

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

С.В. Стариков

Объединённый институт высоких температур РАН, 125412, Москва,
ул. Ижорская 13, строение 2
Московский физико-технический институт (ГУ), 141700, Долгопрудный,
пер. Институтский 9

Аннотация

В данной работе методом молекулярной динамики были исследованы упругие и прочностные свойства одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). Рассчитаны значения жесткости и коэффициента Пуассона при различных геометрических параметрах УНТ и температурах. Проанализировано поведение этих величин в ходе осевой деформации. Установлено что в зависимости от геометрических параметров деформация УНТ при сжатии может проходить по трём различным механизмам. Рассчитаны значения предельной деформации УНТ при сжатии.

MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

In the work an elastic properties of nanotubes was investigated by a method molecular dynamic simulation. Values of rigidity and Poisson factor was calculated ed at various geometric parameters of nanotubes. It is established that the Poisson factor strongly depends on chirality. It is shown that the type of loss of stability at compression depends on geometrical parameters.

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными упругими и прочностными свойствами. Большая величина прочности на разрыв, многофункциональность, малый вес и жёсткость делают УНТ привлекательными для создания композиционных материалов на их основе, электронных и механических устройств наномасштаба. Несмотря на большую практическую значимость, механические свойства УНТ изучены не полностью. Результаты различных экспериментальных измерений и теоретических расчетов механических характеристик УНТ сильно различаются между собой, порою больше чем на порядок [1-6].

Классическая теория упругости [7] утверждает, что гексагональный двухмерный кристалл имеет только две независимые константы упругости, например модуль Юнга Y и коэффициент Пуассона ν . Теоретические оценки Y дают значения от 5.5 ТПа [4] до 0.5 ТПа [5]. Большой разброс значений этой величины получил название – парадокс Якобсона. Часть противоречий возникает из-за различий в подходах определения Y . Принято считать, что геометрия УНТ совпадает с геометрией полого цилиндра (трубы) с толщиной стенки h . Следовательно, если для характеристики его объёмных свойств использовать классическое определение модуля Юнга, то проявится сильная зависимость от h :

$$Y = (S_0 h)^{-1} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \text{ при } \varepsilon = 0, \quad (1)$$

где ε – степень деформации, E – полная энергия УНТ, S_0 – начальная (равновесная) площадь боковой поверхности УНТ. Существуют разные подходы в определении величины h . Самый простой способ заключается в принятии h равной среднему расстоянию между графеновыми плоскостями в графите (3.4 Å). Существует более сложный, но и более обоснованный способ определения h предложенный и развитый в работах [1,

6]. В основе этого подхода лежит предположение из классической теории оболочек [7], что Y характеризует как сопротивление растяжению (или сжатию) так и сгибанию УНТ. Таким образом, если независимо рассчитать жёсткости при различных типах деформации, то можно рассчитать и толщину УНТ h . В работах [1, 6] вычисленное значение h составило около 0.7÷0.9 Å и зависело от геометрии УНТ и типа деформации.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики детально изучены механические свойства одиночных УНТ. Вместо Y представлены результаты для жёсткости УНТ при растяжении и сжатии. Жесткость в отличие от Y в данном случае является однозначно определённой величиной и не приводит к упомянутым выше противоречиям. Расчёты были проведены при различных геометрических параметрах УНТ и температурах. Также в ходе работы была установлена интересная зависимость ν от степени деформации. Характер этой зависимости существенно зависел от геометрии УНТ и в первую очередь определялся хиральностью.

Помимо механических свойств УНТ в упругой области, были изучены процессы потери устойчивости при сжатии. Выяснилось, что в зависимости от геометрических параметров проявляются различные механизмы потери устойчивости. Для малых радиусов и больших длин УНТ при сжатии ведёт себя подобно стержню и наблюдается прогиб при достижении предельной деформации. Для больших радиусов и малых длин УНТ подобна оболочке и при сжатии происходит “схлопывание”.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работах [1, 3–6] обсуждалось молекулярно-динамическое моделирование УНТ. Главная особенность заключается в выборе потенциала межатомного взаимодействия. В данной работе для описания движения углерода использовался потенциал Бренера – Стюарта [8]. Этот потенциал имеет следующий вид:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^B + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, l \neq i, j, k} E_{kijl}^T \right], \quad (2)$$

где первое слагаемое E_{ij}^B описывает взаимодействие ближайших атомов друг с другом (расстояние между атомами x меньше, чем 2 \AA) и аналогично короткодействующей составляющей потенциала Бренера для углеводородных соединений из работы [9] (различие заключается лишь в немного измененных коэффициентах аппроксимации). Взаимодействие E_{ij}^B имеет многочастичный характер и учитывает порядок химической связи атомов. Второе слагаемое E_{ij}^{LJ} в формуле (2) является Леннард-Джонсовским взаимодействием, действующим на расстояниях $2 < x < 10.2 \text{ \AA}$. Последнее слагаемое E_{kijl}^T в формуле (2) представляет собой энергию торсионного взаимодействия.

В рамках этой работы были исследованы механические свойства УНТ типа “зигзаг” и “кресло”. Расчёты проводились при различных геометрических параметрах УНТ (длине l и радиусе r) и температурах системы в интервале от 10 К до 700 К. Величина l бралась в интервале от 60 \AA до 186 \AA . Выведение к нужной температуре происходило с помощью термостата Ланжевена. Число атомов УНТ изменялось от 360 до 2736. Временной шаг интегрирования уравнений движения Δt был равен 0.001 пс.

В ходе молекулярно-динамического моделирования над УНТ осуществлялось две операции – сжатие и растяжение. Это производилось следующим образом: на одном конце “замораживался” один атомный слой (кольцо), а на другом конце атомам присваивалась постоянная скорость v , которая сжимала или растягивала УНТ. Специально проводились расчёты, чтобы определить, при какой скорости деформацию можно считать квазистатической. Установлено что вычисляемые характеристики перестают зависеть от скорости деформации при $v < 0.1 \text{ \AA/пс}$. Величина v была выбрана равной 0.01 \AA/пс .

При расчёте фиксировались две зависимости: эффективной приложенной силы от степени деформации $F(\epsilon)$ и коэффициента Пуассона от степени деформации $\nu(\epsilon)$. Данные величины вычислялись по следующим формулам:

$$F = -dE/dl, \quad (3)$$

$$\nu = -\frac{(r - r_0)}{\epsilon r_0} \quad (4)$$

где E – полная энергия системы; r_0 – начальный радиус в равновесии, степень деформации ϵ определялась как $\epsilon = (l - l_0)/l_0$ (в дальнейшем будем опускать знак “ноль” у l и r , подразумевая начальные равновесные значения этих величин).

Были вычислены жёсткость и коэффициент Пуассона ν при нулевых деформациях и зависимости этих величин от степени относительной одноосной деформации ϵ . Также были рассчитаны прочностные свойства при сжатии УНТ. Детально изучены механизмы потери устойчивости УНТ при сжатии. Вычисления производились при помощи программного пакета Lammmps [10].

3. РАСЧЁТ ЖЁСТКОСТИ

На рис. 1 приведены зависимости $F(\epsilon)$ для нескольких УНТ типа “зигзаг” с различными геометрическими параметрами при температуре $T = 10 \text{ К}$ и одна зависимость полученная при $T = 300 \text{ К}$. Зависимости представлены в интервале деформаций $-0.09 < \epsilon < 0.09$. Большие деформации УНТ уже некорректно описываются данным потенциалом (см. например [11]). Разрывы и изломы при сжатии (отрицательные значения ϵ) соответствуют потерям устойчивости, о которой подробнее пойдёт речь дальше.

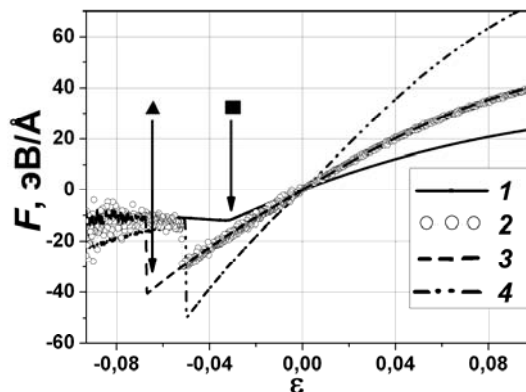


Рис. 1. Зависимость эффективной приложенной силы F от степени деформации ϵ для УНТ типа “зигзаг”: 1 – $r = 2.42 \text{ \AA}$, $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$; 2 – $r = 3.92 \text{ \AA}$, $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ К}$; 3 – $r = 3.92 \text{ \AA}$, $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$; 4 – $r = 6.98 \text{ \AA}$, $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$. Стрелки с квадратом и треугольником указывают на момент потери устойчивости типа “стержень” и “оболочка” соответственно

Как уже отмечалось выше, модуль Юнга для нанобъектов не является вполне удобной величиной. Поэтому, следуя работе [1] ниже будут приведены результаты расчёта для произведения $Y \cdot h$ вычисленного по формуле

$$Y \cdot h = \frac{1}{2\pi r} \left(\frac{dF}{d\epsilon} \right) \text{ при } \epsilon = 0, \quad (5)$$

которая аналогична формуле (1). Данную величину принято называть жёсткостью УНТ. Несколько зависимостей этой величины от параметров расчёта показаны на рис. 2. Результаты согласуются с зависимостью жёсткости от геометрии УНТ, полученной в работе [1].

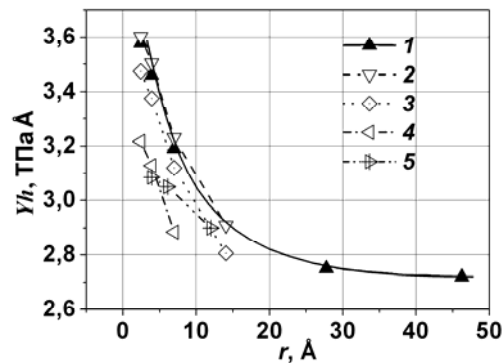


Рис. 2. Зависимость жёсткости $Y \cdot h$ от радиуса УНТ r : 1 – $l = 186 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$, тип “зигзаг”; 2 – $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$, тип “зигзаг”; 3 – $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ К}$, тип “зигзаг”; 4 – $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 700 \text{ К}$, тип “зигзаг”; 5 – $l = 69 \text{ \AA}$, $T = 10 \text{ К}$, тип “кресло”

Сильная зависимость от радиуса и киральности наблюдается только при малых значениях радиуса. Результаты расчётов не выявили существенной зависимости от длины l . Вероятно, температура является самым главным фактором, влияющим на жёсткость.

Отметим, что если принять толщину h равной 3.4 Å то среднее значений модуля Юнга оказывается примерно равным 0.9 ТПа.

4. РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТА ПУАССОНА

Не менее важной характеристикой чем модуль Юнга Y является коэффициент Пуассона ν определяемый формулой (4). Напомним, что для абсолютно упругих тел $\nu = 0.5$, а для тел, не меняющих величину поперечного сечения при деформации, $\nu = 0$. На рис. 3 показаны несколько зависимостей ν от степени деформации ϵ при различных геометрических параметрах УНТ. Главное на что стоит обратить внимание это на резкое различие в характере изменения $\nu(\epsilon)$ для разных типов УНТ. Для типа “кресло” зависимость $\nu(\epsilon)$ всегда имеет максимум при $\epsilon = 0$ и её вид не зависит от типа потери устойчивости (т.е. не зависит от соотношения l и r). Для типа “зигзаг” зависимость является невозрастающей и если выполняется условие $l/r < 22$, то в области сжатия будет находиться участок, где ν не зависит от степени сжатия (это соответствует типам потери устойчивости “оболочка” и “промежуточному”, см. ниже).

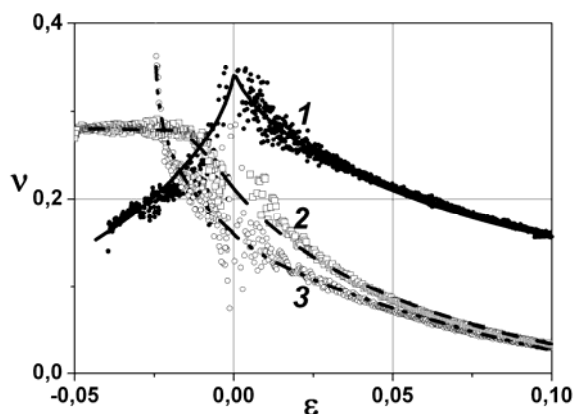


Рис.3. Зависимость коэффициента Пуассона ν от степени деформации ϵ при температуре $T = 10$ К: 1 – $r = 6.03$ Å, $l = 82$ Å, тип “кресло”; 2 – $r = 6.98$ Å, $l = 70$ Å, тип “зигзаг”; 3 – $r = 3.92$ Å, $l = 103$ Å, тип “зигзаг”

Обычно характеристикой объекта является ν при нулевой деформации. Мы будем обозначать эту величину ν_0 . На рис. 4 показана зависимость ν_0 от радиуса r для УНТ типа “зигзаг”. Результаты для “кресла” не представлены, но можно сказать, что зависимость имеет аналогичный характер, но значения увеличены примерно в два раза. Зависимость ν_0 от l обнаружить не удалось (но существует сильное влияние отношения l/r на характер зависимости $\nu(\epsilon)$).

При высоких температурах определение точного значения ν_0 затруднено из-за больших тепловых флуктуаций. Можно сказать, что если такая зависимость и есть, то она намного слабее, чем зависимость от геометрических параметров.

Исходя из результатов представленных на рис. 2 и 4 можно сделать вывод что масштабный эффект практически исчезает при $r \geq 30$ Å, т.е. основные

упругие константы (жёсткость и ν_0) перестают зависеть от радиуса УНТ r .

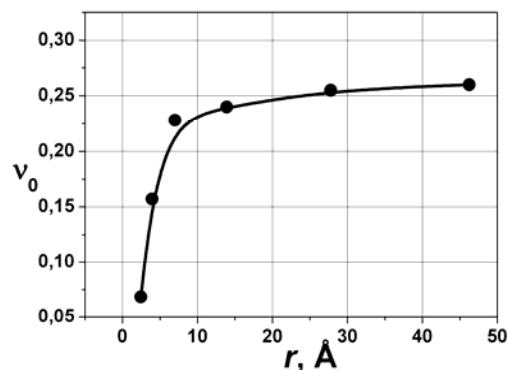


Рис.4. Зависимость коэффициента Пуассона ν_0 при нулевой деформации от радиуса УНТ r (для типа “зигзаг”, при температуре $T = 10$ К)

5. ОСОБЕННОСТИ ПОТЕРИ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ СЖАТИИ

В ходе моделирования было обнаружено, что тип потери устойчивости, который возникает при сжатии, зависит от геометрических параметров УНТ. Можно выделить три формы потери устойчивости, возникающие при достижении предельного сжатия. Эти формы проиллюстрированы на рис.5. Ниже приведены приближённые условия реализации определённого типа потери устойчивости.

1. $l/r < 17$: деформация по механизму “оболочка” (деформация симметричная относительно оси УНТ, существует разрыв в графике $F(\epsilon)$ как показано на рис.1).
2. $17 < l/r < 22$: деформация по “промежуточному” механизму (деформация асимметричная относительно оси УНТ, существует разрыв в графике $F(\epsilon)$ аналогичный разрыву для “оболочки”).
3. $22 < l/r$: деформация по механизму “стержень” (деформация асимметричная относительно оси УНТ, функция $F(\epsilon)$ является непрерывной как показано на рис.1)

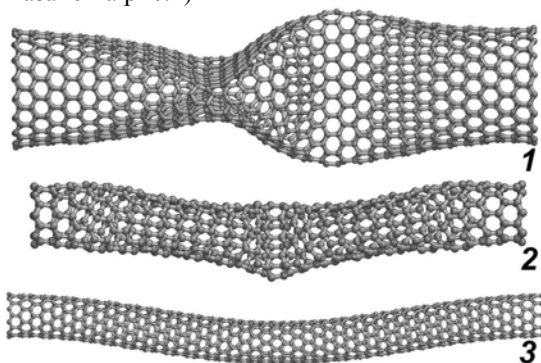


Рис.5. Типы потери устойчивости при сжатии: 1 – “оболочка”, 2 – “промежуточный”, 3 – “стержень”

Зависимость предельной деформации при сжатии ϵ_{lim} , при которой возникает потеря устойчивости, от геометрических параметров имеет довольно сложный характер. Причина этого в том, что для механизма потери устойчивости “стержень”, согласно классической теории упругости, величина ϵ_{lim} пропорциональна $(r/l)^2$ (см. например [7]). В противоположность этому для механизма потери устойчивости “оболочка” ϵ_{lim}

пропорциональна $(h/r)^2$, т.е. не зависит от l и обратно пропорциональна радиусу (см. [7]).

На рис.6 показана зависимость ε_{lim} от геометрических параметров для УНТ типа “зигзаг” при температуре $T = 10$ К. Рисунок хорошо иллюстрирует применимость теории упругости, хотя бы в качественном виде, к деформации УНТ при сжатии. Как и предсказывает теория упругости, ε_{lim} перестаёт зависеть от длины l при больших радиусах, когда реализуется тип потери устойчивости “оболочка”. Для малых радиусов ε_{lim} определяется как r , так и l . Результаты для УНТ типа “кресло” имеют аналогичный характер. Увеличение температуры приводит к снижению (по абсолютной величине) предельной деформации.

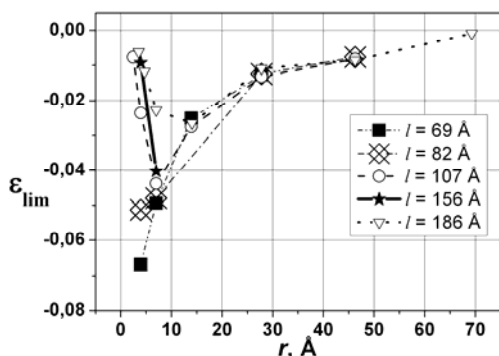


Рис.6. Зависимости предельной степени деформации при сжатии ε_{lim} от r для пяти различных l . Приведены результаты для УНТ типа “зигзаг”. Температура системы в расчётах равнялась 10 К. 5. особенности потери устойчивости при сжатии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были рассмотрены упругие и прочностные свойства УНТ. Так как модуль Юнга является не очень удобной величиной для характеристики УНТ, были представлены результаты для жёсткости. Было показано, что геометрия (в первую очередь хиральность) сильно влияет на зависимость коэффициента Пуассона от деформации. Было выделено три типа потери устойчивости при сжатии и показано, что классическая теория упругости качественно описывает полученные закономерности.

Расчёты проведены на вычислительном кластере СИ ТЭС ОИВТ РАН и вычислительном кластере МФТИ-60 кафедры информатики МФТИ (ГУ). Автор выражает признательность за обсуждение данной работы и ценные замечания член-корреспонденту Гольдштейну Р.В., Городцову В.А., Ченцову А.В., Норману Г.Э и Стегайлову В.В.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

УНТ — углеродная нанотрубка;
 Y — модуль Юнга, ТПа;
 ν — коэффициент Пуассона;
 ν_0 — коэффициент Пуассона при нулевой деформации;
 h — толщина нанотрубки, Å;
 r — радиус нанотрубки, Å;
 l — длина нанотрубки, Å;
 S — площадь боковой поверхности нанотрубки, Å²;
 Yh — жёсткость, ТПа·Å;
 T — температура, К;
 E — полная энергия нанотрубки, эВ;
 ε — степень деформации нанотрубки;
 x — расстояние между атомами углерода, Å;
 F — эффективной приложенной силы, эВ/Å;
 ε_{lim} — предельная степень деформации при сжатии;

Индексы:

i, j, l, k — порядковые номера атомов углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang Y., Wu J., Hwang K.C. Thickness of Graphene and Single-Wall Carbon Nanotubes // PRB. V. 74. №. 24. 2006. P. 245413(9)
- Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. Т. 172. № 4. 2002. С. 401-438.
- Sears A., Batra R.C. Macroscopic Properties of Carbon Nanotubes from Molecular-Mechanics Simulation // PRB. V. 69. № 23. 2004. P. 235406(10).
- Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities Beyond the Linear Response // PRL. V. 76. № 14. 1996. P.2511-2514.
- Halicioglu T. Stress Calculations for Carbon Nanotubes // Thin Solid Films. V. 312. № 1. 1998. P. 11-14.
- Scarpa F., Adhikari S. A Mechanical Equivalence for Poisson's Ratio and Thickness of C-C Bonds in Single Wall Carbon nanotubes // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 41. № 8. P. 085306(5).
- Ландау Л.Д. Лившиц Е.М. Теоретическая физика (т. VII). Теория упругости. М.: Наука. 1987. 248 с.
- Stuart S. J., Tutein A. B., Harrison J. A. A Reactive Potential for Hydrocarbons with Intermolecular Interactions // J. Chem. Phys. V. 112. № . 2000. P. 6472-6486.
- A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison et al.// J. Phys.: Condens. Matter. V.14. 2002. P.783-802.
- Plimpton S.J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. V. 117. 1995. P. 1-10.
- Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R.S. Atomic simulation of nanotube fracture // PRB. V. 65. № 23. 2002. P. 235430(8).