

# 用于 C-C 共价键力能关系表征的等效 C-C 键合单元\*

曾攀\*\* 杜婧 杨学贵

(清华大学机械工程系, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京, 100084)

**摘要** 基于 Born-Oppenheimer 近似的二次函数形式的势能关系, 研究了 C-C 键沿键轴伸缩、在平面和平面内旋转的力学表征. 在原子的平衡位置附近和线弹性的范围内, 得到了基于原子核位移表达的平衡关系. 在定义一个 C-C 共价键上两个原子的 6 个位移自由度的基础上, 构建了完整的等效 C-C 键合单元. 当对构成晶形碳的 C-C 共价键的六环结构进行建模时, 等效 C-C 键合单元方法能够反映出共价键中的键长、键角和键能这三大特征. 通过对石墨片和 C<sub>60</sub> 分子振动的计算分析和实验比较, 得到等效 C-C 键合单元中的力常数, 并讨论了力常数的变化状况. 该文还对单壁碳纳米管的拉伸弹性模量进行了计算分析, 取得较好的效果. 等效 C-C 键合单元可以为碳材料的大规模分子力学计算提供一种实用方法.

**关键词** 等效 C-C 键合单元, 分子结构表征, 力常数, 石墨, 碳纳米管

## 0 引言

石墨及碳纳米管中的碳原子之间是通过 C-C 共价键进行结合的<sup>[1,2]</sup>, 它是自然界中已知的最强的化学键之一, 单壁碳纳米管有极高的轴向强度、韧性和弹性模量, 因此被称为超级纤维材料, 在航天、航空领域有广泛的应用前景. 因此, 石墨及碳纳米管的力学性能已引起了众多学者的研究兴趣, 有关碳纳米管的力学建模和分析也是多种多样<sup>[3]</sup>, 主要有基于势函数的分子动力学方法 (MD)<sup>[3-5]</sup>、基于结合键变形能分析的分子力学方法 (MM)<sup>[6-7]</sup>、基于连续介质力学的等效方法<sup>[8-10]</sup>, 还有一些新出现的多尺度耦合方法<sup>[11-14]</sup>.

虽然基于势函数的分子动力学方法已比较成熟, 但计算量较大, 若系统的原子数为  $N$ , 采用共轭梯度法, 则计算规模将达到  $N^2$  阶<sup>[12]</sup>; 因此, 对分子结构中的原子进行等效建模也是一种策略, 这样可以将计算规模降为  $N$ , 如文献[9]将碳纳米管等效为薄壁壳, 文献[15]针对“碳的六环结构”直接定义“特征体元” RVE (Representative volume element), 然后采用杆单元和桁架结构进行等效处理, 计算出“特征体元”的特征参数, 文献[16]直接采用梁单元来对共价键进行等效处理, 以得到键的力常数与梁单元系数之间的等价

关系, 完全以结构力学的方式进行分析, 这些方法的特点是直接采用宏观力学的有限单元进行等效, 而不是直接从共价键的受力分析来推导相应的力能表征, 因而所描述的 C-C 共价键的力能关系不够准确, 甚至会出现错误, 如文献[16]在采用梁单元进行等效时, 在原子节点上出现了像梁单元中的节点转角, 而共价键的转动是在键上, 不是在原子 (节点) 上.

本文在小位移和线性关系的基础上来直接表征 C-C 共价键力能关系, 并建立较为准确的等效 C-C 键合单元, 具体地, 基于 Born-Oppenheimer 假设, 应用分子力学方法给出 C-C 共价键的伸缩能和旋转能的表达, 然后以一个 C-C 共价键的两个原子位置为坐标, 定义 6 个自由度, 给出等效 C-C 共价键在受力情况下的平衡关系, 构建了具有较好实用性的等效 C-C 键合单元, 其中单元的力常数通过经典的石墨晶体实验数据来获得. 应用所构建的等效 C-C 键合单元, 本文对单壁碳纳米管的拉伸弹性模量进行了计算分析, 并与相关文献的结果进行了比较.

## 1 C-C 共价键的力学分析

在直接针对结合键的受力分析和变形能表达中, Born-Oppenheimer 假设是一非常重要的前提, 其主要思想是: 由于原子核的质量比电子的质量大

\* 国家自然科学基金 (10172054) 资助.

2005-05-10 收到第 1 稿, 2007-11-16 收到第 3 稿.

\*\* 通讯作者. Tel: 62782694, Fax: 62770190, E-mail: zengp@mail.tsinghua.edu.cn.

的多,因此,可以将电子运动和原子核的运动分开考虑,这样,就可以将系统的势能看成是原子核位置的函数,这样在对受力的原子系统进行势能表征的同时,可以使问题得到较大的简化;该假设在固体物理中的晶格振动学、固体比热容计算、分子力场分析、分子振动与光谱分析中得到广泛的应用。

基于 Born-Oppenheimer 假设,将原子之间相互作用的能量仅考虑为两个原子核之间位置的函数,因此,将键能表示为<sup>[6,17]</sup>

$$U_{total} = U_x + U_r + U_t + U_{vdw} + U_{es} \quad (1)$$

其中  $U_x$  为沿键轴的伸缩能,  $U_r$  为平面上的旋转能,  $U_t$  为平面上的旋转能,  $U_i$  为绕键轴的扭转能,  $U_{vdw}$  为因 van der Waals 力引起的能量,  $U_{es}$  为静电引起的能量. 由于 (1) 式中的后三项影响较小<sup>[5]</sup>, 一般情况下,可以只考虑 (1) 式中的前三项,即

$$U_{total} = U_x + U_r + U_t \quad (2)$$

在小位移情形下,即在原子的平衡位置附近,可以将由于力的作用所产生的键能表示为位移的二次函数关系<sup>[6,17]</sup>. 即有

$$U_{total} = \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_r \alpha^2 + \frac{1}{2} k_t \beta^2 \quad (3)$$

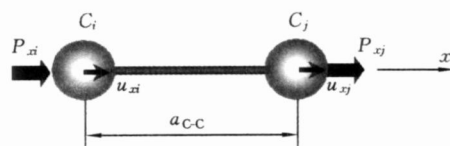
其中  $k_x$  为对应于沿键轴伸缩的力常数,  $x$  为共价键沿键轴的伸缩位移,  $k_r$  为对应于在平面上的旋转的力常数,  $\alpha$  为在平面上的共价键旋转的角度,  $k_t$  为对应于在平面上的旋转的力常数,  $\beta$  为在平面上的共价键旋转的角度.

## 2 等效 C-C 键合单元的构建

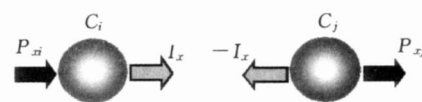
下面基于键合原子的坐标和位移自由度,就一个 C-C 共价键上两个原子,分别分析原子沿键轴的伸缩、在平面和平面内的旋转这三种情形的平衡关系,最后,将这几个平衡关系集成为一个完整 C-C 键合单元,并给出键合单元在局部坐标和整体坐标之间的变换关系.

### 2.1 沿键轴的伸缩平衡

图 1 所示为一个等效 C-C 共价键,它连接有两个原子  $C_i$  和  $C_j$ ,其键长为  $a_{C-C}$ . 若原子  $C_i$  在外力  $P_{xi}$  和原子  $C_j$  在外力  $P_{xj}$  的作用下产生位移  $u_{xi}$  及  $u_{xj}$ ,这时共价键的伸缩量为  $x = k_x (u_{xj} - u_{xi})$ ,由于键的伸缩必在 C-C 共价键中产生相应的内力,如图 1(b) 所示,由 (3) 式可以求出该内力为



(a) 沿键轴方向所作用的外力和原子的位移 (以坐标轴的正方向进行定义)



(b) 作用在原子上的外力 ( $P_{xi}, P_{xj}$ ) 和内力 ( $I_x$ )

图 1 C-C 共价键沿键轴的伸缩平衡

$$I_x = \frac{\partial U_{total}}{\partial x} = k_x x = k_x (u_{xj} - u_{xi}) \quad (4)$$

对于图 1(b) 中的原子  $C_i$  和  $C_j$ ,可以给出它的力平衡关系

$$\begin{cases} P_{xi} + I_x = 0 \\ P_{xj} - I_x = 0 \end{cases} \quad (5)$$

将 (4) 式代入 (5) 式中,有

$$\begin{cases} P_{xi} + k_x (u_{xj} - u_{xi}) = 0 \\ P_{xj} - k_x (u_{xj} - u_{xi}) = 0 \end{cases} \quad (6)$$

进一步,将 (6) 式写成矩阵形式,有

$$\begin{bmatrix} k_x & -k_x \\ -k_x & k_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{xi} \\ u_{xj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} P_{xi} \\ P_{xj} \end{bmatrix} \quad (7)$$

这就是 C-C 共价键沿键轴的伸缩平衡方程.

### 2.2 平面内的旋转平衡

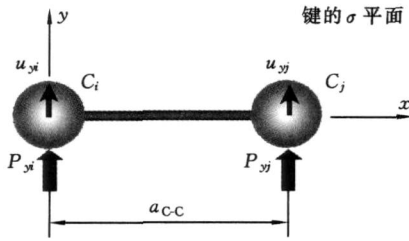
对于 C-C 共价键,若在平面内有一对横向力作用在原子  $C_i$  和原子  $C_j$  上,如图 2(a) 所示,使得该共价键在平面内产生旋转(图中的  $P_{yi} = -P_{yj}$ ),则在 C-C 共价键中必有一个与之平衡的内力弯矩  $M$ ,将这时原子  $C_i$  上的位移记为  $u_{yi}$ ,将原子  $C_j$  上的位移记为  $u_{yj}$ ,则这时的旋转角度为  $\alpha = (u_{yj} - u_{yi}) / a_{C-C}$ ,这就是键角在平面内的变化量. 由 (3) 式可以求出该内力弯矩为

$$M = \frac{\partial U_{total}}{\partial \alpha} = k_r \alpha = k_r \frac{(u_{yj} - u_{yi})}{a_{C-C}} \quad (8)$$

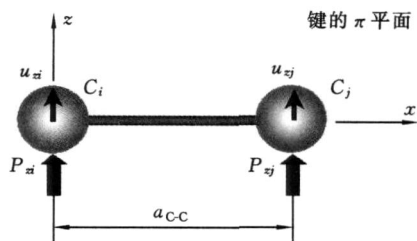
而由内力弯矩  $M$  产生在原子  $C_i$  和原子  $C_j$  上的作用力为  $I_y$  (如图 2(b) 所示)

$$I_y = \frac{M}{a_{C-C}} = \frac{k_r}{a_{C-C}^2} (u_{yj} - u_{yi}) \quad (9)$$

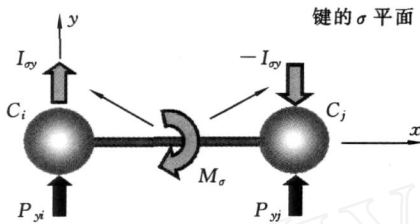
对于图 2(b) 中的原子  $C_i$  和  $C_j$ ,可以给出它的力平衡关系



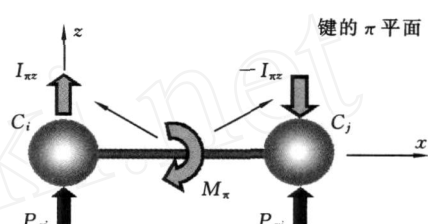
(a) 在  $\sigma$  平面内所作用的外力和原子的位移 (以坐标轴的正方向进行定义)



(a) 在  $\pi$  平面内所作用的外力和原子的位移 (以坐标轴的正方向进行定义)



(b) 作用在原子上的外力 ( $P_{yi}, P_{yj}$ ) 和内力 ( $I_{yi}$ )



(b) 作用在原子上的外力 ( $P_{zi}, P_{zj}$ ) 和内力 ( $I_{zi}$ )

图 2 C-C 共价键在  $\sigma$  平面内的旋转平衡

图 3 C-C 共价键在  $\pi$  平面内的旋转平衡

$$\begin{cases} P_{yi} + I_{yi} = 0 \\ P_{yj} - I_{yj} = 0 \end{cases} \quad (10)$$

将 (9) 式代入 (10) 式中, 有

$$\begin{cases} P_{yi} + \frac{k}{a_{C-C}^2} (u_{yj} - u_{yi}) = 0 \\ P_{yj} - \frac{k}{a_{C-C}^2} (u_{yj} - u_{yi}) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

进一步, 将 (11) 式写成矩阵形式, 有

$$\begin{bmatrix} \frac{k}{a_{C-C}^2} & -\frac{k}{a_{C-C}^2} \\ -\frac{k}{a_{C-C}^2} & \frac{k}{a_{C-C}^2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_{yi} \\ u_{yj} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} P_{yi} \\ P_{yj} \end{Bmatrix} \quad (12)$$

这就是 C-C 共价键在  $\sigma$  平面上的旋转平衡方程。

### 2.3 $\sigma$ 平面内的旋转平衡

对于 C-C 共价键, 若在  $\sigma$  平面内有一对横向力作用在原子  $C_i$  和原子  $C_j$  上, 如图 3 所示, 使得该共价键在  $\sigma$  平面内产生旋转 (图中的  $P_{zi} = -P_{zj}$ ), 则在 C-C 共价键中必有一个与之平衡的内力弯矩  $M$ , 将这时原子  $C_i$  上的位移记为  $u_{zi}$ , 将原子  $C_j$  上的位移记为  $u_{zj}$ , 则这时的旋转角度为  $\theta = (u_{zj} - u_{zi}) / a_{C-C}$ , 这就是键角在  $\pi$  平面内的变化量; 与前面推导  $\sigma$  平面上的旋转平衡方程类似, 可以得到平衡关系

$$\begin{cases} P_{zi} + \frac{k}{a_{C-C}^2} (u_{zj} - u_{zi}) = 0 \\ P_{zj} - \frac{k}{a_{C-C}^2} (u_{zj} - u_{zi}) = 0 \end{cases} \quad (13)$$

进一步, 将上式写成矩阵形式, 有

$$\begin{bmatrix} \frac{k}{a_{C-C}^2} & -\frac{k}{a_{C-C}^2} \\ -\frac{k}{a_{C-C}^2} & \frac{k}{a_{C-C}^2} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_{zi} \\ u_{zj} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} P_{zi} \\ P_{zj} \end{Bmatrix} \quad (14)$$

这就是 C-C 共价键在  $\pi$  平面上的旋转平衡方程。

### 2.4 等效 C-C 键合单元

实际的键合单元应该是以上几种情况的集成, 因此, 我们在这里构造一种更具普遍意义的单元, 一个 C-C 键合单元的原子坐标和位移自由度如图 4 所示。

基于 C-C 键的伸缩平衡关系 (7)、在  $\sigma$  平面内的旋转平衡关系 (12)、在  $\pi$  平面内的旋转平衡关系 (14), 组装出以下的整体平衡关系

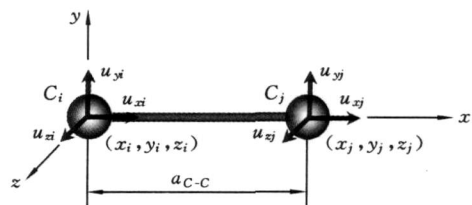


图 4 C-C 键合单元

$$\begin{bmatrix} k_x & 0 & 0 & -k_x & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k}{a^2c} & 0 & 0 & -\frac{k}{a^2c} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k}{a^2c} & 0 & 0 & -\frac{k}{a^2c} \\ -k_x & 0 & 0 & k_x & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{k}{a^2c} & 0 & 0 & \frac{k}{a^2c} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{k}{a^2c} & 0 & 0 & \frac{k}{a^2c} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_{xi} \\ u_{yi} \\ u_{zi} \\ u_{xj} \\ u_{yj} \\ u_{zj} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} P_{xi} \\ P_{yi} \\ P_{zi} \\ P_{xj} \\ P_{yj} \\ P_{zj} \end{Bmatrix} \quad (15)$$

键角在 平面内和在 平面内的变化量由下式计算

$$\begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{Bmatrix} = \frac{1}{ac} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_{yi} \\ u_{yj} \\ u_{zi} \\ u_{zj} \end{Bmatrix} \quad (16)$$

$$T^e = \begin{bmatrix} \cos(x, \bar{x}) & \cos(x, \bar{y}) & \cos(x, \bar{z}) & 0 & 0 & 0 \\ \cos(y, \bar{x}) & \cos(y, \bar{y}) & \cos(y, \bar{z}) & 0 & 0 & 0 \\ \cos(z, \bar{x}) & \cos(z, \bar{y}) & \cos(z, \bar{z}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(x, \bar{x}) & \cos(x, \bar{y}) & \cos(x, \bar{z}) \\ 0 & 0 & 0 & \cos(y, \bar{x}) & \cos(y, \bar{y}) & \cos(y, \bar{z}) \\ 0 & 0 & 0 & \cos(z, \bar{x}) & \cos(z, \bar{y}) & \cos(z, \bar{z}) \end{bmatrix} \quad (21)$$

其中  $\cos(x, \bar{x})$  中的  $(x, \bar{x})$  表示局部坐标系中的  $x$  轴与整体坐标系中的  $\bar{x}$  轴的夹角, 其它类推. 和常规有限元方法类似, 整体坐标系中 C-C 键合单元的刚度矩阵将由下列变换得到

$$\bar{K}_{C-C} = T^{eT} K_{C-C} T^e \quad (22)$$

### 2.5 基于等效 C-C 键合单元的分子结构表征

虽然, (15) 式是基于两个原子加上一个键进行表征的, 当采用该基本单元按照晶形碳结构进行实际建模时, 得到的模型完全可以表征分子力场中的两体力场和三体力场; 在晶形碳中, 如石墨晶体和碳纳米管, 主要的结构为由 C-C 键组成的六环结构, 表现出键长、键角和键能这三大特征, 若基于前面所构建的等效 C-C 键合单元按真实的 C-C 键合六环结构进行建模时, 所得到的结构将完全反映出真实的键长和键角, 而键能则通过 (3) 式进行表征, 这实际上就是按 Born-Oppenheimer 近似处理得到的简谐振子势能模型<sup>[18]</sup>, 而简谐振子势能模型已在分子轨道理论、分子振动光谱分析等领域得到成功的应用<sup>[19]</sup>.

可以将键的整体平衡关系 (15) 式写成矩阵形式

$$K_{C-C}^e u^e = P^e \quad (17)$$

这就是所构造的 C-C 键合单元, 其中  $K_{C-C}^e$  为键合单元的刚度矩阵.

设 C-C 键合单元在局部坐标系的位移列阵为

$$u^e = [u_{xi} \ u_{yi} \ u_{zi} \ u_{xj} \ u_{yj} \ u_{zj}]^T \quad (18)$$

C-C 键合单元在整体坐标系的位移列阵为

$$\bar{u}^e = [\bar{u}_{xi} \ \bar{u}_{yi} \ \bar{u}_{zi} \ \bar{u}_{xj} \ \bar{u}_{yj} \ \bar{u}_{zj}]^T \quad (19)$$

两个坐标系的位移有以下坐标变换

$$\bar{u}^e = T^e u^e \quad (20)$$

其中  $T^e$  为坐标变换矩阵, 为

### 3 石墨片的力学行为分析及等效 C-C 键合单元力常数的获取

由于石墨晶体在基平面内完全由 C-C 共价键组成, 键长约为 0.142 nm, 键的连接方式为六环结构. 因为它具有一些特别的力学性能, 许多学者采用晶体振动光谱学的方法对它在基平面的应力应变关系进行了研究, 以下给出一组被认为是最好的测试结果<sup>[1]</sup>

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1053.84 & 173.84 & 0 \\ 173.84 & 1053.84 & 0 \\ 0 & 0 & 440 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{xy} \end{Bmatrix} \quad (23)$$

该结果对应于基平面 ( $xoy$ ) 的平面应力情况下的本构关系. 应用前面所建立的 C-C 键合单元对石墨晶体在基平面进行建模和分析, 考虑拉伸情形下平面应力状态, 可以由实验结果 (23) 式得到 C-C 键合单元的力常数为  $k_x = 708 \text{ nN/nm}$ ,  $k = 8.253 \text{ nN} \cdot \text{nm}$ .

还有一些学者通过实验和理论计算来直接研究

C-C 键的伸缩力常数  $k_x^{[1]}$ , Soul 和 Nezbeda 得到  $k_x = 729 \text{ nN/nm}$ , Zunger 和 Englman 给出  $k_x = 560 \text{ nN/nm}$ .

### 4 等效 C-C 键合单元在单壁碳纳米管 (SWNT) 拉伸弹性模量分析中的应用

碳纳米管具有优异的性能,关于它的力学性能分析已引起学术界的广泛重视<sup>[3-13, 20-25]</sup>,单壁碳纳米管(SWNT)可以被认为是一种卷曲的石墨片<sup>[3]</sup>,它的 C-C 键长和石墨晶体的 C-C 键长略有微小差别,为  $a_{c-c} = 0.144 \text{ nm}$ ,应用前面所建立的等效 C-C 键合单元对手性参数为 3 到 14 的扶手椅型单壁碳纳米管 SWNT(3, 3) 至 SWNT(14, 14) 进行拉伸状况的弹性分析,并将单壁碳纳米管的“特征壁厚”取为石墨片的层间厚度  $t = 0.335 \text{ nm}$ <sup>[3]</sup>,为便于比较,这里还引用了相关文献<sup>[22,23]</sup>的计算结果,如图 5 所示.可以看出,就单壁碳纳米管拉伸情况的弹性模量而言,本文基于等效 C-C 键合单元的计算结果非常接近于石墨片在基平面的弹性模量(见(23)式),Ruoff 和 Lorents 还建议在碳纳米管的力学分析中可以直接采用石墨片的弹性模量<sup>[24]</sup>.

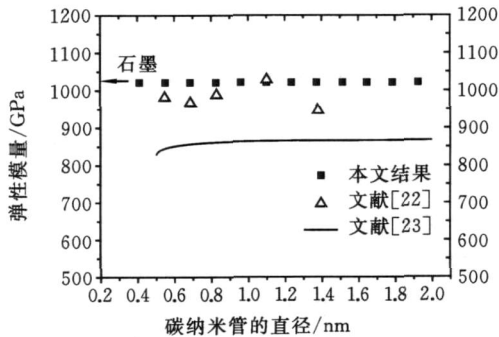


图 5 单壁碳纳米管(SWNT)的弹性模量计算

由于在计算单壁碳纳米管的弹性模量时,需要用到一个“特征壁厚”,实际上这是一个“假想”的厚度,关于它取多大的值,一直存有争议<sup>[3,6,9]</sup>,因此,可以采用一种回避的方法,即定义一个乘上厚度  $t$  的“等效弹性模量”为  $E^{eq} = Et$ <sup>[6]</sup>,这样更便于比较,按照这种方式,我们就 SWNT(3, 3) 至 SWNT(14, 14) 进行拉伸状况的弹性分析,将结果与相关文献中所报道的结果进行了比较,如图 6 所示.

还有文献报导了采用各种方法所得到的“等效弹

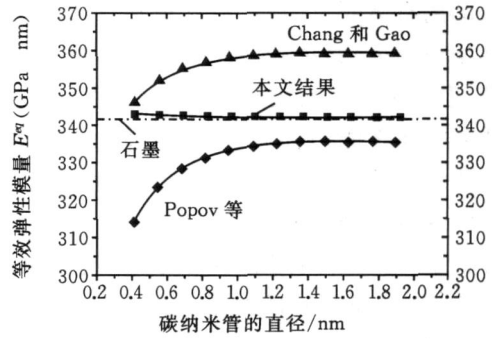


图 6 单壁碳纳米管的等效弹性模量

性模量” $E^{eq}$ , Yakobson 等<sup>[4]</sup>基于 Tersoff-Brenner 势采用分子动力学方法得到的为  $360 \text{ GPa nm}$ , Lu<sup>[21]</sup>得到的结果为  $330 \text{ GPa nm}$ , Molina 等<sup>[26]</sup>采用紧束缚方法得到  $230 \text{ GPa nm}$ , Sanchez-Portal 等<sup>[22]</sup>采用从头算法预测,得到  $330 \text{ GPa nm}$ , Van Lier 等<sup>[28]</sup>给出的结果为  $370 \text{ GPa nm}$ ,这些结果表明本文所计算的结果具有很好的合理性.

由(3)式可以看出,本文所构造的等效 C-C 键合单元使用了二次函数形式的势能关系,所得到的单元平衡关系是线性的,这只能在原平衡位置附近的微小变形情形下才能成立,若要进行更精确的建模,应对键合单元的势能表达式进行修正,即对(3)式的二次函数进行修正,如可以再增加三次项,这样得到的单元平衡关系(15)将为非线性,这还需要开展大量的工作;本文基于二次函数的势能关系所得到的单元表征将是一个基础,所建立的等效 C-C 键合单元,虽然其矩阵表达式简单,而且用了“单元”这一名称,但与有限元中的杆单元或梁单元有所不同,即使是在表达形式上也有明显的差别,如与常规的杆单元相比(在局部坐标系中),等效 C-C 键合单元除有轴向的位移外,还有另外两个横向的位移;与常规的梁单元相比,等效 C-C 键合单元没有原子节点上的转角;在计算规模方面,采用等效 C-C 键合单元的计算规模为  $N$  阶,在计算精度方面,从上面的算例和比较来看,也是具有一定的优势.

### 5 基于 C<sub>60</sub> 的拉曼光谱实验的力常数获取

当分子振动时,键长发生变化,键能偏离平衡状态.若在键能仅在平衡位置附近变化,可以将键能与原子位移的关系用二次关系来描述,如(3)式.但

当分子振动频率较高的时候,分子的动能相对较大,分子振动的整体能量较高,分子偏离平衡位置的程度也将相应变大,原有的二次关系将不能很好地描述键能,但若采用高次函数、幂函数或对数函数等复杂函数来描述键能键长关系,键的伸长与力的关系将成为非线性关系,不同于(6)式的线性关系,后继的计算将变得十分复杂。 $C_{60}$ 是由六十个碳原子组成的球形分子,是一种封闭而中空的稠环芳香碳素体,下面基于  $C_{60}$  分子振动的拉曼光谱实验来获取 C-C 键合单元的力常数,并将拉曼光谱分为若干个频率范围,在不同频率范围内采用相同形式的 C-C 键合

单元和不同的单元力常数,来分别计算各个频率范围内的分子振动光谱。

$C_{60}$ 的拉曼光谱频率范围一般在  $200\text{ cm}^{-1}$  到  $1\ 700\text{ cm}^{-1}$  之间,将这个整体频率范围划分成三个区域: $200\text{ cm}^{-1}$  到  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  到  $1\ 200\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 200\text{ cm}^{-1}$  到  $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ . 在不同频率范围内,根据  $C_{60}$ 的拉曼光谱实验数据,分别反求 C-C 键合单元的力常数,这里分别考虑  $k_x$  和  $k$ ,得到的结果如表 1 所示。

表 1 不同频率范围内的 C-C 键合单元力常数(基于  $C_{60}$  分子振动的拉曼光谱实验)

波数范围 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$k_x$ ( $\text{nN}/\text{nm}$ )	$k$ ( $\text{nN}\cdot\text{nm}$ )	$k$ ( $\text{nN}\cdot\text{nm}$ )	$C_{60}$ 的振 动模态	计算结果 ( $\text{cm}^{-1}$ )	实验结果 <sup>[27]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	相对误差
200-700	705	5.847	1.209	$H_g(1)$	266.54	273	-2.4%
				$H_g(2)$	436.84	433	0.89%
				$A_g(1)$	496.82	497	-0.036%
700-1 200	560	2.419	1.916	$H_g(3)$	719.00	709	1.4%
				$H_g(4)$	752.44	772	-2.5%
				$H_g(5)$	1 105.3	1 100	0.48%
1 200-1 700	473	1.815	0.706	$H_g(6)$	1 252.6	1 249	0.29%
				$A_g(2)$	1 469.5	1 467	0.17%
				$H_g(7)$	1 475.2	1 422	3.7%
				$H_g(8)$	1 516.2	1 574	-3.7%

可以发现,在不同频率范围内采用不同力常数之后,计算结果与实验结果的最大误差不超过 4%,可以达到定量计算的精度。C-C 键合单元的三个力常数随着频率的增大而减小,也符合固体物理学原理<sup>[33]</sup>的解释。因为随着振动频率的增大,分子键所具有的能量增大,分子偏离平衡位置的可能性以及偏离的程度也增大,由键能函数,当键能偏离平衡位置程度增大后,键能随键长变化的趋势减小,即力常数减小,该性质与本文的计算结果是相符的。

对表 1 所示的由拉曼光谱实验得到的力常数,可以得到  $C_{60}$ 的平均力常数: $k_x = 579.3\text{ nN}/\text{nm}$ ,  $k = 3.360\text{ nN}\cdot\text{nm}$ ,  $k = 1.277\text{ nN}\cdot\text{m}$ ,这将对进一步研究  $C_{60}$ 的键合关系提供重要的参考。

我们知道,碳的原子序数 6,基态的电子分布为  $1S^2 2S^2 2P_x 2P_y$ . 当碳原子结合时,4 个价电子互相杂化后形成具有不同成键能力的杂化轨道. 比较石墨片和  $C_{60}$ 拉曼光谱实验得到的 C-C 键合单元的力

常数,可以发现它们具有一定的差别,其原因是,(1)这两种分子虽然都是由 C-C 共价键组成的分子,但石墨中的碳原子是  $SP^2$  杂化,并相互结合形成键;而  $C_{60}$ 的杂化轨道为  $SP^{2.28}$ ;这就使得该两种分子的 C-C 共价键的力常数具有一定的差别;(2)石墨片的 C-C 键合单元的力常数是由石墨片的静态本构关系来获取的,而  $C_{60}$ 的 C-C 键合单元的力常数是由拉曼光谱实验来获取的;(3)  $C_{60}$ 分子的低能级振动的力常数与石墨片的力常数是接近的,这表明低能级振动的力学特征比较接近于静态性能,而高能级振动的力常数更表现出非线性的特征。

## 6 结论

本文首先分析了 C-C 键沿键轴的伸缩、在平面和平面内的旋转问题,基于按 Born-Oppenheimer 近似得到的二次函数形式的势能关系,分别对

C-C 键沿键轴的伸缩平衡、在平面和平面内的旋转平衡进行表征,得到了基于原子核位移表达的平衡关系;在定义一个 C-C 共价键上两个原子的 6 个位移自由度的基础上,构建了等效 C-C 键合单元,当按晶形碳的 C-C 共价键的六环结构进行建模时,本文所构造的 C-C 键合单元方法能够反映出共价键中的键长、键角和键能这三大特征;通过对石墨片的计算分析和实验比较,得到等效 C-C 键单元的力常数为:  $k_x = 708 \text{ nN/nm}$ ,  $k_\theta = 8.253 \text{ nN} \cdot \text{nm}$ ;而由  $C_{60}$  拉曼光谱实验得到的力常数为:  $k_x = 579.3 \text{ nN/nm}$ ,  $k_\theta = 3.360 \text{ nN} \cdot \text{nm}$ ,  $k_\phi = 1.277 \text{ nN} \cdot \text{nm}$ ;对单壁碳纳米管的拉伸弹性模量进行了分析和计算,并与相关文献的结果进行比较,表明所构造的等效 C-C 键合单元具有一定的实用性。

### 参考文献

- [1] Kelly B T. Physics of Graphite[M]. London: Applied Science, 1981.
- [2] Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] Qian D, Wagner G J, Liu W K, et al. Mechanics of carbon nanotubes[J]. Applied Mechanics Reviews, 2002, 55(6): 495-532.
- [4] Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instability beyond linear response[J]. Physics Review Letters, 1996, 76: 2511-2514.
- [5] Guo W, Guo Y, Wang L. Molecular dynamics and quantum mechanics investigation on mechanic-electric behaviors of nanotubes[J]. International Journal of Nonlinear Science and Numerical Simulation, 2002, 3: 469-472.
- [6] Chang T, Gao H. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2003, 51: 1059-1074.
- [7] Cagin T, Jaramillo-Botero, Gao G, et al. Molecular mechanics and molecular dynamics analysis of Drexler-Merkle gears and neon pump[J]. Nanotechnology, 1998, 9: 143-152.
- [8] Ru C Q. Effective bending stiffness of carbon nanotubes[J]. Physics Review B, 2000, 62: 9973-9976.
- [9] Li C, Guo W L. Continuum mechanics simulation of post-buckling of single-walled nanotubes[J]. International Journal of Nonlinear Science and Numerical Simulation, 2003, 4: 387-393.
- [10] Arroyol M, Belytschko T. An atomistic-based finite deformation membrane for single layer crystalline films[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002, 50: 1941-1977.
- [11] Zhang P, Huang Y, Geubelle P H, et al. On the continuum modeling of carbon nanotubes[J]. Acta Mechanica Sinica, 2002, 18: 528-536.
- [12] Liu B, Huang Y, Jiang H, et al. The atomic-scale finite element method[J]. Computational Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2004, 193: 1849-1864.
- [13] Zhang P, Huang Y, Geubelle P H, et al. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials[J]. International Journal of Solids and Structures, 2002, 39: 3893-3906.
- [14] Belytschko T, Xiao S P. Coupling methods for continuum model with molecular model[J]. International Journal for Multiscale Computational Engineering, 2003, 1: 115-126.
- [15] Odegard G M, Gates T S, Nicholson Lee M, et al. Quivalent-continuum modeling of nano-structured materials[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 1869-1880.
- [16] Li C, Chou T W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes[J]. International Journal of Solids and Structures, 2003, 40: 2487 - 2499.
- [17] Stephen L M, Barry D O, William A G. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. Journal of Physics and Chemistry, 1990, 94: 8897-8909.
- [18] Atkins P W. Physical Chemistry[M]. Oxford: Oxford University Press, 1986.
- [19] Woodward L A. Introduction to the Theory of Molecular Vibration and Vibrational Spectroscopy[M]. Oxford: Clarendon Press, 1972.
- [20] Guo Y, Guo W. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36: 1-7.
- [21] Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes[J]. Physical Review Letters, 1997, 79: 1297-1300.
- [22] Sanchez-Portal D, Artacho E, Soler J, et al. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of

- carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 1999, 59: 12678-12688.
- [23] Jin Y, Yuan F. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes[J]. *AIAA Paper*, 2002:1430.
- [24] Rouff R S, Lorents D C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 1995, 33 (7): 925-930.
- [25] Popov V N, Van Doren V E, Balkanski M. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes [J]. *Physical Review B*, 2000, 61: 3078-3084.
- [26] Molina J M, Savinsky S S, Khokhriakov N V. A tight-binding model for calculations of structures and properties of graphitic nanotubes [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 4652-4656.
- [27] Luo Z X, Yan F. SERS of gold/C60(/C70) nano-clusters deposited on iron surface[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2005, 39:151-156.
- [28] Van Lier G, Van Alsenoy C, Van Doren V, et al. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene[J]. *Chemical Physics Letter*, 2000, 326: 181-185.

## AN EQUIVALENT C-C BONDING ELEMENT FOR REPRESENTING THE FORCE-ENERGY RELATION OF CARBON-CARBON COVALENT BOND

Zeng Pan      Du Jing      Yang Xuegui

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education of China, Beijing, 100084)

**Abstract** Based on the quadratic potential function of C-C bond from the Born-Oppenheimer approximation, the stretching along the bond axis and the rotating in the or plane of C-C bond are analyzed. With the linearly elastic theory near the origin equilibrium position, the balance equations are expressed through the displacements of atomic nuclei. Based on the defined six degree of freedoms of two atoms on a C-C covalent bond, an equivalent C-C bonding element is constructed. The C-C bonding element can characterize the three properties of covalent bond: length, angle and energy, when it is used to model the hexagonal structure of crystal carbon. The force constants of C-C bonding element have been obtained through calculation and comparison with the experimental results of the graphite and C<sub>60</sub> molecular vibration (Raman spectrum). The tensile modulus of carbon nanotube is investigated by the C-C bonding element, and reasonable results have been obtained, which implies that the C-C bonding element can provide an effective method for large-scale calculations of molecular mechanics.

**Key words** C-C bonding element, molecular structure representation, force constant, graphite crystals, carbon nanotube