

不同温度条件下单层石墨烯纳米带弛豫性能 的分子动力学研究*

王卫东^{1)2)†} 郝跃²⁾ 纪翔¹⁾ 易成龙¹⁾ 牛翔宇¹⁾

1) (西安电子科技大学机电工程学院, 西安 710071)

2) (西安电子科技大学, 宽带隙半导体技术国家重点学科实验室, 西安 710071)

(2012年1月12日收到; 2012年5月3日收到修改稿)

分别采用 Tersoff-Brenner 势和 AIREBO 势, 对三种长宽比的单层石墨烯纳米带在不同热力学温度 (0.01—4000 K) 下的弛豫性能进行了分子动力学模拟. 对基于两种势函数模拟的石墨烯纳米带弛豫的能量曲线和表面形貌进行了分析对比, 研究了石墨烯纳米带在弛豫过程中的动态平衡过程. 模拟结果表明: 单层石墨烯纳米带并非完美的平面结构, 边缘处和内部都会呈现一定程度的起伏和褶皱, 这与已有的实验结果相符合; 石墨烯纳米带的表面起伏程度随长宽比的减小而减小, 并且在不同温度条件下, 系统动能对石墨烯纳米带的弛豫变形的影响很大, 即系统温度越高, 石墨烯纳米带的弛豫变形幅度愈大; 高长宽比纳米带在一定温度条件下甚至会出现卷曲现象. 最后, 对采用 Tersoff-Brenner 势和 AIREBO 势进行石墨烯的分子动力学模拟进行了深入分析.

关键词: 石墨烯纳米带, Tersoff-Brenner 势和 AIREBO 势, 弛豫性能, 分子动力学模拟

PACS: 02.70.Ns, 05.10.-a, 61.48.Gh, 67.25.du

1 引言

2004年, 英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1] 采用微机械剥离法从石墨上剥下少量单层石墨烯片, 成为石墨烯的发现者. 理想的石墨烯 (graphene) 是由单层碳原子通过共价键结合成二维蜂窝状晶格结构 (如图 1 所示) 的一种碳质新材料, 是构建其他维度碳质材料 (如, 零维富勒烯、一维碳纳米管和三维石墨) 的基本单元^[2,3]. 石墨烯具有优异的电学、热学和力学性能, 有望在纳机电器件、高性能纳电子器件、复合材料、场发射材料及能量存储等领域获得广泛应用. 目前, 石墨烯已成为材料科学和凝聚态物理领域的研究热点^[4,5], Novoselov 等也因在石墨烯方面的卓越成就而获得 2010 年诺贝尔物理学奖.

根据 Mermin-Wagner 理论^[6-8], 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^[9,10], 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. 因此科学家们都一直认为严格的二维晶体材料是不可能存在的, 但二维石墨烯薄层的发现和制备彻底否定了这一观点. 当前, 针对石墨烯材料的相关研究大多基于理想石墨烯的二维平面结构的假设. Meyer 等^[11] 和 Ishigami 等^[12] 通过透射电镜 (TEM) 实验均观测到单层石墨烯薄层的表面和边缘上存在一定的褶皱, 自然状态下石墨烯是否为理想的二维平面结构, 仍有待进一步证实.

采用实验方法对石墨烯进行研究不但受实验条件的限制, 而且实验过程中石墨烯必须通过依附某载体上才能进行观察, 从而导致石墨烯受到依附载体的影响使其原有特性发生变化. 鉴于实验手

* 中国博士后科学基金 (批准号: 20100471605)、中央高校基本科研业务费 (批准号: K50510040002) 和国家自然科学基金青年基金 (批准号: 51205302) 资助的课题.

† E-mail: wangwd@mail.xidian.edu.cn

段上存在的困难,人们通常采用数值计算方法来模拟纳米材料或纳米结构在微观尺度的动态特性,其优点是开展研究的门槛比较低,并且能够非常形象地描述物质在原子、分子层次的变化过程.近年来,国内外许多学者采用分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法对纳米尺度材料的弛豫性能、力学性能等进行了一系列的研究 [8,13-16]. 在针对石墨烯的 MD 仿真方面,韩同伟和贺鹏飞 [8] 对石墨烯材料在接近绝对零度条件下的弛豫性能进行了分子动力学模拟,考察了石墨烯在自然状态下的本构特征,但未考虑石墨烯尺寸及长宽比、温度高低等因素对于弛豫特性的影响.接近绝对零度的条件,通常只有在实验室中才会出现,即仅对接近绝对零度条件的模拟并不具有普遍意义,需要对其其他温度条件 (尤其是室温条件) 进行探讨.此外,原子间势函数的选取对于分子动力学模拟的成败非常重要.文献 [8] 采用 REBO 势和 AIREBO 势对石墨烯弛豫性能的模拟结果与已有实验结果存在一定的差异——并未发现石墨烯内部表面的起伏现象.在石墨烯 MD 模拟中选取何种势函数才能准确反映材料本身的特性仍有待进一步研究.

基于以上原因,本文将采用两种不同的原子间势函数,对几种不同长宽比的石墨烯纳米带在不同温度条件下的弛豫性能进行 MD 模拟,探究纳米带尺寸、长宽比、环境温度和势函数对其弛豫性能的影响,以期推动石墨烯弛豫性能理论的进一步完善.

2 石墨烯纳米带的物理模型

体系平衡是分子动力学模拟的基本要求之一,在进行任何 MD 仿真之前都需要首先对体系的理想或理论的模型不施加任何外力,让体系按照规定系综的要求任其自由演化到平衡状态.分子动力学模拟的弛豫过程即对体系进行一个不施加载荷的松弛过程,以使其达到稳定的平衡状态.其可以理解为,在这个过程中体系从人为的初始构形转变成真实初始构形,并使势能减小达到稳定状态.一般在进行分子动力学模拟时,都要首先进行弛豫,其目的是为了使其体系更接近于自然状态下的形态,保证仿真数据的准确性.

理想的石墨烯是由单层碳原子通过共价键结合而成的正六边形蜂窝状的二维晶体 (见图 1),其

中 C—C 键长大约为 0.142 nm,厚度为石墨晶体的层间距 0.335 nm [2]. 本文拟对三种尺寸的单层石墨烯纳米带的弛豫性能进行模拟,石墨烯纳米带的模型参数参照表 1.

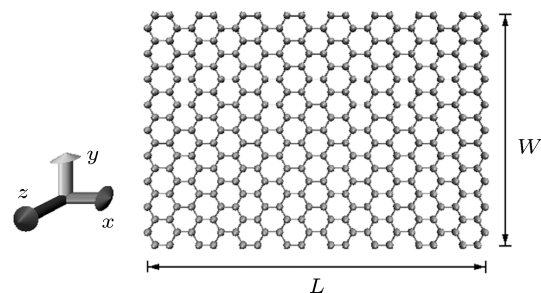


图 1 单层石墨烯纳米带模型的原子结构示意图

表 1 单层石墨烯纳米带模型的参数

模型编号	长度 $L/\text{\AA}$	宽度 $W/\text{\AA}$	长宽比
1	298.259	17.22	17.32
2	213.042	36.9	5.77
3	170.434	196.8	0.87

本文所使用的分子动力学软件为 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator), 鉴于其无法可视化地创建原子/分子体系,需要借用其他软件构建体系模型.本文采用了 Materials Studio 建立了上述三种长宽比石墨烯纳米带的物理模型.在此模型基础上,依据 MD 仿真的需要来施加不同的边界条件即可分别得到锯齿型和扶手椅型两种不同手性的石墨烯.

3 模拟过程和条件

3.1 模拟过程

建立好模型后,在开展弛豫模拟之前,需要对体系进行能量最小化,搜寻系统的势能曲面以找到系统的基态,目的是给模型一个合适的初始位型,减少在 MD 模拟中错误的出现,并可以节约仿真时间.

分子动力学将原子、分子等视作粒子,根据已知的粒子间的相互作用势函数,求得每个粒子所受到的外部作用力;进而在特定时间步长、初始条件和边界条件下,构建体系内所有粒子的状态运动方程,并采用数值方法求解在不同时刻各粒子的空间位置、运动状态等;最后通过统计平均方法对在足

够长时间的模拟结果进行计算, 得到用户所关心的宏观特性或物理量, 譬如热学、力学等特性, 或温度、压强和能量等物理量.

3.2 势函数

分子动力学模拟的关键之一是粒子间相互作用的势函数模型选取, 它直接决定着分子动力学模拟的精度^[13]. 对于碳元素及其衍生物(如碳纳米管、金刚石和石墨烯等)的 MD 模拟来说, 常用的势函数有 Tersoff 势、Tersoff-Brenner 势、REBO 势和 AIREBO 势等. 适用于描述共价键体系最广泛的势函数为 Tersoff 势函数, 它是一种三体势函数, 可以很好地模拟 C—C 共价键的各种特性, 能够较真实地反映碳元素所构成固体材料的物理性质. 在 Tersoff 势中假定系统总的键能是独立成键的原子对交互作用的综合.

由于 Tersoff 势函数是基于邻近交互作用发展而来的, 但在某些特定条件下, 可能出现与实际不符的情况. Brenner^[17]对 Tersoff 势的改进主要体现在键序函数上, 形成 Tersoff-Brenner 势函数, 它主要用来描述碳氢等原子组成的小分子之间的化学键作用势, 譬如模拟计算碳纳米管的力学特性.

经验键序作用 (REBO) 势^[18]对 Tersoff-Brenner 势函数做了修正, 势中引入了多体势效应和原子局部环境效应. 虽然 REBO 势可以准确地反映原子间的化学键能, 但是缺乏对长程相互作用势的描述, 如分子间的范德华力就没有在势中反映出来. 实验和模拟表明, 对于原子数目比较多或比较大的体系来说, 不仅需要考虑到势产生的作用力, 而且应考虑长程力的作用. AIREBO 势实际上是对 REBO 势的改进形式, 增加了长程相互作用和扭曲项, 其势函数表示为

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

其中 E_{ij}^{RB} 为 REBO 势函数项, E_{kijl}^{TORES} 为依赖于二面角的四体势扭转项, E_{ij}^{LJ} 为 LJ (Lennard-Jones) 势函数项

$$E_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

本文分别采用 Tersoff-Brenner 势和 AIREBO 势描述 C—C 原子之间的相互作用, 并基于此对单

层石墨烯的弛豫性能进行模拟和研究. 在进行分子动力学仿真时, 粒子的运动方程可由牛顿第二定律推得

$$\begin{cases} \mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i + \mathbf{f}_i}{m_i}, \\ \mathbf{F}_i = \sum_{j(j \neq i)} (-\nabla \Phi_{ij}) \end{cases}, \quad (3)$$

其中 m_i , \mathbf{r}_i , \mathbf{F}_i 和 \mathbf{f}_i 分别为第 i 个粒子的质量、位置、粒子间作用力和其他的力; Φ_{ij} 为原子间相互作用的势函数.

为了获得下一时刻仿真所需参数, 必须对运动方程进行数值求解. 这是一个初值问题, 可采用有限差分方法进行求解, 其主要思想即以 t 时刻的位置、速度、加速度以及其他的动力学参数, 来推算在 $t + \Delta t$ 时刻的参数. 常见的数值方法有 Verlet 算法、Leap-frog 算法、Velocity-Verlet 算法、Gear 预测校正算法、Tuckerman 和 Berne 多时间步长算法等. 本文基于 LAMMPS 软件进行的 MD 模拟, 采用的是 Velocity-Verlet 算法.

3.3 模拟条件

由于本文是针对石墨烯纳米带进行的器件级模拟, 因此需要对体系施加非周期性边界条件, 并且不施加任何的外部约束.

为观察环境温度对模型弛豫性能的影响, 采用正则系综 (NVT), 在热力学温度 0.01, 300, 600, 900, 1200, 1500, 2100, 3000, 3600 和 4000 K 条件下进行 MD 模拟, 并采用 Nosé-Hoover 方法进行等温调节, 以避免原子热激活引起的复杂影响. 在 MD 模拟中, 碳原子的质量取 12.01, 时间步长取 1 fs, 运行 30000—500000 步不等. 整个模拟过程对初始构形进行充分的无约束弛豫, 使系统处于能量最低的平衡状态.

4 仿真结果及分析

本文针对 3 种不同长宽比的石墨烯纳米带模型, 采用两种不同的势函数在 10 种不同的温度条件下开展 MD 模拟, 因此至少需要进行 60 组仿真才能完成, 仿真编号及模拟参数参照如下规则:

$$\text{RN-F-T}, \quad (4)$$

其中 R 表示弛豫仿真; N 表示模型编号, 范围是 1—3; F 表示仿真采用的势函数, 有两种: TB

和 AR, TB 表示采用 Tersoff-Brenner 势, AR 表示采用 AIREBO 势; T 表示仿真时的热力学温度, 例如: 001 表示 0.01 K, 300 表示 300 K, 3600 表示 3600 K. 因此, 依照上述规则, 仿真编号 R3-TB-1500 则表示: 对模型 3 采用 Tersoff-Brenner 势在 1500 K 温度下进行弛豫特性仿真. 为探求温度对石墨烯纳米带弛豫特性的影响, 将热力学温度分成三种情况: 理想温度条件 (0.01 K)、室温条件 (300 K) 和高温条件 (600—4000 K).

4.1 理想温度条件 (0.01 K)

图 2 给出了三种石墨烯纳米带模型在理想温度条件下经过 30 ps 弛豫后的原子构型, 此时原子构型形貌基本趋于稳定, 可以认为体系已经充分地弛豫了. 这与文献 [8] 中石墨烯薄层弛豫 50 ps 后原子构型形貌趋于稳定的结果接近. 此时原子并非完全静止, 而是处于微小幅度的跳动状态.

很显然, 模型 1 表面的起伏程度最大, 模型 2 次之, 模型 3 起伏程度最小, 这说明随着石墨烯纳米带的起伏程度与其长宽比有一定的相关性——长宽比越大, 起伏程度愈大. 此外还可看出, 对于同一个模型来说, 采用 AIREBO 势弛豫后的尺寸比采用 Tersoff-Brenner 势的结果小.

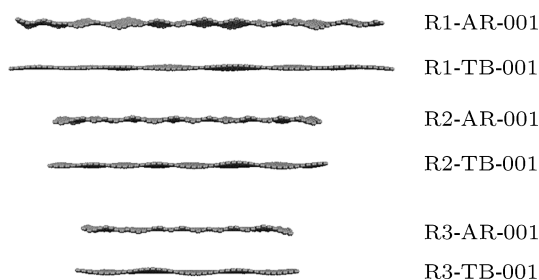


图 2 理想温度条件下三种石墨烯纳米带经过弛豫后的原子构型图 (以上各图均为石墨烯纳米带在长度方向上的侧视图)

图 3 给出了石墨烯纳米带表面形貌的俯视图. 在实际实验中^[11,12], 人们采用 TEM 所观察的单层石墨烯的尺寸往往都是在几十纳米甚至到微米量级, 即体系相对较大, 模型 3 的模拟结果更具有参考价值 and 可比性. 从图 3 可以看出, 石墨烯纳米带表面的起伏主要发生在边缘地带——边缘的悬挂键的存在对起伏的影响较大, 而表面内部的起伏并不显著, 模型 1 和模型 2 同样存在这种现象, 这与文献 [8] 的模拟结果相似. 这是因为理想温度条件下, 体系动能接近于零, 即碳原子处于近似静止状

态, 处于模型中部 (纳米带内部) 的碳原子四周均有 C—C 键对其束缚, 故内部无褶皱现象出现.

需要指出的是, 采用 AIREBO 势弛豫后的起伏波长比采用 Tersoff-Brenner 势的起伏波长小. 这是由两种势函数的差别引起的, AIREBO 势比 Tersoff-Brenner 势不但引入多体势效应和原子局部环境效应, 而且还增加了长程相互作用和扭曲项. 这使得基于 AIREBO 势的石墨烯纳米带的局部作用力明显, 原子受到的束缚力比基于 Tersoff-Brenner 势的束缚力大, 从而导致石墨烯纳米带弛豫后的起伏波长和尺寸都要小.

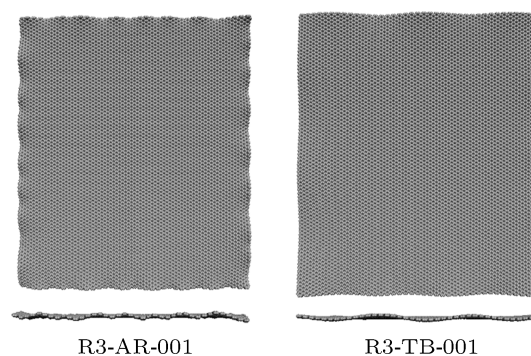


图 3 理想温度条件下模型 3 的表面形貌图

4.2 室温条件 (300 K)

通过仿真分析发现, 在室温条件下体系达到充分弛豫的时间要比理想温度条件下长一些, 大约需要 60 ps. 图 4 给出了室温条件下三种模型弛豫后的最终形貌图. 与理想温度条件下相同, 三种模型随长宽比的增加, 表面起伏程度也呈现增大的趋势; 采用 AIREBO 势弛豫后的表面起伏波长和模型尺寸比采用 Tersoff-Brenner 势的结果都小. 对比图 4 和图 2, 可以看出室温条件下三种模型弛豫后的表面起伏程度比理想温度条件下要大很多, 这说明环境温度对弛豫效果影响很大.

通过分析仿真过程, 发现基于 Tersoff-Brenner 势的模型表面主要呈现上下方向的起伏状态, 而基于 AIREBO 势的模型表面不但有上下方向的起伏, 而且还呈现有沿长度轴线方向扭转的状态, 模型 1 表现最为明显. 究其原因, 这主要是由两种势函数的差别所引起的.

图 5 给出了模型 3 表面形貌的俯视图. 此时, 石墨烯纳米带表面的起伏不但发生在边缘地带, 而且在表面内部也出现了褶皱式起伏, 模型 1 和模型 2 同样也存在这种现象. 这与 Meyer 等^[11]

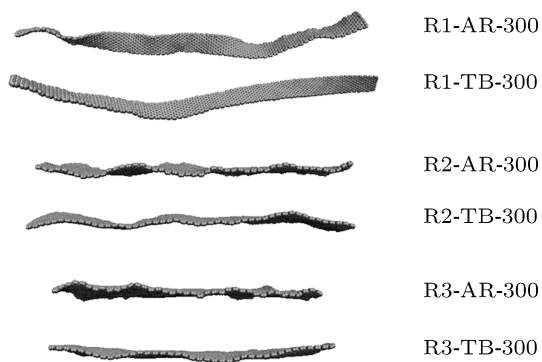


图4 理想温度条件下三种石墨烯纳米带经过弛豫后的原子构型图

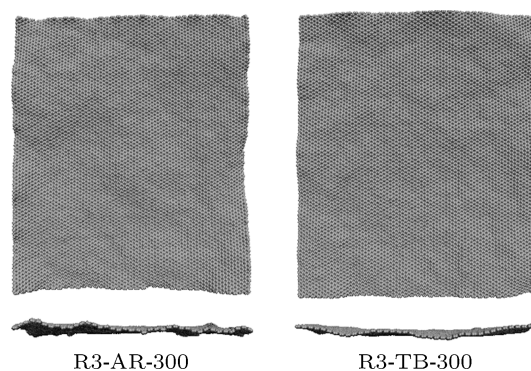


图5 室温条件下模型3的表面形貌图

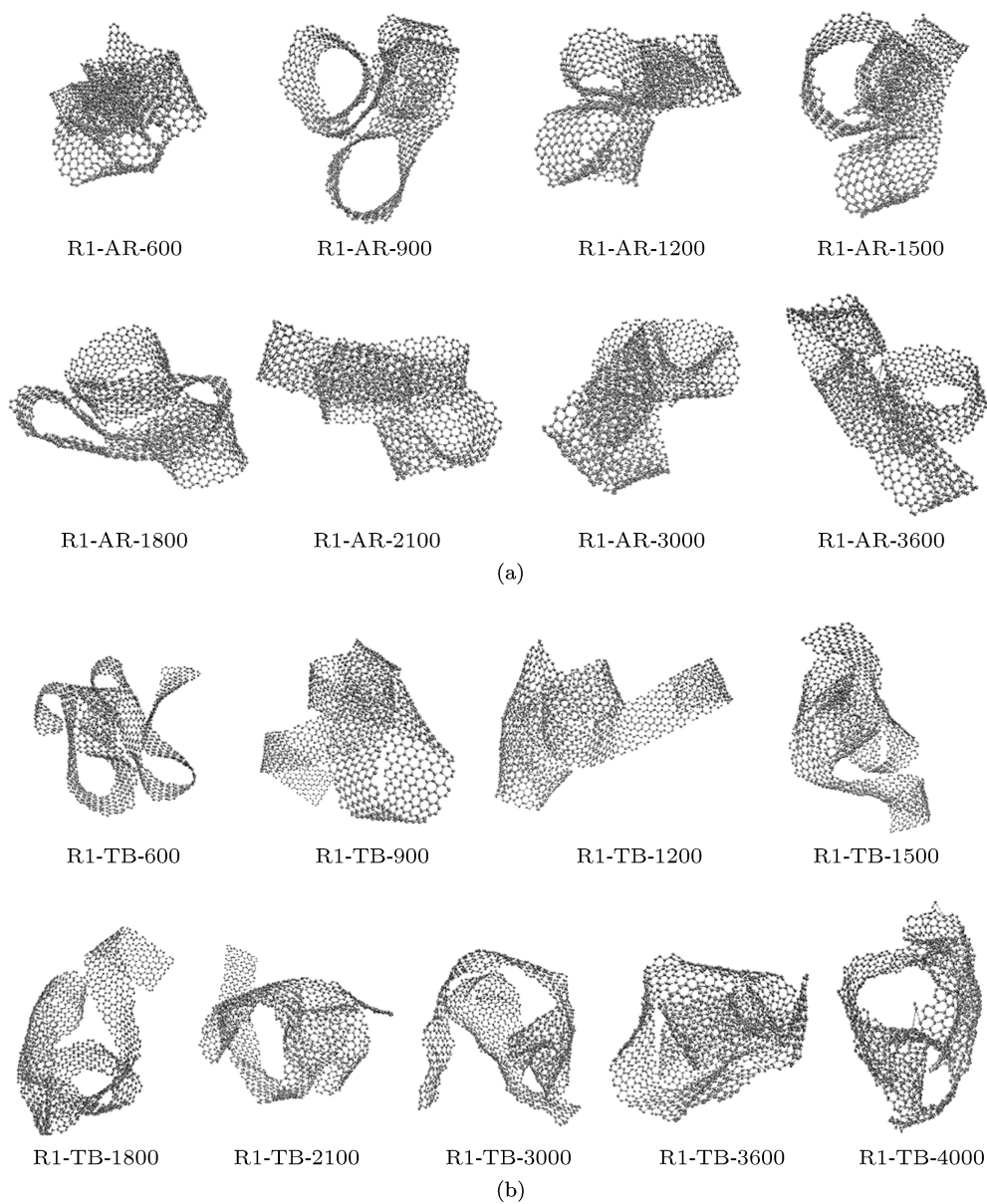


图6 模型1在高温条件下弛豫后的原子构型图 (a) 采用 AIREBO 势; (b) 采用 Tersoff-Brenner 势

和 Ishigami 等^[12]的 TEM 实验观测以及 Fasolino 等^[19]的蒙特卡罗模拟结果很类似. 单层石墨烯中的碳原子在纳米带上下没有近邻原子, 碳原子容易在法向方向失稳而没有恢复力.

4.3 高温条件 (600—4000 K)

对模型 1—3 在热力学温度 600—4000 K 条件下进行弛豫仿真, 发现随着设定的热力学温度的升高, 体系达到充分弛豫所需的时间愈来愈长, 最长可达 500000 步 (500 ps).

图 6 给出了模型 1 在高温条件下经过充分弛豫后的原子构型图 (此处采用共价键形式描述). 可以看出, 无论采用 AIREBO 势还是 Tersoff-Brenner

势, 在高于 600 K 的情况下, 纳米带模型都出现卷曲的现象. 不同之处在于: 采用 AIREBO 势时, 在 3600 K 温度下纳米带边缘的碳原子出现偏离体系的现象——根据 Lindermann 判据^[20], 可认为此时石墨烯开始融化, 采用 Tersoff-Brenner 势时石墨烯的融化发生在 4000 K 温度. 由于在高温情况下, 模型 1 已经卷曲、旋转, 因此无法评估其表面起伏程度随温度的变化情况.

图 7 和图 8 分别给出了模型 2 和模型 3 在高温条件下经过充分弛豫后的原子构型图. 可以看出, 随着体系温度的升高, 石墨烯纳米带表面的起伏和皱褶愈加显著; 采用 AIREBO 势时, 在 3600 K 温度下体系开始融化; 采用 Tersoff-Brenner 势时, 在 4000 K 温度下体系开始融化.

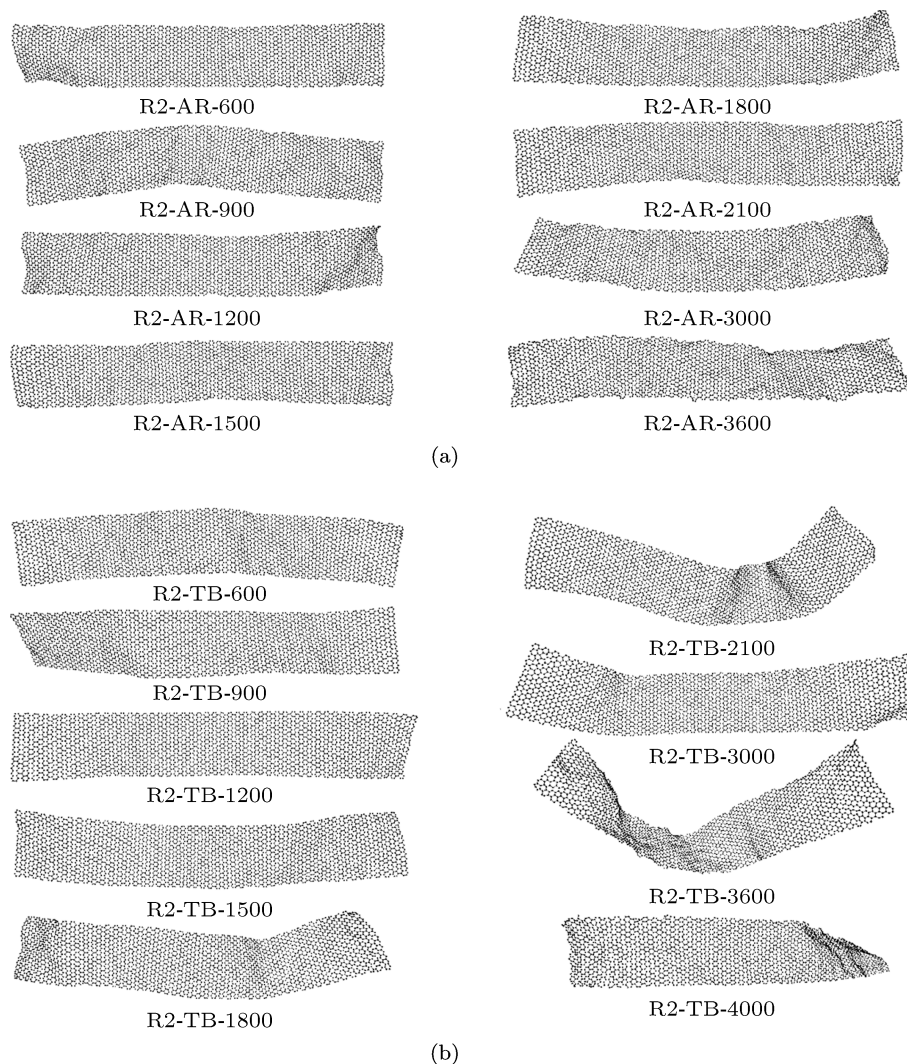


图 7 模型 2 在高温条件下弛豫后的原子构型图 (a) 采用 AIREBO 势; (b) 采用 Tersoff-Brenner 势

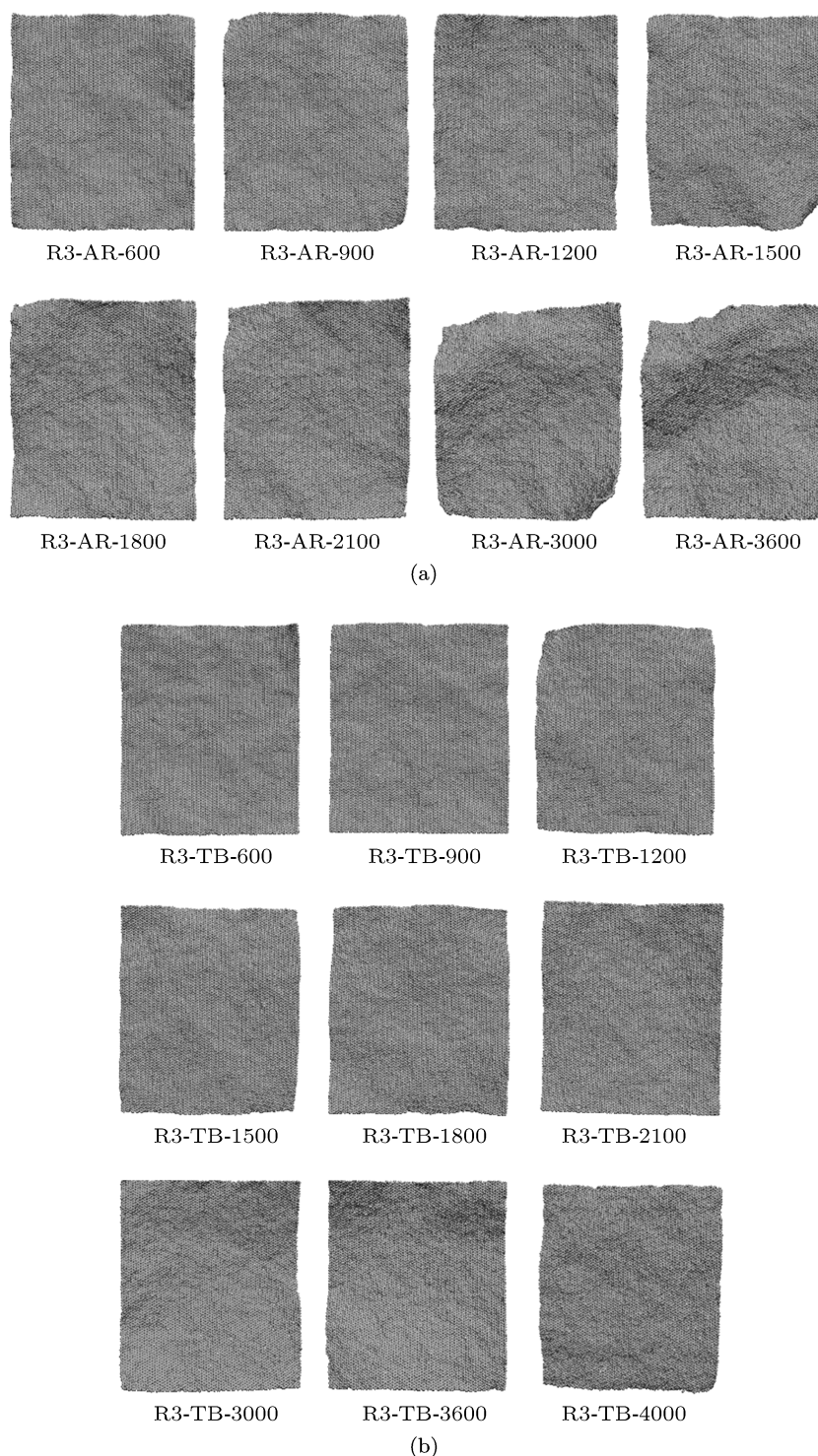


图 8 模型 3 在高温条件下弛豫后的原子构型图 (a) 采用 AIREBO 势; (b) 采用 Tersoff-Brenner 势

图 9 和图 10 分别给出了模型 2 和模型 3 的表面最大起伏高度随温度的变化曲线. 显然石墨烯纳米带表面的起伏高度与体系温度有明显的相关性, 一般来说温度越高, 起伏高度越大. 如果定义起伏

程度为最大起伏高度与模型最小特征尺寸之比, 则由图 9 和图 10 可以发现: 由于模型 3 最小特征尺寸是模型 2 的 4.6 倍, 因此在相同温度条件下, 模型 2 的起伏程度要比模型 3 大很多. 因此, 在相同

温度条件下,随着模型尺寸增大和长宽比的减小,纳米带表面的起伏程度逐渐减小.需要指出的是:此处的最大起伏高度包含了纳米带边缘的翘曲,在模拟过程中由于设置参数不同,其数值可能有些差异,但从整体仿真的热力学温度范围来看,总体的变化趋势是相同的.

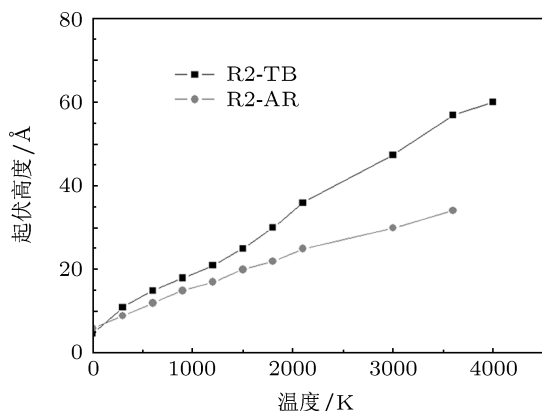


图9 模型2的表面最大起伏高度

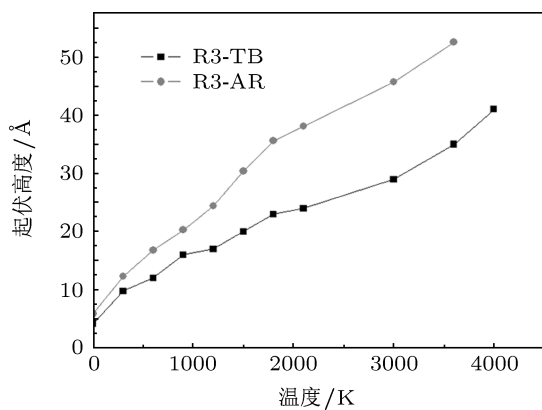


图10 模型3的表面最大起伏高度

图11和图12分别给出了模型2和模型3在采用不同势函数情况下充分弛豫后的势能和动能随体系温度变化的曲线.显然,相同温度条件下模型3体系的势能和动能均比模型2低许多,这是由于在弛豫仿真之前进行了体系总能量的最小化,从而导致了体系越大,势能及总能量越小.可以看出,体系的势能和动能与温度有很强的相关性,都随着温度增加逐渐增大.对于体系势能来说,由于AIREBO势增加了长程力计算项,因此其绝对值要比同模型的Terstoff-Brenner势的计算结果的要高一些;而对于动能来说,仅与温度相关,与势函数没有任何关系.

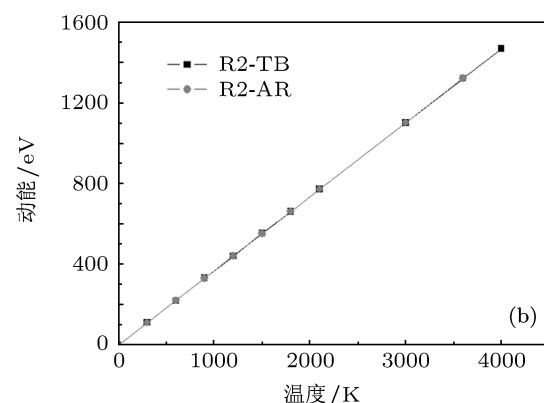
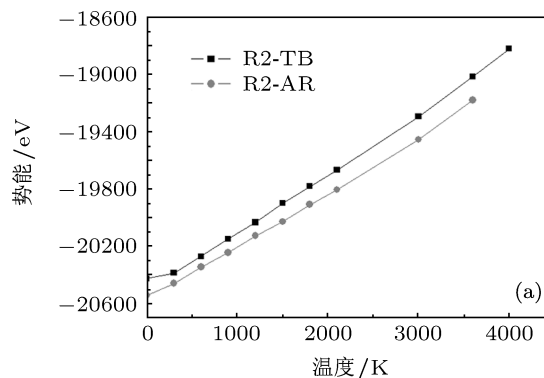


图11 模型2体系势能和动能随温度的变化 (a) 势能; (b) 动能

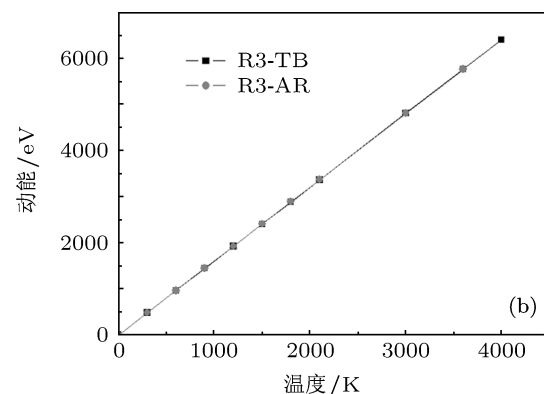
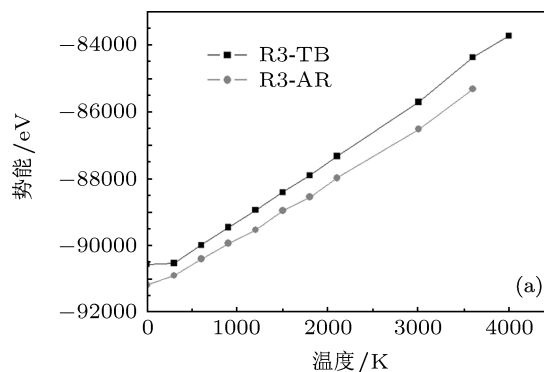


图12 模型3体系势能和动能随温度的变化 (a) 势能; (b) 动能

图13给出了模型3分别在0.01, 300, 600 K温

度条件下总能量和动能随时间演化的曲线. 显然, 总能量和动能的演化曲线均呈现逐渐平滑的变化趋势, 说明经过 30 ps 的弛豫过程中石墨烯纳米带模型逐渐趋于稳定状态. 在室温及 600 K 温度条件下, 总能量和动能演化曲线接近于欠阻尼状态下理想动态特性响应的变化趋势, 最终值比初始状态偏高; 在理想温度条件下, 总能量演化曲线接近于过阻尼状态下理想动态特性响应的变化趋势, 最终值比初始状态低一些, 而动能相对于初始状态基本没有变化.

从图 10 和图 13(b) 可以看出, 相对于理想温度条件, 在室温条件和高温条件下体系的动能较大, 碳原子运动速度加剧, 是引起内部的褶皱起伏的主要原因.

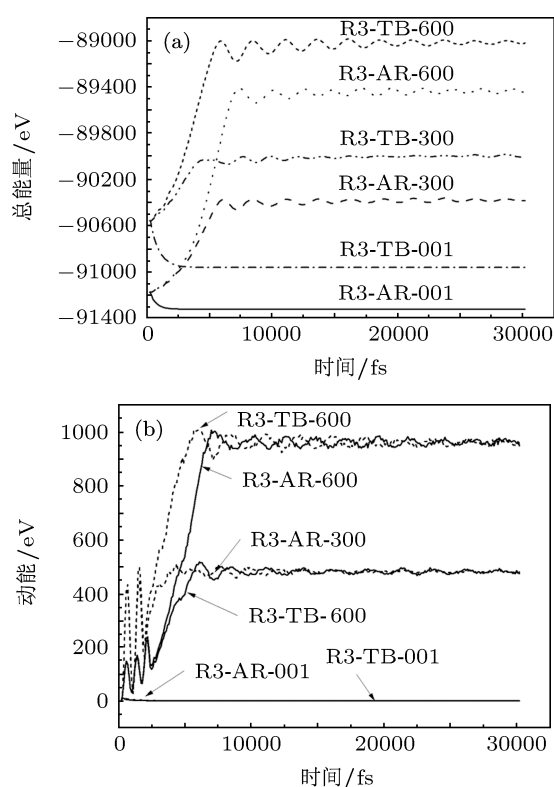


图 13 模型 3 体系总能量和动能的演化 (a) 总能量; (b) 动能

综上所述, 本文探讨了在模型的最大特征尺寸 (模型 1 为 298.259 Å, 模型 2 为 213.042 Å, 模型 3 为 196.8 Å) 相当的情况下, 长宽比和温度条件等对于石墨烯纳米带弛豫特性的影响. 为了进一步探究模型尺寸即计算规模对于石墨烯弛豫特性的影响, 我们已经开展了相同长宽比、不同尺寸的

石墨烯纳米带的分子动力学仿真, 发现模型尺寸越大起伏程度越小. 可以这样认为: 随着尺寸的增大纳米带边缘的悬挂键的存在对起伏的影响效果逐渐减小. 限于篇幅, 本文在此不再赘述模拟和分析细节.

5 结论

针对三种不同尺寸和长宽比的石墨烯纳米带的弛豫性能, 采用 Tersoff-Brenner 势函数和 AIREBO 势函数在理想温度条件、室温条件和高温条件下的弛豫性能进行了分子动力学仿真, 仿真结果表明:

1) 理想温度条件下, 体系动能接近于零, 处于模型中部 (纳米带内部) 的碳原子四周均有 C—C 键对其束缚, 故内部无褶皱现象出现, 纳米带表面的起伏主要发生在边缘地带; 采用 AIREBO 势弛豫后的起伏波长比采用 Tersoff-Brenner 势的起伏波长小;

2) 室温条件下, 纳米带表面的起伏不但发生在边缘地带, 而且在表面内部也出现了褶皱式起伏, 这种现象与已有实验和仿真结果类似;

3) 高温条件下, 在纳米带表面的边缘和内部不但会发生褶皱式起伏, 而且高长宽比模型在一定温度条件下会呈现旋转、卷曲的现象; 采用 AIREBO 势和 Tersoff-Brenner 势仿真时, 模型的熔点温度分别发生在 3600 和 4000 K 附近;

4) 相同温度条件下, 随着模型尺寸的增大和长宽比的减小, 单层石墨烯纳米带弛豫的起伏程度越小; 模型弛豫的能量演化曲线接近于理想动态特性响应的变化趋势;

5) 石墨烯对于温度条件较为敏感, 对于同一模型而言, 随着体系温度的升高, 石墨烯纳米带表面的起伏和褶皱愈加显著; 在室温条件下较小尺寸和高长宽比的石墨烯不能稳定存在, 较大尺寸的则能稳定存在, 故在对石墨烯进行分子动力学仿真时应建立适当尺寸的模型; 鉴于两种势函数的不同本质, 笔者建议对于较小特征尺寸 (几十埃左右) 的石墨烯进行仿真时, 应采用 Tersoff-Brenner 势, 而对于较大特征尺寸 (几十纳米以上) 的石墨烯仿真, 采用 AIREBO 势则能使体系更逼近于自然状态.

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Mater.* **6** 183
- [3] van der Brink J 2007 *Nature Nanotechnol.* **2** 199
- [4] Han T W, He P F, Luo Y, Zhang X Y 2011 *Adv. Mech.* **41** 279 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞, 骆英, 张小燕 2011 力学进展 **41** 279]
- [5] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [6] Mermin N D 1968 *Phys. Rev.* **176** 250
- [7] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [8] Han T W, He P F 2010 *Acta Phys. Sin.* **39** 3406 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞 2010 物理学报 **39** 3406]
- [9] Nelson D R, Peliti L 1987 *J. de Phys.* **48** 1085
- [10] Le Doussal P, Radzihovsky L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1209
- [11] Meyer J C, Geime A K, Katsnelson M I, Novoselov K S, Booth T J, Roth S 2007 *Nature* **446** 60
- [12] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Nano Lett.* **7** 1643
- [13] Han T W, He P F, Wang J, Zheng B L, Wu A H 2009 *Sci. China 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]
- [14] Tian J H, Han X, Liu G R, Long S 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]
- [15] Yakobson B I, Brabec C J, Bernhole J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [16] 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]
- [17] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [18] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 783
- [19] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I 2007 *Nature Mater.* **6** 858
- [20] Li A H 2010 *J. Hunan Univ. Sci. Eng.* **4** 38 (in Chinese) [李爱华 2010 湖南科技学院学报 **4** 38]

Relaxation properties of graphene nanoribbons at different ambient temperatures: a molecular dynamics study*

Wang Wei-Dong^{1)2)†} Hao Yue²⁾ Ji Xiang¹⁾ Yi Cheng-Long¹⁾ Niu Xiang-Yu¹⁾

1) (*School of Electrical and Mechanical Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

2) (*State Key Laboratory of Wide Bandgap Semiconductor Technology Disciplines, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

(Received 12 January 2012; revised manuscript received 3 May 2012)

Abstract

At different thermodynamic temperatures (between 0.01 and 4000 K), the relaxation properties of three kinds of graphene nanoribbons with different aspect ratios are simulated by molecular dynamics method based on Tersoff-Brenner and AIREBO potential functions separately. Then we compare the energy curves and surface morphologies of nanoribbon relaxation with two kinds of potential functions, and study the dynamic equilibrium process of the graphene nanoribbons during their relaxation simulation. The simulation results show that the single layer graphene nanoribbon is not of a perfect planar structure and that a certain degree of fluctuations and folds occur at the edges and inside of nanoribbons, which are consistent with the existing experimental results; the surface fluctuation level of graphene nanoribbons decreases with the reduction of the aspect ratio, and the system kinetic energy has a dramatic influence on the relaxation deformation of the graphene nanoribbons at different temperatures, which indicates that the higher the system temperature, the greater the deformation is. Curl phenomenon could appear even on the surface of the nanoribbon with a high aspect ratio at a certain temperature. Finally, the simulations of graphen molecular dynamics by using the Tersoff-Brenner and AIREBO potential are deeply analyzed.

Keywords: graphene nanoribbon, Tersoff-Brenner potential and AIREBO potential, relaxation properties, molecular dynamics simulation

PACS: 02.70.Ns, 05.10.-a, 61.48.Gh, 67.25.du

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20100471605), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. K50510040002), and the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51205302).

† E-mail: wangwd@mail.xidian.edu.cn