

范德华力的广义参变本构模型及其在 碳纳米管计算中的应用*

张洪武† 王晋宝 叶宏飞 王磊

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室 工程力学系 大连 116023)

(2006 年 2 月 18 日收到 2006 年 8 月 16 日收到修改稿)

提出了处理非成键原子间范德华力的广义参变本构模型以及基于此进行碳纳米管结构力学行为数值模拟的数学规划算法. 纳米管中原子间短程力作用采用分子结构力学模型来模拟, 而作为长程力的范德华力用杆单元来模拟. 这类杆单元有着特殊的非线性本构关系. 对于这种非线性问题的处理, 建立了广义参变本构模型与参数二次规划求解算法. 与一般的数值方法相比较, 本方法不需要传统的冗长的、反复的迭代, 并具有非常好的收敛性, 因此为碳纳米管结构力学行为的有效预测提供了保障. 数值结果证明了这种方法的正确性和有效性.

关键词: 广义参变本构模型, 数学规划算法, 分子结构力学, 有限元法

PACC: 4620, 0340, 6185, 4260

1. 引言

纳米材料研究与传统材料最大的不同之处在于它具有纳米量级的尺度. 在这种特殊的尺度下, 原本在宏观尺度上被忽略的原子间作用力成为研究的重点. 其中除了起主导作用的成键原子间作用力(即原子间短程力)备受研究^[1-3]的关注外, 非成键原子间的范德华力(长程力)也是这一尺度下的研究重点, 因为一些实验和理论已经证明这一作用力实质性地影响着纳米材料的物理学等特性. 以碳纳米管为例, 基于分子动力学, 文献[4]通过研究平行排列的两个或多个手性为(10, 10)的单壁纳米管间相互作用, 发现了纳米管间不寻常的摩擦行为(即摩擦力与正压力不再成正比例关系); 同时他们还发现在初始平衡后, 两管间的间距约为 0.340 nm. 在考虑层间范德华力的作用下, 文献[5]基于分子结构力学研究了双壁碳纳米管的杨氏模量和剪切模量, 并表明范德华力对于双壁纳米的杨氏模量有一定的影响. 文献[6]提出了一种壳-蜘蛛网模型研究了范德华力作用下的纳米管的力学行为, 其中范德华力被模拟为非线性弹簧. 文献[7, 8]在考虑范德华力的情况下利用

连续体理论分别研究了单壁纳米管间的黏附行为和自坍塌现象并给出了解析结果. 在黏附行为的研究中他们发现两个平行排列的碳纳米管间的平衡间距为 0.350 nm. 从文献的研究中, 不难发现在纳米材料的研究中范德华力的确有着非常重要的影响, 这也意味着准确的计算或模拟范德华力的作用是非常有必要的.

尽管原子模拟(如分子动力学、第一性原理)方法已在相关问题的研究中得到了成功的应用, 但是它们的计算代价非常昂贵, 同时计算的规模也受到极大的限制. 这样也就诞生了诸如文献[5, 6]基于连续体的研究方法. 在这类方法中, 成键原子间的作用被模拟为梁、壳模型, 而对于非成键原子间的范德华力作用则采用非线性弹簧或杆来模拟. 与原子模拟相比, 这些基于连续体的模拟会大大减少计算量. 然而对于原子系统而言, 用于模拟范德华力的非线性弹簧或者杆的数量仍然很多, 且最为关键的是由于范德华力的非线性行为, 经典处理这些被模拟为非线性弹簧和杆的办法通常是基于弧长法等迭代算法. 对于高非线性的范德华力, 这些方法将面临着计算代价高的问题, 有时还会遭遇到收敛性问题.

本文提出了一种处理非成键原子间范德华力的

* 国家自然科学基金(批准号: 10225212, 10421202, 10640420176), 长江学者和创新团队发展计划以及国家基础性发展规划项目(批准号: 2005CB321704)资助的课题.

† E-mail: zhanghw@dlut.edu.cn

广义参变本构模型以及基于此进行碳纳米管结构力学行为数值模拟的数学规划算法. 该方法可以避免传统的冗长的、反复的迭代,使问题求解的数值稳定性大大提高. 基于所提出的处理范德华力的方法并结合分子结构力学模型^[5],本文研究了交叉和平行放置的单壁纳米管间的力学变形,从而证明了所提出的方法的可行性和正确性.

2. 纳米管分析的分子结构力学模型

分子结构力学模型的基本思想是源于微观的纳米管和宏观的框架结构的相似性^[5],即模拟碳纳米管为类框架结构,其中碳原子间的共价键被模拟为梁单元,碳原子模拟为单元节点. 通过能量等价的原则,建立起基于分子力学的局部原子势和计算结构力学单元应变能等价的关系,从而确定出结构分析所需要的等价梁单元的抗张拉、抗弯曲、抗扭转刚度. 即

$$EA/L = k_r, EI/L = k_\theta, GJ/L = k_\tau, \quad (1)$$

其中 L 是晶键长度, EA , EI , GJ 分别是梁单元的抗拉、抗弯、抗剪切刚度, k_r , k_θ 和 k_τ 分别是晶键在拉伸、弯曲、扭转作用下所对应的分子力场参数. 这些力场参数是基于石墨片的实验结果: $k_r/2 = 1.964 \times 10^6 \text{ Jmol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $k_\theta/2 = 2.638 \times 10^5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$, $k_\tau/2 = 8.374 \times 10^4 \text{ Jmol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$. 由此,根据(1)式可以确定等价碳碳晶键的梁单元的抗拉、抗弯及抗扭刚度.

3. 范德华力

在微观的结构中,除了成键原子之间有相互的共价键作用之外,还存在着非成键原子间的范德华力作用. 通常平行或者交叉排列的单壁纳米管间的黏附作用或者多壁纳米管间的层间作用被认为是范德华力在起作用. 范德华力作用通常利用 Lennard-Jones“6-12”势来描述^[9],即

$$U_r = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6), \quad (2)$$

其中, r 是原子之间的距离, σ 和 ϵ 是 LJ 参数,对于碳原子来说 $\sigma = 0.34 \text{ nm}$, $\epsilon = 2.326 \times 10^2 \text{ J/mol}$. 其中势能的截断半径通常取为 2.5σ . 通过 LJ 势对晶键长度 r 取导数,可以得到范德华力的表达式为

$$F(r) = -dU/dr = 24\epsilon((\sigma/r)^9 - (\sigma/r)^3) \quad (3)$$

当 $r = 0.3816 \text{ nm}$ 时,范德华力为零. 类似于 LJ

势,一般情况下认为当原子之间的距离大于 2.5σ (即 0.85 nm) 时范德华力的作用非常小可以忽略不计. 类似于文献 [5, 6], 在本文中平行或者交叉单壁纳米管间的范德华力被模拟为非线性杆. 该杆的本构关系(即载荷-位移曲线, 相反于范德华力与原子间距离曲线)如图 1 所示. 从图 1 中可以发现载荷-位移曲线由加载阶段和卸载阶段两部分组成,且曲线具有凸凹特征. 这种高非线性特征势必会给数值求解带来困难. 对于该类问题求解通常采用的为迭代算法,如弧长法、广义位移控制法等. 而由于范德华力的高非线性行为,迭代算法对于初始位移场的选择是非常敏感的,且可能会带来收敛性问题. 此外,由于所研究系统是由原子组成的,因此其中模拟范德华力的非线性杆元将大量存在,同时由于每个杆单元都需要迭代计算,势必导致很高的计算代价. 鉴于此,本文提出一种处理范德华力的广义参变本构模型以及基于此进行碳纳米管结构力学行为数值模拟的规划算法.

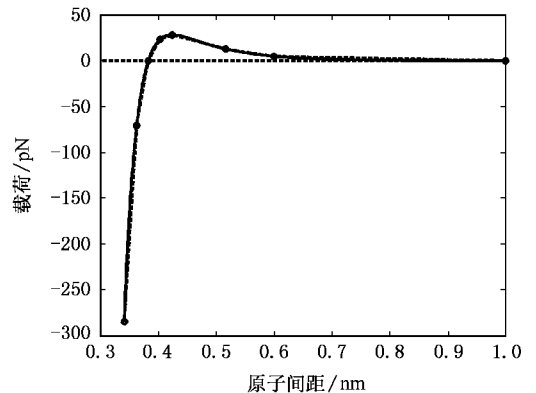


图1 非线性杆单元的载荷-位移曲线以及线性化

4. 广义参变量本构模型

由图 1 可以看到,用于模拟范德华力作用的杆的本构曲线有较强的非线性特性,随着键长的变化呈现出强化和软化的特点. 另外,与传统的固体力学材料本构关系有所不同的是,作用力为零的点对应于一定的键长处,这些特殊性将造成范德华力求解算法上的特殊性处理.

本文对范德华力曲线的处理方式是首先对其进行多段线性化,如图 1 所示. 在此基础上,为构造有效的求解方法,需要进一步将图 1 分解为两条或者更多条折线,重要的是要保证分解后的每条折线是全凸或者全凹的. 然后可以分别对分解后的各条折

线进行广义参变本构模型构造.为了不失一般性,下面首先结合图 2(a)(b)所示的具有一般意义的全凸本构折线来说明对应的广义参变本构模型的构造.对于图 2 所示问题,不难看出,如令 K_1 为弹性段,则有

当 $F_{-1} \leq F \leq F_1$ 时,

$$r = r_0 + F/K_1. \tag{4}$$

当 $F_1 \leq F \leq F_2$ 时,

$$r = r_0 + F/K_1 + (F - F_1)(1/K_2 - 1/K_1). \tag{5}$$

当 $F_2 \leq F \leq F_3$ 时,

$$r = r_0 + F/K_1 + (F - F_1)(1/K_2 - 1/K_1) + (F - F_2)(1/K_3 - 1/K_2). \tag{6}$$

当 $F \leq F_{-1}$ 时,

$$r = r_0 + F/K_1 + (F - F_{-1}) \times (1/K_{-1} - 1/K_1), \tag{7}$$

$$\lambda_1 = (F - F_1)(1/K_2 - 1/K_1),$$

$$\lambda_2 = (F - F_2)(1/K_3 - 1/K_2),$$

...

$$\lambda_N = (F - F_N)(1/K_{N+1} - 1/K_N), \tag{8}$$

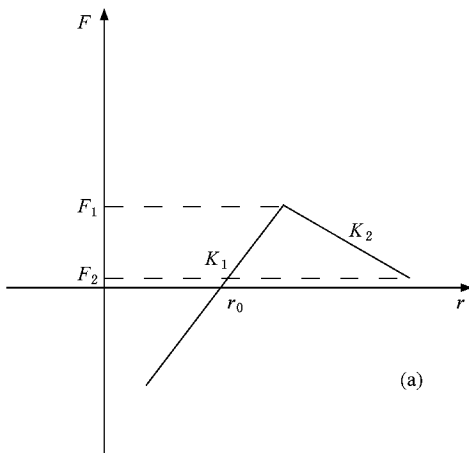
$$\lambda_{-1} = (F - F_{-1})(1/K_{-1} - 1/K_1),$$

$$\lambda_{-2} = (F - F_{-2})(1/K_{-2} - 1/K_{-1}),$$

...

$$\lambda_{-M} = (F - F_{-M})(1/K_{-M} - 1/K_{-(M-1)}),$$

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \dots + \lambda_N + \lambda_{-1} + \lambda_{-2} + \lambda_{-3} + \dots + \lambda_{-M},$$



其中 N, M 分别为拉伸与压缩方向本构曲线折点数.则不难发现,下式成立:

$$\lambda_1 \geq 0, \lambda_2 \geq 0, \lambda_3 \geq 0, \dots, \lambda_N \geq 0,$$

$$\lambda_{-1} \geq 0, \lambda_{-2} \geq 0, \lambda_{-3} \geq 0, \dots, \lambda_{-M} \geq 0. \tag{9}$$

又定义

$$f_1 = F - F_1 - \lambda_1 H_1, \dots$$

$$f_N = F - F_N - \lambda_N H_N,$$

$$f_{-1} = F_{-1} - F - \lambda_{-1} H_{-1}, \dots$$

$$f_{-M} = F_{-M} - F - \lambda_{-M} H_{-M},$$

$$H_1 = K_1 K_2 (K_1 - K_2), \dots,$$

$$H_N = K_N K_{N+1} (K_N - K_{N+1}),$$

$$H_{-1} = K_{-1} K_1 (K_1 - K_{-1}), \dots,$$

$$H_{-M} = \frac{K_{-M} K_{-(M-1)}}{K_{-(M-1)} - K_{-M}}, \tag{10}$$

其中

$$F = K_1(r - r_0 - \lambda). \tag{11}$$

通过验证可以发现,本构关系转化成以下等价的数学形式

$$f_1 < 0, \lambda_1 = 0, f_1 = 0, \lambda_1 \geq 0,$$

$$f_2 < 0, \lambda_2 = 0, f_2 = 0, \lambda_2 \geq 0,$$

...

$$f_N < 0, \lambda_N = 0, f_N = 0, \lambda_N \geq 0,$$

$$f_{-1} < 0, \lambda_{-1} = 0, f_{-1} = 0, \lambda_{-1} \geq 0,$$

$$f_{-2} < 0, \lambda_{-2} = 0, f_{-2} = 0, \lambda_{-2} \geq 0,$$

...

$$f_{-M} < 0, \lambda_{-M} = 0, f_{-M} = 0, \lambda_{-M} \geq 0. \tag{12}$$

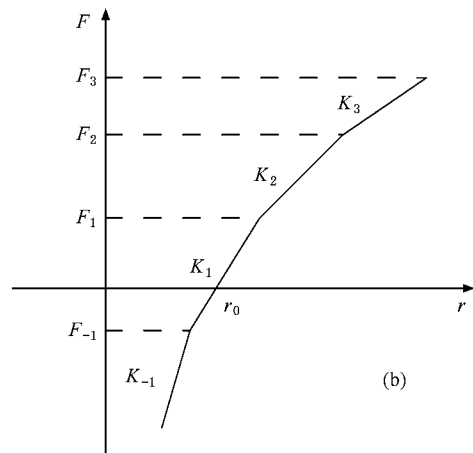


图 2 具有代表性的凸的非线性本构模型 (a) 软化模型 (b) 硬化模型

同理对于图 3 所示的具有一般意义的全凹本构形式,有

$$f'_1 < 0, \lambda'_1 = 0, f'_1 = 0, \lambda'_1 \geq 0,$$

$$f'_2 < 0, \lambda'_2 = 0, f'_2 = 0, \lambda'_2 \geq 0,$$

$$\begin{aligned} & \dots \\ & f'_N < 0 \quad \lambda'_N = 0 \quad f'_N = 0 \quad \lambda'_N \geq 0, \\ & f'_{-1} < 0 \quad \lambda'_{-1} = 0 \quad f'_{-1} = 0 \quad \lambda'_{-1} \geq 0, \\ & f'_{-2} < 0 \quad \lambda'_{-2} = 0 \quad f'_{-2} = 0 \quad \lambda'_{-2} \geq 0, \\ & \dots \\ & f'_{-M} < 0 \quad \lambda'_{-M} = 0 \quad f'_{-M} = 0 \quad \lambda'_{-M} \geq 0, \end{aligned} \quad (13)$$

其中

$$\begin{aligned} F &= K'_1(r - r_0 + \lambda'), \\ f'_1 &= F - F'_1 - \lambda'_1 H'_1, \dots \\ f'_N &= F - F'_N - \lambda'_N H'_N, \\ f'_{-1} &= F'_{-1} - F - \lambda'_{-1} H'_{-1}, \dots \\ f'_{-M} &= F'_{-M} - F - \lambda'_{-M} H'_{-M}, \\ H'_1 &= K'_1 K'_2 (K'_2 - K'_1), \dots, \\ H'_N &= K'_N K'_{N+1} (K'_{N+1} - K'_N), \\ H'_{-1} &= K'_{-1} K'_1 (K'_{-1} - K'_1), \dots, \\ H'_{-M} &= K'_{-M} K'_{-(M-1)} (K'_{-M} - K'_{-(M-1)}). \end{aligned} \quad (15)$$

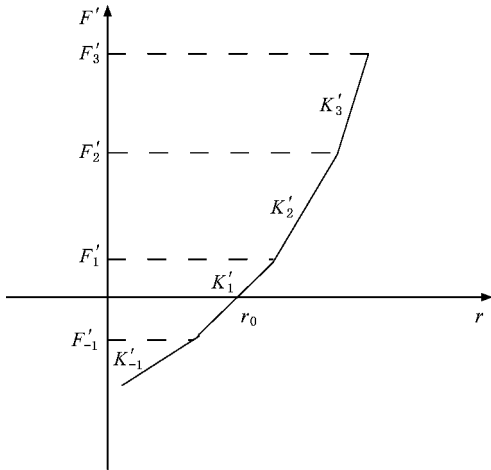


图 3 具有代表性的凹的非线性本构模型

引入松弛变量 v_i 和 v'_i 到上面方程中, 则本构关系变为

$$\begin{aligned} f_i + v_i &= 0 \quad f'_i + v'_i = 0, \\ \lambda_i &\geq 0 \quad v_i \geq 0 \quad \lambda_i v_i = 0, \\ \lambda'_i &\geq 0 \quad v'_i \geq 0 \quad \lambda'_i v'_i = 0, \end{aligned} \quad (16)$$

这就是典型的互补问题。

5. 数学规划方法

对于有限元实现, 定义初始杆长 r^* , 对(11)式进行更新, 有

$$F = K_1^* (\Delta u / r^* + (r^* - r_0) / r^* - \lambda^*),$$

$$\begin{aligned} K_1^* &= K_1 r^* \quad \Delta u = r - r^* \quad \lambda^* = \lambda / r^*, \\ f_1 &= F - F_1 - \lambda_1^* H_1^*, \\ & \dots \\ f_N &= F - F_N - \lambda_N^* H_N^*, \\ f_{-1} &= F_{-1} - F - \lambda_{-1}^* H_{-1}^*, \\ & \dots \\ f_{-M} &= F_{-M} - F - \lambda_{-M}^* H_{-M}^*, \\ H_1^* &= K_1 K_2 r^* (K_1 - K_2), \\ & \dots \\ H_N^* &= K_N K_{N+1} r^* (K_N - K_{N+1}), \\ H_{-1}^* &= K_{-1} K_1 r^* (K_1 - K_{-1}), \\ & \dots \\ H_{-M}^* &= \frac{K_{-M} K_{-(M-1)} r^*}{K_{-(M-1)} - K_{-M}}. \end{aligned} \quad (17)$$

而对于(14)式, 同样有

$$\begin{aligned} F &= K_1^* \left(\frac{\Delta u}{r^*} + \frac{r^* - r_0}{r^*} + \lambda^* \right), \\ f'_1 &= F - F'_1 - \lambda'_1 H'_1, \\ & \dots \\ f'_N &= F - F'_N - \lambda'_N H'_N, \\ f'_{-1} &= F'_{-1} - F - \lambda'_{-1} H'_{-1}, \\ & \dots \\ f'_{-M} &= F'_{-M} - F - \lambda'_{-M} H'_{-M}, \\ H'_1 &= K'_1 K'_2 r^* (K'_2 - K'_1), \\ & \dots \\ H'_N &= K'_N K'_{N+1} r^* (K'_{N+1} - K'_N), \\ H'_{-1} &= K'_{-1} K'_1 r^* (K'_{-1} - K'_1), \\ & \dots \\ H'_{-M} &= K'_{-M} K'_{-(M-1)} r^* (K'_{-M} - K'_{-(M-1)}). \end{aligned} \quad (18)$$

则对应于本构条件(17)的单个杆单元, 总势能表达式如下:

$$\begin{aligned} \Pi' &= (0.5 K_1^* (\Delta u / r^* + (r^* - r_0) / r^*)^2 \\ & - K_1^* \lambda^* \Delta u / r^*) r^* - F \Delta u, \end{aligned} \quad (19)$$

这里 λ^* 不参加变分. 则由 $\delta \Pi' = 0$ 导出

$$F = K_1^* (\Delta u / r^* + (r^* - r_0) / r^*) - K_1^* \lambda^*, \quad (20)$$

该式正是原问题的平衡方程。

如此原问题的总势能可以写

$$\begin{aligned} \Pi &= \sum_{i=1}^{N_{\text{bar}}} [\Pi_{\text{bar}}^i + \Pi_{\text{bar}}^{*i}] \\ & + \sum_{i=1}^{N_{\text{beam}}} \Pi_{\text{beam}}^i + \Pi_{\text{boundary}}, \end{aligned} \quad (21)$$

其中 $\Pi_{\text{bar}}^i, \Pi_{\text{bar}}^{*i}$ 为对应于本构 (17) 和 (18) 的杆单元的内应变能, Π_{beam}^i 为第 i 个梁单元的应变能, $N_{\text{bar}}, N_{\text{beam}}$ 分别为杆和梁单元个数, Π_{boundary} 表示外力势能. (21) 式可以通过二次的规划方法来求解. 问题的最终数学形式可以表示为

$$\min. \Pi, \tag{22a}$$

$$f_i + \nu_i = 0, f'_i + \nu'_i = 0,$$

$$s. t. \quad \nu_i \cdot \lambda_i = 0; \nu_i, \lambda_i \geq 0, \tag{22b}$$

$$\nu'_i \cdot \lambda'_i = 0; \nu'_i, \lambda'_i \geq 0.$$

在这个二次规划中, 状态变量 Δu 或 u 参与了 Π 的变分, 控制变量 λ_i, λ'_i 不参加变分计算, 但是满足本构关系的约束条件, 因此称为控制变量, 因为它们控制了整个变分过程.

基于上面的推导, 可以建立一个一般的非线性分析有限元公式, 表述如下:

$$\Pi^* = 0.5 \delta^T K \delta - (t - \varphi \bar{\lambda})^T \delta, \tag{23}$$

$$C \delta - M \bar{\lambda} - d + \bar{v} = 0, \tag{24}$$

$$\bar{v}^T \cdot \bar{\lambda} = 0, \bar{v}, \bar{\lambda} \geq 0, \tag{25}$$

其中

$$K = \sum_e \left[\int_{\Omega^e} N_i^T K_1^* N_{,i} d\Omega + \int_{\Omega^e} N_i^T K_1^{*'} N_{,i} d\Omega \right] + \sum_e K_{\text{beam}}^e,$$

$$t = \sum_e \left(\int_{\Omega^e} N^T b d\Omega + \int_{S_p^e} N^T \bar{p} dS \right),$$

$$\varphi = \sum_e \left[\int_{\Omega^e} K_1^* N_{,i}^T d\Omega + \int_{\Omega^e} K_1^{*'} N_{,i}^T d\Omega \right],$$

$$C = \sum_e \left[\int_{\Omega^e} K_1^* N_{,i} d\Omega + \int_{\Omega^e} K_1^{*'} N_{,i} d\Omega \right] = \varphi^T,$$

$$M = \sum_{e=1} \left[\int_{\Omega^e} \frac{\partial f}{\partial \lambda^*} d\Omega + \int_{\Omega^e} \frac{\partial f'}{\partial \lambda^{*'}} d\Omega \right],$$

$$d = - \sum_e \left[\int_{\Omega^e} f_{oe} d\Omega + \int_{\Omega^e} f'_{oe} d\Omega \right],$$

$$\bar{\lambda} = [\lambda^{*T}, \lambda^{*'}T]^T, \bar{v} = [\nu^{*T}, \nu^{*'}T]^T,$$

其中 δ 是位移矢量, K 和 t 分别是结构的弹性刚度矩阵和载荷矢量的增量, 它们和一般有限元计算中的刚度矩阵与载荷矢量的含义相同. 其他没有解释的参数与一般的弹性力学和有限元方法中所使用的参数的物理意义相同.

为了获得该问题的解, Π^* 对 δ 的一次导数应该等于零, 矩阵 K 是对称正定的, 由此得

$$\delta = K^{-1}(\varphi \bar{\lambda} + t). \tag{26}$$

结合 (24) (25) 和 (26) 式, 得到问题求解的基本方程

$$\bar{v} - (M - CK^{-1}\varphi)\bar{\lambda} = -CK^{-1}t + d, \bar{\lambda}^T \cdot \bar{v} = 0, \bar{\lambda}, \bar{v} \geq 0. \tag{27}$$

6. 数值算例

例 1 一维算例. 为了说明所提出方法的可靠性, 构造一个可以获得解析解的一维算例, 如图 4 所示, 该问题描述的是长度为 L 距离为 r^* 的两根梁 (MA, BN) 的相互作用问题. 其中梁元的横截面面积为 1.0 nm^2 , 杨氏模量为 10^5 MPa , 且梁 MA 和 BN 分别被左端和右端固支约束; 间隙范德华力本构由图 5 给出, 可以发现这是一个非线性本构关系, 其中 $k_1 = 5100 \text{ pN/nm}, k_2 = 900 \text{ pN/nm}, k_3 = 800 \text{ pN/nm}, k_4 = 600 \text{ pN/nm}, F_1 = -510 \text{ pN} (r_1 = 0.20 \text{ nm}), F_2 = 0.0 \text{ pN} (r_2 = 0.30 \text{ nm}), F_3 = 255 \text{ pN} (r_3 = 0.35 \text{ nm}), F_4 = 210 \text{ pN} (r_4 = 0.40 \text{ nm}), F_5 = 170 \text{ pN} (r_5 = 0.45 \text{ nm}), F_6 = 140 \text{ pN} (r_6 = 0.50 \text{ nm})$.

表 1 给出了与任一给定的间隙力相对应的缝隙距离 r^* 的解析结果.

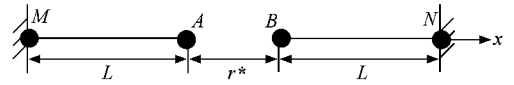


图 4 一维接触问题

为处理图 5 的本构关系, 将其分解成完全凸和凹的两个本构关系, 结合所提出的方法构造相应的广义参变量变分本构并利用二次规划算法来求解整个问题. 表 2 给出了本文程序的计算结果, 这里已知条件为初始间隙, 由程序计算获得间隙范德华力, 可

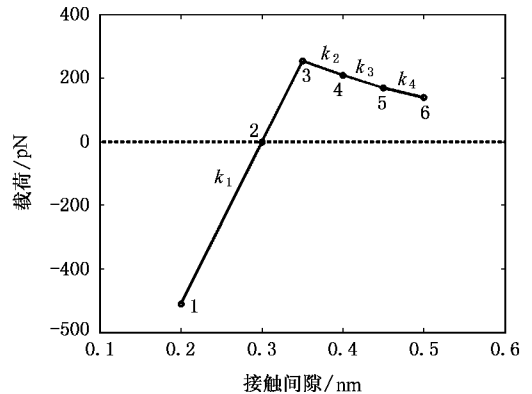


图 5 接触力的本构关系

以发现数值解很好地吻合了解析解.

表 1 一维算例的解析解

作用力/pN	-300.0	200.0	215.0	200.0	100.0
间隙/nm	0.2291	0.3472	0.4030	0.4205	0.5707

表 2 比较数值解和解析解

间隙/nm	0.2291	0.3472	0.4030	0.4205	0.5707
解析解/pN	-300.0	200.0	215.0	200.0	100.0
数值解/pN	-300.002	200.002	215.004	200.000	100.001

例 2 交叉放置的单壁纳米管($(18,0)@(18,0)$)的黏附行为计算. 图 6(a)给出的是初始管间距为 0.36 nm 的交叉放置的两根单壁碳纳米管($(18,0)$). 基于本文所介绍的方法, 可以发现在不受外力的情况下, 两管自动吸引到一起, 但之间非接触, 间隔为 0.33 nm(如图 6(b)). 这一结果非常好地符合了基于第一性原理的结果 0.33 nm^[5]以及基于实验手段(扫描电镜和分光镜)的结果 0.30 nm^[4]. 可以发现在交叉位置处, 两管发生了局部的明显的变形, 这正是碳纳米管分子间范德华力的作用结果.

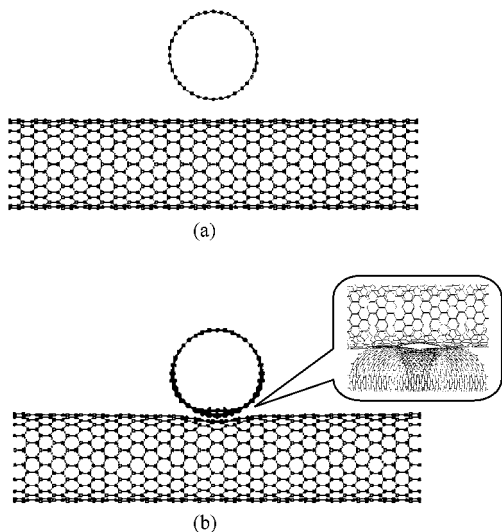


图 6 交叉放置的手性为 $(18,0)$ 的两根单壁纳米管 (a) 给定初始间距为 0.36 nm 的初始构型 (b) 管间距为 0.330 nm 的自由平衡构型

例 3 平行排列的单壁纳米管($(18,0)@(18,0)$)的黏附行为计算.

图 7(a)给出了初始管间距为 0.360 nm 平行排列的两单壁纳米管($(18,0)$). 基于本文所提出的方法, 可以得到(如图 7(b)), 在不受外力的情况下, 平行的两管在范德华力的作用下自动吸引到一起, 并且间距为 0.348 nm. 这一结果非常好地吻合了基于连续

体分析和分子模拟给出的结果 0.350 nm^[7]. 进而会发现上管悬浮在上面, 且两管的横截面局部变得扁平. 这一变形现象也非常好地吻合了基于分子动力学所观察的现象^[4].

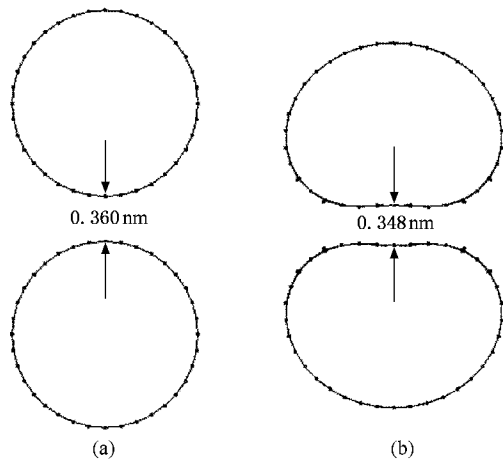


图 7 平行排列放置的手性为 $(18,0)$ 的两根单壁纳米管 (a) 给定初始管间距为 0.360 nm 的初始构型 (b) 范德华力作用下的自由平衡构型

由于采用参数二次规划法进行求解, 因此算法通过基底交换一次获得最终结果, 没有收敛性问题. 这对于本文所计算的所有例题都是如此, 体现了算法的很好的收敛性.

7. 结 论

由于范德华力在力学中有凸凹相间的非线性本构特征, 本文提出了处理非成键原子间范德华力的广义参变本构模型以及基于此进行数值模拟碳纳米管结构力学行为的改进规划算法, 其中范德华力的作用采用非线性杆系单元来模拟. 由于数学规划法的采用, 使本文方法有着非常好的收敛性, 因此对于纳米管结构变形形态给出了较好的预测, 也证明了这种方法的正确性和有效性. 此外, 需要指出的是算法的精度与曲线的分段线性化数目相关, 增加曲线的分段线性化数目将会提高对曲线的近似程度, 从而会提高解的精度, 但是另一方面, 增加分段线性化数目也将会增大计算的成本. 为解决该问题, 可以引入迭代与规划算法相结合的手段进行计算^[10], 这是下一步要进行的工作.

值得指出的是, 本文建立的模型属于分子力学范畴, 以上工作研究了纳米管间静力相互作用问题, 要研究其动态特性, 可在本文工作基础上发展考虑

范德华力作用的纳米结构动力学计算模型, 进而研究纳米结构的动力学行为.

- [1] Xie G Q , Han X , Long S Y , Tian J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4192 (in Chinese) [谢根全、韩旭、龙述尧、田建辉 2005 物理学报 **54** 4192]
- [2] Wang Y , Wang X X , Ni X G , Wu H A 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 (in Chinese) [王宇、王秀喜、倪向贵、吴恒安 2003 物理学报 **52** 3120]
- [3] Wang Y , Ni X G , Wang X X , Wu H A 2003 *Chin. Phys.* **12** 1007
- [4] Ma X L , Wang H T , Yang W 2004 *J. Eng. Mater. Technol.* **126** 258
- [5] Li C Y , Chou T W 2003 *Compos. Sci. Technol.* **63** 1517
- [6] Liu Z 2002 *PhD Thesis* (Tsinghua University) (in Chinese)
- [7] Tang T , Jagota A , Hui C Y 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 074304
- [8] Tang T , Jagota A , Hui C Y 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 074310
- [9] Lennard-Jones J E 1924 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **106** 441
- [10] Zhang H W , Zhong W X , Gu Y X 1998 *Comput. Meths. Appl. Mech. Engrg.* **155** 307

Generalized parametric constitutive law for van der Waals force simulation and its applications in computation of nanotubes^{*}Zhang Hong-Wu[†] Wang Jin-Bao Ye Hong-Fei Wang Lei

(Department of Engineering Mechanics , State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment , Dalian University of Technology , Dalian 116023 , China)

(Received 18 February 2006 ; revised manuscript received 16 August 2006)

Abstract

In this paper , a parametric variational principle for van der Waals force simulation between any two non-bonded atoms is established together with the corresponding improved quadratic programming method for numerical simulation of mechanical behaviours of carbon nanotubes . Carbon-carbon covalent bond interaction in carbon nanotubes is modeled and computed based on molecular structural mechanics model . Van der Waals force is simulated by the network of bars with a special nonlinear mechanical constitutive law in the finite element analysis . In comparison with conventional numerical methods , the suggested method does not depend on displacement and stress iteration , but on the base exchanges in the solution of a standard quadratic programming problem . Thus , the model and method developed exhibit very good convergence behavior in computation and provide accurate predictions of the mechanical behaviours and displacement distributions in the nanotubes . Numerical results demonstrate the validity and the efficiency of the proposed method .

Keywords : generalized parametric constitutive law , mathematical programming method , molecular structural mechanics , finite element method

PACC : 4620 , 0340 , 6185 , 4260

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10225212 , 1042122 , 10640420176) , the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University of China (PCSIRT) and the National Key Basic Research Special Foundation of China (Grant No. 2005CB321704) .

[†] E-mail : zhanghw@dlut.edu.cn