

石墨烯弛豫性能的分子动力学模拟*

韩同伟¹⁾ 贺鹏飞^{2)†}

1)(江苏大学理学院, 镇江 212013)

2)(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

(2009 年 7 月 19 日收到; 2009 年 9 月 3 日收到修改稿)

分别采用 REBO 势和 AIREBO 势对单层和多层石墨烯的弛豫性能进行了分子动力学模拟, 模拟了石墨烯在弛豫过程中的动态平衡演化过程. 模拟结果表明, 理想的自由状态下, 单层石墨烯薄膜并非完美的平面结构, 表面不完全平整, 在薄膜边缘处出现明显的波纹状褶皱, 而在薄膜内部褶皱并不明显, 多层石墨烯边缘处的起伏幅度要比单层石墨烯的稍小.

关键词: 石墨烯, 弛豫性能, 不平整性, 分子动力学方法

PACC: 6855, 6120J, 6185, 6200

1. 引 言

完美的石墨烯 (graphene) 是由单层六角元胞碳原子构成的蜂窝状二维晶体, 是继富勒烯和碳纳米管之后发现的又一种新型低维碳材料, 是零维富勒烯 (C60), 一维碳纳米管 (CNT), 三维石墨 (graphite) 等碳的同素异形体的基本结构单元^[1], 被认为是具有战略意义的新材料. 单层石墨烯于 2004 年由 Novoselov 和 Geim 小组首先成功制备^[2,3], 近年来迅速成为材料科学和凝聚态物理领域最为活跃的研究前沿^[4]. 根据 Mermin-Wagner 理论^[5,6], 长的波长起伏会使长程有序的二维晶体受到破坏. 另外, 根据弹性理论^[7,8], 二维薄膜在有限温度 (>0 K) 下表现出不稳定性, 尤其会发生弯曲现象. 因此过去科学家们一直认为严格的二维晶体不可能存在. 单层石墨烯的成功制备^[2,3] 震惊了物理界, 使科学家们对“完美二维晶体结构无法在非绝对零度下稳定存在”这一基本论述提出了质疑. Novoselov 等^[2,3] 首次采用机械剥离法 (mechanical cleavage) 成功获得了真正意义上的二维单层石墨烯片层, 而且可在外界环境中稳定地存在. 目前, 对石墨烯的研究大部分基于石墨烯为完美的二维平面结构这一假设. 2007 年, Meyer^[9,10] 和 Ishigami^[11] 等

均通过实验发现单层石墨烯会产生一定的褶皱, 但由于实验上的困难, 石墨烯不得不嵌入于三维空间 (附着在微型支架或置于 SiO₂ 衬底上), 在自然状态下石墨烯是否为完美的平面结构, 还亟待进一步证实.

基于分子动力学方法^[12] 的计算机数值模拟可以克服具体实验方法上的困难, 并可以从原子、分子层次考察材料和结构的动态变化特性, 在研究石墨烯在自然状态下的结构性能具有不可替代的优势. 近年来国内外学者采用分子动力学方法对纳米尺度材料 (如 SiC 纳米丝, 石墨烯及其碳的同素异形体碳纳米管等) 的弛豫性能、力学性能等进行了一定的研究. 田建辉等^[13] 采用分子动力学方法研究了一维 SiC 纳米杆的弛豫性能. 韩同伟等^[14] 采用分子动力学方法对石墨烯的拉伸性能及其应变率相关性进行了研究. Yakobson 等^[15]、倪向贵等^[16,17] 采用分子动力学方法对碳纳米管的拉伸和压缩性能进行了研究. 袁剑辉等^[18-20] 研究了各种结构缺陷和端口接枝对碳纳米管弹性性质的影响.

本文采用分子动力学方法, 分别采用 REBO (reactive empirical bond order) 势和 AIREBO (adaptive intermolecular reactive empirical bond order) 势对单层和多层石墨烯的弛豫性能进行了分子动力学模拟, 模拟了石墨烯在弛豫过程中的动态

* 上海市科委基础研究重点项目 (批准号: 09JC1414400) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ph232@tongji.edu.cn

平衡演化过程,来考察石墨烯在自然状态下的本质结构特征.

2. 物理模型及模拟方法

2.1. 石墨烯薄膜模型

完美的石墨烯是由单层六角元胞碳原子构成

的蜂窝状二维晶体,其中碳—碳键长大约为 0.142 nm. 本文模拟单层和多层(二层和四层)石墨烯薄膜的弛豫性能,模拟中选用的石墨烯结构如图 1 所示,多层石墨烯的堆积方式为 Bernal (AB) 堆积^[21,22],多层石墨烯之间的距离为石墨晶体的层间距 0.335 nm^[23-25]. 模型尺寸均为 19.6800 nm × 19.4579 nm,原子个数分别为 14812, 29624, 59248.

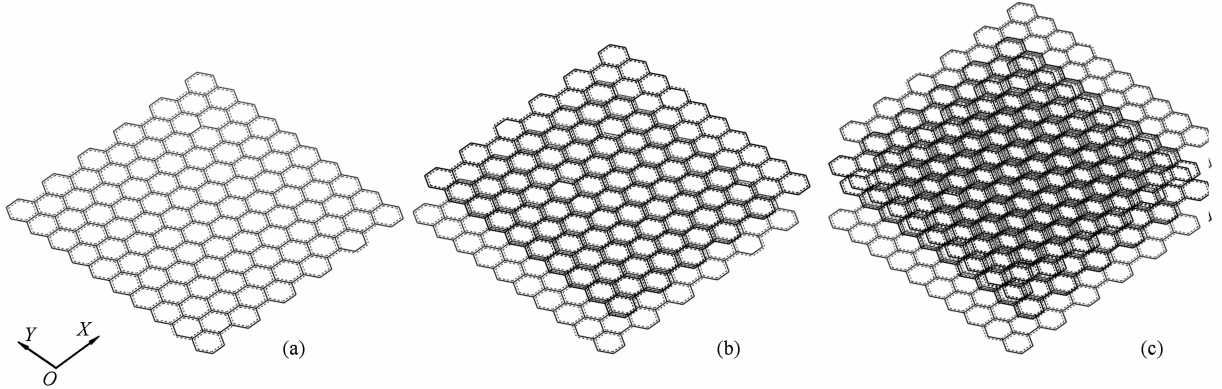


图 1 单层和多层石墨烯结构示意图 (a)单层石墨烯;(b)双层石墨烯;(c)四层石墨烯

2.2. 模拟方法及过程

分子动力学方法的基本原理是将 N 个原子组成的系统抽象成为 N 个相互作用的质点,通过原子间相互作用势,求出每个原子所受到的力,在选定的时间步长、边界条件和初始条件下,建立原子的牛顿运动方程,用数值方法求解,即可得到这些原子的运动轨迹和速度分布.

分子动力学计算的一个关键问题是原子势函数的选取,它直接决定着模拟的精度. 本文选择 REBO 势函数^[26,27]来描述单层石墨烯碳原子之间的相互作用. REBO 势函数是 Brenner 等^[26,27]在 Tersoff 势函数^[28,29]的基础上,发展起来的一种多体势,可以很好的模拟 C—C 共价键的各种特性,包括键长、键角、键能、晶格常数和键的断裂重组等动态行为,能够较真实地反映碳元素所构成固态材料的物理性质.

REBO 势函数表示为

$$E = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})], \quad (1)$$

其中

$$V^R(r) = f^c(r)(1 + Q/r)Ae^{-ar}, \quad (2)$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{i=1,3} B_n e^{-\beta_n r}, \quad (3)$$

E 是体系的总能量, V^R 和 V^A 分别是对势的排斥项和吸引项, f^c 是光滑截断函数, b_{ij} 为反映多体作用的键序函数,其具体形式见文献[26].

对于多层石墨烯,石墨烯层内的碳原子之间相互作用依然采用 REBO 势,石墨烯层间采用 LJ (Lennard-Jones) 12-6 对势,即 AIREBO 势函数^[30]. AIREBO 势实际上是 REBO 势的改进和推广,增加了长程相互作用项和扭曲项.

AIREBO 势函数表示为

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j, l \neq i, j, k} E_{kijl}^{\text{TORSION}} \right], \quad (4)$$

其中

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (5)$$

E_{ij}^{REBO} 如 REBO 势函数, $E_{kijl}^{\text{TORSION}}$ 为依赖于二面角的四体势扭转项,在本模拟中影响甚微,可以忽略.

分子动力学方法通过对时间离散,由 t 时刻的变量及其时间导数推演得到 $t + \Delta t$ 时刻的物理量,逐步计算即得到整个历史过程的物理量. 本文中系统运动方程求解均采用速度形式的 Verlet 算法^[12],如下式:

$$\begin{aligned}
 r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\Delta t^2/2, \\
 v(t + \Delta t/2) &= v(t) + a(t)\Delta t/2, \\
 a(t + \Delta t) &= -\nabla E(r(t + \Delta t))/m, \\
 v(t + \Delta t) &= v(t + \Delta t/2) + a(t + \Delta t)\Delta t/2. \quad (6)
 \end{aligned}$$

模型中 C 原子的质量取 12.01. 石墨烯薄膜在 x, y 方向施加周期性边界条件, 不施加任何外载和约束. 采用 Nose-Hoover 方法^[12]进行等温调节, 温度控制在 0.01 K, 以避免原子热激活引起的复杂影响, 时间步长取 1 fs. 整个模拟过程对初始构型进行充分的无约束弛豫, 使系统处于能量最低的平衡状态.

3. 计算结果及分析

图 2 给出了单层和多层(双层和四层)石墨烯薄膜经过不同弛豫时间后的原子构型形貌. 需要指出的是, 石墨烯薄膜经过充分的弛豫后, 原子形貌

趋于稳定, 但原子并非完全静止, 而是伴随着循环往复地微小运动.

如图 2 所示, 单层石墨烯开始弛豫时, 整个薄膜稍微有所收缩, 经过一定弛豫时间后, 在石墨烯薄膜边缘出现微小波纹状起伏, 随着弛豫时间的增加, 边缘处的波纹波长增大, 起伏越来越明显, 最大幅度达 0.5 nm(详见后文的跟踪原子的绝对位移分析, 图 3). 最后薄膜经过充分弛豫时间后, 原子形貌趋于稳定, 但起伏仍如波浪式交替变化运动. 单层石墨烯薄膜的不平整性模拟结果与 Meyer 等^[9,10]及 Ishigami 等^[11]的透射电镜 (TEM) 实验观测与模拟和 Fasolino 等^[31]的蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟结果有一定的相似性, 但结果并非完全一致. 他们的研究结果显示, 在薄膜内部也存在明显的褶皱, 而本文中, 在薄膜内部起伏并不是非常明显(如图 2 所示), 这与施加的边界条件有一定的关系. 本文模拟石墨烯在自由状态下的弛豫性能, 并未施加任何

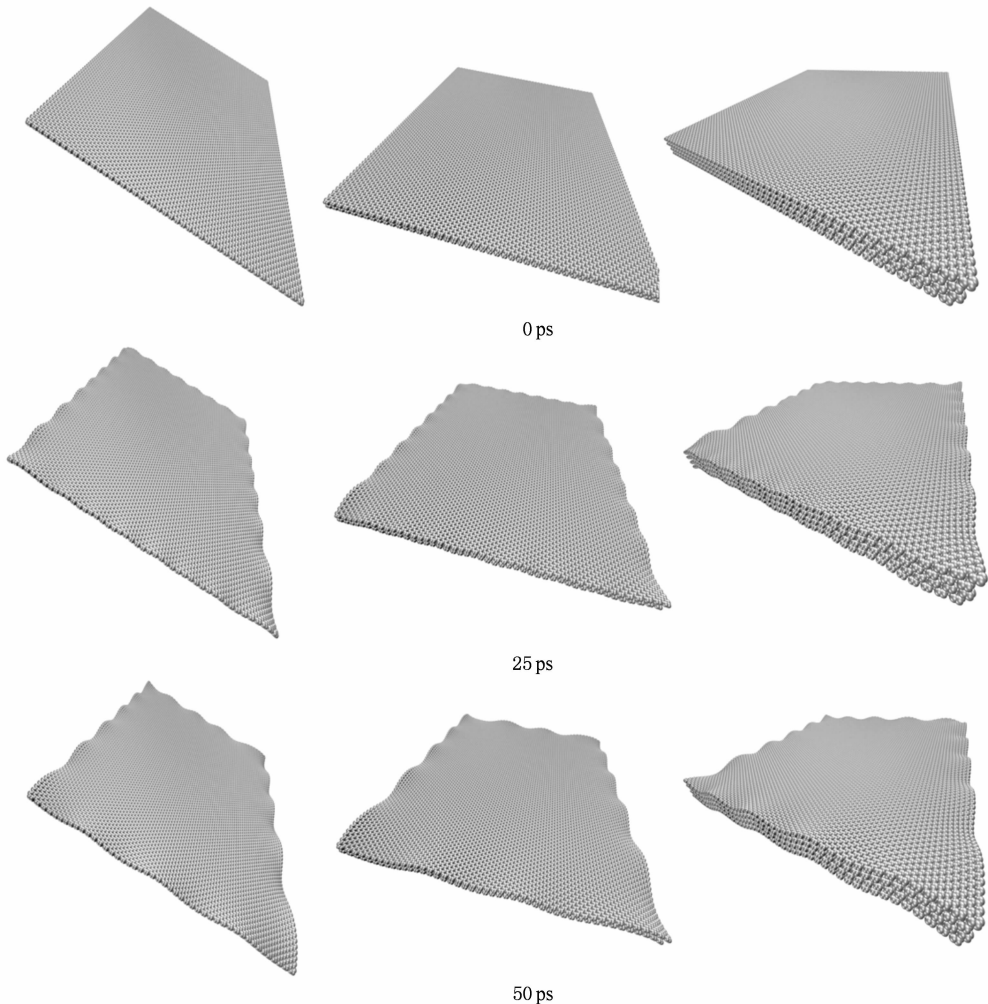


图 2 单层和多层石墨烯薄膜在不同弛豫时间的原子构型

载荷和约束,而进行实验时,石墨烯不得不嵌入于三维空间,附着在微型支架或置于 SiO_2 衬底上.

双层和四层石墨烯的原子构型随弛豫时间的变化与单层石墨烯的相类似,但双层和四层石墨烯薄膜经过充分的弛豫时间后,边缘处的起伏幅度要比单层石墨烯的稍小,如图 2 所示.可以预见,对于足够多层数的石墨烯体系(或石墨),这种起伏将会消失.

为了更准确地了解单层和多层石墨烯薄膜随弛豫时间的起伏幅度,可以考察部分位置的原子在薄膜法向方向的绝对位移随弛豫时间的变化.不失一般性,对单层、双层和四层石墨烯薄膜(针对图 1 所示的双层和四层石墨烯的最下面一层),分别选定薄膜角点附近某一原子为跟踪原子 1,薄膜中央附近某一原子为跟踪原子 2.考察跟踪原子在弛豫过程中在薄膜法向方向的绝对位移量.跟踪原子的绝对坐标如下.

跟踪原子 1

(0.000000000, 2.459998920, 0.000000000);

跟踪原子 2

(96.579110644, 98.399956815, 0.000000000).

图 3 和图 4 分别给出了单层、双层和四层石墨烯薄膜中两个跟踪原子在薄膜法向方向的位移随弛豫时间的变化过程.我们发现,对于单层石墨烯,跟踪原子的法向位移明显比双层和四层的稍大,如图 3 所示,说明单层石墨烯边缘起伏幅度比多层石墨烯稍大,与前文的形貌分析得出的结论一致.而在薄膜内部起伏非常小,如图 4 所示,最大起伏仅约为 0.1 \AA .图 4 中四层石墨烯薄膜中跟踪原子 2 的位移-弛豫时间曲线在开始弛豫是有突变可能是由于薄膜在弛豫时整体有所收缩所致.

由以上的分子动力学模拟结果分析可知,理想的自然状态下的石墨烯薄膜并非完美的平面结构,表面不完全平整,在边缘处出现明显的波纹状褶皱,而在薄膜内部褶皱并不明显.产生这些褶皱的原因与碳原子在二维石墨烯中所处的环境有一定的关系^[32],单层石墨烯中的碳原子在薄膜上下没有近邻原子,碳原子容易在法向方向失稳而没有恢复力.另一方面,孤立的石墨烯片在其边缘存在大量的悬挂键,由于悬挂键的存在,使得石墨烯片的能量较高,使其处于动力学不稳定的状态^[33].正是

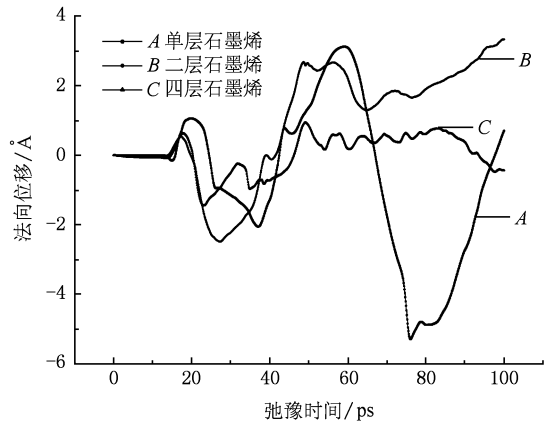


图 3 跟踪原子 1 的法向位移随弛豫时间的变化图

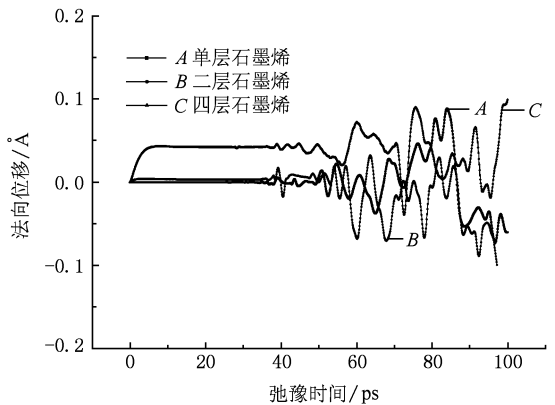


图 4 跟踪原子 3 的法向位移随弛豫时间的变化图

这些纳米级别的三维褶皱巧妙地使二维石墨烯晶体结构稳定地存在.这与碳—碳键的柔性也存在有一定的关系^[32].理论上,碳—碳键长为 0.142 nm ,实际自由状态下,石墨烯薄膜中的碳—碳键长介于 $0.130\text{—}0.154 \text{ nm}$ 分布.

4. 结 论

利用分子动力学方法,对单层和多层(二层和四层)石墨烯在自然状态下(不施加任何载荷或约束)的弛豫性能进行了分子动力学模拟.结果表明,理想的自由状态下的单层石墨烯薄膜并非完美的平面结构,表面不完全平整,在薄膜边缘处出现明显的波纹状褶皱,而在薄膜内部褶皱并不明显,多层石墨烯边缘处的起伏幅度要比单层石墨烯的稍小.

- [1] Geim A K, Novoselov, K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [4] Chinese Academy of Sciences 2008 *Science Development Report* (Beijing: Science Press) p33 (in Chinese) [中国科学院 2008 科学发展报告(北京:科学出版社)第33页]
- [5] Mermin N D 1968 *Phys. Rev.* **176** 250
- [6] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [7] Nelson D R, Peliti L 1987 *J. Phys.* **48** 1085
- [8] Le Doussal P, Radzihovsky L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1209
- [9] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S 2007 *Nature* **446** 60
- [10] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Obergfelle D, Rothe S, Girit C, Zettl A 2007 *Solid State Commun.* **143** 101
- [11] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Nano Lett.* **7** 1643
- [12] Allen M P, Tildesley D J 1991 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) p71—82
- [13] Tian J H, Han X, Liu G R, Long X Y, Qin J Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 643 (in Chinese) [田建辉、韩旭、刘桂荣、龙述尧、秦金旗 2007 物理学报 **56** 643]
- [14] Han T W, He P F, Wang J, Zhen B L, Wu A H 2009 *Sci. China Ser. G* **39** 1312 (in Chinese) [韩同伟、贺鹏飞、王健、郑百林、吴艾辉 2009 中国科学 G 辑 **39** 1312]
- [15] Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [16] 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]
- [17] Ni X G, Yin J W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6522 (in Chinese) [倪向贵、殷建伟 2006 物理学报 **55** 6522]
- [18] Yuan J H, Cheng Y M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4810 (in Chinese) [袁剑辉、程玉民 2007 物理学报 **56** 4810]
- [19] Yuan J H, Cheng Y M, Zhang Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2578 (in Chinese) [袁剑辉、程玉民、张振华 2009 物理学报 **58** 2578]
- [20] Yuan J H, Cheng Y M 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 889 (in Chinese) [袁剑辉、程玉民 2007 物理化学学报 **23** 889]
- [21] Bernal J D 1924 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **106** 749
- [22] Nemeč N, Cuniberti G 2007 *Phys. Rev. B* **75** 201404
- [23] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 783
- [24] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [25] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, Fan H M, Yu T, Wu Y H, Feng Y P, Shen Z X 2007 *Nano Lett.* **7** 2758
- [26] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C 1996 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press) p965
- [27] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [28] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [29] Tersoff J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 3248
- [30] Stuart S J, Tutein A B, Harrison, J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [31] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I 2007 *Nature Mater.* **6** 858
- [32] Carlsson J M 2007 *Nature Mater.* **6** 801
- [33] Ouyang Y, Peng J C, Wang H, Yi S P 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 615 (in Chinese) [欧阳玉、彭景翠、王慧、易双萍 2008 物理学报 **57** 615]

Molecular dynamics simulation of relaxation properties of graphene sheets *

Han Tong-Wei¹⁾ He Peng-Fei^{2)†}

1) (*Faculty of Science, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

2) (*School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

(Received 19 July 2009; revised manuscript received 3 September 2009)

Abstract

The relaxation properties of single layer and multilayer graphene sheets were investigated using molecular dynamics simulation with REBO and AIREBO bond-order interatomic potential, respectively. The dynamic evolution of graphene sheets during relaxation was analyzed. The simulation shows that the sheets are not perfectly flat after relaxation, but show microscopic wavy corrugations at the sheets edges, but not in other areas. In addition, the waviness at the edges of multilayer graphene sheets is a little less than that of the single layer sheets.

Keywords: graphene, relaxation properties, roughness, molecular dynamics method

PACC:6855, 6120J, 6185, 6200

* Project supported by the Key Program of the Shanghai Committee of Science and Technology (Grant No. 09JC1414400).

† Corresponding author. E-mail: ph232@tongji.edu.cn