

УДК 539.3:539.194:539.6:539.193:539.143.3

© 2005 г. Р.В. ГОЛЬДШТЕЙН, А.В. ЧЕНЦОВ

ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ НАНОТРУБКИ

Представлен метод построения модели макроскопического образца с учетом его атомной структуры. Разработана многомасштабная модель углеродной нанотрубки и графитовой плоскости. При деформировании эта модель ведет себя так же, как и атомная. Предложен метод расчета упругих модулей нанотрубки, как трансверсально изотропной среды. Для реализации модели создана компьютерная программа, с помощью которой выполнены некоторые численные эксперименты. Вычисленные значения модуля сдвига, Юнга, поперечного сжатия находятся в соответствии с опубликованными результатами реальных экспериментов, теоретическими расчетами и моделированием методами молекулярной динамики. В ходе численных экспериментов исследованы на упругость фрагменты гексагональной плоскости и отдельные нанотрубки. Для одного типа нанотрубок получен полный набор упругих модулей. Предложена и исследована модель нанотрубки в матрице полимера. Проведена оценка влияния характера взаимодействия нанотрубки и матрицы на осевую жесткость нанотрубки.

1. Введение. С момента своего первого получения, углеродные нанотрубки остаются объектом постоянных научных исследований. В 1991 г. японский ученый Иджима [1] впервые обнаружил нанотрубки в электронный микроскоп. Это открытие положило начало новому направлению в исследованиях углерода. Нанотрубки образовывались на углеродных электродах при электродуговом разряде в среде гелия под высоким давлением и температурой 3000°C. Достижения в технологии синтеза позволяют получать достаточно однородные нанотрубки в граммовых количествах. При диаметре порядка нанометра длина получаемых нанотрубок достигает микрон и более. От изотропных материалов их отличает особая регулярная атомная структура. Редкое сочетание линейных размеров, удельного веса и прочностных характеристик, свойственное нанотрубкам, востребовано в различных областях науки и промышленности.

Наиболее важным применением нанотрубок, основанным на их механических свойствах, является упрочнение композиционных материалов. Несмотря на то, что полимеры с нанотрубками в качестве наполнителя это очевидная область применения, не так много успешных экспериментов, отражающих преимущества использования нанотрубок в качестве наполнителя над обычным углеволокном. Главная проблема состоит в получении хорошего сцепления между нанотрубками и полимерной матрицей и достижении хорошей передачи нагрузки от матрицы нанотрубкам при нагружении. Нанотрубки атомарно гладкие и имеют почти те же диаметры и отношения длина/диаметр, как и полимерные цепи. Нанотрубки почти всегда организованы в совокупности, воспринимающие нагрузку не как отдельные нанотрубки. Опубликованы противоречивые данные об адгезионной прочности нанотрубок с матрицей в нанокompозитах [2–7].

Для максимального эффекта упрочнения нанокompозита клубки нанотрубок нужно разбить, а нанотрубки распределить или переплести [8]. Упрочнение композита нанотрубками увеличивает прочность композита, поглощая энергию за счет своей гибкости и упругости. Увеличение прочности на разрыв на 25% наблюдалось у нано-

композита с 5% нанотрубок по весу. Низкая плотность нанотрубок очевидно является преимуществом полимерных нанокомпозитов по сравнению с композитами, упрочненными коротким углеволокном. Нанотрубки также дают материалу повышение электропроводности, и улучшают поведение композита при сжимающих нагрузках по сравнению с обычным углеволокном за счет гибкости и меньшей склонности нанотрубок разрушаться при сжимающих нагрузках.

Пространственно, однослойные нанотрубки можно представить как фрагмент гексагональной (составленной из шестиугольников) плоскости графита.

В отличие от алмаза, трехмерная кристаллическая структура которого предполагает, что у каждого атома четыре соседних располагаются в форме тетраэдра, графит – это система двумерных листов углерода. В этом случае каждый атом графитовой плоскости имеет по три ковалентные связи и один свободный электрон, поэтому нанотрубки имеют и электрические свойства. Многослойные нанотрубки состоят из концентрических графитовых цилиндров с закрытыми обоими концами. Концевые закругления содержат помимо шестиугольников, конечное число пятиугольников. Слои в такой нанотрубке, как и в графите, находятся на расстоянии 0,34 нм.

В настоящее время, помимо углеродных, синтезированы нанотрубки и наностержни многих химических элементов (например, бора, висмута, кремния, германия), их нитридов и оксидов.

Интересный режим пластического поведения был предсказан для нанотрубок Якобсоном [9]. Предполагалось, что пары 5–7 (пятиугольник – семиугольник) дефектов, названных дефектом Стоуна-Уэльса [10], появляются при больших деформациях в решетке нанотрубки и что эти пары дефектов являются подвижными. Это приводит к пошаговому уменьшению диаметра (локализованная шейка) нанотрубки. Разделение дефектов создает локальную шейку в области между дефектами. Помимо шейки в этой области также меняется ориентация атомной решетки – локальное изменение хиральности¹. Такое необычное поведение можно применить для нового типа датчиков – отвечающих на механическое напряжение изменением своих электрических свойств.

Дальнейшее исследование дефектов опубликовано в [11–13]. Там же описана энергетика дефектов и предпочтительные сценарии развития дефектов для нанотрубок и графитовых плоскостей. Моделирование велось методом молекулярной динамики.

Для реальных экспериментов над нанотрубками требуется сложная и высокоточная аппаратура. Поэтому, хотя количество экспериментов, проведенных в лабораториях по всему миру и велико, они не отличаются многообразием. Являясь альтернативным методом исследования, моделирование на ЭВМ позволяет ставить практически любые эксперименты на уровне атомов. Эти задачи решаются методами молекулярной динамики. Все атомы такой модели находятся в постоянном тепловом движении, их взаимодействие описывается известным потенциалом. Мощности современных персональных компьютеров хватает для решения подобных задач с тысячами атомов за часы. Для задач большей размерности требуются мощные вычислительные системы. В то же время сочетание геометрических масштабов объектов типа нанотрубки (отношение длины к радиусу составляет 100–1000, диаметра к толщине стенки – 15–150) позволяет моделировать деформирование нанотрубки теми или иными моделями сплошных сред.

Регулярность атомной структуры нанотрубок дает возможность заменить систему атомов эквивалентной моделью упругих изотропных стержней, а стержневую систему в макромасштабе – сплошной средой, переходя к континуальной модели нанотрубки. Выбор модели сплошного цилиндра или цилиндрической оболочки зависит от решаемой задачи.

¹ Хиральность – угол, характеризующий наклон базовых векторов гексагональной решетки к оси нанотрубки.

Как и при непосредственном моделировании межатомных взаимодействий в молекулярной динамике, так и в рамках описания упругого деформирования стержневой модели нанотрубки оказывается эффективным энергетический подход. С вычислительной точки зрения стержневая модель дает большой выигрыш времени расчета.

2. Атомное моделирование материалов.

2.1. Мезомасштабное моделирование материалов. Опираясь на принципы взаимодействия атомов можно решать механические задачи для макроскопических тел и описывать реальные процессы. Если удастся сконструировать структурный элемент, превосходящий минимальный, и описание макротела в терминах этих элементов возможно по известным законам, то будем иметь дело с мезомасштабным моделированием. Так элемент мезомасштаба может считаться дискретным на низшем масштабе и континуальным на высшем. Этот подход облегчает вычисления, и позволяет выявить особенности поведения элементов мезомасштаба.

2.2. Основное предположение. Следующее упрощение касается вида потенциала взаимодействия ионов. Обычно считают, что этот потенциал является парной аддитивной функцией, т.е. зависит от координат только двух частиц. Это означает, что сила, действующая на частицу i со стороны частицы j , не зависит от того, изолированы ли частицы i и j , или они окружены другими частицами (двухчастичные взаимодействия).

2.3. Полуэмпирические и эмпирические межатомные потенциалы. Задача о движении системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц, хорошо известна в классической механике под названием задачи двух тел. Она допускает решение в общем виде и в системе центра инерции сводится к задаче о движении одной частицы с приведенной массой μ в заданном внешнем поле. Поскольку потенциал взаимодействия двух частиц зависит только от расстояния между ними, то поле оказывается центральным. При этом радиальную часть движения можно рассматривать как одномерное движение в поле с эффективной потенциальной энергией

$$\Phi_{\text{eff}}(R) = \Phi(R) + M^2/(2\mu R^2) \quad (2.1)$$

где M – момент импульса, $M^2/(2\mu R^2)$ – энергия, связанная с вращением системы.

Для наимизших электронных состояний этот потенциал хорошо аппроксимирует функция Морзе [14]:

$$\Phi(R) = \Phi_0(e^{-2\alpha(R-R_0)} - 2e^{-\alpha(R-R_0)}) \quad (2.2)$$

Здесь Φ_0 – энергия диссоциации молекулы, R_0 – равновесное расстояние между ионами.

Потенциал 6–12 называют стандартным потенциалом Леннард–Джонса и записывают в канонической форме

$$\Phi(R) = 4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6] \quad (2.3)$$

Параметр ϵ дает глубину потенциальной ямы, параметр σ , который находят из условия $\Phi(\sigma) = 0$, определяет радиус отталкивания.

Указанные потенциалы более или менее привязаны к первым принципам, поэтому их называют полуэмпирическими. Они обладают простой аналитической формой, что позволило успешно работать с ними задолго до появления ЭВМ. В результате эти потенциалы стали эталонами, поэтому их называют также стандартными. Полуэмпирические потенциалы содержат 2–3 параметра, которые подбирают, сравнивая вычисленные и измеренные свойства твердых тел. Полуэмпирические потенциалы, вообще говоря, не обладают полнотой описания, т.е. не позволяют одновременно рассчитывать много свойств твердых тел с одним и тем же потенциалом. Исключение составляют молекулярные кристаллы.

Недостатки полуэмпирических потенциалов привели к тому, что в середине 60-х годов наметилась тенденция к отказу от заранее заданных функций, которыми являются полуэмпирические потенциалы, и замене их полиномами, константы которых обычно находят через модули упругости. Типичным примером является эмпирический потенциал Джонсона для о.ц.к. металлов, который имеет вид

$$\Phi(R) = \begin{cases} a_1(a_2 - R)^3 - a_3R + a_4, & R < R_m \\ 0, & R > R_m \end{cases} \quad (2.4)$$

где R_m – радиус обрезания, a_i – постоянные.

2.4. *Преобразованные потенциалы.* Расчет задач молекулярной динамики приводит исследователей к модифицированию формы потенциала взаимодействия. Одним из эквивалентов потенциала Морзе (2.2) является выражение

$$\Phi(R) = \Phi_0(1 - e^{-A(R - R_0)})^2 \quad (2.5)$$

Оно отличается от последнего только постоянным сдвигом.

Разработкой потенциалов для атомов углерода в последние годы занималась группа исследователей [15–21]. В основе всех разработок лежат потенциалы Морзе и Леннард-Джонса, применяющиеся для описания ковалентных и нековалентных взаимодействий соответственно.

Среди результатов есть как упрощающие, например гармонический потенциал

$$\Phi(R) = \Phi_0(R - R_0)^2 \quad (2.6)$$

так и обобщающие, как, например не парно аддитивный расширенный потенциал Дж. Че [20]:

$$\Phi = \sum_{i,j} \sum_{i,j>i} (\Phi_{ij}^{\text{Bren}} + P_{ij}\Phi_{ij}^{\text{VdW}}) \quad (2.7)$$

$$P_{ij} = f(\Phi_{ij}^{\text{Bren}}, \Phi_{ji}^{\text{Bren}}) \prod_{k \neq i,j} f(\Phi_{ik}^{\text{Bren}}, \Phi_{kj}^{\text{Bren}})$$

$$f(x, y) = \exp(-\gamma x^2 y^2), \quad x < 0 \text{ и } y < 0$$

где $f(x, y) = 1$ для других случаев, Φ_{ij}^{VdW} – потенциал Ван-дер-Ваальсова взаимодействия – Леннард-Джонса, а Φ_{ij}^{Bren} – потенциал ковалентного взаимодействия Д. Бренера [15], который представляет собой расширенный потенциал Морзе.

Кроме различных форм потенциалов, составлены таблицы параметров для практически всех видов атомов. Это константы потенциалов и радиусы их действия. Также параметризованы основные компоненты белков, нуклеиновых кислот, простых соединений, которые при расчете можно уподобить ионам. Эти группы параметров называют силовым полем. Наибольшее распространение получили следующие: CHARMM [22, 23], MM2 [24, 25], MM3 [26–29], OPLS [30]. Все они сейчас активно используются, совершенствуются и расширяются.

Для данной работы наибольший интерес представляли параметры ароматических углеродных соединений. Поэтому среди названных силовых полей было выбрано поле MM3, как наиболее широко охватывающее различные соединения углерода.

Модель MM3 параметризована по экспериментальным данным, теплоте образования и колебательным частотам. Полное поле MM3 учитывает девять различных

видов взаимодействий [26] добавляя к пяти взаимодействиям, общим для всех силовых полей, растяжение-изгиб, растяжение-кручение, изгиб-изгиб (также возможно кулоновское взаимодействие).

Результаты Д. Бреннера нашли широкое применение в работах по молекулярной динамике углеродных нанотрубок, так как изначально разрабатывались с целью исследования соединений углерода. Многочисленные опубликованные результаты молекулярно динамического моделирования нанотрубок находятся в согласии с данными реальных экспериментов. Усложнение формы потенциала вызвано лишь стремлением создать более далекодействующий потенциал. В области малых деформаций удовлетворительные результаты получаются и с применением гармонического потенциала (2.6).

2.5. Первый шаг к многомасштабной модели. Нанотрубка представляет собой свернутый участок гексагональной плоскости, составленной из атомов углерода. Каждый атом этой плоскости ковалентно связан с тремя соседними. Но так как атом углерода четырехвалентен, четвертый валентный электрон остается свободным. Таким образом, свободные электроны гексагональной плоскости создают ненулевую плотность электронных облаков с обеих сторон плоскости. Это π -электронная плотность.

В органической химии соединения, обладающие такими свойствами, выделены в отдельный класс – ароматические соединения. Характерным представителем ароматических углеводородов является бензол. В бензольном кольце атомы углерода находятся на расстоянии 0.142 нм. Это расстояние приблизительно среднее между длиной одинарной и двойной связи атомов углерода. За счет π -электронов бензольное кольцо составляет в пространстве плоский шестиугольник. Графитовая плоскость целиком составлена из бензольных колец. Поэтому природа сопротивления изгибу гексагональной плоскости очевидна.

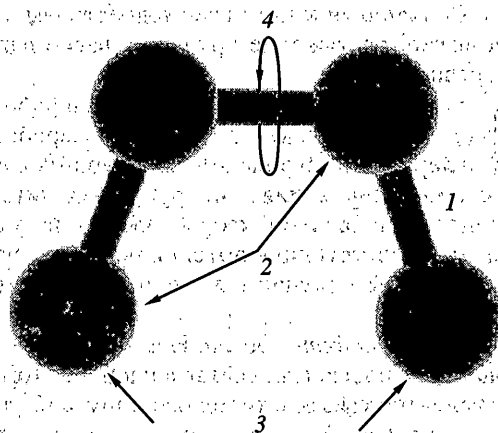
Нанотрубки обладают исключительным соотношением длина/радиус. Их длины составляют от десятков нанометров до микрон, а радиусы от единиц до десятков нанометров. Если также учесть их диапазон радиусов – от единиц нанометров, то можно сделать вывод, что трубки с такой гексагональной ячейкой будут подвергаться малым деформациям межатомных связей даже при значительных осевых деформациях и изгибах.

Такое предположение означает, что в качестве потенциала межатомного взаимодействия достаточно использовать гармонический потенциал.

Гармонический потенциал соответствует потенциальной энергии деформации упругого стержня (пружины), соединяющего пару взаимодействующих атомов. Тогда для произвольной графитовой плоскости можно построить стержневую систему, эквивалентную атомной модели при одинаковых условиях нагружения. Применительно к структурам масштаба нанометра, этот подход был предложен в NASA Г.М. Одегаром и др. [31, 32]. Этой же группе авторов удалось сравнить свои результаты с моделированием методом молекулярной динамики и тем самым подтвердить справедливость своего предположения. Ими была исследована деформация графита и нанотрубок, получены модули Юнга и сдвига. Деформации, полученные обоими методами, совпали, а другие модули соответствовали известным экспериментальным данным.

Может возникнуть вопрос, зачем переходить к сложной стержневой системе, когда существуют общие методы молекулярной динамики, с произвольными потенциалами. Стержневая система является дискретно-континуальным мезообъектом иерархической системы и упрощает исследование макроскопических тел, например, нанотрубок и нанокompозитов. В отличие от атомной модели, положение узлов стержневой системы не связано с тепловым колебательным движением, что также является преимуществом.

2.6. Стержневая модель. Ковалентные взаимодействия атомов молекулярной структуры могут быть количественно описаны применением методов молекулярной



Фиг. 1

динамики. Силы притяжения и отталкивания, действующие для каждой пары атомов, зависят от относительных атомных положений, и описываются выбранным силовым полем. Эти силы дают вклад в полную колебательную потенциальную энергию молекулярной системы, которая равна энергии деформации макроскопического тела эквивалентной геометрии.

Для гексагональной плоскости характерным элементом является четверка атомов, изображенная на фиг. 1. Все степени свободы в этой системе дают отдельные вклады в энергию деформации: 1 – растяжение, 2 – изменение угла, 3 – не связанные взаимодействия.

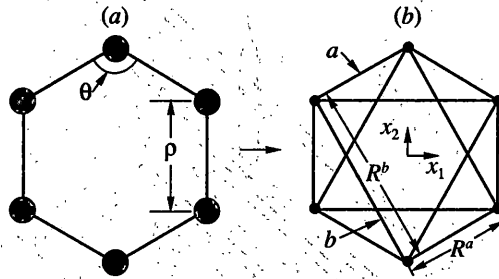
В общем виде, полная колебательная потенциальная энергия наноматериалов складывается из пяти сумм:

$$E = \sum E^p + \sum E^\theta + \sum E^{\text{tor}} + \sum E^{\omega} + \sum E^{\text{vdw}}$$

где E^p – энергия растяжения связи, E^θ – энергия изменения угла между соседними связями, E^{vdw} – энергия нековалентных взаимодействий, E^{tor} – энергия выхода связей из плоскости, сопровождающегося их кручением, E^ω – энергия изгиба плоскости, за счет изменения π -электронной плотности. Для моделирования нанотрубок в большинстве случаев существенными являются лишь первые две степени свободы. Третья сумма – энергия кручения, достаточно мала, чтобы ею можно было пренебречь. Сумма E^ω становится существенной лишь в задачах с большими изгибными деформациями.

Для того чтобы перейти от дискретной атомной модели к стержневой, нужно учесть все существенные парные взаимодействия в структуре, и заменить их эквивалентными стержнями.

Энергия растяжения ковалентной связи E^p равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов: $E^p = K^p(r^a - R^a)^2$, где R^a – начальное, а r^a – деформированное межатомное расстояние. Коэффициент K^p для выбранных атомов получают измерением изменения энергии системы из двух атомов, выведенной из равновесного состояния. Энергия изменения угла между соседними связями атома E^θ является характеристикой атома – за счет валентности и гибридизации, и типов его двух соседей, поэтому зависит от изменения угла, с учетом взаимодействия соседей: $E^\theta = K^\theta(\theta - \Theta)^2$, где Θ – начальное (для шестиугольников $\Theta = 2\pi/3$), а θ – деформированное значение угла.



Фиг. 2

Для стержневой модели энергия деформации зависит только от деформаций самих стержней, но не от изменения углов между ними. Однако зависимость E^{θ} от угла можно преобразовать: $E^{\theta} = 4K^{\theta}(\rho - P)^2/P^2$.

Энергия упругой деформации для произвольной стержневой системы:

$$E = \sum_i \sum_n \frac{A^i Y^i}{2R^i} (r_n^i - R^i)^2 \quad (2.8)$$

где суммируются все стержни каждого типа, n – номер стержня, r_n^i – деформированная длина, A^i – поперечное сечение стержня i -го типа.

Для наноматериалов, какими являются нанотрубки и графитовая плоскость, пусть первый тип стержней будет создавать E^a , а второй тип – E^b . Обозначим их как типы a и b .

Отсюда можно получить выражения для модуля Юнга двух типов стержней

$$Y^a = 2K^a R^a / A^a, \quad Y^b = 3K^b / (2R^b A^b)$$

Для углерода в графите межатомные расстояния R^a и R^b известны. Константы K^a и K^b известные параметры силового поля [31]: $K^a = 46900$ ккал/(моль · нм²), $K^b = 63$ ккал/(моль · рад²).

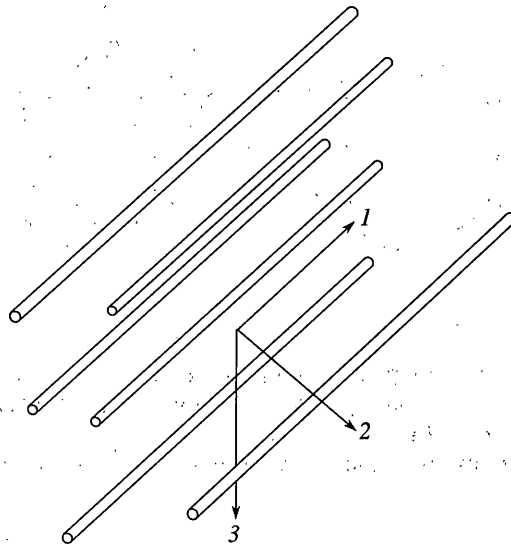
Пусть радиус стержней равен 0.01 нм, что достаточно мало по сравнению с длиной межатомной связи. Тонкие стержни берутся только из геометрических соображений, и их радиус не влияет на решение. Роль стержня в модели заключается в его работе как пружины определенной жесткости (например, для первого типа стержней жесткость составит 163 Н/м). Тогда, можно вычислить: $Y^a = 295$ ТПа, $Y^b = 9$ ТПа.

Определение третьего типа стержней, представляющего собой взаимодействие противоположащих атомов шестиугольников, не требуется, так как значения модулей Юнга стержней первого и второго типов отличаются уже более чем в 30 раз. Чтобы не осталось сомнения, не соответствуют ли этим взаимодействиям силы Ван-дер-Ваальса, тем же методом был вычислен приближенный (насколько закон Ван-дер-Ваальса может быть приближен к гармоническому) модуль Юнга для нековалентных взаимодействий углерода. Полученная таким образом оценка модуля Юнга составила 500 МПа, что почти в 600 раз меньше Y^a .

Окончательно составленная модель представлена на фиг. 2.

Таким образом, покрыв всю гексагональную плоскость двумя типами стержней, мы получим модель, которая будет деформироваться так же, как отдельные атомы в модели молекулярной динамики.

2.7. *Трансверсально изотропные среды.* Существуют физические задачи, в которых нанотрубки не требуется представлять как полые цилиндры с конечной толщиной, а до-



Фиг. 3

статочно случая сплошного цилиндра. Примером такой задачи может служить использование нанотрубок в качестве упрочняющих волокон в композиционных материалах. Тогда нанотрубка – это сделанный из особого анизотропного материала сплошной цилиндр – нановолокно. Такой материал сохраняет степень изотропии, присущую нанотрубкам, а именно изотропию свойств в плоскости, перпендикулярной оси трубки.

Система параллельных волокон (фиг. 3) является трансверсально изотропной средой. Рассматриваемая модель нанотрубки представляет собой часть трансверсально изотропной среды. Для вычисления эффективных характеристик деформирования модели нанотрубки в данной работе используется то обстоятельство, что энергия деформации при специально подобранных одноосных нагружениях зависит лишь от одной характеристики упругости. Таким образом, для определения свойства модели требуется только вычислить ее потенциальную энергию в деформированном состоянии и линейные размеры. Тогда возможно определить C_{ijkl} полностью (пять ненулевых констант).

Действительно, допустим, что ось 1 – ось симметрии. Обозначим G_T – поперечный модуль сдвига, K_T – поперечный модуль сжатия, G_L – продольный модуль сдвига, Y_L – продольный модуль Юнга. Тогда

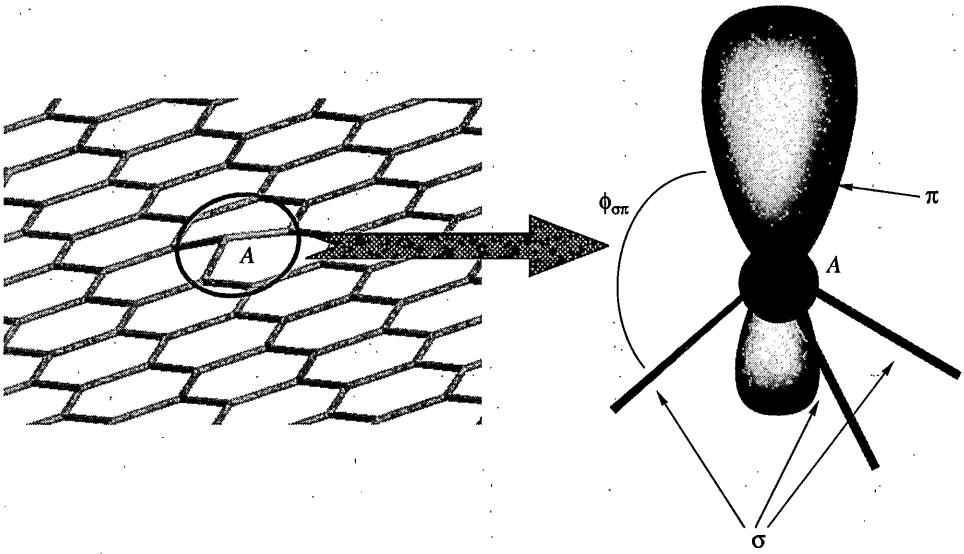
$$C_{11} = Y_L + 4\nu_{12}^2 K_T \quad C_{12} = [K_T(C_{11} - Y_L)]^{1/2}$$

$$C_{22} = G_T + K_T \quad C_{23} = -G_T + K_T \quad C_{66} = G_L$$

2.8. Энергия изгиба, π -связи, стержни типа с. При изгибе графитовой плоскости накапливается энергия, связанная с изменением π -орбитальной электронной плотности с обеих сторон плоскости.

В неизогнутом состоянии все σ -связи составляют с осью π -электронного облака равные углы $\phi_{\sigma\pi} = \pi/2$. Из фиг. 4 понятно, что после выхода σ -связей из плоскости π -электронное облако будет занимать положение зависящее от среднего угла $\bar{\phi}_{\sigma\pi}$:

$$\bar{\phi}_p = \sum_{i=1}^p \left(\phi_{\sigma\pi i} - \frac{\pi}{2} \right) / p \tag{2.9}$$



Фиг. 4

где p – количество ковалентных связей. Этот угол и определяет вклад одного атома в энергию изгиба плоскости:

$$E^{\omega} = K^{\omega} \phi_p^{-2} \quad (2.10)$$

Для углерода [31]: $K^{\omega} = 0.018 \text{ эВ} \cdot \text{нм}^2/\text{атом}$.

Зависимость от угла вида (2.10) при помощи дополнительных преобразований можно представить в виде (2.8). Тогда стержневая модель будет учитывать и этот способ сопротивления изгибу.

Для этого, из каждого атома углерода по нормали к плоскости восстановим нежимаемые стержни длиной R^a . Концы этих стержней соединим с соседними атомами углерода упругими стержнями. Этот третий тип упругих стержней будем называть типом c . Число треугольников над каждым атомом равно числу его соседей.

Свяжем угол изгиба с деформацией стержней типа c . Обозначим:

$$R^a \equiv l, \quad R^c \equiv \xi, \quad \phi_{\text{отн}} \equiv \alpha, \quad \pi/2 - \alpha = \phi \quad (2.11)$$

Тогда, зависимость сжатия стержней третьего типа от угла будет

$$\varepsilon(\phi) = 2 \sin^2(\phi/4) + \sin(\phi/2)$$

Даже при значительном изгибе, зависимость сжатия стержней третьего типа от угла близка к линейной.

Тогда, если записать энергию деформации стержня поперечного сечения A и учесть, что $\phi^2 \equiv \phi_p^2$ получим оценку для модуля Юнга стержней третьего типа:

$$E^c = \frac{AY^c}{2R^c} (\xi - R^c)^2 = \frac{AY^c R^c}{2} \varepsilon^2(\phi) \approx \frac{AY^c R^c}{2} \frac{\phi^2}{\pi}$$

$$E^{\omega} = K^{\omega} \phi_p^2 = p E^c, \quad K^{\omega} \approx p \frac{AY^c R^c}{2\pi}, \quad Y^c \approx \frac{2\pi K^{\omega}}{pAR^c}$$

Таблица 1

m	n	h, a	$Y, \text{ГПа}$
20	10	30	1086
20	10	60	1097
20	20	30	1096
20	20	60	1095

Таблица 2

m	n	h, a	$Y, \text{ГПа}$
20	0	30	1047
20	0	60	1070
20	10	30	1073
20	10	60	1090
20	6	30	1097
20	6	60	1100

Точность такого метода может быть повышена, если вводить в модель стержни с нелинейной диаграммой нагружения, $Y^c = Y^c(\xi)$.

На первом этапе рассматривались задачи, в которых кривизна поверхности меняется незначительно, по сравнению с начальной формой поэтому, при численном моделировании π -связи не учитывались, а использовались только стержни первого и второго типов.

3. Исследование модели.

3.1. Метод исследования. Граничные условия экспериментов. Для вычисления эффективных характеристик деформирования модели нанотрубки используется то обстоятельство, что энергия деформации при специально подобранных одноосных нагружениях зависит лишь от одной характеристики упругости. Таким образом, для определения свойства модели требуется только вычислить ее потенциальную энергию в деформированном состоянии и линейные размеры.

3.2. Гексагональная плоскость. В данной работе фрагменты гексагональной плоскости исследовались энергетическим методом. Для оценки влияния на модуль Юнга способа вырезания фрагмента исследовались, как два предельных случая, образцы с вектором хиральности 0° и 30° :

$$Y = 2E/(\epsilon^2 V), \quad V = wht \quad (3.1)$$

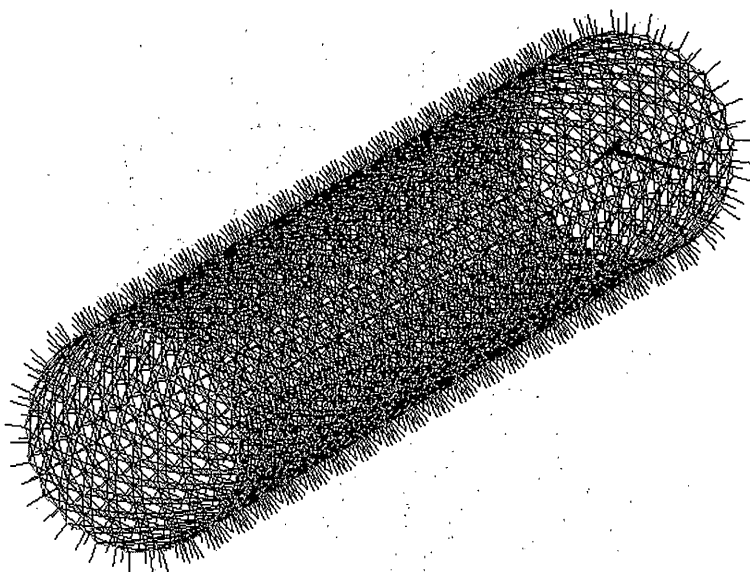
где V – объем модели: w, h, t – ширина, высота и толщина соответственно.

Толщина графитового листа принималась равной межплоскостному расстоянию в графите: $t = 0.034$ нм.

Результаты исследования серии фрагментов приведены в табл. 1.

По результатам численных экспериментов можно сделать вывод, что модуль Юнга модели графитовой плоскости от хиральности зависит слабо, и приближенно равен экспериментальному значению для графита.

3.3. Нанотрубка. Получение модулей упругости. Для выяснения зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности была проведена серия экспериментов с нанотрубками типа “зигзаг”, “кресло” и промежуточной хиральности. В каждом втором эксперименте длина образца бралась вдвое большей, для того чтобы оценить уменьшение влияния краевых неоднородностей на результат. Результаты приведены в табл. 2.



Фиг. 5

Кроме того, для нанотрубки (6,0) была выполнена серия численных экспериментов по определению упругих характеристик, как трансверсально изотропного волокна: $G_T = 10.3$ ГПа, $K_T = 192$ ГПа, $G_L = 35.5$ ГПа, $Y_L = 1070$ ГПа, $C_{11} = 1871$ ГПа.

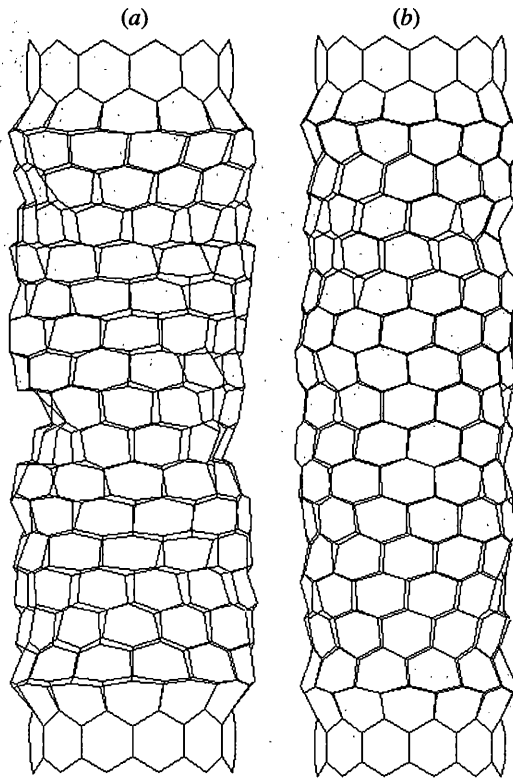
Меньшие значения модулей упругости для эффективного волокна свидетельствуют о понижении жесткости для нанотрубки окруженной полимерным слоем. Особенно сильно это отражается на модуле поперечного сжатия K_T , продольном модуле Юнга Y_L и константе C_{11} .

3.4. Модель трубки в матрице. Влияние матрицы на свойства трубки. Когда нанотрубки используются в качестве упрочняющего наполнителя в полимерах, большое количество атомов нанотрубок вступают в связь с атомами полимерной матрицы. Эти взаимодействия могут быть как ковалентными, так и Ван-дер-Ваальсовыми. Построенная стержневая модель дает возможность оценить влияние внешних связей на упругие свойства нанотрубки (нановолокна).

Для простоты был выбран случай, когда все атомы связаны с матрицей. Внешнее взаимодействие моделировали стержни третьего типа, восстановленные по нормали к поверхности трубки из каждого атома. Длина стержней равнялась межатомному расстоянию. Пример конечной стержневой модели изображен на фиг. 5. Свободный конец стержней закреплялся, а трубка подвергалась растяжению, как в экспериментах по определению модуля Юнга. При этом в каждом эксперименте модуль Юнга стержней третьего типа выбирался различным. Три характерных значения, приведенных в табл. 3, соответствуют: (a) практически полному отсутствию внешнего взаимодействия, (b) силам Ван-дер-Ваальса, (c) ковалентным связям углерод–углерод.

Тут же приведены случаи рассмотрения нанотрубки как сплошного цилиндра (вторая строка) и как оболочки (третья строка) с толщиной, равной межплоскостному расстоянию в графите. Результаты вычисления модуля Юнга модели из стержней первого и второго типов – Y_{ab} , приведены в табл. 3.

По таким результатам можно сделать вывод, что при нековалентном взаимодействии с участием всех атомов нанотрубки значительного переноса нагрузки на мат-



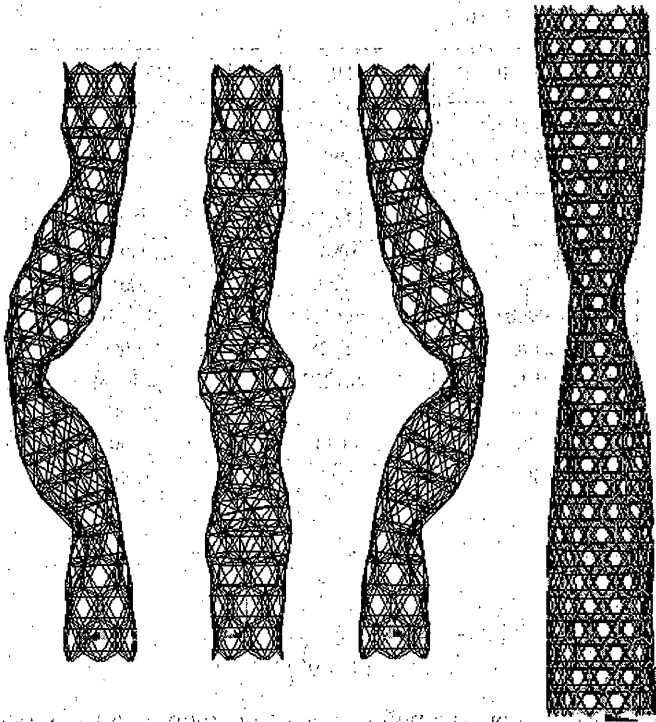
Фиг. 6

рицу не происходит. Лишь с введением ковалентных взаимодействий можно ожидать заметного улучшения упругих свойств наполнителя.

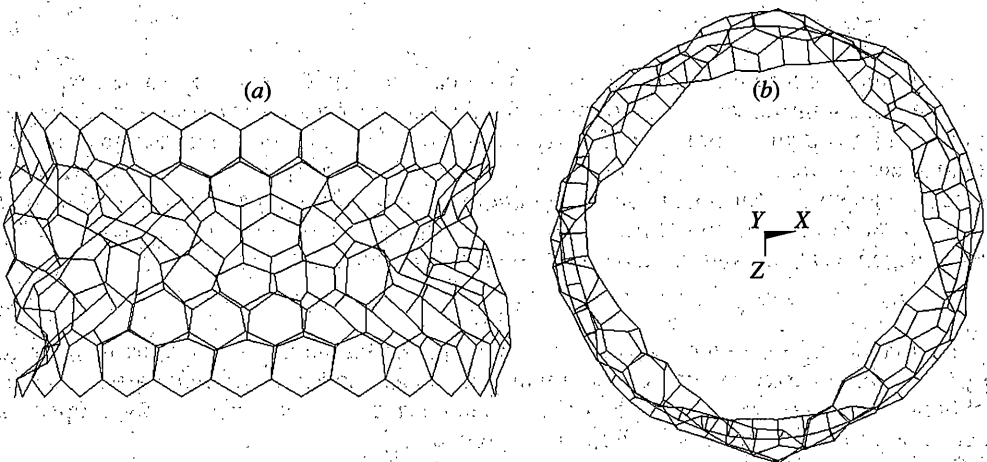
3.5. *Наблюдение формы потери устойчивости.* Исследовался случай осевого сжатия нанотрубки (12,0) длиной $30a$. Деформированная модель изображена на фиг. 6. Сравнивались случаи со следующими граничными условиями на верхнем поясе шестиугольников: заданы конечные перемещения, заданы узловые сжимающие силы. В обоих случаях нижний пояс шестиугольников закреплялся жестко, верхний пояс закреплялся в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки. С трубками более тонкими и длинными форма потери устойчивости близка к классической для сжатия упругих стержней (фиг. 7). Более короткие трубки ведут себя как оболочки (фиг. 8).

Таблица 3

Y, ГПа	(a)	(b)	(c)
Y_c	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^3$
Y_{ab}	92.3153	92.3147	144.0095
Y_{ab}	1063.3383	1063.3331	1658.7812



Фиг. 7



Фиг. 8

3.6. Сравнение результатов расчета потери устойчивости на основе стержневой модели нанотрубки с расчетами по теории оболочек. Условие устойчивости для цилиндрической оболочки имеет вид [33]:

$$p_{cr} = c \cdot Yt/R \quad (3.2)$$

где t – толщина оболочки. Для $c \approx 0,186-0,605$, это соответствует нагрузкам $p_{cr} \approx 290 \text{ ГПа}-930 \text{ ГПа}$.

Таблица 4

	(14,0) · 46	(12,0) · 49	(12,0) · 46	(10,0) · 46
$L, [\text{Å}]$	64.61	68.87	64.61	64.61
$R, [\text{Å}]$	5.480	4.6973	4.6973	3.914
$S, [\text{Å}^2]$	22.71	19.47	19.47	16.22
ω_1	19.92	22.93	21.51	23.56
ω_2	0.705	0.947	0.889	1.168
$\epsilon, \%$	1.77	2.56	2.61	3.49
$p_{Eu}, [\text{ГПа}]$	0.0968	0.1401	0.1431	0.1913
$F_{Eu}, [\text{ГН}]$	2.198	2.728	2.785	3.103
$p_{Eu}, [\text{ГПа}]$	0.01944	0.1257	0.1428	0.0992
$F_{cr}, [\text{ГН}]$	4.416	2.448	2.781	1.609
p_{cr}/p_{Eu}	4.98	1.11	1.00	1.93
F_{cr}/F_{Eu}	0.498	1.114	1.001	1.929

Если определить

$$\omega_1 = \frac{\sqrt[4]{12(1-v^2)} L \sqrt{R}}{\pi R \sqrt{t}}, \quad \omega_2 = \frac{1}{\pi \sqrt[4]{12(1-v^2)}} \frac{L \sqrt{t}}{R \sqrt{R}} \quad (3.3)$$

то область значений L/R , для которой справедлива формула (3.2), ограничена слева значением $\omega_1 \approx 0.8$ и справа значением $\omega_2 \approx 0.1$. Область $\omega_1 > 0.6$ отвечает эйлеровой форме потери устойчивости оболочки как стержня.

$$p_{Eu} = \pi^2 R^2 Y / (2L^2) \quad (3.4)$$

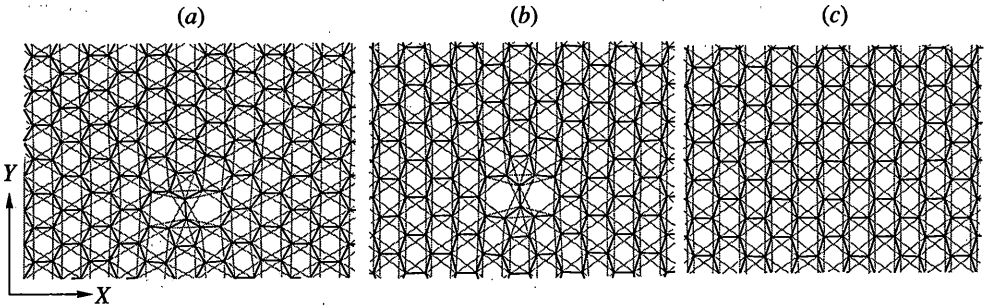
Проведены численные эксперименты по сжатию трубок, для которых $\omega_1 > 0.6$. Условия экспериментов следующие. Трубка расположена вертикально. Снизу закреплена по вертикальной оси. Сверху к краевым узлам приложены одинаковые точечные силы. Величина нагрузки плавно повышается от нуля, пока достигается сходимость решения. Последняя устойчивая форма считается критической. По величине деформации и модулю Юнга определяется критическое давление и сила (p_{cr}, F_{cr}). Произведение Yt постоянно. При $t = 0.066$ нм, $Y = 5476$ ГПа:

$$S = 2\pi R t, \quad F_{cr} = S p_{cr} \quad (3.5)$$

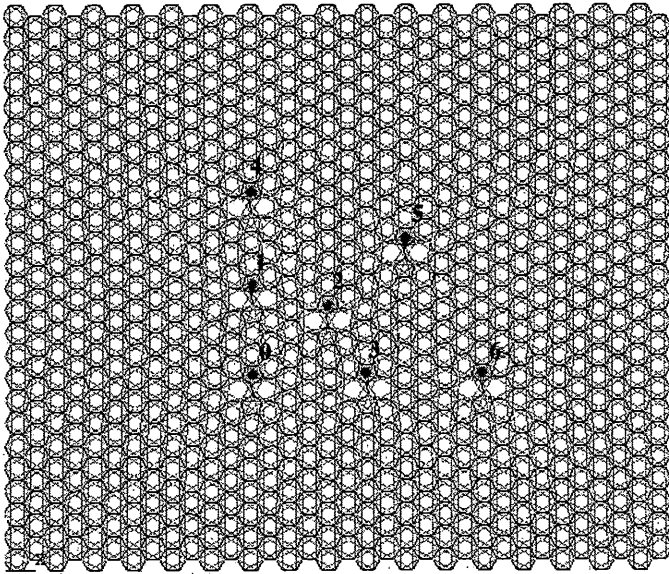
Из полученных данных следует, что с удлинением нанотрубки критическая нагрузка уменьшается. Однако устойчивость повышается с уменьшением радиуса трубки. Это означает, что трубки исследованных диаметров ведут себя скорее как полые оболочки, нежели как сплошные стержни.

Полученные результаты представлены в табл. 4.

3.7. Дефекты в нанотрубках. Образование дефекта в гексагональной плоскости является энергетически выгодным для образцов (нанотрубок и графитовых плоскостей), содержащих ковалентные связи не параллельные оси растяжения. Наиболее подвержены этому явлению нанотрубки типа “кресло”, наименее – “зигзаг”. То же относится и к гексагональным плоскостям, которые эти нанотрубки образуют. На фиг. 9 изображен фрагмент с дефектом, образующийся при растяжении по оси Y : (a) – вид до растяжения, (b) – после растяжения на 10%, (c) – растянутый фрагмент, но без дефекта. Образец с дефектом имеет меньший модуль Юнга, вычисляемый



Фиг. 9



Фиг. 10

энергетическим методом. Действительно, образование дефекта при растяжении энергетически выгодно.

Каким же образом будут образовываться дальнейшие дефекты? Для ответа на этот вопрос в серии экспериментов к одной и той же модели с дефектом добавлялся второй дефект. Каждый раз в новом месте. Всего помимо нулевого варианта с одним дефектом было рассчитано шесть вариантов. На фиг. 10 использовавшиеся дефекты показаны номерами, их координаты и результаты сведены в табл. 5.

При расчете энергии дефектов образец жестко закреплялся на верхней и нижней границах и деформировался лишь за счет начальных напряжений, возникающих в межатомных связях вследствие неидеальности гексагональной плоскости.

Расчет проводился следующим образом. Сравнение велось со случаем двух удаленных дефектов, следовательно этому случаю соответствует удвоенная энергия одного дефекта $E_{0 \times 2}$:

$$E_{0 \times 2} \equiv 2E_0, \quad \Delta E_i = \frac{E_i - E_{0 \times 2}}{E_{0 \times 2}} \cdot 100\% \quad (3.6)$$

Таблица 5

№	(<i>m, n</i>)	$\Delta E, \%$
0	(13, 15)	0
1	(13, 19)	8.639
2	(17, 20)	-0.075
3	(19, 18)	-2.587
4	(13, 23)	2.871
5	(21, 25)	0.309
6	(25, 21)	-0.492

По результатам вычислений следует вывод: случаи 3 и 6 являются энергетически выгодными, 1 и 4 – невыгодные, а 2 и 5 – практически не отличаются от случая двух удаленных дефектов.

В силу симметрии модели имеет место симметрия результатов и в остальных четвертях гексагональной плоскости.

4. Заключение. Представлен метод построения модели макроскопического образца с учетом его атомной структуры. Разработана многомасштабная модель углеродной нанотрубки и графитовой плоскости. При деформировании эта модель ведет себя так же, как и атомная. Предложен метод расчета упругих модулей нанотрубки, как трансверсально изотропной среды. Представлен метод учета энергии изгиба в стержневой модели системы sp^2 -гибризованного углерода.

Для реализации модели создана компьютерная программа, с помощью которой выполнены некоторые численные эксперименты. Вычисленные значения модуля сдвига, Юнга, поперечного сжатия находятся в соответствии с опубликованными результатами реальных экспериментов, теоретическими расчетами и моделированием методами молекулярной динамики.

В ходе экспериментов исследованы на упругость прямоугольные фрагменты гексагональной плоскости, вырезанные разными способами. Нанотрубки типа “зигзаг”, “кресло”, и произвольной хиральности. Для одного типа нанотрубок получен полный набор упругих модулей.

Кроме того, применение модели позволило исследовать и некоторые новые задачи. Предложена и исследована модель нанотрубки в матрице полимера. Проведена оценка влияния характера взаимодействия нанотрубки и матрицы на осевую жесткость нанотрубки.

В численных экспериментах по сжатию нанотрубок построена форма деформированных при сжатии нанотрубок, изучена потеря устойчивости.

Разработан метод исследования дефектов в нанотрубках и графитовых плоскостях на созданной многомасштабной модели. Исследованы пары дефектов в графитовой плоскости в зависимости от взаимного расположения. Подтверждены данные о существовании предпочтительного направления развития новых дефектов.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН “Структурная механика материалов и элементов конструкций. Взаимодействие нано-микро-мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении”², при поддержке гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-1849.2003.1 и при поддержке гранта РФФИ (проект 02-01-00116).

² См. стр. 188.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima S. Hélical microtubules of graphitic carbon // Nature. London. 1991. № 354. P. 56–58.
2. Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite // Science 1994. № 265. P. 1212.
3. Wágner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix // Appl. Phys. Lett. 1998. № 72. P. 188–190.
4. Jin L., Bower C., Zhou O. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1197.
5. Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites // Appl. Phys. Lett. 1999. N. 73. P. 3842.
6. Bower C., Rosen R., Jin L., Han J., Zhou O. Deformation of Carbon Nanotubes in Nanotube-Polymer Composites // Appl. Phys. Lett. 1999. № 74. P. 3317.
7. Calvert P. Nanotube composites: A recipe for strength // Nature. 1999. № 399. P. 210.
8. Ajayan P.M., Schadler L.S., Giannaris C., Rubio A. Mechanical response of carbon nanotubes in polymer nanocomposites // Adv. Mater. 2000. № 12. P. 750.
9. Yakobson B.I. Mechanical relaxation and “intramolecular plasticity” in carbon nanotubes // Appl. Phys. Lett. 1998. № 72. P. 918.
10. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species // Chem. Phys. Lett. 1986. № 128. P. 501.
11. Nardelli M.B., Fattbert J.-L., Orlikowski D., Roland C., Zhao Q., Bernholc J. Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes. // Carbon. 2000. № 38. P. 1703–1711.
12. Yakobson B.I., Gamsonidze G., Samsonidze G.G. Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes // Carbon. 2000. № 38. P. 1675–1680.
13. Gamsonidze G.G., Gamsonidze G.G., Yakobson B.I. Energetics of Stone-Wales defects in deformations of monoatomic hexagonal layers // Comp. Mat. Sci. 2002. № 23. P. 62–72.
14. Беме Г. Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 334 с.
15. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulation the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. Ser. B. 1990. № 42. P. 9458–9471.
16. Tersoff J. New empirical model for the structural properties of silicon // Phys. Rev. Lett. 1986. № 56. P. 632.
17. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. 1988. № 37. P. 6991–7000.
18. Robertson D.H., Brenner D.W., Mintmire J.W. Energetics of nanoscale graphitic tubules // Phys. Rev. B. 1992. № 45. P. 12592.
19. Zhang P., Huang Y., Geubelle P.H., Klein P.A., Hwang K.C. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials // Int. J. Solids Struct. 2002. № 39. P. 3893–3906.
20. Che J., Cagin T., Goddard W.A. Generalized extended empirical bond-order dependent force fields including nonbond interactions // Theor. Chem. Acc. 1999. V. 102. P. 346–354.
21. Che J., Cagin T., Goddard W.A. Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential // Nanotechnology. 1999. № 10. P. 263–268.
22. MacKerrell A.D. Jr., et al. All-Atom Empirical Potential for Molecular Modeling and Dynamics Studies of Proteins // J. Phys. Chem. B. 1998. № 102. P. 3586–3616.
23. Foloppe N., MacKerrell A.D. Jr. All-Atom Empirical Force Field for Nucleic Acids: I. Parameter Optimization Based on Small Molecule and Condensed Phase Macromolecular Target Data // J. Comput. Chem. 2000. № 21. P. 86–104.
24. Sprague J.T., Tai J.C., Yuh Y., Allinger N.L. The MMP2 Computational Method // J. Comput. Chem. 1987. № 8. P. 581–603.
25. Allinger N.L., Kok R.A., Imam M.R. Hydrogen Bonding in MM2 // J. Comput. Chem. 1988. № 9. P. 591–595.
26. Allinger N.L., Yuh Y.H., Lii J.-H. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 1 // J. Am. Chem. Soc. 1989. № 111. P. 8551–8566.
27. Allinger N. L., Li F., Yan L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Alkenes // J. Comput. Chem. 1990. № 11. P. 848–867.

28. *Lii J.-H., Allinger N.L.* Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field. I // *J. Phys. Org. Chem.* 1994. № 7. P. 591–609.
29. *Lii J.-H., Allinger N.L.* Directional Hydrogen Bonding in the MM3 Force Field. II // *J. Comput. Chem.* 1998. № 19. P. 1001–1016.
30. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. № 117. P. 11225–11236.
31. *Odegard G.M., Gates T.S., Nicholson L.M., Wise K.E.* Equivalent-Continuum Modeling of Nano-Structured Materials // *NASA Langley Research Center: Technical Memorandum NASA / TM-2001-210863.* 2001.
32. *Odegard G.M., Gates T.S., Nicholson L.M., Wise K.E.* Equivalent-Continuum Modeling With Application to Carbon Nanotubes // *NASA Langley Research Center: Technical Memorandum NASA/TM-2002-211454.* 2002.
33. *Вольмир А.С.* Устойчивость деформируемых систем. М.: Наука, 1967. 984 с.

Москва

Поступила в редакцию
18.03.2005