

Молекулярно-динамическое исследование разрушения однослойных углеродных нанотрубок при растяжении

© А.И. Мелькер, Д.А. Корнилов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: NDTCS@spes.stu.neva.ru

Исследованы деформация и разрушение одностенных открытых углеродных нанотрубок с помощью молекулярно-динамической модели зарядов на связях, которая учитывает атомные (ионные) и электронные степени свободы. Такой подход позволяет изучать возбужденные электронные состояния, вызванные электронными переходами, и одновременно исследовать обе подсистемы, ионную и электронную. Изучены структурные изменения нанотрубок с хиральностью $(10,2)$ при растяжении и рассчитаны диаграммы растяжения этих нанотрубок в интервале температур 100–1000 К. При низких и средних температурах характер разрушения одинаков, здесь разрываются межатомные ковалентные связи в нормальном сечении нанотрубки. При высоких температурах разрушение развивается в виде расщепления нанотрубки вдоль оси растяжения.

Работа выполнена в рамках программы Министерства образования и науки Российской Федерации „Контролируемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров“.

1. Введение

Большой интерес к созданию наноструктурных приборов и устройств ставит вопрос о том, как описать и предсказать механические свойства их компонентов. Обычно для этих целей используется молекулярно-динамическое моделирование (см., например, ссылки в [1,2]). Вплоть до недавнего времени при моделировании и в аналитических расчетах использовался эмпирический потенциал Терсоффа–Бреннера (Tersoff–Brenner) и его модификации. Однако решающим фактором для успеха молекулярно-динамических исследований является удачный выбор потенциала межатомных взаимодействий [3]. Подавляющее большинство молекулярно-динамических исследований атомных систем учитывает вклад электронной подсистемы, неявно полагая, что электроны всегда находятся в основном состоянии. Чтобы преодолеть этот недостаток, мы разработали молекулярно-динамическую модель зарядов на связях, которая учитывает атомные (ионные) и электронные степени свободы. Принципиальное отличие нашей модели от существующих состоит в том, что модель зарядов на связях в рамках классической механики позволяет исследовать одновременно обе системы — атомную (ионную) и электронную. Такой подход учитывает вклад электронной подсистемы, даже в том случае когда электроны находятся в возбужденном состоянии или в системе происходят электронные переходы. Разработанная модель позволяет наблюдать изменение конфигурации на электронном уровне и переносить полученную информацию на атомный уровень, который тесно связан с экспериментом [4–7].

Эта модель особенно полезна при исследовании неравновесных электронно-атомных процессов с сильной корреляцией и локализацией в пространстве и времени, в частности при изучении фуллеренов и нанотрубок. Преимущество нового подхода состоит в том,

что структура не постулируется заранее, более того она может драматично меняться с течением времени [4–8]. Однако главным достоинством модели является то, что она дает возможность исследовать влияние электрических и магнитных полей на фуллерены и нанотрубки в динамическом режиме [9].

В настоящей работе рассмотрено разрушение однослойных хиральных углеродных нанотрубок. Все вычисления были сделаны с помощью новой молекулярной динамики, разработанной ранее для изучения самоорганизации фуллеренов и нанотрубок [5–7].

2. Компьютерное моделирование

Наряду с изменением структуры нанотрубок в ходе деформации мы одновременно моделировали механические свойства. Кроме обычных диаграмм растяжения

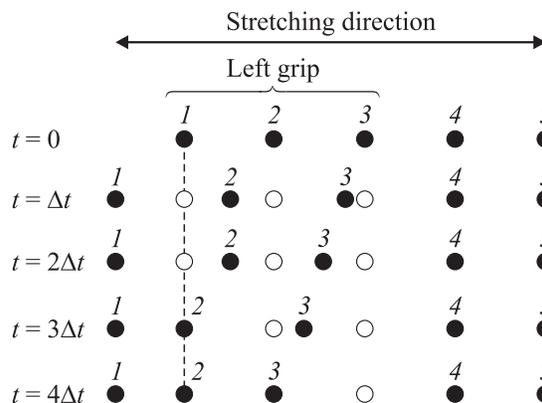


Рис. 1. Схема гибкого захвата. Цифры — номера атомных слоев, перпендикулярных растягивающей силе. Все атомы одного слоя в захвате смещаются одинаково. Сверху вниз показаны последовательные положения атомов захвата между двумя основными шагами интегрирования.

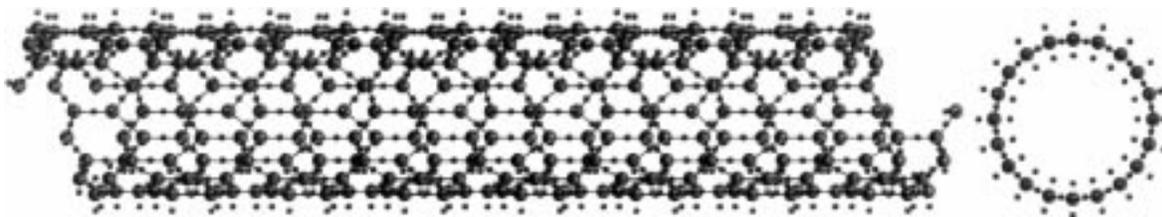


Рис. 2. Начальная конфигурация нанотрубки с хиральностью $(10, 2)$.

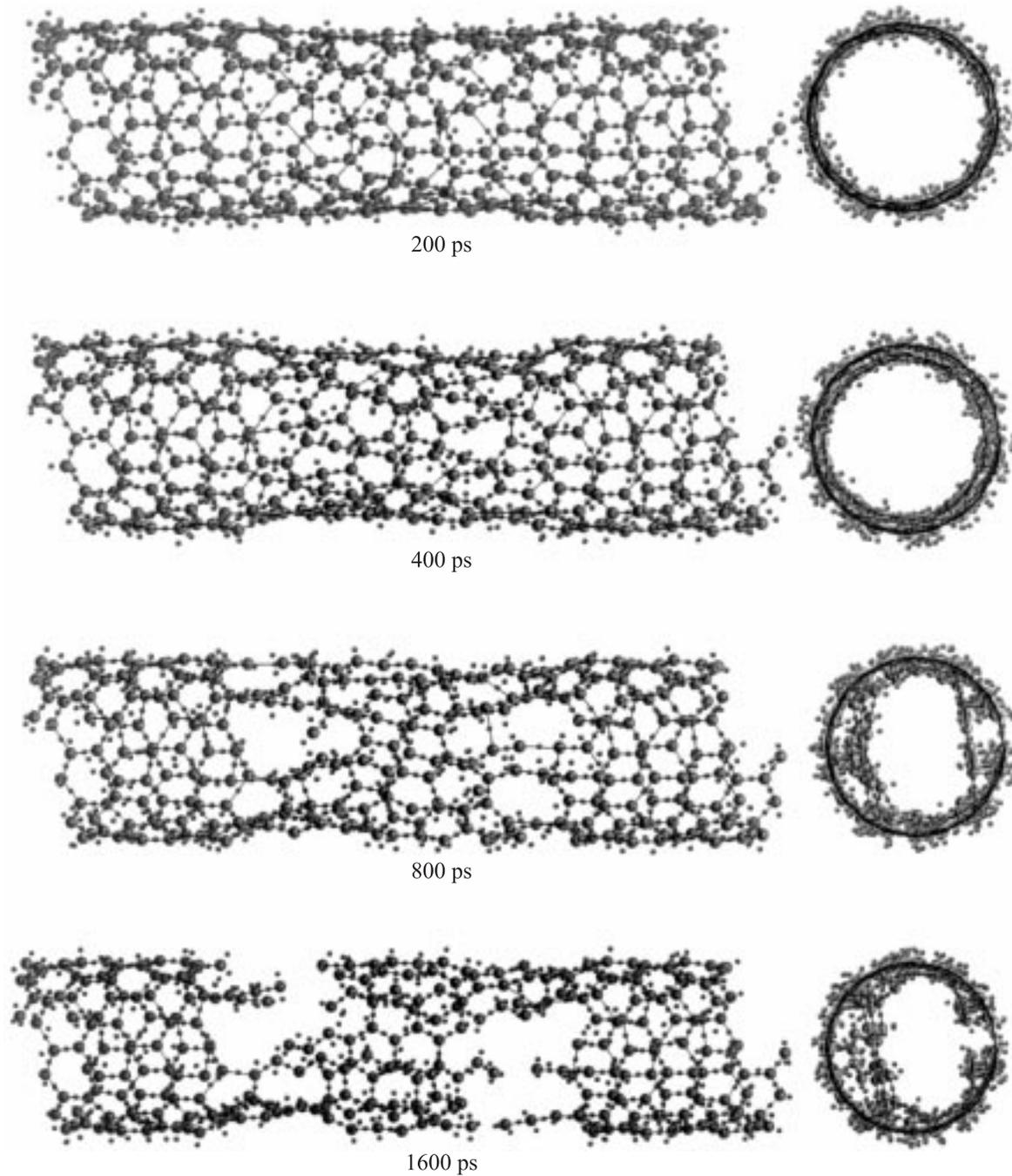


Рис. 3. Изменение структуры нанотрубки во время растяжения при 100 К.

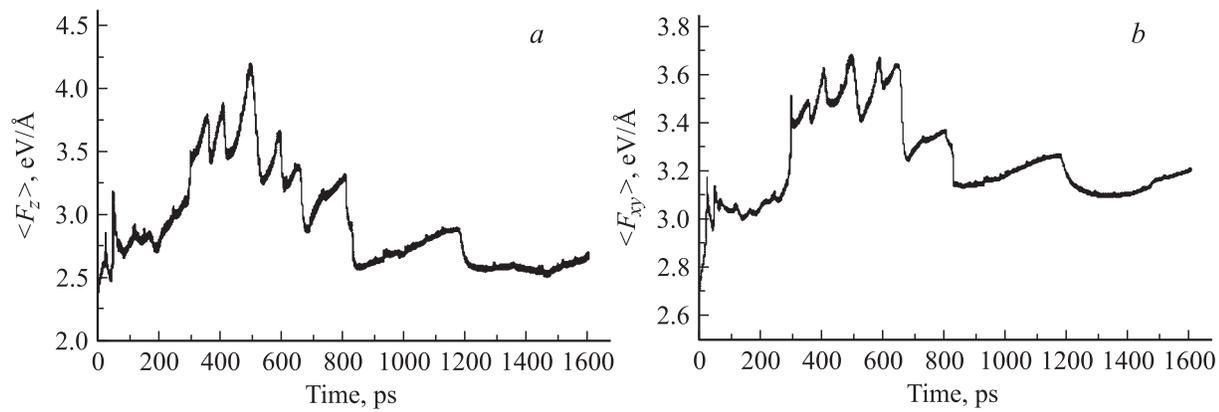


Рис. 4. Диаграммы растяжения нанотрубки при 100 К. Показаны растягивающая сила, действующая вдоль оси растяжения z (а), и сила сжатия, нормальная к оси растяжения (b).

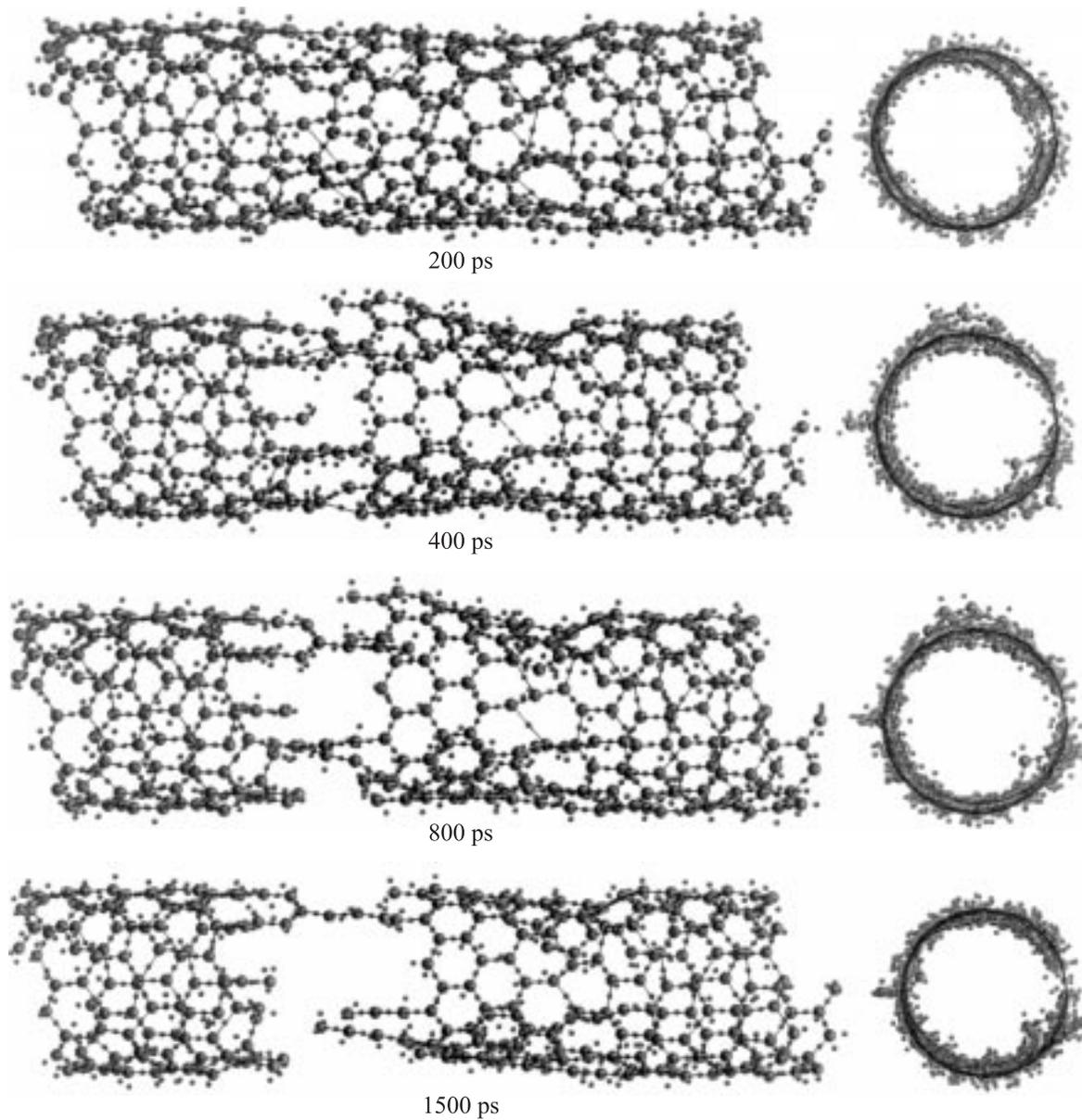


Рис. 5. Изменение структуры нанотрубки во время растяжения при 500 К.

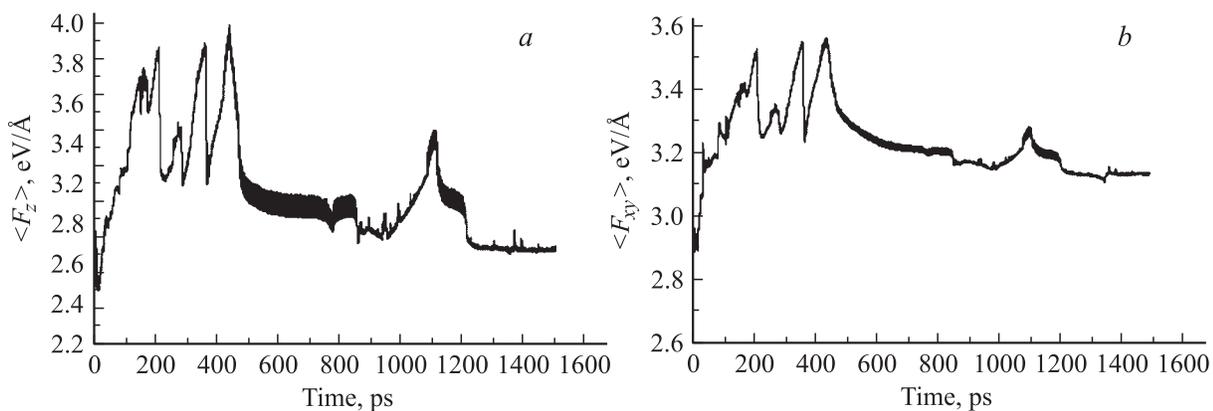


Рис. 6. Диаграммы растяжения нанотрубки при 500 К. Показаны растягивающая сила, действующая вдоль оси растяжения z (a), и сила сжатия, нормальная к оси растяжения (b).

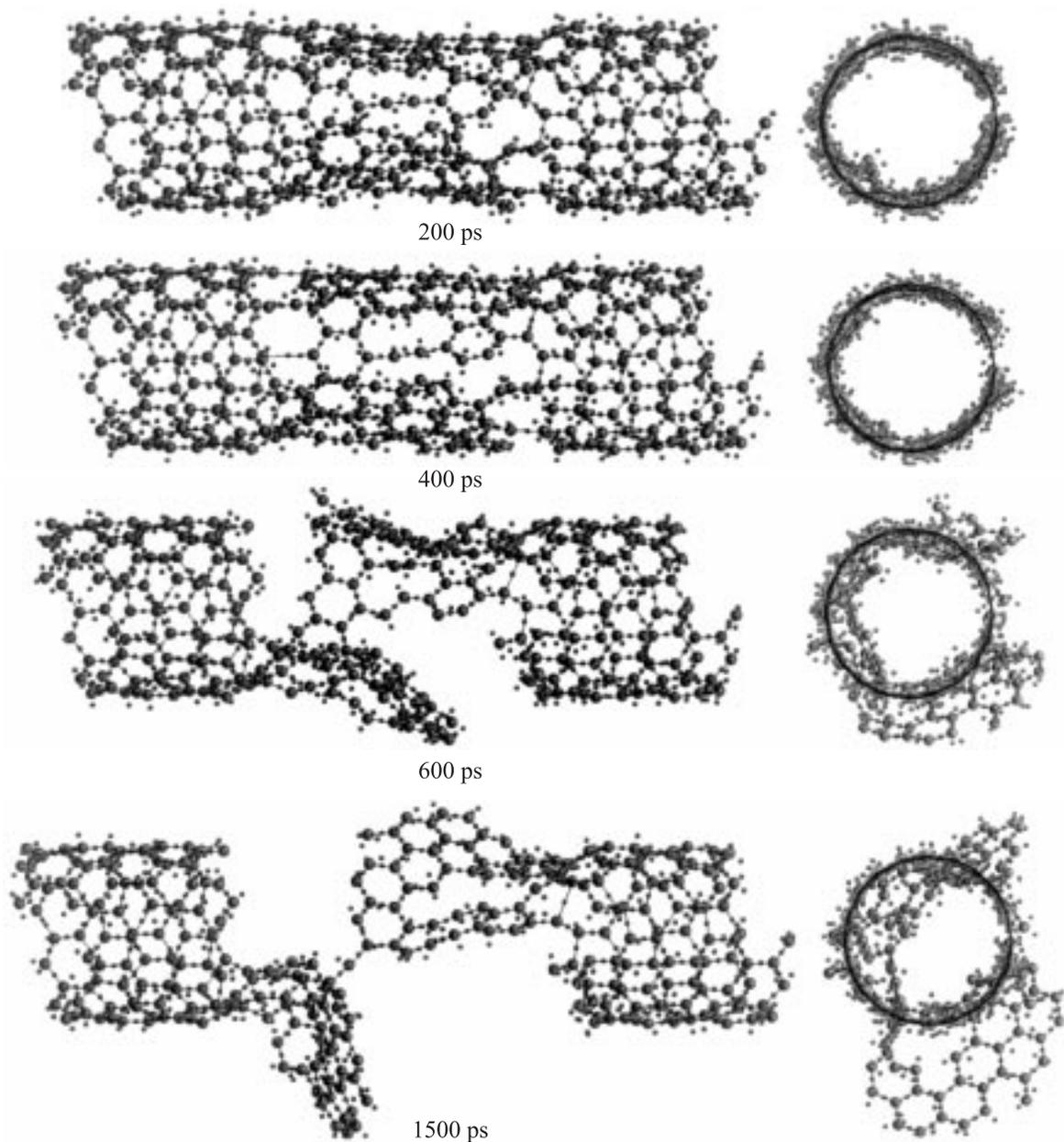


Рис. 7. Изменение структуры нанотрубки во время растяжения при 1100 К.

также вычислена средняя сила, действующая на атомы нанотрубки перпендикулярно оси растяжения. Чтобы получить диаграммы растяжения, мы разработали специальный захват (рис. 1). Его основные черты следующие.

1) Атомы углерода, входящие в захват, составляют не менее 20% от общего числа атомов нанотрубки.

2) Захват как целое смещается на расстояние $\Delta r = 0.001 - 1.0r_0$ только на N -шаге интегрирования, где r_0 — равновесное расстояние между ближайшими соседями (длина С-С связи), $N = 500 - 10\,000$. Параметры Δr и N определяют скорость деформации.

3) Атомы захвата на каждом шаге смещаются неравномерно, так, атомы 1 смещаются на расстояние Δr , атомы 2 — на $\Delta r/2$, атомы 3 — на $\Delta r/4$ и т. д.

4) Каждый n -атом захвата на каждом N/n -шаге дополнительно смещается на расстояние $\Delta r_n = \Delta r/2^n$. В результате на каждом N -шаге захват перемещается как единое целое.

5) Для всех остальных шагов интегрирования, за исключением движения захвата, атомы захвата считаются жестко закрепленными.

Мы назвали эту процедуру конструированием гибкого подвижного захвата. Такой захват исключает разрыв нанотрубки на границе захвата.

Исследовано разрушение нанотрубок с хиральностью $(10, 2)$ длиной $21r_0$. Отметим, что хиральность однослойных нанотрубок обозначают двумя индексами и определяют следующим образом. Точка атомной плоской решетки с индексами (l, m) ставится в соответствие началу координат $(0, 0)$ путем сворачивания листа, вырезанного из этой плоскости. В результате образуется цилиндр с осью вращения порядка l и шагом m . Если $m = 0$, трубка является ахиральной. Моделирование проводилось в интервале температур $100 - 1100$ К, скорость деформации составляла $2.5 \cdot 10^{-7}$ nm/ps. Исходная конфигурация хиральной нанотрубки показана на рис. 2. Здесь малые шары обозначают связывающие электронные пары, расположенные в центрах ковалентных связей, и несвязывающие (неподеленные) электроны; большие шары соответствуют атомам углерода. В остальном процедура вычислений аналогична применявшейся ранее при исследовании разрушения ахиральных однослойных углеродных нанотрубок [8].

3. Результаты моделирования

На рис. 3 и 4 показаны эволюция структуры и диаграммы растяжения нанотрубки при 100 К. Видно, что разрушение происходит путем разрыва межатомных связей независимо в двух несмежных областях, близких к нормальным сечениям нанотрубки, и сопровождается локальным сжатием поврежденных областей. Этот процесс приводит к большим флуктуациям растягивающей силы. Аналогичная тенденция вначале как будто намечается и при температуре 500 К, затем разрушение локализуется в одной из областей, указанных на рис. 5, *a*, тогда в другой области в интервале 400–800 ps возникают anomalously растянутые связи (рис. 5, *b*). Диаграммы

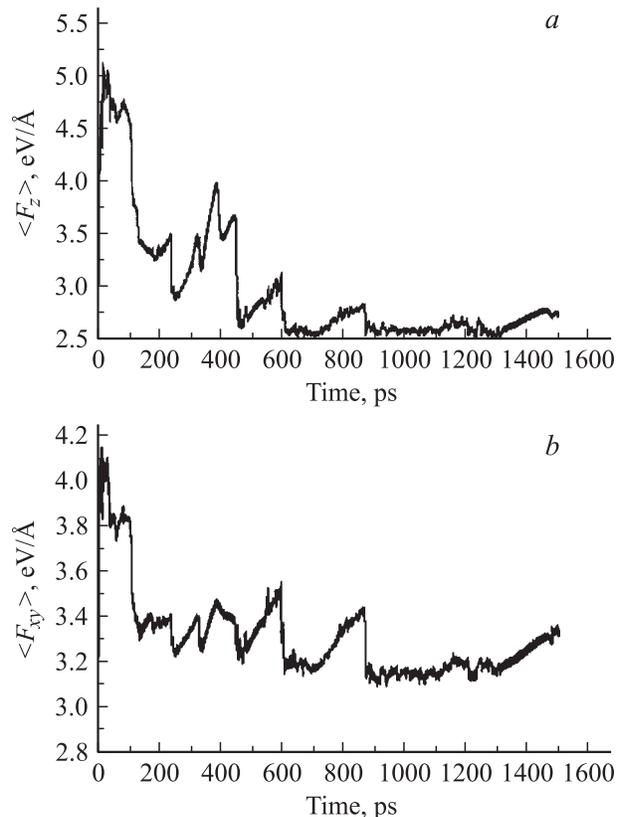


Рис. 8. Диаграммы растяжения нанотрубки при 1100 К. Показаны растягивающая сила, действующая вдоль оси растяжения z (*a*), и сила сжатия, нормальная к оси растяжения (*b*).

растяжения выглядят практически одинаково (рис. 6). В противоположность разрушению при низких и средних температурах разрушение при 1100 К развивается по-другому. Оно захватывает гораздо большую область и напоминает, скорее, продольный сдвиг, чем нормальный отрыв (рис. 7). Значительно отличаются и диаграммы растяжения (рис. 8). Характер разрушения очень похож на тот, что наблюдается при разрушении цепочечного кристалла, моделирующего высокоориентированный полимер (см. стр.199 в [10]). На макроуровне это соответствует расщеплению полимера вдоль оси растяжения.

4. Обсуждение результатов

Прежде всего, сравним характер разрушения хиральных и ахиральных нанотрубок. В ахиральных нанотрубках разрушение при всех температурах развивается в узкой области нормальной растягивающей силы и носит хрупкий характер [8]. Толщина этой области, при низких температурах примерно равная r_0 , несколько увеличивается с ростом температуры и при 1300 К составляет $\sim 2 - 3r_0$. Диаграммы растяжения при всех температурах выглядят одинаково и напоминают диаграммы растяжения ангармонических цепочек атомов (см. стр. 81 в [10]). Строго говоря, диаграммы рас-

тяжения, вычисленные методом молекулярной динамики, не являются общепринятыми, так как включают в себя силы, локализованные в масштабе элементарной гексагональной ячейки. Эти силы создают остаточные микронапряжения, которые называются остаточными напряжениями третьего рода. Чтобы перейти к обычным диаграммам, из „молекулярно-динамических“ диаграмм надо вычесть постоянную составляющую, вызванную этими остаточными напряжениями. Из рис. 4, 6, 8 и соответствующих рисунков работы [8] следует, что величина этой составляющей приблизительно одинакова для хиральных и ахиральных нанотрубок. Если вычесть эту постоянную составляющую и сравнить после этого диаграммы растяжения, то оказывается, что предел прочности хиральных нанотрубок почти в 5 раз меньше. Выясним, в чем причины такого различия.

С точки зрения теории упругости хиральная нанотрубка представляет собой винтовую дислокацию в полом прямом круговом цилиндре, у которой вектор Бюргерса b пропорционален индексу хиральности m , а сам цилиндр представляет собой полый жесткий стержень. Винтовая дислокация, лежащая вдоль оси цилиндра радиуса R , создает крутящий момент M и закручивает этот стержень на определенный угол α . При этом в цилиндрической системе координат эти величины записываются следующим образом (см. стр. 102 в [10]):

$$M = \mu b \frac{R^2}{2}, \quad \alpha = \frac{b}{\pi R^2}, \quad u_\theta(r, z) = \frac{b}{\pi R} z,$$

$$u_z(r, \theta) = \frac{b}{2\pi} \theta, \quad \sigma_{\theta z} = \frac{\mu b}{2\pi R}.$$

Здесь μ — модуль сдвига, u — смещение, σ — напряжение. Из этих формул следует, что закручивание растет с уменьшением радиуса цилиндра. По этой причине длинные и тонкие нитевидные кристаллы, содержащие винтовую дислокацию, сильно закручиваются. Этот эффект называется закручиванием Эшелби (Eshelby). Кроме того, последняя формула говорит о том, что в хиральной нанотрубке возникает напряжение сдвига, локализованное в масштабе всей нанотрубки. Это остаточное микронапряжение по классификации напряжений считается напряжением второго рода. Для нанотрубки с хиральностью (l, m) это напряжение порядка $\mu m/l$, что в нашем случае составляет $\sim \mu/5$. По оценке Френкеля (см. стр. 91 в [10]), эта величина близка к теоретической прочности на сдвиг. На рис. 2, где представлена исходная структура нанотрубки, видно, что элементарные гексагональные ячейки сильно искажены вследствие эффекта Эшелби. Вид структур, приведенных на рис. 2, 3, 5 и 7 (200 ps), указывает на то, что сначала деформация развивается, как поперечный сдвиг. Резкое падение прочности хиральных нанотрубок по сравнению с ахиральными можно объяснить тем, что приложенные растягивающие напряжения суммируются с закручивающими микронапряжениями второго рода, которые близки предельным.

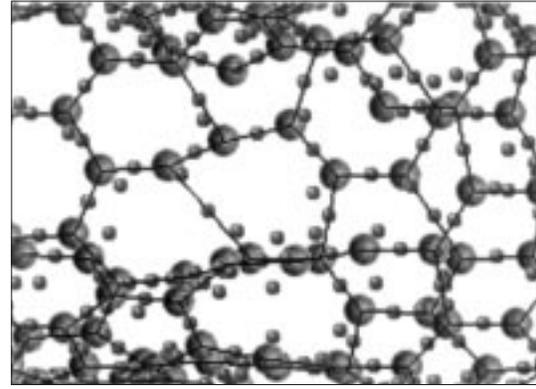


Рис. 9. Аномально растянутые связи (в центре и внизу рисунка). Растяжение при 500 К, время 600 ps.

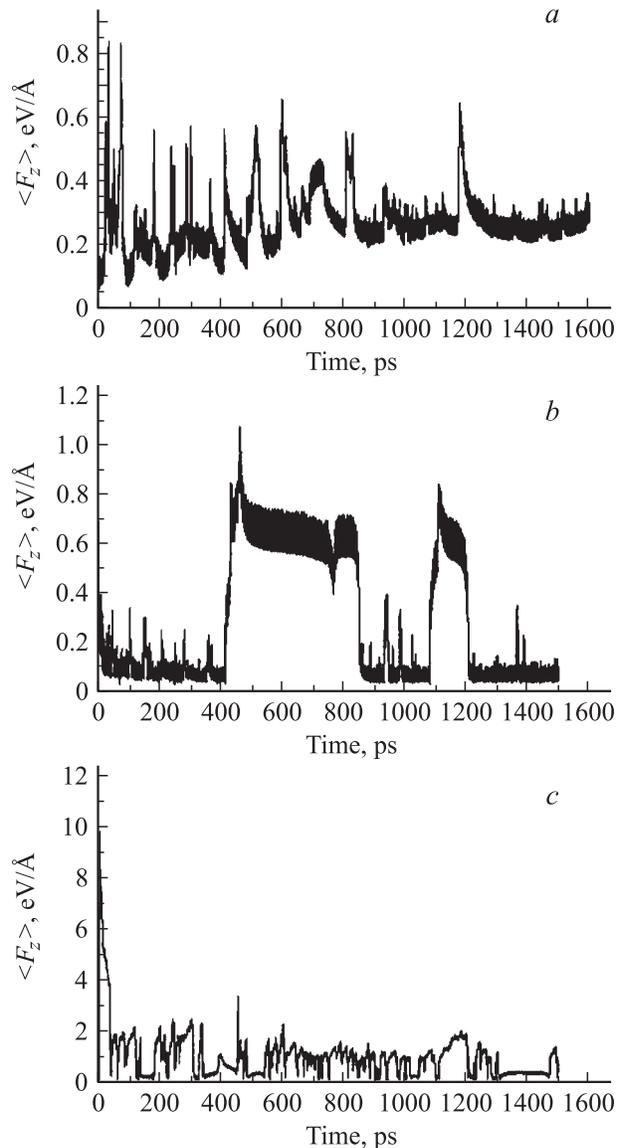


Рис. 10. Тепловые колебания абсолютной величины силы взаимодействия между атомами в активной части нанотрубки между захватами. T , К: a — 100, b — 500, c — 1100.

Отметим еще одно обстоятельство. На диаграммах растяжения при температуре 500 К наблюдаются сильные осцилляции в интервале 400–800 и 1100–1200 ps (рис. 8), а именно в этом временном интервале в структуре появляются аномально растянутые связи. Они особенно заметны, если увеличить масштаб изображения (рис. 9). Можно предположить, что оба явления связаны друг с другом. Чтобы проверить это предположение, мы рассчитали силу взаимодействия между атомами вдоль оси растяжения в активной части нанотрубки между захватами (рис. 10).

На рис. 10 видно, что при 500 К во временных интервалах 400–800 и 1100–1200 ps сила взаимодействия в активной части нанотрубки значительно выше, чем в остальное время. Отношение этой силы к растягивающей, как это следует из рис. 6 и 10, составляет $\sim 0.6/3.0 = 0.2$. Обсудим это явление. Для потенциала Морзе

$$\varphi(r) = \varphi_0 \{ \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_0)] \}$$

модули упругости обычной и аномальной растянутой связи соответственно равны (см. стр. 84 в [10])

$$k_1 = \frac{\alpha^2 \varphi_0}{2 \ln 2}, \quad k_2 = \frac{\alpha^2 \varphi_0}{2(4 - \ln 2)}.$$

Здесь φ_0 — энергия диссоциации межатомной связи, $\alpha^2 \varphi_0$ — постоянная упругости, r_0 — равновесное расстояние между атомами. При этом

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln 2}{(4 - \ln 2)} \cong 0.2,$$

что совпадает с отношением сил.

Известно (см. стр. 81 в [10]), что аномально растянутые связи являются локальными концентраторами потенциальной энергии. Образование аномально растянутых связей происходит, даже когда растягивающая сила меньше предела прочности. Это замедляет разрушение, так как часть энергии деформации поглощается аномально растянутыми связями. В нашем случае это проявляется в замедлении падения прочности после достижения предела прочности, так что частично поврежденная трубка еще способна выдерживать определенную, хотя и меньшую нагрузку.

Список литературы

- [1] P. Zhang, Y. Huang, H. Gao, K.C. Huang. Transactions of ASME **69**, 454 (2002).
- [2] T. Xiao, K. Liao. Nanotechnology **14**, 1197 (2003).
- [3] A.I. Melker. In: Polymerwerkstoffe 2000. Herausgeber: W. Grellmann, H. Kausche, J. Kressler, J. Vogel. Halle (Saale) (2000). S 394.
- [4] A.I. Melker, S.N. Romanov, D.A. Kornilov. Materials Physics and Mechanics **2**, 1, 42 (2000).
- [5] D.A. Kornilov, A.I. Melker, S.N. Romanov. Proc. of SPIE **4348**, 146 (2001).

- [6] A.I. Melker, D.A. Kornilov, S.N. Romanov, N.A. Izotova. Proc. of SPIE **5127**, 76 (2003).
- [7] A.I. Melker. Proc. of SPIE **5400**, 54 (2004).
- [8] D.A. Kornilov, A.I. Melker. Proc. of SPIE **5400**, 103 (2004).
- [9] K.I. Zhaldybin, D.M. Kalinin, A.I. Melker. Proc. of SPAS **8**, B23 (2004).
- [10] А.И. Мелькер. Динамика конденсированных сред, часть 1. Санкт-Петербургская Академия наук по проблемам прочности, СПб (2004). 235 с.