоями графита. Например, как экспериментальные измерения, так и теоретические расчеты дают значения энергии взаимодействия слоев графита, которые различаются на два порядка величины (см. работу [17] и ссылки в ней). Всего несколько экспериментов посвящены измерению пределов прочности для сдвига слоев вдоль оси нанотрубки [1, 2]. Что касается теоретических исследований, барьеры для относительного движения слоев рассчитаны для большого числа ДУНТ с использованием полуэмпирических потенциалов [8, 18–21], а для нескольких ДУНТ также и с помощью методов расчетов из первых принципов [22–26]. Барьеры для относительного движения слоев (5,5)@(10,10)-ДУНТ определены с помощью всех использованных для таких расчетов методов. Выбор (5,5)@(10,10)-ДУНТ объясняется следующими причинами: 1) небольшое число атомов в элементарной ячейке нанотрубки, что делает ее доступной для методов расчетов из первых принципов; 2) большая величина барьера для относительного вращения слоев возможна только для ДУНТ с совместимыми вращательными симметриями слоев [19, 21], в том числе для (5,5)@(10,10)-ДУНТ.

Некоторые из полуэмпирических методов [8, 21] и методов расчетов из первых принципов [25, 26], использованных для определения барьеров для относительного движения слоев (5,5)@(10,10)-ДУНТ,

дают значения параметров структуры и упругих свойств графита, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментом. Тем не менее, данные из литературы для этих барьеров, представленные в табл. 1, показывают, что результаты расчетов различными методами различаются на порядки величины. Таким образом, для дальнейшего развития теоретических методов исследования взаимодействия слоев углеродных нанотрубок необходимо экспериментально определить барьеры для относительного движения слоев. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений этих барьеров может быть использовано в качестве критерия адекватности расчетов.

В настоящей работе мы показываем, что результаты расчета упругих свойств и структуры графита с помощью метода функционала плотности в рамках приближения локальной плотности с базисом, состоящим из набора плоских волн, хорошо согласуются с экспериментом. Этот метод используется для расчета упругих свойств, структуры, энергии взаимодействия и барьеров для относительного движения слоев (5,5)@(10,10)-ДУНТ. Результаты этих расчетов из первых принципов использованы для оценок следующих физических величин для (5,5)@(10,10)-ДУНТ: пределов прочности на сдвиг и коэффициентов диффузии для относительного скольжения вдоль оси и относительного вращения слоев ДУНТ, частот относительных вращательных и поступательных колебаний слоев, энергии образования и длины дефекта несоизмеримости. Обсуждается возможность экспериментальных исследований рассчитанных величин.

Отметим также, что ДУНТ, являющиеся в данной работе объектом теоретического исследования, получены с помощью различных методов синтеза: в стандартной для получения углеродных нанотрубок дуге [27], в такой же дуге в присутствии водорода и катализатора [28], при каталитическом разложении углеводородов [29], а также из однослойных нанотрубок с цепочкой фуллеренов внутри с помощью их нагрева [30] или при облучении электронами [31].

## 2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты, основанные на методе функционала плотности в рамках приближения локальной плотности [32] с базисом, состоящим из набора плоских волн, были выполнены с использованием программы VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) [33]. Взаимодействие валентных электронов с остовами атомов описывалось при помощи

ультрамягких псевдопотенциалов [34]. Максимальная кинетическая энергия плоских волн была равна 358 эВ. Проведенный анализ показал, что для выбранной энергии обрезания плоских волн ошибка в расчете энергии системы составляет меньше 0.001 мэВ/атом. Кроме того, данная оценка точности не должна быть чувствительна к структуре системы, поскольку в отличие от базиса локализованных орбиталей базис плоских волн не имеет ошибки, связанной с наложением базисных функций.

Суммирование по зоне Бриллюэна проводилось по специальным точкам типа Монхорста–Пака [35]. При расчете структуры и упругих свойств графита использовался набор из 172 неприводимых  $K$ -точек в зоне Бриллюэна. При исследовании барьеров для относительных скольжения и вращения слоев (5,5)@(10,10)-ДУНТ использовался набор из 9 неприводимых  $K$ -точек вдоль оси нанотрубки.

Структура и упругие свойства графита были рассчитаны следующим способом. Длины векторов основных трансляций решетки графита,  $a$  и  $c$ , соответственно в плоскости слоя и в направлении, перпендикулярном плоскости слоя, менялись в пределах  $2.39 \text{ \AA} \leq a \leq 2.49 \text{ \AA}$ ,  $6.57 \text{ \AA} \leq c \leq 7.90 \text{ \AA}$ . Рассчитанная зависимость полной энергии  $U_g$  системы от длины векторов основных трансляций решетки графита была аппроксимирована полиномом третьей степени:

$$U_g = D_{00} + D_{30}(c - c_0)^3 + D_{03}(a - a_0)^3 + D_{21}(c - c_0)^2(a - a_0) + D_{12}(c - c_0)(a - a_0)^2 + D_{20}(c - c_0)^2 + D_{02}(a - a_0)^2 + D_{11}(c - c_0)(a - a_0), \quad (1)$$

где  $a_0$  и  $c_0$  — равновесные длины векторов основных трансляций решетки графита. Значения коэффициентов, полученных в результате аппроксимации, представлены в табл. 2, а значения равновесных длин векторов основных трансляций решетки графита — в табл. 3. Константы упругости графита получены с использованием выражения (1) для полной энергии системы:

$$C_{11} + C_{12} = \frac{a_0^2}{2V_0} \frac{\partial^2 U_g}{\partial a^2}, \quad C_{33} = \frac{c_0^2}{V_0} \frac{\partial^2 U_g}{\partial c^2}, \quad (2)$$

где  $V_0$  — равновесный объем элементарной ячейки решетки графита. Полученные значения констант упругости графита представлены в табл. 3. В табл. 3 проводится также сравнение результатов расчетов методом функционала плотности в рамках приближения локальной плотности структурных и упругих свойств графита полученных в данной работе и в

**Таблица 2.** Коэффициенты аппроксимации зависимости полной энергии графита от длин векторов основных трансляций решетки полиномом третьей степени (1)

Коэффициент	Значение, эВ/ячейка	Коэффициент	Значение, эВ/ячейка
$D_{00}$	$-40.6169 \pm 0.00004$	$D_{20}$	$-49.0 \pm 0.5$
$D_{30}$	$0.0580 \pm 0.0003$	$D_{02}$	$0.036 \pm 0.003$
$D_{03}$	$46.98 \pm 0.02$	$D_{11}$	$0.011 \pm 0.033$
$D_{21}$	$-0.069 \pm 0.003$	$D_{12}$	$-0.0223 \pm 0.0002$

**Таблица 3.** Равновесные длины векторов основных трансляций решетки и константы упругости графита

Величины	Данная работа	Работа [36]	Эксперимент (300 К)
$a_0, \text{Å}$	$2.44140 \pm 0.00001$	2.440	$2.4608 \pm 0.0016$
$c_0, \text{Å}$	$6.586 \pm 0.002$	—	—
$c_0/a_0$	2.698	2.74	$2.725 \pm 0.001$
$C_{11} + C_{12}, \text{ГПа}$	1319	1283	$1240 \pm 40$
$C_{33}, \text{ГПа}$	23.7	29	$36.5 \pm 1.0$

работе [36], а также с экспериментальными данными, приведенными в работе [36]. Это сравнение показывает, что точность наших расчетов соответствует типичной точности расчетов методом функционала плотности.

Итак, используемый в данной работе метод расчета, основанный на теории функционала плотности, дает значения параметров решетки и упругих свойств графита, близкие к экспериментальным. Таким образом, мы полагаем, что этот метод может быть использован также для исследования взаимодействия и относительного движения слоев углеродных нанотрубок.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сначала была рассчитана равновесная структура изолированных слоев (5,5) и (10,10). Структура каждого слоя была оптимизирована для различных длин  $t$  элементарной ячейки слоя. Зависимость полной энергии  $U_t$  элементарной ячейки от ее длины была интерполирована с помощью закона Гука:

$$U_t = U_s + \frac{\mu(t - t_s)^2}{2}, \quad (3)$$

где  $U_s$  и  $t_s$  — полная энергия и длина элементарной ячейки, соответствующие равновесной структуре,  $\mu$  — коэффициент упругости слоя длиной  $t_s$ . Величины  $U_s$ ,  $t_s$  и  $\mu$  рассчитаны с помощью метода

наименьших квадратов. Модуль Юнга слоя определяется в большинстве работ с помощью выражения

$$E_s = \frac{\mu t_s}{\pi R w}, \quad (4)$$

где  $R$  — радиус слоя, соответствующий равновесной структуре,  $w$  — эффективная толщина слоя, равная  $3.4 \text{Å}$  [26, 37–41]. Рассчитанные значения структурных параметров и модуля Юнга слоев (5,5) и (10,10), а также соответствующие данные из литературы представлены в табл. 4. Отметим, что рассчитанные длины связей хорошо согласуются с другими расчетами методом функционала плотности [26], а рассчитанные значения модуля Юнга — с расчетами методами функционала плотности [26, 38, 39], Хартри–Фока [37] и сильной связи [40, 41].

Разница длин элементарных ячеек слоев,  $\Delta t = t_2 - t_1 = 0.004 \text{Å}$ , на три порядка меньше, чем длины элементарных ячеек. Однако, слой с меньшей длиной элементарной ячейки может растягиваться, а с большей — сжиматься в результате взаимодействия слоев [26]. В настоящей работе расчеты энергии взаимодействия слоев проведены для ДУНТ из слоев с оптимизированной структурой с элементарной ячейкой одинаковой средней длины  $t_a = (t_2 + t_1)/2$ .

Энергия взаимодействия слоев определена нами как разница между полной энергией ДУНТ и полны-

**Таблица 4.** Структурные параметры и упругие свойства слоев (5,5) и (10,10):  $R$  — радиус,  $t_s$  — равновесная длина элементарной ячейки и  $E_s$  — модуль Юнга

Величина	Слой			
	(5,5)		(10,10)	
	Данная работа	Данные из литературы	Данная работа	Данные из литературы
$R, \text{Å}$	3.40	3.408 [26]	6.77	6.748 [26]
$t_s, \text{Å}$	2.439	2.4434 [26]	2.443	2.4420 [26]
$E_s, \text{ТПа}$	1.24	0.95 [38], 0.96 [39], 1.03 [26], 1.06 [37]	1.31	0.92 [38], 0.98 [40], 1.10 [26], 1.24 [41]

ми энергиями изолированных слоев. Для того чтобы исследовать характеристики относительного движения слоев нанотрубки, необходимо рассчитать зависимость энергии  $U$  взаимодействия двух соседних слоев от координат, которые описывают относительное положение слоев: угла  $\phi$  относительного вращения слоев вокруг оси нанотрубки и длины  $z$  относительного перемещения слоев вдоль этой оси.

В соответствии с симметрией ДУНТ  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$  элементарная ячейка потенциального рельефа таких ДУНТ является прямоугольником со сторонами  $\delta_z = t_a/2$  и  $\delta_\phi = \pi \text{GCD}(n_1, n_2)/n_1 n_2$ , где  $\text{GCD}(n_1, n_2)$  — наибольший общий делитель чисел  $n_1$  и  $n_2$  [42]. Для (5,5)@(10,10)-ДУНТ  $\delta_\phi = \pi/10$ . Полная энергия  $U(z, \phi)$  для (5,5)@(10,10)-ДУНТ рассчитана нами для ста относительных положений слоев, соответствующих одной элементарной ячейке потенциального рельефа. Мы получили, что энергия  $U_{int}$  взаимодействия слоев, соответствующая минимуму зависимости  $U(z, \phi)$ , составляет 14.5 мэВ на атом внешнего слоя. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными значениями энергии взаимодействия слоев графита,  $35 \pm 10$  мэВ/атом [17], и слоев многослойных нанотрубок большого диаметра, 20–33 мэВ/атом [2], а также с результатом расчетов методом функционала плотности в приближении локальной плотности с базисным набором псевдоволновых  $ddd$ -функций, 23.83 мэВ на атом внешнего слоя (5,5)@(10,10)-ДУНТ [26].

Относительные положения слоев, соответствующие более высокой симметрии ДУНТ, являются особыми точками энергии  $U(z, \phi)$  взаимодействия слоев — экстремумами или седлами [42]. Для таких относительных положений слоев совпадают какие-либо из осей  $U_2$  — осей симметрии второго по-

рядка слоев. Оси  $U_2$  перпендикулярны основной оси ДУНТ и проходят через середины всех связей и центры всех шестиугольников структуры слоя. Согласно нашим расчетам, для относительного положения слоев, соответствующего минимуму энергии взаимодействия слоев, совпадают оси  $U_2$ , проходящие через середины наклонных связей слоя (5,5) и середины связей, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси ДУНТ, слоя (10,10). Такое же относительное положение слоев, соответствующее минимуму энергии  $U(z, \phi)$ , получено с помощью полуэмпирических расчетов [43]. Относительное положение слоев, соответствующее минимуму, полученное в данных расчетах, сдвинуто вдоль оси  $z$  на  $1/2$  периода  $\delta_z$  относительно положения, полученного с помощью расчета методом функционала плотности в приближении локальной плотности с базисным набором псевдоволновых  $ddd$ -функций [26].

Выше в табл. 1 приведены рассчитанные значения барьеров  $\Delta U_z$  и  $\Delta U_\phi$  соответственно для относительного скольжения слоев вдоль оси ДУНТ и относительного вращения слоев (между относительными положениями слоев, соответствующими минимуму энергии их взаимодействия) и отношение этих барьеров  $\gamma_b = \Delta U_\phi/\Delta U_z$ , а также аналогичные результаты из литературы, полученные с помощью полуэмпирических методов и расчетов из первых принципов.

Согласно расчетам с помощью метода функционала плотности [26], а также полуэмпирическим расчетам [21] энергия взаимодействия соизмеримых нехиральных слоев ДУНТ,  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$  и  $(n_1, 0)@(n_2, 0)$ , может быть интерполирована следующим выражением:

$$U(\phi, z) = U_0 - \frac{\Delta U_\phi}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_\phi} \phi\right) - \frac{\Delta U_z}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{\delta_z} z\right), \quad (5)$$

где  $U_0$  — средняя энергия взаимодействия слоев. Ниже в настоящей работе величины  $U_0$ ,  $\Delta U_z$  и  $\Delta U_\phi$  нормированы на один атом внешнего слоя. Согласно нашим расчетам, форма барьеров для относительных скольжения и вращения слоев также может быть интерполирована в пределах точности расчета косинусоидами, однако величины барьеров для скольжения или вращения зависят соответственно от относительного поворота или сдвига слоев вдоль оси ДУНТ. В табл. 1 приведены рассчитанные нами барьеры для относительных вращения и скольжения слоев при прохождении через относительное положение слоев, соответствующее минимуму энергии взаимодействия слоев. Однако при прохождении через относительное положение слоев, соответствующее максимуму энергии взаимодействия слоев, величина барьера для вращения на 2% меньше, чем величина барьера при прохождении через минимум, а величина барьера для скольжения меньше точности расчетов 0.001 мэВ/атом.

Большая величина отношения барьеров для относительных вращения и скольжения слоев (см. табл. 1) означает такую же большую величину отношения пороговых сил для относительных вращения и скольжения слоев. Поэтому мы полагаем, что данная нанотрубка может быть использована в качестве подшипника скольжения.

При телескопическом выдвигении внутреннего слоя возникает капиллярная сила  $F_c$ , стягивающая внутренний слой обратно во внешний. Среднее значение этой силы определяется выражением

$$\langle F_c \rangle = \left\langle \frac{dU}{dl} \right\rangle = \frac{4n_2 U_0}{t_a}, \quad (6)$$

где  $4n_2$  — число атомов в элементарной ячейке внешнего слоя. Для рассчитанных нами значений энергии  $U_0$  взаимодействия слоев и длины  $t_a$  элементарной ячейки нанотрубки средняя капиллярная сила составляет  $\langle F_c \rangle = 0.380$  нН.

Полученные в данной работе значения барьеров  $\Delta U_z$  и  $\Delta U_\phi$  для относительного движения слоев ДУНТ мы используем для расчета значений ряда физических величин, характеризующих взаимодействие и относительное движение слоев ДУНТ. Выражение (5) для зависимости энергии  $U(\phi, z)$  взаимодействия слоев от их относительного положения определяет пороговые статические силы трения  $F_z$  и

$F_\phi$  соответственно для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки и относительного вращения слоев:

$$F_z = \frac{4n_2 \pi L_{ov} \Delta U_z}{\delta_z t_a}, \quad F_\phi = \frac{4n_2 \pi L_{ov} \Delta U_z}{\delta_\phi R_m t_a}, \quad (7)$$

где  $L_{ov}$  — длина перекрытия слоев, а  $R_m$  — радиус подвижного слоя. Пределы прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки и относительного вращения слоев определяются соответственно выражениями

$$M_z = \frac{F_z}{S}, \quad M_\phi = \frac{F_\phi}{S}, \quad (8)$$

где  $S$  — площадь поверхности перекрытия слоев,

$$S = 2\pi L_{ov} \frac{R_1 + R_2}{2} = \pi L_{ov} (R_1 + R_2), \quad (9)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы соответственно внутреннего и внешнего слоев. Согласно настоящим расчетам, значения пределов прочности на сдвиг для (5,5)@(10,10)-ДУНТ составляют  $M_z = 1.0 \pm 0.2$  МПа и  $M_\phi = 51.5 \pm 0.5$  МПа соответственно для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки и относительного вращения слоев. При расчете модуля сдвига для относительного вращения слоев подвижным считался внутренний слой.

Равенство сил,  $F_c = F_z$ , действующих на подвижный слой, определяет минимальную длину  $L_m$  перекрытия слоев, для которой статическая сила трения препятствует стягиванию внутреннего слоя капиллярной силой:

$$L_m = \frac{\delta_z U_0}{\pi \Delta U_z}. \quad (10)$$

Согласно настоящим расчетам,  $L_m = 110 \pm 20$  нм для (5,5)@(10,10)-ДУНТ.

Для нахождения частот малых вращательных колебаний и относительных колебаний слоев вдоль оси ДУНТ аппроксимируем выражение (5) для зависимости энергии взаимодействия слоев от их относительного положения параболической потенциальной ямой вблизи минимума  $U_m$  этой зависимости:

$$U(z') = U_m + \frac{k_z z'^2}{2}, \quad U(\phi') = U_m + \frac{k_\phi \phi'^2}{2}, \quad (11)$$

где координаты  $z'$  и  $\phi'$  — смещения относительно минимума энергии взаимодействия слоев. Для  $(n_1, n_1)@(n_2, n_2)$ -ДУНТ

$$k_z = \frac{8n_2 L_{ov} \Delta U_z}{t_a} \left(\frac{2\pi}{t_a}\right)^2, \quad k_\phi = \frac{8n_2 L_{ov} \Delta U_\phi}{t_a} \left(\frac{n_1 n_2}{GCD(n_1 n_2)}\right)^2. \quad (12)$$

Частоты  $\nu_\phi$  и  $\nu_z$  малых относительных вращательных и аксиальных (вдоль оси ДУНТ) колебаний слоев определяются соответственно выражениями

$$\nu_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_z}{M}}, \quad \nu_\phi = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_\phi}{J}}, \quad (13)$$

где  $M$  и  $J$  — приведенные масса и момент инерции слоев.

В случае, когда только внутренний слой ДУНТ подвижный, его момент инерции равен  $J_1 = M_1 R_1^2$ , где  $M_1 = 4n_1 m_0 L_1 / t_a$  — масса внутреннего слоя,  $L_1$  — длина внутреннего слоя,  $m_0$  — масса атома углерода. Аналогично, если только внешний слой подвижный, его момент инерции и масса определяются выражениями  $J_2 = M_2 R_2^2$  и  $M_2 = 4n_2 m_0 L_2 / t_a$ , где  $L_2$  — длина внешнего слоя. В случае, когда подвижны оба слоя, приведенные момент инерции и масса системы равны  $J_{12} = J_1 J_2 / (J_1 + J_2)$  и  $M_{12} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ . Последний случай может быть реализован, например, в невесомости в условиях космической лаборатории.

Частоты вращательных и аксиальных относительных колебаний слоев не зависят от длины ДУНТ в случаях, когда длины обоих слоев равны или когда подвижным является короткий слой, а длинный слой фиксирован. В этих случаях длина перекрытия слоев совпадает с длиной подвижного слоя и выражения для частот относительных аксиальных колебаний слоев принимают вид

$$\begin{aligned} \nu_{z,1} &= \frac{1}{t_a} \sqrt{\frac{2n_2 \Delta U_z}{n_1 m_0}}, & \nu_{z,2} &= \frac{1}{t_a} \sqrt{\frac{2\Delta U_z}{m_0}}, \\ \nu_{z,12} &= \frac{1}{t_a} \sqrt{\frac{2(n_1 + n_2) \Delta U_z}{n_1 m_0}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\nu_{z,1}$ ,  $\nu_{z,2}$  и  $\nu_{z,12}$  соответствуют внутреннему, внешнему и обоим подвижным слоям. Выражения для частот  $\nu_{\phi,1}$ ,  $\nu_{\phi,2}$  и  $\nu_{\phi,12}$  относительных вращательных колебаний слоев, соответствующих внутреннему, внешнему и обоим подвижным слоям, соответственно, принимают вид

$$\begin{aligned} \nu_{\phi,1} &= \frac{n_2}{\pi \text{GCD}(n_1, n_2) R_1} \sqrt{\frac{n_1 n_2 \Delta U_\phi}{2m_0}}, \\ \nu_{\phi,2} &= \frac{n_1 n_2}{\pi \text{GCD}(n_1, n_2) R_2} \sqrt{\frac{\Delta U_\phi}{2m_0}}, \\ \nu_{\phi,12} &= \frac{n_2}{\pi \text{GCD}(n_1, n_2) R_1 R_2} \times \\ &\quad \times \sqrt{\frac{n_1 (n_1 R_1^2 + n_2 R_2^2) \Delta U_\phi}{2m_0}}. \end{aligned} \quad (15)$$

На основе расчетов из первых принципов, проведенных в настоящей работе, мы получили следующие значения частот относительных колебаний слоев:

$$\begin{aligned} \nu_{z,1} &= 1.74 \pm 0.17 \text{ см}^{-1}, & \nu_{z,2} &= 1.22 \pm 0.12 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_{z,12} &= 2.1 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}, & \nu_{\phi,1} &= 12.66 \pm 0.06 \text{ см}^{-1}, \\ \nu_{\phi,2} &= 4.50 \pm 0.02 \text{ см}^{-1}, & \nu_{\phi,12} &= 13.44 \pm 0.07 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

В случае, когда энергия теплового движения короткого подвижного слоя длиной  $L$  существенно меньше барьеров для движения этого слоя вдоль оси ДУНТ ( $kT \ll 4n_2 \Delta U_z L / t_a$ ) и/или вращения ( $kT \ll 4n_2 \Delta U_\phi L / t_a$ ), происходят соответственно прыжковая диффузия короткого слоя вдоль оси ДУНТ и/или его прыжковая вращательная диффузия [9, 10]. При этом коэффициенты диффузии  $D_z$  и  $D_\phi$  для движения подвижного слоя вдоль оси и для вращательной диффузии определяются соответственно выражениями

$$\begin{aligned} D_z &= \frac{1}{2} \Omega_z \delta_z^2 \exp\left(-\frac{4n_2 \Delta U_z L}{kT t_a}\right), \\ D_\phi &= \frac{1}{2} \Omega_\phi \delta_\phi^2 \exp\left(-\frac{4n_2 \Delta U_\phi L}{kT t_a}\right), \end{aligned} \quad (16)$$

где  $\Omega_z$  и  $\Omega_\phi$  — предэкспоненциальные множители в формуле Аррениуса для частоты перескока подвижного слоя между эквивалентными минимумами энергии взаимодействия слоев.

Моделирование методом молекулярной динамики показывает, что предэкспоненциальный множитель в формуле Аррениуса для частоты перескока оболочек наночастицы  $C_{60}@C_{240}$  между эквивалентными минимумами энергии взаимодействия оболочек составляет  $\Omega = 540 \pm 180$  ГГц [44]. Рассчитанная нами частота малых относительных вращательных колебаний вблизи минимума энергии взаимодействия оболочек этой наночастицы равна  $\nu = 60$  ГГц для такой же формы оболочек и такого же потенциала взаимодействия между атомами оболочек. Таким образом отношение предэкспоненциального множителя в формуле Аррениуса к частоте малых колебаний составляет  $\Omega/\nu \sim 10$ . Мы полагаем, что отношение  $\Omega/\nu$  для других углеродных наноструктур со структурой вложенных графитовых слоев, в частности для углеродных нанотрубок, имеет такой же порядок величины. Мы использовали значение  $\Omega/\nu \sim 10$  для оценок коэффициентов диффузии слоев в (5,5)@(10,10)-ДУНТ на основе проведенных в данной работе расчетов из первых принципов. Полученные значения коэффициентов диффузии вдоль оси ДУНТ короткого подвижного слоя

длиной  $L = 100$  нм при температуре 300 К составляют  $D_{z,1} \approx 8 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с и  $D_{z,2} \approx 6 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с для диффузии соответственно внутреннего и внешнего слоев.

Под действием силы  $F_d$ , направленной вдоль оси ДУНТ, возможен дрейф короткого слоя вдоль длинного с дрейфовой скоростью  $v = B_z F_d$ , где  $B_z$  — подвижность короткого слоя для движения вдоль оси ДУНТ. В случае малой силы ( $F_d \delta_z \ll 2\Delta U$ , где  $\Delta U$  — барьер для движения короткого слоя вдоль оси ДУНТ) подвижность  $B_z$  связана с коэффициентом диффузии  $D_z$  соотношением Эйнштейна  $D_z = kTB_z$  [9, 10]. Согласно нашим оценкам, для дрейфа слоя длиной 100 нм со скоростью 0.1 м/с при температуре  $T = 300$  К необходимо приложить силу  $F_{d,1} \approx 50$  пН и  $F_{d,2} \approx 70$  пН соответственно к внутреннему и внешнему слоям.

Вращательная диффузия для слоев длиной  $L = 100$  нм при температуре 300 К в (5,5)@(10,10)-ДУНТ невозможна из-за большой величины барьера для относительного вращения слоев. Для подвижного слоя длиной  $L = 10$  нм значения коэффициентов вращательной диффузии при температуре 300 К составляют  $D_{\phi,1} \approx 2 \cdot 10^4$  рад<sup>2</sup>/с и  $D_{\phi,2} \approx 6 \cdot 10^3$  рад<sup>2</sup>/с для диффузии соответственно внутреннего и внешнего слоев.

Недавно была разработана теория фазового перехода соизмеримость–несоизмеримость в ДУНТ с соизмеримыми слоями [11]. В соответствии с этой теорией такая ДУНТ может быть либо в соизмеримой фазе с одинаковыми длинами элементарных ячеек слоев, либо в несоизмеримой фазе, в которой длинные участки с практически соизмеримыми слоями чередуются с относительно короткими дефектами несоизмеримости. Фаза, в которой находится ДУНТ, определяется величиной параметра несоизмеримости

$$h = \frac{2n_2 \Delta U_z}{\mu_{12} (\Delta t)^2}, \quad \mu_{12} = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}, \quad (17)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — коэффициенты упругости соответственно внутреннего и внешнего слоев длиной в одну элементарную ячейку ДУНТ.

Отметим, что параметр несоизмеримости является отношением разницы энергий взаимодействия слоев для соизмеримой фазы и полностью несоизмеримого состояния к энергии упругости ДУНТ в соизмеримой фазе (обе энергии нормированы на одну элементарную ячейку ДУНТ). ДУНТ находится в соизмеримой фазе, если  $h > h_c = \pi^2/8$ , и в несоизмеримой фазе, если  $h < h_c$ . Согласно проведенным расчетам,  $h = 0.13 \pm 0.03$  для (5,5)@(10,10)-ДУНТ. Та-

ким образом, данная ДУНТ будет находиться в несоизмеримой фазе. В несоизмеримой фазе ДУНТ имеет следующую структуру: соизмеримые участки с одинаковыми длинами элементарных ячеек слоев чередуются с дефектами несоизмеримости. В каждом дефекте несоизмеримости число элементарных ячеек в слое с более короткой равновесной длиной элементарной ячейки больше на единицу, чем в другом слое (дефекты несоизмеримости аналогичны дислокациям в кристалле). Выражение для длины дефекта несоизмеримости принимает вид [11]

$$l_d = \frac{t_a}{2} \sqrt{\frac{\mu_{12} t_a^2}{8n_2 \Delta U_z}}. \quad (18)$$

На основе настоящих расчетов мы получили оценку  $l_d = 146 \pm 21$  нм.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсудим возможности экспериментальной проверки полученных результатов. В настоящее время с помощью атомно-силовой микроскопии определена верхняя граница предела прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев вдоль оси нанотрубки  $M_z < 0.04$  МПа [2]. В большинстве случаев барьеры для скольжения соседних слоев, а следовательно, и соответствующий предел прочности на сдвиг, пренебрежимо малы (для несоизмеримых слоев вследствие несовместимости трансляционных симметрий слоев [19], а для соизмеримых хиральных слоев вследствие несовместимости винтовых симметрий слоев [18, 21, 25]). В эксперименте [2] измерение предела прочности на сдвиг проводилось только для одной пары слоев многослойной нанотрубки, причем с меньшей по сравнению с другими параметрами соседних слоев величиной этого предела. При этом индексы хиральности слоев не определялись. Таким образом, мы полагаем, что экспериментальное значение верхней границы предела прочности на сдвиг для относительного скольжения слоев соответствует несоизмеримым или соизмеримым хиральным слоям. Только для соизмеримых нехиральных слоев (в частности, для (5,5)@(10,10)-ДУНТ) барьер для относительного скольжения соседних слоев может достигать существенной величины [18–21]. Пределы прочности на сдвиг, рассчитанные в данной работе для (5,5)@(10,10)-ДУНТ, превосходят на несколько порядков верхнюю границу этой величины (0.04 МПа), измеренную с помощью атомно-силовой микроскопии для относительного скольжения соседних слоев с неопределенными индекса-



ми хиральности. Следовательно, пределы прочности на сдвиг для этой ДУНТ легко могут быть определены экспериментально. Мы полагаем, что с помощью атомно-силовой микроскопии может быть измерена также минимальная длина перекрытия слоев при телескопическом выдвигении внутреннего слоя, для которой статическая сила трения препятствует втягиванию внутреннего слоя капиллярной силой.

Изображения ДУНТ, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, демонстрируют, что в результате взаимодействия слоев возможно растяжение одного слоя и сжатие другого с образованием соизмеримых участков [45]. Мы полагаем, что просвечивающая электронная микроскопия может быть использована также для обнаружения дефектов несоизмеримости в ДУНТ.

Рассчитанные частоты относительных колебаний слоев могут быть измерены с помощью методов терагерцевой спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеяния. Отметим, что недавно были получены спектры комбинационного рассеяния для изолированных нанотрубок [46]. В таких измерениях необходимо отличать частоты относительных колебаний слоев от частот других мод ДУНТ, которые соответствуют модам, существующим в изолированных слоях. В соответствии с расчетами самые низкочастотные моды (5,5)@(10,10)-ДУНТ, которые соответствуют модам, существующим в изолированных слоях, имеют частоты более  $40 \text{ см}^{-1}$  [47, 48]. Таким образом, частоты относительных колебаний слоев (5,5)@(10,10)-ДУНТ относятся к другому диапазону, чем частоты остальных мод этой ДУНТ.

Так как барьеры для относительного движения слоев определяются индексами хиральности слоев [8, 18–21, 25, 26], измерения пределов прочности на сдвиг для относительного движения слоев и частоты относительных колебаний слоев должны сопровождаться определением индексов хиральности слоев. Было показано, что определение индексов хиральности обоих слоев ДУНТ может быть проведено с помощью электронной дифрактометрии [49]. Мы полагаем, что характеристики (5,5)@(10,10)-ДУНТ, полученные в данной работе на основе расчетов энергии взаимодействия слоев из первых принципов, могут быть определены с помощью современных экспериментальных методик. Такие измерения способствовали бы прогрессу как в развитии теоретических методов исследования взаимодействия слоев нанотрубок, так и в разработке НЭМС, основанных на относительном движении слоев нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-90049-Бел, 08-02-00685).

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Cumings and A. Zettl, *Science* **289**, 602 (2000).
2. A. Kis, K. Jensen, S. Aloni et al., *Phys. Rev. Lett.* **97**, 025501 (2006).
3. A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han et al., *Nature* **424**, 408 (2003).
4. B. Bourlon, D. C. Glatti, L. Forró, and A. Bachtold, *Nano Lett.* **4**, 709 (2004).
5. V. V. Deshpande, H.-Y. Chiu, H. W. Ch. Postma et al., *Nano Lett.* **6**, 1092 (2006).
6. Q. Zheng and Q. Jiang, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 045503 (2002).
7. Z. C. Tu and X. Hu, *Phys. Rev.* **72**, 033404 (2005).
8. R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura et al., *Chem. Phys. Lett.* **348**, 187 (2001).
9. Yu. E. Lozovik, A. V. Minogin, and A. M. Popov, *Phys. Lett. A* **313**, 112 (2003).
10. Ю. Е. Лозовик, А. В. Миногин, А. М. Попов, *Письма в ЖЭТФ* **77**, 759 (2003).
11. E. Bichoutskaia, A. M. Popov, M. I. Heggie, and Yu. E. Lozovik, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostr.* **14**, 131 (2006).
12. E. Bichoutskaia, A. M. Popov, Y. E. Lozovik et al., *Phys. Lett. A* **366**, 480 (2007).
13. A. M. Popov, E. Bichoutskaia, Yu. E. Lozovik, and A. S. Kulish, *Phys. Stat. Sol. (a)* **204**, 1911 (2007).
14. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, *УФН* **177**, 786 (2007).
15. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
16. R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16671 (1993).
17. L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen et al., *Chem. Phys. Lett.* **286**, 490 (1998).
18. A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4727 (2000).
19. M. Damnjanović, T. Vuković, and I. Milošević, *Eur. Phys. J. B* **25**, 131 (2002).
20. T. Vuković, M. Damnjanović, and I. Milošević, *Physica E* **16**, 256 (2003).

21. A. V. Belikov, A. G. Nikolaev, Yu. E. Lozovik, and A. M. Popov, *Chem. Phys. Lett.* **385**, 72 (2004).
22. J.-C. Charlier and J. P. Michenaud, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1858 (1993).
23. Y. K. Kwon and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **58**, 16001 (1998).
24. A. H. R. Palser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4459 (1999).
25. E. Bichoutskaia, A. M. Popov, A. El-Barbary et al., *Phys. Rev. B* **71**, 113403 (2005).
26. E. Bichoutskaia, A. M. Popov, M. I. Heggie, and Yu. E. Lozovik, *Phys. Rev. B* **73**, 045435 (2006).
27. T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
28. J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya et al., *Carbon* **39**, 761 (2001).
29. L. Ci, Z. Pao, Z. Zhou, D. Tang et al., *Chem. Phys. Lett.* **359**, 63 (2002).
30. S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara et al., *Chem. Phys. Lett.* **337**, 48 (2001).
31. J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison et al., *Chem. Phys. Lett.* **316**, 191 (2000).
32. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
33. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
34. G. Kresse and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245 (1994).
35. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
36. N. Mounet and N. Marzari, *Phys. Rev. B* **71**, 205214 (2005).
37. G. Van Lier, G. Van Alsenoy, V. Van Doren, and P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 181 (2000).
38. D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12678 (1999).
39. S. L. Mielke, D. Troya, S. Zhang et al., *Chem. Phys. Lett.* **390**, 413 (2004).
40. T. Ozaki, Y. Iwasa, and T. Mitani, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1712 (2000).
41. E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4502 (1998).
42. M. Damnjanović, I. Milošević, T. Vuković, and R. Sredanović, *Phys. Rev. B* **60**, 2728 (1999).
43. M. Damnjanović, E. Dobardžić, I. Milošević et al., *New J. Phys.* **5**, 148.1 (2003).
44. Yu. E. Lozovik and A. M. Popov, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 355 (2000).
45. A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 045504 (2005).
46. L. Zhang, Z. Jia, L. Huang et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 13893 (2008).
47. E. Dobardžić, I. Milošević, T. Vuković et al., *Eur. Phys. J. B* **34**, 409 (2003).
48. T. Vuković, S. Dmitrović, and E. Dobardžić, *Nanotechnology* **17**, 747 (2006).
49. K. Hirahara, M. Kociak, S. Bandow et al., *Phys. Rev. B* **73**, 195420 (2006).