

# АКУСТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ В ГЕЛИКОИДАХ И СПИРАЛЬНЫХ НАНОЛЕНТАХ ГРАФЕНА

А. В. Савин<sup>a,b\*</sup>, О. И. Савина<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова  
Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>b</sup> *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова  
117997, Москва, Россия*

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

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

DOI: 10.31857/S0044451023060068

EDN: DELANI

## 1. ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

## 2. МОДЕЛЬ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Энергия деформации валентных углов C–C–C описывается потенциалом

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

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

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

где

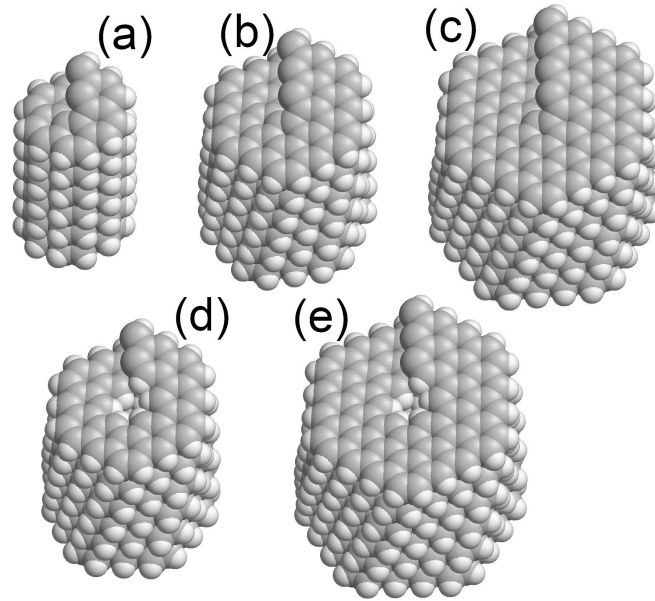
$$\cos \phi = (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) / |\mathbf{v}_1| |\mathbf{v}_2|,$$

векторы

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

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

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



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

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

При использовании этого силового поля гамильтониан бесконечной спиральной структуры имеет вид

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

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

Слабые взаимодействия удаленных ячеек опишем суммой потенциалов Леннарда-Джонса:

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

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

где

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

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

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

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

### 3. ДИСПЕРСИОННЫЕ КРИВЫЕ И МАЛОАМПЛИТУДНЫЕ КОЛЕБАНИЯ

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

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

где потенциальная энергия одного звена спирали

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

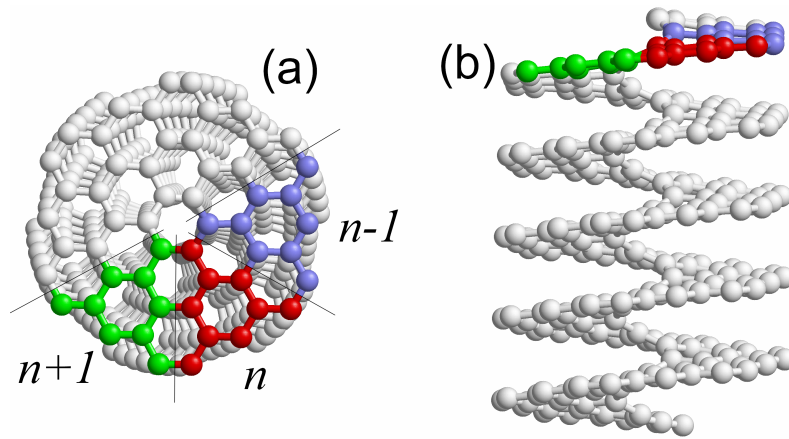


Рис. 2. (В цвете онлайн) Структура геликоида графена (helix circumhelicene  $(C_9H_3)_\infty$ ,  $l = 3$ ): вид сверху (a) и вид сбоку (b). Элементарные ячейки спиральной макромолекулы выделены цветом,  $n$  — номер ячейки. Атомы водорода не показаны

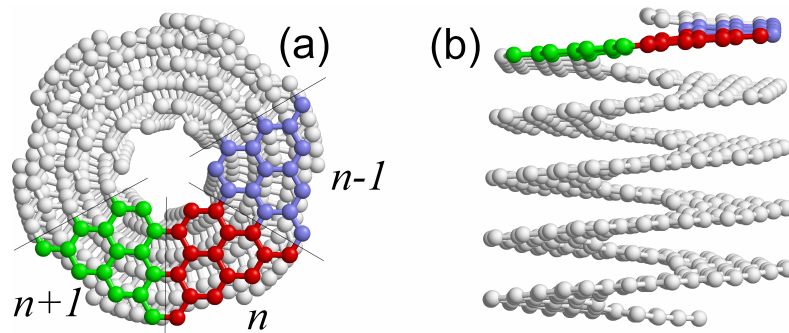


Рис. 3. (В цвете онлайн) Структура спиральной наноленты графена (helix dicircumkekulene  $(C_{15}H_5)_\infty$ ,  $l = 4$ ): вид сверху (a) и вид сбоку (b). Элементарные ячейки спиральной макромолекулы выделены цветом,  $n$  — номер ячейки. Атомы водорода не показаны

Пусть  $\mathbf{X}_0 = \{\mathbf{x}_j^0\}_{j=1}^{N_C}$ ,  $\Delta\phi_0$ ,  $\Delta z_0$  — решение задачи (8), тогда в основном однородном состоянии атомы спиральной макромолекулы будут иметь координаты

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

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

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

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

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

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

нениями

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

В этих координатах гамильтониан спирали можно записать в виде

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

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

Гамильтониану (11) соответствует система уравнений движения

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

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

где функция

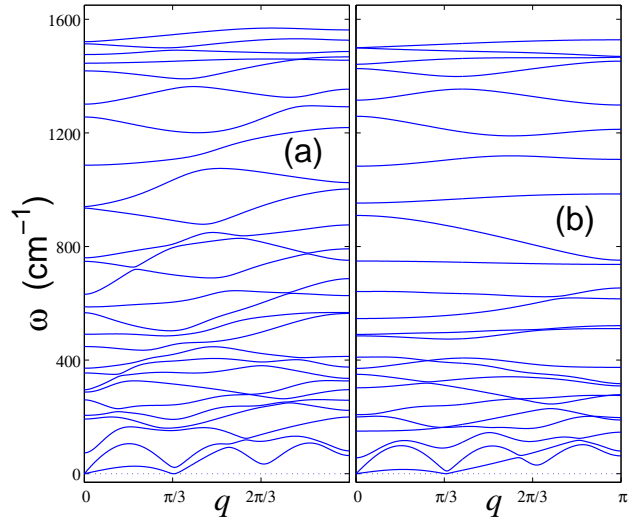
$$P_j(\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_{N_i+2}) = \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}_j}, \quad j = 1, \dots, N_i + 2.$$

В линейном приближении система уравнений (12) принимает вид

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

где матричные элементы

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



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

а матрицы частных производных

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

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

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

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

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

где эрмитова матрица

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

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

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

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

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

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

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

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

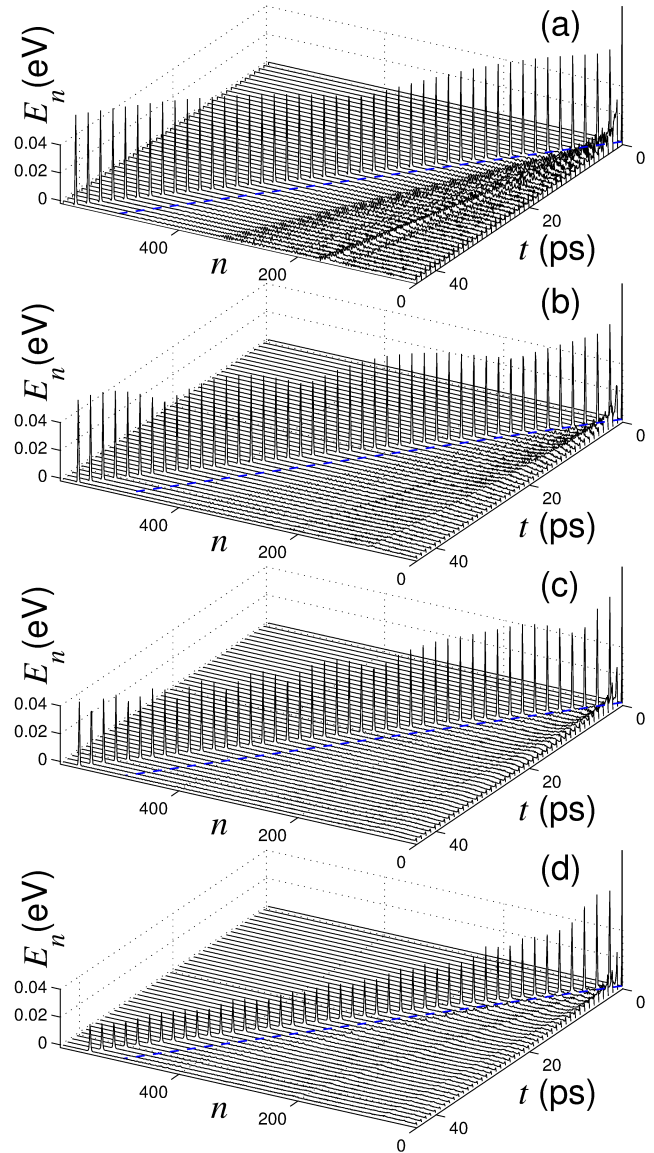
Кроме этого, одна дисперсионная кривая по касательной подходит к оси  $q$  в точке  $q = \pi/3$ . Эта кривая описывает изгибные колебания спирали, имеющие квадратичный закон дисперсии.

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

#### 4. АКУСТИЧЕСКИЕ СОЛИТОНЫ

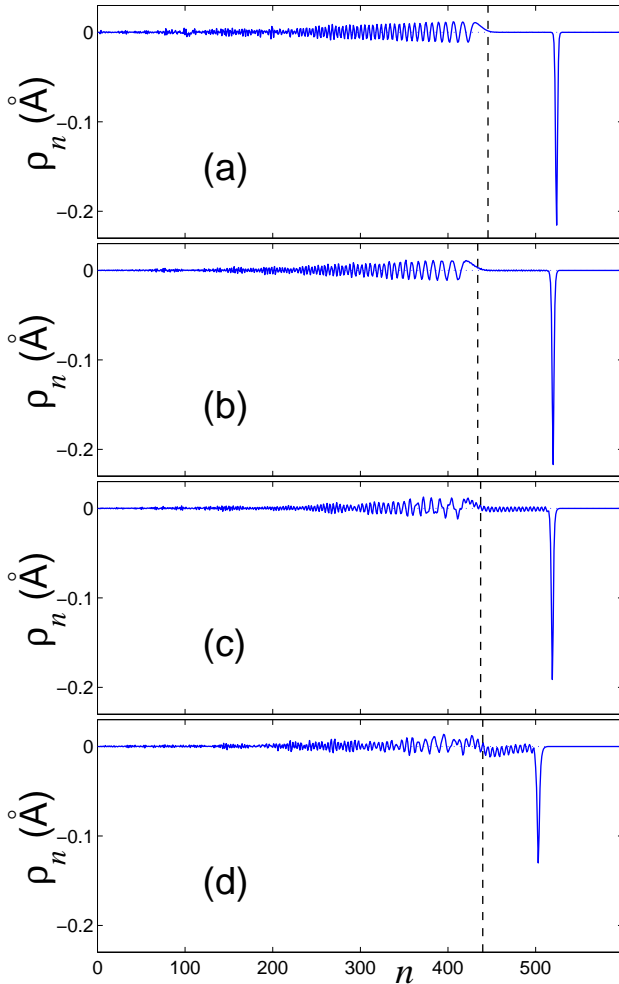
Взаимодействие атомов соседних витков спирали в первую очередь определяется парными невалентными взаимодействиями, описываемыми потенциалом Леннарда-Джонса (7). Нелинейность этого потенциала приводит к жесткому ангармонизму взаимодействия соседних витков спирали при их сближении. Поэтому в графеновой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

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



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

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



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

тониану спирали (5)

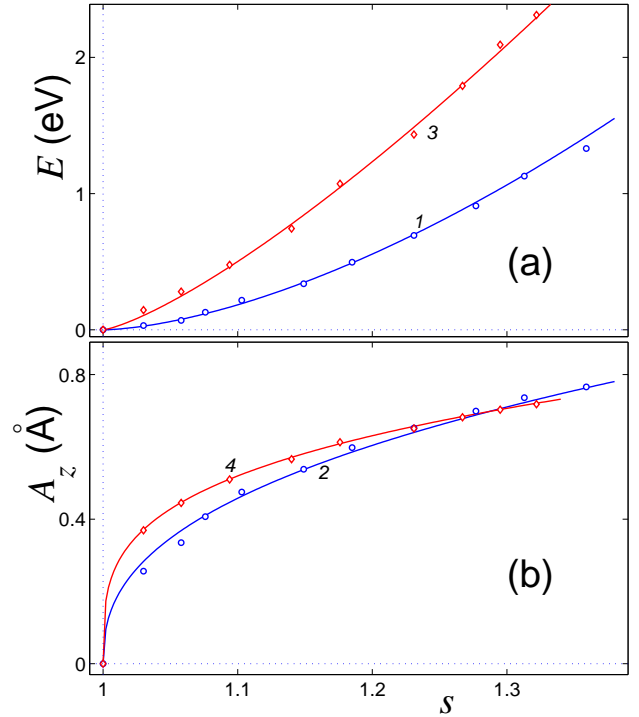
$$M\ddot{\mathbf{X}}_n = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{X}_n}, \quad n = N_i + 1, \dots, N - N_i, \quad (17)$$

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

с начальным условием

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

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



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

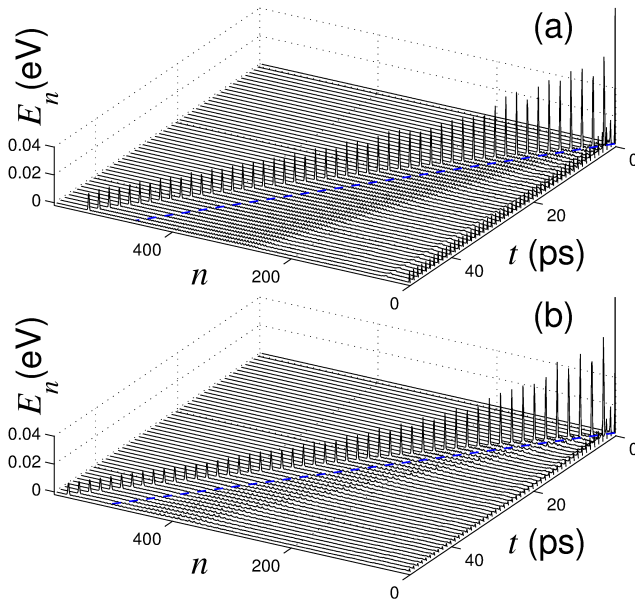
$$\dot{\mathbf{X}}_n(0) = \mathbf{0}, \quad n = 1, 2, \dots, N,$$

где  $3N_c$ -мерный вектор

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

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

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



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

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

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

где суммирование происходит только по области локализации солитона, локальное сжатие

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

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

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

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

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

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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



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

## ЛИТЕРАТУРА

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

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