

# УПРУГИЕ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ ДЕФОРМАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УПАКОВОК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПЛОСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

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 (ФИЦ ХФ РАН)  
119991, Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 16 августа 2021 г.,  
после переработки 15 сентября 2021 г.  
Принята к публикации 20 сентября 2021 г.

Методом молекулярной динамики с использованием цепной модели показано, что поперечное сжатие многослойной упаковки одинаковых параллельных одностенных нанотрубок, находящихся на плоской подложке, может происходить упруго только при их диаметре  $D < 2.5$  нм. В этом случае снятие сжатия всегда приводит к возвращению упаковки в основное несжатое состояние. При  $D > 2.5$  нм многослойная упаковка будет уже мультстабильной системой со множеством стационарных состояний, отличающихся друг от друга долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии (толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок). Для нанотрубок с индексом киральности  $(60, 0)$  ( $D = 4.69$  нм) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие такой упаковки приводит к пластическим деформациям. Только за счет коллапса части нанотрубок такое сжатие переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Моделирование динамики показало, что все стационарные состояния упаковки устойчивы к тепловым колебаниям.

DOI: 10.31857/S0044451022010072

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют форму свернутого в цилиндр листа графена диаметром от 0.4 нанометра и длиной до нескольких сантиметров. Впервые топологически похожие молекулярные структуры были получены при термическом разложении окиси углерода на железном контакте [1]. Сами УНТ как идеальные цилиндрические макромолекулы были получены значительно позже как побочные продукты синтеза фуллерена  $C_{60}$  [2,3]. В настоящее время УНТ привлекают повышенное внимание благодаря своим уникальным свойствам [4, 5]. Сейчас нанотрубки с требуемыми геометрическими свойствами (т. е. с нужным диаметром, длиной и киральностью) могут быть легко синтезированы [6,7] и

использованы для получения пучков параллельных УНТ [8–11]. При синтезе одинаковые УНТ могут самоорганизовываться в параллельные пучки, которые в поперечном сечении образуют двумерную треугольную решетку [8], и даже могут образовывать идеальные кристаллы микрометрового размера [9]. Структура поперечного сечения таких кристаллов была предсказана еще в 1994 году [12]. Такие материалы, также называемые лесами или массивами УНТ, обладают еще более превосходными механическими свойствами по сравнению с изолированными нанотрубками из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними [13].

Нанотрубки обладают высокой продольной (осевой) и относительно слабой поперечной (радиальной) жесткостью. В силу этого при достаточно большом диаметре нанотрубка из-за невалентного взаимодействия атомов ее поверхности может переходить из пустотелой цилиндрической формы в схлопнутое (коллапсированное) состояние [14–20], напо-

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

минающее двухслойную наноленту графена со спи-  
тими краями. Заметим, что при схлопывании струк-  
тура валентных связей нанотрубки не меняется,  
происходит только деформация торсионных углов.  
Невалентное взаимодействие с подложкой тоже мо-  
жет приводить к изменению цилиндрической фор-  
мы нанотрубки [21–23].

В отличие от плотных материалов кристалл  
УНТ может демонстрировать очень высокую сжи-  
маемость в упругой области. Это позволяет исполь-  
зовать массивы УНТ для защиты от ударов и виб-  
раций [24, 25]. В настоящей работе мы покажем, что  
сценарий, по которому может происходить попере-  
чное сжатие массива УНТ, зависит от значения диа-  
метра нанотрубок. Сжатие массива при малых диа-  
метрах всегда происходит упруго, а при больших  
из-за схлопывания нанотрубок может происходить  
неупруго, приводя к его пластическим деформаци-  
ям.

Чаще всего УНТ используются в виде струк-  
тур на подложках. Такие структуры нужны для  
создания приборов электроники и оптоэлектрони-  
ки, а также разнообразных сенсоров. Поэтому мы  
рассмотрим многослойные упаковки (массивы) па-  
раллельных одностенных УНТ, расположенные на  
плоской подложке. В качестве подложки мы возь-  
мем поверхность кристалла гексагонального нитри-  
да бора (h-BN), так как она является идеальной  
подложкой для углеродных нанолент и нанотрубок  
[26, 27].

Прямое моделирование массивов УНТ является  
трудной задачей из-за очень большого числа ато-  
мов. Поэтому для моделирования систем УНТ до-  
полнительно к стандартному методу молекулярной  
динамики были предложены специальные вычисли-  
тельные методы. В работах [28, 29] деформация мас-  
сива УНТ анализировалась с использованием ме-  
зоскопического моделирования. Большие деформа-  
ции УНТ описывались с помощью теории сплошной  
тонкой оболочки [30]. Модули упругости кристал-  
ла УНТ при поперечной нагрузке были оценены в  
работе [31] в приближении абсолютной жесткости  
нанотрубок. В [32] проводилось нелокальное моде-  
лирование на основе континуальной модели пучка  
УНТ. Подход сплошных пучков был использован в  
работе [33]. Для моделирования разрушения пучков  
УНТ использовались нелинейные крупнозернистые  
потенциалы растяжения и изгиба [34].

В данной работе будет использована двумерная  
цепная модель, предложенная ранее для моделиро-  
вания динамики листов графена в [35] и затем моди-  
фицированная для анализа структуры массива УНТ

в [36]. Будет проведено моделирование поперечного  
сжатия многослойных упаковок УНТ для нанотру-  
бок разного диаметра.

## 2. ЦЕПНАЯ МОДЕЛЬ ОДНОСТЕННОЙ НАНОТРУБКИ

Пучок параллельных УНТ удобно описать с по-  
мощью двумерной модели системы циклических мо-  
лекулярных цепей [35, 37]. Для одностенной УНТ со  
структурой зигзаг (с индексом киральности  $(m, 0)$ )  
цепная модель описывает поперечное сечение на-  
нотрубки, образующее кольцевую цепочку из  $N = 2m$   
эффективных частиц, соответствующих продоль-  
ным линиям атомов в нанотрубке (см. рис. 1).

При поперечном сжатии форма поперечного се-  
чения нанотрубки полностью описывает ее дефор-  
мацию. Поэтому сжатие пучка параллельных на-  
нотрубок может быть описано как деформация их по-  
перечных сечений. Такой подход позволяет значи-  
тельно снизить размерность моделируемой молеку-  
лярной системы. Данная модель была ранее успеш-  
но использована для моделирования рулонов нано-  
лент графена [37], накручивания нанолент на на-  
нотрубки [35], поперечного сжатия пучка нанотрубок  
[36] и для анализа механических свойств одностен-

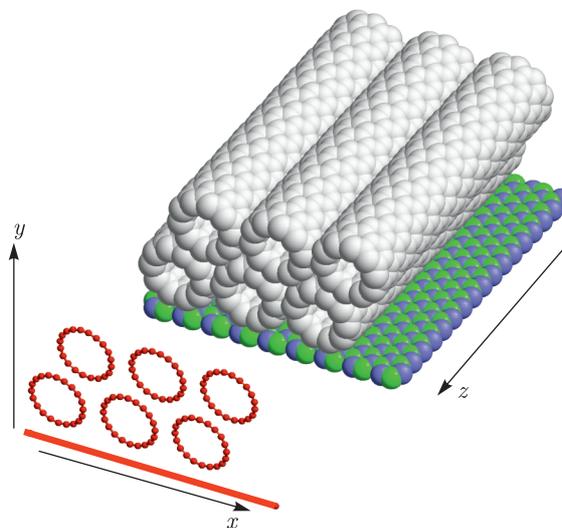


Рис. 1. Схема построения 2D-модели системы параллель-  
ных УНТ, лежащих на плоской подложке. Показаны одно-  
стенные нанотрубки с индексом киральности  $(10, 0)$ , лежа-  
щие на плоской поверхности кристалла h-BN, и поперечное  
сечение системы. Сжатие системы УНТ будет проводится  
по оси  $y$ , по оси  $x$  используются периодические граничные  
условия

ных и многостенных нанотрубок, расположенных на плоских подложках [38, 39].

Рассмотрим для определенности пучок прямых одностенных УНТ с индексом киральности  $(m, 0)$ , ориентированных вдоль оси  $z$  (рис. 1). Поперечное сечение такой нанотрубки состоит из  $N = 2m$  атомов углерода, каждый из которых описывает смещения прямой линии атомов ортогональной плоскости  $xy$ . Гамильтониан поперечного сечения УНТ (циклической цепи из  $N$  атомов) будет иметь вид

$$H = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2} M (\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V(R_n) + U(\theta_n) + W_0(y_n) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l=1 \\ |l-n|>4}}^N W_1(r_{n,l}) \right], \quad (1)$$

где двумерный вектор  $\mathbf{u}_n = (x_n, y_n)$  задает координаты  $n$ -ого атома цепи,  $M = 12m_p$  — масса атома углерода ( $m_p = 1.6603 \cdot 10^{-27}$  кг — масса протона).

Потенциал

$$V(R) = \frac{1}{2} K (R - R_0)^2 \quad (2)$$

описывает продольную жесткость цепи,  $K$  — жесткость взаимодействия,  $R_0$  — равновесная длина связи (шаг цепи),  $R_n = |\mathbf{v}_n|$  — расстояние между соседними узлами  $n$  и  $n+1$  (вектор  $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$ ).

Потенциал

$$U(\theta) = \epsilon_\theta [1 + \cos(\theta)] \quad (3)$$

описывает изгибную жесткость цепи,  $\theta$  — угол между двумя соседними связями, косинус  $n$ -го «валентного» угла

$$\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n) / R_{n-1} R_n.$$

Параметры потенциалов (2) и (3) определены в [35, 40] из анализа дисперсионных кривых наноленты графена: продольная жесткость  $K = 405$  Н/м, шаг цепи  $R_0 = r_c \sqrt{3}/2$  (где  $r_c = 1.418$  Å — длина валентной связи С–С в листе графена,  $R_0 = 1.228$  Å), энергия  $\epsilon_\theta = 3.5$  эВ. Диаметр изолированной нанотрубки  $(m, 0)$

$$D = R_0 / \sin(\pi/2m) \approx 2mR_0/\pi.$$

В гамильтониане (1) потенциал  $W_0(y)$  описывает взаимодействие узлов цепи с подложкой, образуемой плоской поверхностью молекулярного кристалла. Будем считать, что поверхность подложки

совпадает с плоскостью  $y = 0$ . Для определения этого потенциала была численно найдена зависимость энергии взаимодействия атома углерода с подложкой от его расстояния  $y$  до плоской поверхности кристалла. Вычисления [38, 41] показали, что энергия взаимодействия  $W_0(y)$  с хорошей точностью может быть описана потенциалом Леннарда–Джонса  $(k, l)$

$$W_0(h) = \epsilon_0 [k(h_0/h)^l - l(h_0/h)^k] / (l - k), \quad (4)$$

где степень  $l > k$ ,  $\epsilon_0$  — энергия связи атома с подложкой,  $h_0$  — равновесное расстояние до плоскости подложки. Для плоской поверхности кристалла гексагонального нитрида бора (h-BN) энергия связи  $\epsilon_0 = 0.0903$  эВ, равновесное расстояние  $h_0 = 3.46$  Å, степени  $l = 10$  и  $k = 3.75$ .

Потенциал  $W_1(r_{n,l})$  описывает слабые невалентные взаимодействия удаленных узлов цепи  $n$  и  $l$ ,  $r_{n,l} = |\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_n|$  — расстояние между узлами. Этот потенциал также будет использован для описания взаимодействия между узлами разных циклических цепей (нанотрубок). Энергия невалентного взаимодействия узлов цепей с высокой точностью [41] может быть описана потенциалом Леннарда–Джонса (5,11)

$$W_1(r) = \epsilon_1 [5(r_0/r)^{11} - 11(r_0/r)^5] / 6, \quad (5)$$

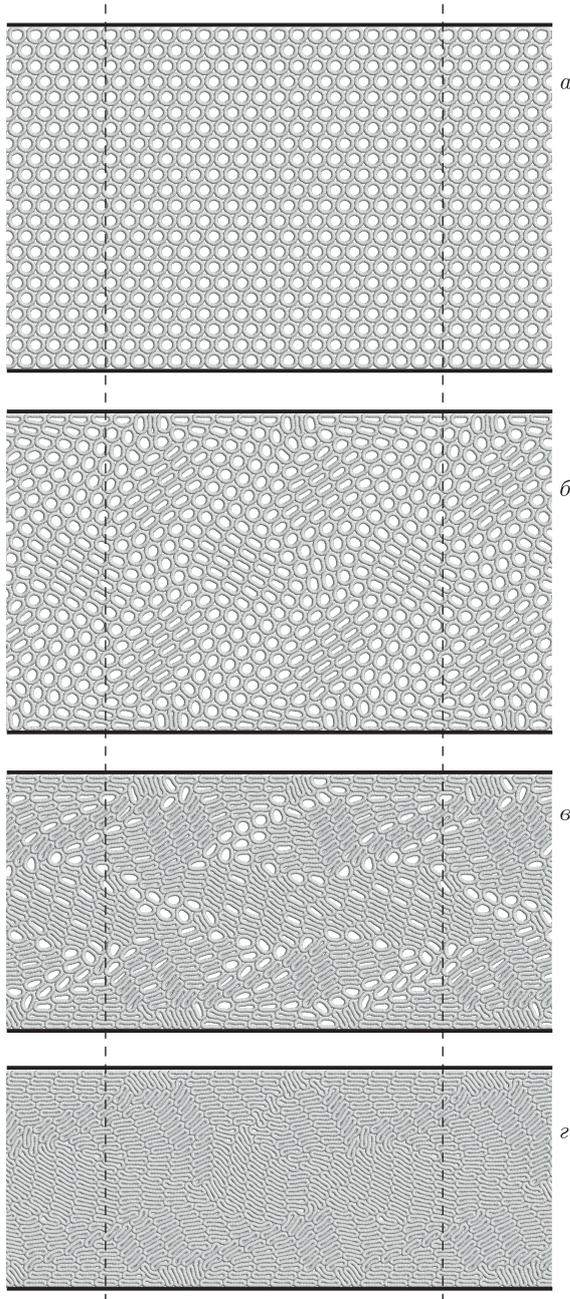
с равновесной длиной  $r_0 = 3.607$  Å и энергией взаимодействия  $\epsilon_1 = 0.00832$  эВ.

### 3. МОДЕЛЬ МНОГОСЛОЙНОЙ УПАКОВКИ НАНОТРУБОК

Рассмотрим систему параллельных  $N_{xy} = N_x N_y$  одностенных УНТ  $(m, 0)$ , расположенную между двумя плоскими подложками ( $N_x$  — число нанотрубок в одном слое, параллельном подложке,  $N_y$  — число слоев), см. рис. 2а. По оси  $x$  будем использовать периодические граничные условия с периодом  $a_x$ .

Пусть координаты  $k$ -й нанотрубки ( $k$ -й цепи) задаются  $2N$ -мерным вектором  $\mathbf{x}_k = \{(x_{k,n}, y_{k,n})\}_{n=1}^N$ ,  $N = 2m$ ,  $k = 1, \dots, N_{xy}$ . Тогда энергия деформации нанотрубки

$$P_1(\mathbf{x}_k) = \sum_{n=1}^N \left[ V(R_{k,n}) + U(\theta_{k,n}) + W_0(y_{k,n}) + W_0(h - y_{k,n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{l=1 \\ |l-n|>4}}^N W_1(r_{k,n,l}) \right], \quad (6)$$



**Рис. 2.** Вид стационарных состояний слоистой структуры из  $N_x \times N_y$  нанотрубок с индексом киральности (15,0) (число нанотрубок в одном слое  $N_x = 18$ , число слоев  $N_y = 22$ , число звеньев в каждой циклической цепи  $N = 30$ ) при расстоянии между сжимающими плоскостями подложек: а —  $h = 27$  нм (энергия состояния  $E_a = 0.0498$  эВ, давление на плоскости  $P = 0.0113$  эВ/Å<sup>3</sup>); б —  $h = 25$  нм ( $E_a = 0.0687$  эВ,  $P = 0.0225$  эВ/Å<sup>3</sup>); в —  $h = 20$  нм ( $E_a = 0.1265$  эВ,  $P = 0.0269$  эВ/Å<sup>3</sup>); г —  $h = 17$  нм ( $E_a = 0.1770$  эВ,  $P = 0.0578$  эВ/Å<sup>3</sup>). Горизонтальные прямые показывают сжимающие плоскости, вертикальные — границы периодической ячейки (период  $a_x = 26.74$  нм)

где  $h$  — расстояние между поверхностями плоских подложек.

Энергия взаимодействия двух нанотрубок с координатами  $\mathbf{x}_{k_i} = \{\mathbf{u}_{k_i,n}\}_{n=1}^N$ ,  $i = 1, 2$ ,

$$P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2}) = \sum_{n_1=1}^N \sum_{n_2=1}^N W_1(r_{k_1,n_1;k_2,n_2}), \quad (7)$$

где расстояние между узлами цепей  $r_{k_1,n_1;k_2,n_2} = |\mathbf{u}_{k_2,n_2} - \mathbf{u}_{k_1,n_1}|$ .

Потенциальная энергия упаковки нанотрубок с учетом периодического граничного условия по оси  $x$  будет иметь вид

$$E = \sum_{k=1}^{N_{xy}} P_1(\mathbf{x}_k) + \sum_{k_1=1}^{N_{xy}-1} \sum_{k_2=k_1+1}^{N_{xy}} [P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2}) + P_2(\mathbf{x}_{k_1}, \mathbf{x}_{k_2} + a_x \mathbf{e}_x)], \quad (8)$$

где вектор  $\mathbf{e}_x = \{(1, 0)\}_{n=1}^N$ .

Для нахождения основного состояния многослойной упаковки нанотрубок при подвижных поверхностях подложек, т. е. при отсутствии поперечного сжатия, нужно решить задачу на минимум энергии системы

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{x}_k\}_{k=1}^{N_{xy}}, h. \quad (9)$$

Для нахождения стационарного состояния сжатой упаковки нужно решить задачу на минимум энергии

$$E \rightarrow \min : \{\mathbf{x}_k\}_{k=1}^{N_{xy}} \quad (10)$$

при фиксированном значении расстояния между сжимающими стенками  $h$ .

Задачи на минимум энергии (9), (10) решались численно методом сопряженного градиента (использовалась Fortran-программа CONMIN). Каждое стационарное состояние упаковки

$$\{[(x_{k,n}^0, y_{k,n}^0)]_{n=1}^N\}_{k=1}^{N_{xy}}$$

будет характеризоваться удельной энергией  $E_a = E/N_a$ , где  $N_a = N_x N_y N$  — общее число атомов в системе циклических цепей, и давлением на плоскости подложки

$$P = \frac{1}{3a_x r_c} \sum_{k=1}^{N_{xy}} [W'_0(h - y_{k,n}^0) - W'_0(y_{k,n}^0)].$$

#### 4. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ СЖАТОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ УПАКОВКИ УНТ

Анализ возможных стационарных состояний УНТ на плоской подложке [38] показывает, что

одностенная УНТ с индексом киральности  $(m, 0)$  имеет только одну устойчивую конфигурацию при  $m < 32$  и две устойчивые конфигурации (конфигурацию с внутренней полостью и конфигурацию без полости) при  $m \geq 32$ . Поэтому следует ожидать, что упаковка нанотрубок при  $m > 32$  (при диаметре  $D > 2.5$  нм) может иметь много стационарных состояний, которые будут отличаться друг от друга долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии.

Рассмотрим многослойные упаковки нанотрубок с малым, средним и большим диаметром. Для этого возьмем три значения индекса  $m = 15, 30$  и  $60$  (нанотрубки с этими индексами имеют диаметры  $D = 1.17, 2.35$  и  $4.69$  нм).

Вначале возьмем упаковку УНТ  $(15,0)$  с числом слоев  $N_y = 22$ , числом нанотрубок в одном слое  $N_x = 18$  и периодом  $a_x = 26.74$  нм (см. рис. 2а). Численное решение задачи на минимум энергии (9) показало, что без сжатия данная 22-слойная упаковка УНТ имеет толщину  $h_0 = 28.056$  нм и удельную энергию (энергию на один атом)  $E_a^0 = 0.04717$  эВ. Возьмем это стационарное состояние в качестве начальной точки при решении задачи на минимум (10) с  $h = h_0$ . Затем будем постепенно уменьшать расстояние между слоями  $h$  и снова решать эту задачу. В результате мы получим стационарные состояния сжатой  $N_y$ -слойной упаковки с  $h < h_0$ .

Зависимость энергии  $E_a$  22-слойной упаковки УНТ  $(15,0)$  и давления на стенки подложек  $P$  от толщины упаковки  $h$  показана на рис. 3. Анализ изменения структуры упаковки при уменьшении ее толщины показал, что существует два характерных значения расстояния между сжимающимися плоскостями  $h_1 = 25.8$  нм и  $h_2 = 19.5$  нм, при которых меняется тип деформации нанотрубок. При  $h_1 < h < h_0$  происходит равномерное сжатие всех нанотрубок, при котором все они сохраняют цилиндрическую форму (см. рис. 2а). При  $h_2 < h < h_1$  нанотрубки сжимаются неоднородно, вначале образуются области сильно- и слабосжатых (цилиндрических) нанотрубок (см. рис. 2б). Дальнейшее сжатие приводит к схлопыванию сильносжатых и уменьшению числа слабосжатых нанотрубок (см. рис. 2в). Уменьшение  $h$  приводит к монотонному увеличению доли коллапсированных УНТ. Энергия упаковки  $E_a$  при этом линейно увеличивается, а давление на стенки  $P$  остается почти постоянным. При  $h = h_2$  почти все нанотрубки схлопываются (см. рис. 2з). Здесь дальнейшее сжатие упаковки (уменьшение  $h$ ) приводит уже к сильному росту энергии и давления.

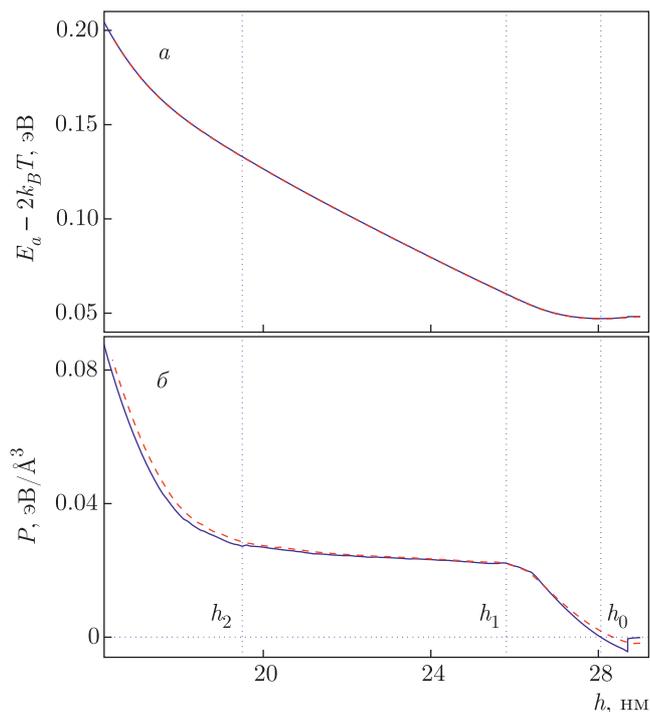
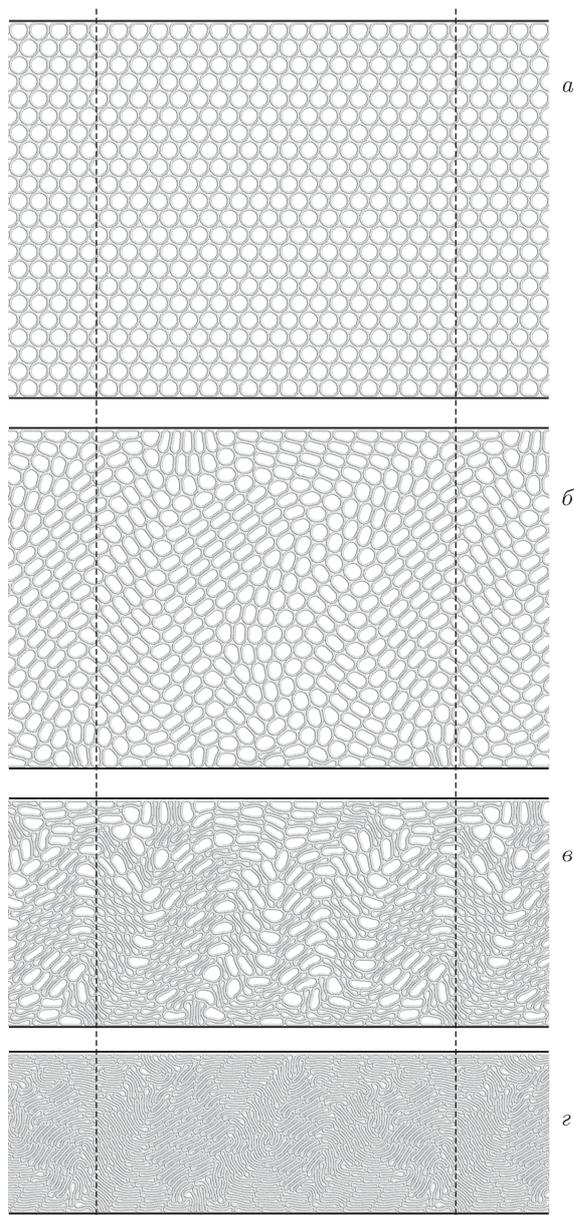


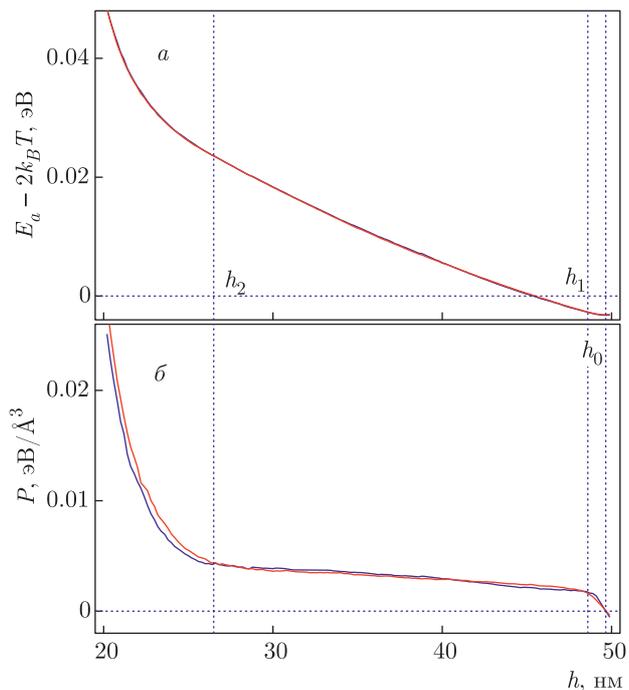
Рис. 3. Зависимость удельной энергии  $E_a = E/N_a$  (а) и давления  $P$  (б) от расстояния между сжимающимися плоскостями  $h$  для слоистой структуры  $N_x \times N_y$  нанотрубок  $(15, 0)$  ( $N_x = 18, N_y = 22, N = 30$ , общее число атомов  $N_a = N_x N_y N$ , период  $a_x = 26.74$  нм). Характерные значения  $h_0 = 28.056$  нм,  $h_1 = 25.8$  нм,  $h_2 = 19.5$  нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре  $T = 0$ , штриховые (красные) кривые — при  $T = 300$  К

Сжатие многослойной упаковки УНТ  $(30,0)$  тоже происходит по похожему сценарию. Рассмотрим 22-слойную упаковку с числом нанотрубок в одном слое  $N_x = 18$  и периодом  $a_x = 47.82$  нм (см. рис. 4а). Численное решение задачи на минимум энергии (9) показало, что без сжатия данная упаковка имеет толщину  $h_0 = 49.660$  нм и удельную энергию  $E_a^0 = -0.00323$  эВ. Зависимость энергии упаковки  $E_a$  и давления на стенки подложек  $P$  от толщины упаковки показана на рис. 5. Здесь тоже имеются два характерных значения расстояния между подложками  $h_1 = 48.6$  и  $h_2 = 26.5$  нм. При  $h_1 < h < h_0$  происходит однородное сжатие всех нанотрубок, а при  $h_2 < h < h_1$  — их неоднородное сжатие. Вначале также образуются области сильно- и слабосжатых нанотрубок (рис. 4б), затем сильносжатые нанотрубки схлопываются (рис. 4в), а дальнейшее сжатие приводит к монотонному росту доли коллапсированных нанотрубок. Энергия упаковки  $E_a$  при этом линейно растет, а давление очень слабо уве-



**Рис. 4.** Вид стационарных состояний слоистой структуры из  $N_x \times N_y$  нанотрубок с индексом киральности (30,0) ( $N_x = 18, N_y = 22, N = 60$ , период  $a_x = 47.82$  нм) при расстоянии между сжимающими плоскостями: *a* —  $h = 49.9$  нм ( $E_a = -0.0032$  эВ,  $P = -0.00056$  эВ/Å<sup>3</sup>); *б* —  $h = 45$  нм ( $E_a = 0.0003$  эВ,  $P = 0.00214$  эВ/Å<sup>3</sup>); *в* —  $h = 30$  нм ( $E_a = 0.0184$  эВ,  $P = 0.00385$  эВ/Å<sup>3</sup>); *г* —  $h = 21$  нм ( $E_a = 0.0394$  эВ,  $P = 0.0172$  эВ/Å<sup>3</sup>)

личивается с уменьшением  $h$ . При  $h = h_2$  почти все нанотрубки схлопываются (рис. 4г) и дальнейшее уменьшение  $h$  уже приводит к резкому росту энергии и давления.

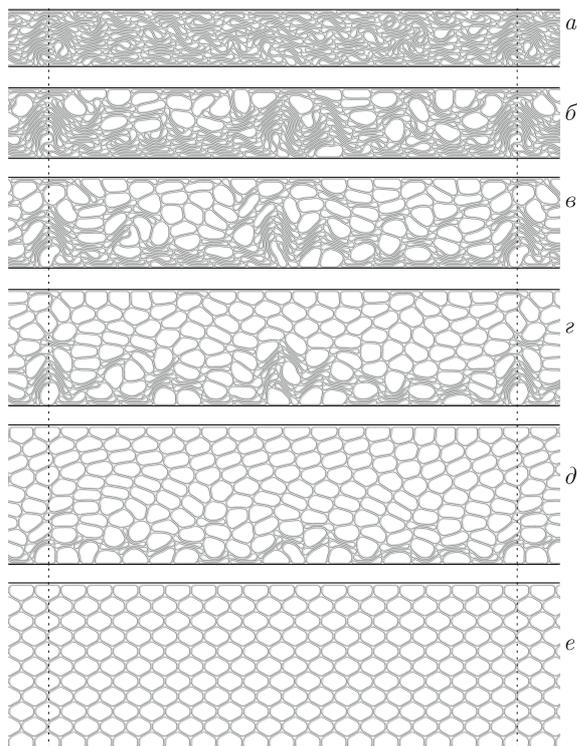


**Рис. 5.** Зависимость удельной энергии  $E_a$  (*a*) и давления  $P$  (*б*) от расстояния между сжимающими плоскостями  $h$  для слоистой структуры  $N_x \times N_y$  нанотрубок (30,0) ( $N_x = 18, N_y = 22, N = 60, a_x = 47.82$  нм). Характерные значения  $h_0 = 49.660$  нм,  $h_1 = 48.6$  нм,  $h_2 = 26.5$  нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре  $T = 0$ , штриховые (красные) кривые — при  $T = 300$  К

Отметим, что рассмотренное сжатие упаковок УНТ (15,0) и (30,0) (нанотрубок малого и среднего диаметра) происходит упруго. Если взять любое сильносжатое стационарное состояние упаковки и разрешить свободное движение сжимающих стенок, то упаковка расширится и вернется в свое основное несжатое состояние с энергией  $E_a = E_a^0$ , толщиной  $h = h_0$  и давлением на стенки  $P = 0$ .

Сжатие многослойной упаковки нанотрубок большого диаметра происходит по другому сценарию. Рассмотрим 11-слойную упаковку УНТ (60,0) с числом нанотрубок в одном слое  $N_x = 18$  и периодом  $a_x = 103.29$  нм (см. рис. 6е). Моделирование показало, что здесь уже нет одного основного состояния несжатой упаковки.

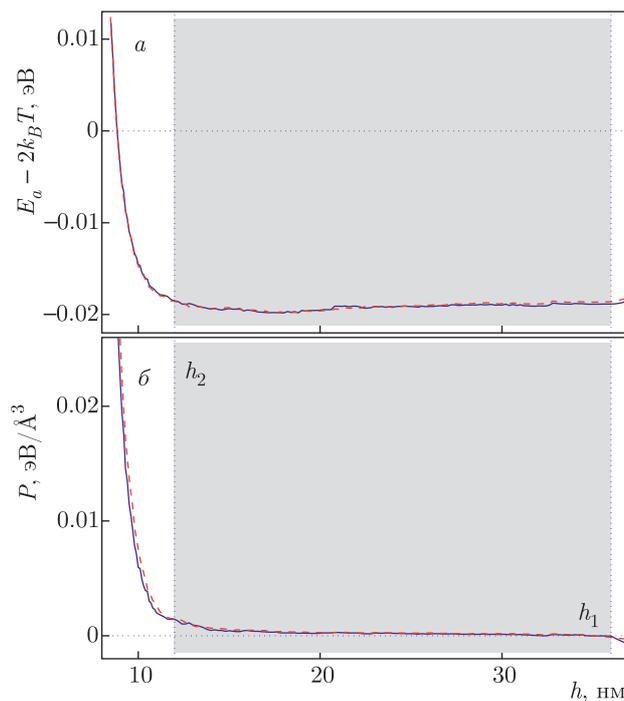
Возьмем вначале расстояние между сжимающими стенками  $h = 36.8$  нм и, решив задачу на минимум (10), получим стационарное состояние упаковки открытых (неколлапсированных) нанотрубок. Затем будем постепенно уменьшать расстояние между стенками  $h$  и снова решать задачу (10). Решение



**Рис. 6.** Вид стационарных состояний слоистой структуры из  $N_x \times N_y$  нанотрубок с индексом киральности  $(60, 0)$  ( $N_x = 18, N_y = 11, N = 120, a_x = 103.29$  нм) при расстояниях между свободно двигающимися плоскостями:  $a - h = 12.017$  нм (энергия состояния  $E_a = -0.0184$  эВ),  $b - h = 14.956$  нм ( $E_a = -0.0196$  эВ),  $в - h = 19.547$  нм ( $E_a = -0.0199$  эВ),  $г - h = 25.221$  нм ( $E_a = -0.0194$  эВ),  $д - h = 30.301$  нм ( $E_a = -0.0191$  эВ),  $e - h = 35.969$  нм ( $E = -0.0189$  эВ)

этой задачи показало, что сжатие (сближение стенок) приводит к коллапсированию (схлопыванию) части нанотрубок. Число коллапсированных нанотрубок монотонно возрастает с уменьшением  $h$ . При  $h = 11$  нм практически все нанотрубки уже находятся в схлопнутом состоянии.

Зависимость энергии  $E_a$  и давления на стенки  $P$  от расстояния между сжимающими стенками  $h$  представлены на рис. 7. Как видно на рисунке, область значений  $h$  можно разделить на три зоны. При  $h > h_1 = 36$  нм стенки растягивают многослойную упаковку открытых нанотрубок. Сжатие упаковки начинается происходить только при расстоянии между слоями  $h < h_1$ . В интервале значений  $h_2 < h < h_1$ ,  $h_2 = 12$  нм сжатие происходит за счет роста доли коллапсированных нанотрубок (рис. 6д,г,в,б). Энергия упаковки при сжатии сначала незначительно убывает, а затем растет (минимум

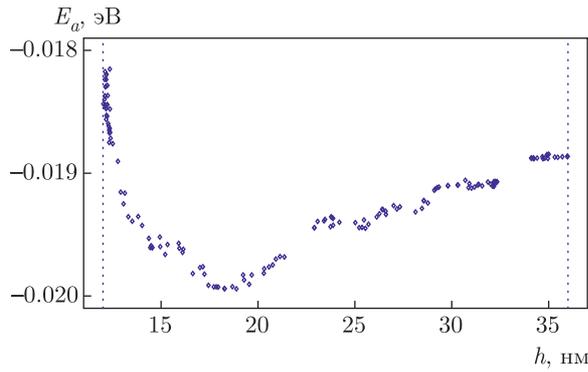


**Рис. 7.** Зависимость удельной энергии  $E_a$  (а) и давления  $P$  (б) от расстояния между сжимающими плоскостями  $h$  для слоистой структуры  $N_x \times N_y$  нанотрубок  $(60, 0)$  ( $N_x = 18, N_y = 11, N = 120, a_x = 103.29$  нм). Характерные значения  $h_0 = h_1 = 36$  нм,  $h_2 = 12$  нм. Сплошные (синие) кривые показывают зависимость для состояний системы нанотрубок при температуре  $T = 0$ , штриховые (красные) кривые — при  $T = 300$  К. Серым цветом показана область пластических деформаций

достигается при  $h = 17$  нм). Давление на сжимающие стенки при  $h_2 < h < h_1$  всегда остается малым. При  $h = h_2$  практически все нанотрубки оказываются в схлопнутом состоянии. Дальнейшее сжатие упаковки уже приводит к быстрому росту энергии и давления.

Сжатие упаковки нанотрубок большого диаметра при  $h_2 < h < h_1$  происходит неупруго. Если взять сжатое стационарное состояние и разрешить свободное движение стенок (решить задачу на минимум (9)), то толщина упаковки практически не изменится. Таким образом, при нулевом давлении на стенки многослойная упаковка имеет много устойчивых стационарных состояний (см. рис. 6).

Зависимость энергии этих состояний от толщины упаковки представлена на рис. 8. Как видно на рисунке, стационарные состояния слабо различаются по энергии, они отличаются друг от друга значением доли коллапсированных нанотрубок. При максимальной толщине упаковки  $h = h_1$  все нанотруб-



**Рис. 8.** Зависимость удельной энергии  $E_a$  стационарных состояний слоистых структур из  $N_x \times N_y$  нанотрубок (60, 0) ( $N_x = 18, N_y = 11, N = 120$ ) от расстояния  $h$  между подвижными плоскими подложками

ки находятся в открытом (не схлопнутом) состоянии (рис. 6е), а при минимальной толщине  $h = h_2$  все нанотрубки находятся в коллапсированном состоянии (рис. 6а).

Отметим, что при моделировании многослойных упаковок использовались периодические по оси  $x$  структуры с  $N_x = 18$  нанотрубками в слое. Вычисления показали, что увеличение в два раза периода  $a_x$  и числа  $N_x$  не приводят к изменению вида зависимостей удельной энергии  $E_a$  и давления  $P$  от толщины упаковки  $h$ . Поэтому используемые периодические граничные условия не влияют на полученные результаты. Кроме упаковок с  $N_y = 22$  слоями были рассмотрены и упаковки с  $N_y = 11, 5$  и 3 слоями. Вид зависимостей  $E_a(h), P(h)$  не меняется качественно с изменением числа слоев упаковки, меняются только характерные значения толщины упаковок  $h_0, h_1$  и  $h_2$ .

Таким образом, многослойная упаковка одинаковых одностенных нанотрубок большого диаметра является мультстабильной системой. Система имеет много стационарных состояний, которые характеризуются долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном состоянии. Толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок. Для УНТ (60,0) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие упаковки не является упругим, оно за счет коллапса части нанотрубок только переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Сжатие становится упругим только при  $h < h_2$ , когда все нанотрубки оказываются в коллапсированном состоянии.

### 5. УЧЕТ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Для проверки устойчивости стационарных состояний многослойных упаковок УНТ было проведено молекулярно-динамическое моделирование при температуре  $T = 300$  К. Для моделирования тепловых колебаний упаковки нанотрубок нужно численно проинтегрировать систему уравнений Ланжевена

$$M\ddot{\mathbf{x}}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_k} - \Gamma M \dot{\mathbf{x}}_k - \Xi_k, \quad k = 1, \dots, N_{xy}, \quad (11)$$

где  $\mathbf{x}_k$  —  $2N$ -мерный вектор, задающий координаты  $k$ -й нанотрубки,  $E$  — потенциальная энергия молекулярной системы (8),  $\Gamma = 1/t_r$  — коэффициент трения (время релаксации термостата  $t_r = 1$  пс),

$$\Xi_k = \{(\xi_{k,n,1}, \xi_{k,n,2})\}_{n=1}^N$$

—  $2N$ -мерный вектор нормально распределенных случайных сил Ланжевена с функциями корреляции

$$\begin{aligned} \langle \xi_{k_1, n_1, i}(t_1) \xi_{k_2, n_2, j}(t_2) \rangle = \\ = 2Mk_B T \Gamma \delta_{k_1 k_2} \delta_{n_1 n_2} \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2) \end{aligned}$$

( $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура термостата).

В качестве начального условия системы уравнений (11) возьмем стационарное состояние сжатой многослойной упаковки нанотрубок  $\{\mathbf{x}_k^0\}_{k=1}^{N_{xy}}$  (положим  $\{\mathbf{x}_k(0) = \mathbf{x}_k^0, \dot{\mathbf{x}}_k(0) = \mathbf{0}\}_{k=1}^{N_{xy}}$ ). Численное интегрирование системы уравнений движения (11) показало, что все стационарные состояния многослойных упаковок устойчивы к тепловым колебаниям. Как видно на рис. 3, 5, 7, учет тепловых колебаний не приводит к существенным изменениям вида зависимостей  $E_a(h)$  и  $P(h)$ .

Найдем плотность частотного спектра колебаний упаковки УНТ. Для этого сначала численно проинтегрируем систему уравнений Ланжевена (11) в течение времени  $t = 20t_0$  для достижения теплового равновесия с термостатом. Затем отключим взаимодействие молекулярной системы с термостатом и рассмотрим далее динамику, задаваемую системой уравнений движения

$$M\ddot{\mathbf{x}}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_k}, \quad k = 1, \dots, N_{xy}. \quad (12)$$

Система уравнений движения (12) интегрировалась численно, находилась зависимость скоростей частиц  $\dot{\mathbf{x}}_k(t)$  от времени  $t$ . Затем с помощью быстрого преобразования Фурье находилась плотность частотного спектра  $p(\omega)$ , нормированная условием

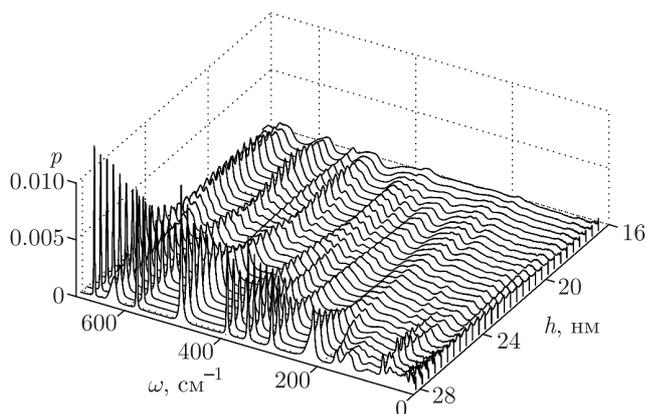


Рис. 9. Зависимость плотности частотного спектра  $p(\omega)$  колебаний 22-слойной упаковки УНТ (15, 0) от ее толщины (от ее сжатия)  $h$  ( $N_y = 22$ ,  $N_x = 18$ ,  $a_x = 26.74$  нм, температура  $T = 300$  К)

$$\int_0^{\infty} p(\omega) d\omega = 1.$$

Численное моделирование показало, что при отсутствии сжатия, когда многослойная упаковка УНТ имеет структуру правильной решетки (рис. 2а, 4а, 6е), плотность частотного спектра упаковки  $p(\omega)$  имеет ярко выраженные пики, говорящие о наличии в частотном спектре фононных зон (см. рис. 9). Сжатие приводит к разрушению регулярной решетки. В плотности частотного спектра это проявляется как постепенное уменьшение пиков, переходящее в их исчезновение. С уменьшением расстояния между сжимающими стенками  $h$  все пики монотонно уменьшаются. Как видно на рис. 9, плотность частотного спектра сильносжатой упаковки, в которой все нанотрубки коллапсированы и образуют слабоупорядоченные структуры (рис. 2г, 4г, 6а), уже не имеет пиков.

Системы уравнение движения (11), (12) интегрировались численно с помощью скоростной формы разностной схемы Верле [42]. Все программы для моделирования были написаны авторами с использованием языка Fortran. Для визуализации полученных результатов использовались программы RasMol и RasTop. Основные вычисления проводились на суперкомпьютерах МСЦ РАН.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что сжатие многослойных упаковок одностенных УНТ происходит упруго только для нанотрубок с диаметром

$D < 2.5$  нм. Моделирование сжатия такой упаковки, находящейся между двумя плоскими сдавливающими подложками (стенками), показало, что сжатие разделяется на три стадии. Всегда есть три характерных расстояния между сдавливающими плоскостями  $h_0 > h_1 > h_2$ , где  $h_0$  — ширина основного состояния несжатой упаковки. В первой стадии при расстоянии между плоскостями  $h_1 < h < h_0$  происходит однородное сжатие всех нанотрубок, во второй стадии, при  $h_2 < h < h_1$ , происходит уже неоднородное сжатие. Здесь вначале образуются области сильно- и слабосжатых нанотрубок. Дальнейшее сближение стенок приводит к схлопыванию сильносжатых и уменьшению числа слабосжатых нанотрубок. Уменьшение расстояния между стенками  $h$  приводит к монотонному увеличению доли коллапсированных нанотрубок. Энергия упаковки при этом растет пропорционально  $h$ , а давление на стенки слабо увеличивается. При сильном сжатии  $h < h_2$  уже все нанотрубки схлопываются и уменьшение  $h$  приводит к резкому росту энергии и давления. Снятие давления на стенки приводит к возвращению упаковки в основное несжатое состояние с толщиной  $h_0$ .

При  $D > 2.5$  нм сжатие многослойных упаковок уже происходит неупруго и приводит к пластическим деформациям. Нанотрубки большого диаметра могут находиться в двух устойчивых состояниях: в открытом состоянии с большой внутренней полостью и в закрытом (схлопнутом) состоянии. Поэтому многослойная упаковка таких одинаковых нанотрубок становится мультистабильной системой. Упаковка имеет много стационарных состояний, которые характеризуются долей нанотрубок, находящихся в коллапсированном (в схлопнутом) состоянии. Толщина упаковки монотонно уменьшается с увеличением доли таких нанотрубок. Для УНТ с индексом киральности (60,0) (диаметр  $D = 4.69$  нм) в зависимости от доли коллапсированных нанотрубок толщина 11-слойной упаковки может меняться от 12 до 36 нм. Поперечное сжатие упаковки не является упругим, оно за счет коллапса части нанотрубок только переводит упаковку из одного стационарного состояния в другое, имеющее меньшую толщину. Сжатие становится упругим, только когда все нанотрубки оказываются в коллапсированном состоянии.

Все стационарные состояния многослойной упаковки УНТ при  $T = 300$  К устойчивы к тепловым колебаниям. При отсутствии сжатия упаковка имеет структуру правильной решетки, поэтому плотность частотного спектра тепловых колебаний

атомов упаковки имеет ярко выраженные пики, говорящие о наличии в частотном спектре фононных зон. Сжатие упаковки приводит к разрушению регулярной решетки. В плотности частотного спектра это проявляется как постепенное уменьшение пиков, переходящее в их исчезновение.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-58-45036 ИНД\_а). Вычислительные ресурсы предоставлены межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович, *ЖФХ* **26**, 88 (1952).
2. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
3. S. Iijima, *Nature (London, U. K.)* **354**, 56 (1991).
4. А. В. Елецкий, *УФН* **172**, 401 (2002).
5. D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu, M.-F. Yu, and R. S. Ruoff, *Appl. Mech. Rev.* **55**, 495 (2002).
6. J. Di, S. Fang, F. A. Moura, D. S. Galvao, J. Bykova, A. Aliev, M. J. d. Andrade, X. Lepro, N. Li, C. Haines, R. Ovalle-Robles, D. Qian, and R. H. Baughman, *Adv. Mat.* **28**, 6598 (2016).
7. Y. Bai, R. Zhang, X. Ye, Z. Zhu, H. Xie, B. Shen, D. Cai, B. Liu, C. Zhang, Z. Jia, S. Zhang, X. Li, and F. Wei, *Nature Nanotechn.* **13**, 589 (2018).
8. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996).
9. R. R. Schlittler, J. W. Seo, J. K. Gimzewski, C. Durkan, M. S. M. Saifullah, and M. E. Welland, *Science* **292**, 1136 (2001).
10. B. C. Liu, T. J. Lee, S. H. Lee, C. Y. Park, and C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 55 (2003).
11. Y. Li, X. Zhang, X. Tao, J. Xu, W. Huang, J. Luo, Z. Luo, T. Li, F. Liu, Y. Bao, and H. J. Geise, *Carbon* **43**, 295 (2005).
12. J. Tersoff and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 676 (1994).
13. Э. Г. Раков, *Усп. хим.* **82**, 27 (2013).
14. N. S. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Nature* **377**, 135 (1995).
15. G. Gao, T. Çağın, and W. A. Goddard III, *Nanotechnology* **9**, 184 (1998).
16. J. Xiao, B. Liu, Y. Huang, J. Zuo, K.-C. Hwang, and M.-F. Yu, *Nanotechnology* **18**, 395703 (2007).
17. T. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175501 (2008).
18. J. A. Baimova, Q. Fan, L. Zeng, Z. Wang, S. V. Dmitriev, X. Feng, and K. Zhou, *J. Nanomater.* **2015**, 186231 (2015).
19. A. Impellizzeri, P. Briddon, and C. P. Ewels, *Phys. Rev. B* **100**, 115410 (2019).
20. M. M. Maslov, K. S. Grishakov, M. A. Gimaldinova, and K. P. Katin, *Fuller. Nanotub. Car. Nanostructures* **28**, 97 (2020).
21. T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, *Phys. Rev. B* **58**, 13870 (1998).
22. J. Xie, Q. Xue, H. Chen, D. Xia, C. Lv, and M. Ma, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2100 (2010).
23. X. Yuan and Y. Wang, *Nanotechnology* **29**, 075705 (2018).
24. A. Y. Cao, P. L. Dickrell, W. G. Sawyer, M. N. Ghaseemi-Nejhad, and P. M. Ajayan, *Science* **310**, 1307 (2005).
25. L. K. Rysaeva, E. A. Korznikova, R. T. Murzaev, D. U. Abdullina, A. A. Kudreyko, J. A. Baimova, D. S. Lisovenko, and S. V. Dmitriev, *Facta Univ. Ser. Mech. Eng.* **18**, 1 (2020).
26. J. Wang, F. Ma and M. Sun, *RSC Adv.* **7**, 16801 (2017).
27. C. Ling-Xiu, W. Hui-Shan, J. Cheng-Xin, C. Chen, and W. Hao-Min, *Acta Physica Sinica.* **68**, 168102 (2019).
28. B. K. Wittmaack, A. N. Volkov, and L. V. Zhigilei, *Compos. Sci. Technol.* **166**, 66 (2018).
29. B. K. Wittmaack, A. N. Volkov, and L. V. Zhigilei, *Carbon* **143**, 587 (2019).
30. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).
31. E. Saether, S. J. V. Frankland, and R. B. Pipes, *Compos. Sci. Technol.* **63**, 1543 (2003).
32. H. Raffi-Tabar, E. Ghavanloo, and S. A. Fazelzadeh, *Phys. Rep.* **638**, 1 (2016).

33. V. M. Harik, Sol. State Commun. **120**, 331 (2001).
34. J. Ji, J. Zhao, and W. Guo, J. Mech. Phys. Sol. **128**, 79 (2019).
35. A. V. Savin, E. A. Korznikova, and S. V. Dmitriev, Phys. Rev. B **92**, 035412 (2015).
36. E. A. Korznikova, L. K. Rysaeva, A. V. Savin, E. G. Soboleva, E. G. Ekomasov, M. A. Ilgamov, and S. V. Dmitriev, Materials **12**, 3951 (2019).
37. A. Savin, E. Korznikova, S. Dmitriev, and E. Soboleva, Comp. Mater. Sci. **135**, 99 (2017).
38. А. В. Савин, О. И. Савина, ФТТ **61**, 2257 (2019).
39. А. В. Савин, О. И. Савина, ФТТ **63**, 137 (2021).
40. А. В. Савин, Е. А. Корзникова, С. В. Дмитриев, ФТТ **57**, 2278 (2015).
41. A. V. Savin, E. A. Korznikova, and S. V. Dmitriev, Phys. Rev. B **99**, 235411 (2019).
42. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).