05.1

Об изменчивости упругих свойств многослойных углеродных нанотрубок

© В.А. Городцов, Д.С. Лисовенко

Институт проблем механики РАН, Москва
E-mail: lisovenk@ipmnet.ru

Поступило в Редакцию 16 июля 2004 г.

Во многих экспериментальных исследованиях углеродных нанотрубок наблюдалась большая изменчивость их механических свойств. На базе общности строения графита и многослойных углеродных нанотрубок демонстрируется, что структурные политипные переходы при деформировании могут быть одной из причин такой изменчивости. Для случая кручения нанотрубки найдена зависимость коэффициента жесткости кручения от модулей упругости, число и величина которых меняется с изменением локальной симметрии структуры многослойной нанотрубки (при переходе от ромбоэдрической к гексагональной и турбостратической модификации). Дана также оценка влияния перестройки структуры на модуль Юнга при растяжении нанотрубки.

Интенсивно исследуемые в последние годы углеродные нанотрубки по своему строению близки к графиту (в известной мере можно представлять их как цилиндрически свернутые графитовые пластины) и потому во многом копируют свойства монокристаллов графита. Однако поскольку размеры трубок в поперечных направлениях становятся сопоставимыми с межатомными масштабами, то для тонких трубок возникают и существенные отличия, имеет место масштабный эффект.

Многочисленные измерения механических характеристик углеродных нанотрубок указывают на большую изменчивость от одного исследования к другому и при повторных измерениях в рамках одной и той же работы (см. обзор [1]). Подобная изменчивость упругих свойств была обнаружена, в частности, при торсионных колебаниях многослойных углеродных нанотрубок [2]. Полученные оценки крутильной жесткости и соответствующих эффективных модулей сдвига указывают на сильный рост их (в десятки раз) при повторных закручиваниях нанотрубок. Эти изменения приписываются в работе [2] изменению механических связей между соседними цилиндрическими графеновыми слоями нанотрубок при последующих торсионных колебаниях. Интерпретация результатов строится на том, что моменты сил в выполненных опытах прикладывались непосредственно к внешней оболочке нанотрубки, а внутренние слабо взаимодействующие с ней цилиндрические слои при этом легко проскальзывают относительно друг друга. Другие экспериментальные и теоретические исследования [3,4] действительно подтверждают чрезвычайную малость сил трения между графеновыми слоями, имеющими слабый ван-дер-ваальсов характер (в отличие от сильных ковалентных связей в пределах каждого слоя). Первоначальное проскальзывание внутренних слоев могло сказаться на малости эффективной толщины нагружаемой части нанотрубки и привести к соответствующему занижению крутильной жесткости. Нарастание крутильной жесткости при повторных торсионных нагружениях, согласно [2], обязано увеличению эффективной толщины из-за роста сцепления между первоначально проскальзывавшими слоями. Было предположено, что это происходит в силу искажения формы нанотрубки и образования структурных дефектов при деформировании.

В настоящей заметке обращается внимание на несколько другую возможность. Изменчивость упругих свойств может быть также обязанной фазовым (полиморфным) переходам в нанотрубках при деформировании. Хорошо известно, что в природном графите наряду с основной гексагональной α-фазой в значительных количествах присутствует ромбоэдрический (тригональный) β-графит. Различие между ними отражает симметрийные различия при двух разных типах последовательной укладки графеновых плоскостей, равномерно покрытых шестиугольниками ковалентных связей между атомами углерода. Гексагональная и ромбоэдрическая пространственные структуры соответствуют различным чередованиям укладки графеновых плоскостей типа $ABAB\dots$ и $ABCABC\dots$ При этом различия между A, B и C заключаются лишь в небольших параллельных сдвигах одинаковых графеновых атомных плоскостей. То же будет иметь место и для многослойных углеродных нанотрубок, представляющих собой цилиндрически свернутые графеновые слои. Легкое относительное скольжение графеновых плоскостей в графите или цилиндрических слоев в нанотрубках подразумевает легкость фазовых переходов от одного типа кристаллической структуры к другому при малых сдвиговых деформациях. Упругие свойства гексагональной и ромбоэдрической разновидностей (для трубок подобные симметрийные различия сохраняются локально) могут отличаться не только по величине модулей упругости, но и по их количеству [5].

Кручение нанотрубки. Проведем здесь анализ малого однородного кручения полого цилиндрического стержня, представляющего собой простейшую модель многослойной нанотрубки в приближении сплошной среды. Такой анализ оказывается простым обобщением решения соответствующей классической задачи для изотропной упругости [5] на случай кристалла с ромбоэдрической симметрией. При этом результат для гексагонального кристалла будет получаться как частный случай.

При малых деформациях ромбоэдрического графита тензор модулей упругости λ_{ijkl}, задающий линейную связь тензора напряжений σ_{ij} с тензором деформаций u_{kl} (закон Гука)

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} u_{kl}, \qquad \lambda_{ijkl} = \lambda_{jikl} = \lambda_{klij}, \tag{1}$$

определяется шестью независимыми модулями

$$\lambda_{1111}, \quad \lambda_{1122}, \quad \lambda_{2233}, \quad \lambda_{2323}, \quad \lambda_{3333}, \quad \lambda_{1123}. \tag{2}$$

При этом графеновая плоскость является базисной и совпадает с плоскостью (1), (2), а кристаллографическая c-ось соответствует третьему направлению.

Обращаясь к модели многослойной углеродной нанотрубки в виде полого цилиндрического стержня, воспользуемся упрощающим предположением о справедливости аналогичного закона Гука с постоянными модулями упругости в ортогональной криволинейной системе координат r, φ, z, связанной со стержнем. В теории анизотропной упругости в этом случае говорят о криволинейной анизотропии [6]. Основой такого приближения является то, что графеновая плоскость (1), (2) в цилиндрическом стержне оказывается свернутой в круговую цилиндрическую поверхность (z, φ) и локально при этом сохраняется исходная симметрия кристалла.

Основные соотношения теории упругости (уравнения равновесия и закон Гука) для такого однородно закручиваемого стержня оказываются выполненными, если отличны от нуля только следующие компоненты вектора смещений, тензора деформаций и тензора напряжений:

$$u_\varphi = zr\tau, \quad u_z = \frac{\lambda_{1123}}{2\lambda_{2323}} r^2\tau, \quad u_{z\varphi} = \frac{\tau}{2} r, \quad u_{zr} = \frac{\lambda_{1123}}{2\lambda_{2323}} r\tau, \tag{3}$$

$$\sigma_{z\varphi} = \frac{\tau}{2}\left(\lambda_{1111} - \lambda_{1122} - \frac{2\lambda_{1123}^2}{\lambda_{2323}}\right) r. \tag{4}$$

Здесь τ — угол кручения, пропорциональный моменту крутящей пары сил $M = C\tau$, приложенному к незакрепленному концу стержня. Коэффициент крутильной жесткости стержня C линейным образом входит и в выражение для упругой энергии единицы длины стрежня

$$F = \frac{1}{2}\int \sigma_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}\, df = \frac{1}{2} C\tau^2. \tag{5}$$

Расчет интеграла энергии для полого цилиндрического стержня с внешним радиусом R_2 и внутренним радиусом R_1 приводит к следующим выражениям крутильной жесткости через модули упругости и радиусы

$$C = \frac{\pi}{4}\left(\lambda_{1111} - \lambda_{1122} - \frac{2\lambda_{1123}^2}{\lambda_{2323}}\right)\left(R_2^4 - R_1^4\right)$$
$$= \frac{\pi}{4}\left(c_{11} - c_{12} - \frac{2c_{14}^2}{c_{44}}\right)\left(R_2^4 - R_1^4\right). \tag{6}$$

Во втором представлении результата использованы часто применяемые матричные обозначения коэффициентов упругости взамен тензорных.

Таким образом, крутильная жесткость многослойной углеродной нанотрубки при периодической укладке слоев типа $ABCABC\ldots$ оказывается пропорциональной одной положительно определенной комбинации из четырех модулей упругости. В частном случае при $c_{14} = \lambda_{1123} = 0$ отсюда получаем результат для периодической укладки типа $ABAB\ldots$

$$C = \frac{\pi}{4}\left(c_{11} - c_{12}\right)\left(R_2^4 - R_1^4\right). \tag{7}$$

Здесь уже крутильная жесткость пропорциональна разности только двух модулей упругости. В итоге при перестройке от одного обсуждаемого типа кристаллической структуры к другому изменение жесткости кручения будет связано с появлением нового модуля c_{14} и изменением величины модуля c_{44} прежде всего. Существенные изменения двух других модулей c_{11}, c_{12} маловероятны, поскольку они отражают высокую жесткость графенового слоя, на которую изменение порядка чередования слабо взаимодействующих относительно далеко отстоящих друг от друга слоев не должно оказывать большого влияния. В противоположность этому можно ожидать значительных изменений сдвигового модуля c_{44}, отражающих изменения характера относительного сдвига графеновых слоев. По экспериментальным данным даже для гексагонального графита [7] этот наименьший из модулей упругости имеет большой разброс величины (в разы). Количественные оценки изменчивости затруднительны из-за отсутствия экспериментальных данных для модулей упругости ромбоэдрического графита.

Обсуждавшаяся возможность фазового перехода при кручении с перестройкой периодической структуры нанотрубок не является единственной и не кажется наиболее вероятной. Более вероятной при малых деформациях представляется реализация сценария последовательного накопления локальных нарушений порядка в периодических укладках слоев в многослойных нанотрубках. Первичное одиночное нарушение порядка укладки слоев известно как „дефект упаковки". По мере развития деформации будет происходить накопление таких дефектов упаковки, и в конечном итоге это может приводить к структурам со случайным чередованием слоев. В случае графита тогда говорят об образовании „турбостратической" модификации, энтропийно наиболее выгодной структуры. Для многослойных углеродных нанотрубок можно воспользоваться такой же терминологией при случайном характере укладки цилиндрических графеновых слоев.

В отсутствие упорядоченности графеновых плоскостей турбостратический графит будет обладать в среднем трансверсальной изотропией, поскольку ось, перпендикулярная к этим плоскостям, при осреднении оказывается осью бесконечного порядка C_∞. Условное среднее для модулей упругости, при котором фиксируется, например, внешний слой, отличается немногим. Оно характеризуется той же осью симметрии шестого порядка, что и внешний слой, и в отношении упругих свойств это означает непрерывную симметрию базисной плоскости, трансверсальную изотропию [5]. Так что в случаях трубок гексагонального и турбостратического типов изменчивость может быть связана лишь с различием величины модулей упругости. При этом можно ожидать роста сдвигового модуля с увеличением дефектности материала.

Все сказанное опиралось на предположение о возможности описания многослойных нанотрубок в рамках теории сплошной среды. Однако по мере уменьшения толщины и диаметра трубок все больше будет проявляться дискретность молекулярного строения нанотрубок. В частности, она ведет к различиям симметрийных свойств нанотрубок при различных вариантах свертывания графеновых слоев в трубки. Возникает различие между трубками по спиральности [1], ведущее также к некоторой изменчивости упругих свойств.

Растяжение нанотрубки. Возможность легкого преобразования политипных структурных форм друг от друга может сказываться, вообще говоря, на изменчивости и других механических характеристик слоистых материалов.

Ограничимся далее оценкой растяжения полого цилиндрического стержня с криволинейной анизотропией ромбоэдрического (и гексагонального, в частности) типа. Такой стержень успешно моделирует многослойные углеродные нанотрубки. Деформирование стержня с подобной анизотропией растягивающими силами p, действующими на единицу поверхности концевого сечения, оказывается радиально неоднородным (в случае изотропного материала имеет место однородность [5]). При этом отличны от нуля только нормальные компоненты тензора напряжений

$$\sigma_{rr}(r), \quad \sigma_{\varphi\varphi}(r), \quad \sigma_{zz}(r), \quad \sigma_{r\varphi} = \sigma_{z\varphi} = \sigma_{zr} = 0, \tag{8}$$

которые степенным образом зависят от радиальной координаты. Общий характер напряженного состояния в цилиндрической трубке не меняется при переходе от локальной ромбоэдрической к гексагональной симметрии.

С учетом закона Гука, уравнений равновесия и краевых условий на боковых и концевых поверхностях полого стержня находится связь между удельным усилием p и продольной компонентой деформации u_{zz}, оказывающейся не зависящей от радиальной координаты. Отношением $p/u_{zz} = E$ определяется зависимость модуля Юнга от четырех модулей податливости и отношения внутреннего и внешнего радиусов цилиндрической трубки (не приводится здесь из-за громоздкости). В случае тонкостенной трубки $(R_2 - R_1 \ll R_2)$ остается зависимость только от одного модуля податливости

$$E \approx \frac{1}{s_{11}}, \tag{9}$$

$$2s_{11} = \frac{c_{33}}{(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2} + \frac{c_{44}}{(c_{11} - c_{12})c_{44} - 2c_{14}^2}. \tag{10}$$

Как видно из формулы, этот единственный модуль податливости выражается через пять модулей упругости, один из которых (c_{14}) исчезает в частном случае для α-графита.

Если использовать здесь для оценки модуля Юнга углеродной нанотрубки с локальной гексагональной симметрией значения коэффициентов упругости α-графита [7], то получаем экспериментально подтверждаемый результат $E \approx 1\,\mathrm{TPa}$.

При растяжении локально-ромбоэдрической трубки деформация продольного растяжения сопровождается поперечным сжатием и неоднородным сдвигом

$$u_{r\varphi} = \frac{s_{14}}{2}\Big(\sigma_{\varphi\varphi}(r) - \sigma_{zz}(r)\Big), \tag{11}$$

$$s_{14} = -\frac{c_{14}}{(c_{11} - c_{12})c_{44} - 2c_{14}^2}, \tag{12}$$

который может приводить к фазовой перестройке структуры из-за облегченного соскальзывания графеновых слоев. Однако, как ясно из соотношений (9), (10), существенная изменчивость модуля Юнга при обсуждаемых политипных переходах мало вероятна.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН N 13.

Список литературы

[1] *Qian D., Wagner G.J., Liu W.K.* et al. // Appl. Mech. Rev. 2002. V. 55. N 6. P. 495–533.
[2] *Williams P.A., Papadakis S.I., Patel A.M.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. N 25. P. 255502 (4).
[3] *Cumings J., Zettl A.* // 2000. Science. V. 289. N 5479. P. 602–604.
[4] *Servantie J., Gaspard P.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. N 18. P. 185503 (4).
[5] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория упругости. М.: Наука, 1987.
[6] *Лехницкий С.Г.* Теория упругости анизотропного тела. М.: Гостехиздат, 1950.
[7] *Blakslee O.L., Proctor D.G., Seldin E.J.* et al. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 8. P. 3373–3382.