

國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

探討石墨板與奈米碳管之機械性質

Investigating Mechanical properties of Graphene sheet and
Carbon Nanotubes

研究生：涂潔鳳

指導教授：蔡佳霖 博士

中華民國九十八年六月

探討石墨板與奈米碳管之機械性質

Investigating Mechanical properties of Graphene sheet and
Carbon Nanotubes

研究生：涂潔鳳

Student : Jie-Feng Tu

指導教授：蔡佳霖

Advisor : Jia-Lin Tsai

國立交通大學

機械工程研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master

in

Mechanical Engineering

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

探討石墨板與奈米碳管之機械性質

研究生：涂潔鳳

指導教授：蔡佳霖 博士

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

本研究利用分子動力學理論分析(Molecular Mechanics Analytical Solution)與分子動力學(Molecular Dynamics)探討石墨板與奈米碳管的機械性質，碳-碳原子間的力場則引用 AMBER 勢能[1]描述之。在石墨板分析中，比較解析解與分子動力學兩種方法分析的結果。另外在分子動力學的模擬中，將石墨板施以平面方向的應力或應變來求得楊氏模數(Young's modulus)以及浦松比(Poisson ratio)。分析結果顯示，利用解析解與分子動力學所求得之平面方向材料模數，均符合 $G=E/(1+2\nu)$ 等向材料之特性。出平面方向機械性質主要利用 Lennard - Jones 勢能[2]來探討剪力模數，對石墨板施以出平面方向剪應力，產生層與層間相對位移，而得到出平面方向剪力模數。比較平面方向與出平面方向之機械性質，發現出平面方向之機械性質均比平面方向機械性質要低許多。最後討論不同文獻所引用凡得瓦勢能的參數對於石墨板理論結果的影響。

奈米碳管的研究中，則利用分子動力學模擬並分析單壁碳管和雙壁碳管的楊氏模數及浦松比，研究鋸齒形(zigzag)與扶手椅形(armchair)兩種不同原子排列結構，以及不同管徑下對於機械性質之影響。發現在管徑較小時，鋸齒型(zigzag)碳管的楊氏模數會比扶手椅形(armchair)碳管要來的低；而在管徑較大時，則不會受到原子結構排列的影響。接著利用雙壁碳管內管與

外管相互滑動時，所產生的層間原子作用力(atomstic interlayer force)，模擬方法分為兩種，(1) 將雙壁奈米碳管的內管拉出，並計算內管所需之合力。(2) 利用兩種不同平衡條件的雙壁碳管，使內外管相對旋轉後，計算碳管的內管在旋轉時所需之扭轉力，再觀察扭轉力與能量的變化。並藉由層間作用力的分析，解釋在奈米複合材料的應用中，雙壁奈米碳管層間應力傳遞的能力。



Investigating Mechanical properties of Graphene sheet and Carbon Nanotubes

Student : Jie-Feng Tu

Adviser : Dr. Jia-Lin Tsai

Dependent of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

This study aims to investigate the mechanical properties of graphene and single/multi-walled carbon nanotubes(S/MWCNT) by analytical molecular structural mechanics and molecular dynamics (MD). The interatomic covalent bond of carbon-carbon is represented by AMBER force field which was employed in the analytical molecular mechanics and MD simulations as well, and the non-bonded interaction was described by Lennard-Jones potential. In particular, in-plane elastic properties of MD graphene model obtained from applying stress or strain were compared with analytical solutions. Results indicated that in-plane properties, predicted by analytical solution demonstrate a good agreement with MD solution. It was found that in-plane properties of graphene basically satisfied the relation, $G_{12} = E_1 / (1 + 2\nu)$, and thus it can be regarded as a transverse isotropic material. Applying stress on the graphene model in the out-of-plane direction and calculating the relative displacement between graphene layers interacted by van der Waals potential, out-of-plane shear modulus could be derived.

Because of the weak Lennard-Jones potential, the in-plane mechanical properties are higher than out-of-plane shear modulus. Since van der Waals potential may affect the mechanical properties of the graphene model, the effect of van der Waals on graphene mechanical properties was also investigated in the study.

The axial Young's modulus and Poisson ratio of S/DWCNTs is predicted by the MD method. In this article, elastic properties of unchiral (zigzag and armchair) S/DWCNTs of different diameters are studied and discussed. The results indicated that Young's modulus of

CNTs varies with the tube diameter and is affected by their helicity. With increasing the tube diameter, the Young's modulus of both armchair and zigzag CNTs increases. The Young's modulus of zigzag CNTs is lower than that of armchair at smaller diameters, however, at larger diameters there is no significant difference observed between armchair and Zigzag CNTs.

The interlayer atomistic force of between the neighboring graphene layers in DWCNTs was examined by performing inner tube pullout and rotation tests with respect to the outer tube at stationary position. The pullout force corresponding to the pullout distance was measured in the pullout test and the torque of inner tube and interlayer VDW energy variation associated with the rotation angle was calculated in the rotational tests. This information is very essential for understanding the load transfer efficiency between the graphene layers in DWCNTs when they was considered an reinforcement in the nanocomposites.



誌 謝

經過研究所的磨練，讓我獲益良多，也深深地體驗到認真、以及負責任的態度是非常重要的。在此我要感謝指導教授 蔡佳霖博士，在他細心以及耐心的指導下，使我不僅順利完成論文的研究，更教給我正確且積極的態度。在此，同時也感謝清華大學動機械葉孟考教授、交通大學機械系蕭國模教授撥空擔任學生口試委員，並且在口試的過程中給予保貴之意見，讓此篇論文更佳完整。

此外要感謝實驗室的學長曾世華、齊揚楷、蕭宏給予研究上的建議和指導，以及研究室所有的學弟以及同學，有你們讓我的研究生活增添許多樂趣。

感謝我的家人以及好友給予我的支持，尤其是兩位妹妹平時的關心和鼓勵，讓我更放心的去追求自己的目標。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	v
目錄	Vi
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景與文獻回顧.....	1
1.2 研究目標.....	11
第二章 石墨板.....	12
2.1 石墨板結構.....	12
2.2 原子間之勢能函數.....	12
2.3 分子力學理論分析.....	13
2.3.1 平面載重分析.....	13
2.3.1.1 平面單軸方向拉伸載重：楊氏模數、浦松比	15
2.3.1.2 平面剪力載重：平面方向剪力模數.....	17
2.3.2 出平面方向載重分析：出平面方向剪力模數.....	19
2.4 分子動力學模擬.....	25

	2.4.1 分子動力學(MD)模擬.....	25
	2.4.2 石墨板模型.....	29
	2.4.3 石墨板平面方向機械性質.....	32
	2.4.3.1 平面單軸方向拉伸載重：楊氏模數、浦松比	32
	2.4.3.2 平面剪力載重：平面方向剪力模數.....	34
	2.4.4 出平面方向載重分析：出平面方向剪力模數.....	35
	2.5 結果與討論.....	36
	2.5.1 石墨板材料模數與參考文獻之比較與討論.....	36
	2.5.2 不同凡得瓦力勢能對於模擬之結果及影響.....	38
第三章	奈米碳管.....	40
	3.1 奈米碳管結構及勢能.....	40
	3.2 奈米碳管軸方向機械性質.....	42
	3.2.1 單壁奈米碳管(SWCNT)MD 模型.....	42
	3.2.2 單壁奈米碳管軸方向機械性質.....	43
	3.2.3 雙壁奈米碳管 MD 模型.....	45
	3.2.4 雙壁奈米碳管軸方向機械性質.....	46
	3.3 雙壁奈米碳管層間原子作用力.....	48
	3.3.1 有限長度雙壁奈米碳管 MD 模型.....	48
	3.3.2 雙壁碳管層間原子作用力.....	49

3.4 結果與討論.....	52
3.4.1 奈米碳管之楊氏模數比較.....	52
3.4.2 雙壁碳管層間原子作用力.....	54
第四章 結論與未來展望.....	57
4.1 結論.....	57
4.2 未來展望.....	61
參考文獻	62



表 目 錄

表 2.1	石墨板模型(2)、(3)受到單方向應變求得之勁度矩陣係數.....	66
表 2.2	平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12}).....	66
表 2.3	平面方向剪力係數材料參數(G_{12}).....	67
表 2.4	出平面方向剪力係數材料參數(G_{13}).....	67
表 2.5	不同凡得瓦力勢能之參數比較表.....	68
表 2.6	利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(2)所得之平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12} 、 G_{12}).....	69
表 2.7	利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(3)所得之平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12} 、 G_{12}).....	70
表 2.8	利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(3)所得之出平面方向材料參數(G_{13}).....	71
表 3.1	各種不同半徑之碳管模型尺寸.....	72
表 3.2	利用各種條件下單壁奈米碳管模型 A、B 所得之軸方向材料參數.....	73
表 3.3	(a) (5,0)(14,0)雙壁奈米碳管模型與單壁奈米碳管模型軸方向材料參數之比較.....	74
表 3.3	(b) (3,3)(8,8)雙壁奈米碳管模型與單壁奈米碳管模型軸方向材料參數之比較.....	74

圖目錄

圖 2.1	石墨板結構.....	75
圖 2.2	石墨板 A-B 疊層結構.....	75
圖 2.3	原子間作用力的形式.....	76
圖 2.4	(a) 單方向拉伸載重 (b) 剪力載重.....	76
圖 2.5	簡化石墨模型.....	77
圖 2.6	簡化石墨模型受拉伸均佈載重作用等效為集中載重作用.....	77
圖 2.7	OB 鍵結長度與角度變化幾何關係變化圖.....	78
圖 2.8	石墨模型受到均佈剪力載重等效為集中載重.....	78
圖 2.9	鍵結長度與角度變化幾何關係變化圖.....	79
圖 2.10	單顆原子對於鄰近層之截斷半徑示意圖.....	79
圖 2.11	碳原子之距離對應凡得瓦勢能與凡得瓦力.....	80
圖 2.12	單顆碳原子相對於相鄰層分為 α 與 β 兩種平衡位置.....	80
圖 2.13	原子位置改變關係.....	80
圖 2.14	單層石墨板不考慮凡得瓦力(模型 1).....	81
圖 2.15	單層石墨板且考慮凡得瓦力(模型 2).....	81
圖 2.16	八層石墨板考慮凡得瓦力(模型 3).....	82
圖 2.17	石墨板(模型 1)不受力之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖.....	83
圖 2.18	石墨板(模型 2)不受力之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖.....	84
圖 2.19	分子動力學模擬之石墨板(模型 1).....	85

圖 2.20 MD 石墨結構(模型 1-3)施以單軸拉伸應力.....	85
圖 2.21 石墨板(模型 1)受單軸應力之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化 圖.....	86
圖 2.22 MD 石墨結構(模型 2-3)施以單軸拉伸應變.....	87
圖 2.23 MD 單層石墨(模型 1)施結構施以剪應力.....	87
圖 2.24 MD 單層石墨(模型 2-3)施結構施以剪應力.....	87
圖 2.25 MD 多層石墨結構(模型 3)施以出平面剪應力.....	88
圖 3.1 以向量表示石墨捲曲方式說明圖[30].....	89
圖 3.2 勢能函數之曲線擬合(curve fitting)曲線圖.....	89
圖 3.3 奈米碳管之雙面角結構圖.....	90
圖 3.4 單壁奈米碳管模擬室.....	91
圖 3.5 單壁奈米碳管(5, 0)不受力狀態下之(a)能量變化圖、(b)溫度變化 圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力 變化圖.....	92
圖 3.6 單壁奈米碳管(5, 0)在拉伸方向(Z 方向)對模擬室施以應力 σ_{Box} 之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖.....	93
圖 3.7 SWCNT 在原子排列結構不同時單壁碳管對於管徑大小改變之 楊氏模數.....	94
圖 3.8 雙壁奈米碳管(5, 0)(14, 0)分子動力模擬下之結構.....	95
圖 3.9 雙壁奈米碳管(5, 0)(14, 0)在不受力狀態下之(a)能量變化圖、(b) 溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖.....	96
圖 3.10 雙壁奈米碳管(5, 0)(14, 0)在拉伸方向(Z 方向)對模擬室施以應 力 σ_{Box} 之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、 (d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖.....	97

圖 3.11	1 軸向非連續性之雙壁碳管(a) (5,0)(14,0) (b) (9,9)(14,14).....	98
圖 3.12	雙壁碳管結構未受束縛的平衡狀態.....	99
圖 3.13	非週期性雙壁碳管之內管沿軸方向平移拉出結構圖.....	100
圖 3.14	非週期性雙壁碳管之拉出碳管之力對應拉出平移長度.....	100
圖 3.15	雙壁碳管內管逐漸拉出觀察圖.....	101
圖 3.16	雙壁碳管拉出內管時之內外管結構之相對位置.....	102
圖 3.17	雙壁碳管做內管剛體旋轉之模型.....	103
圖 3.18	雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(A)下之(a) 扭轉力變化圖 (b) 層間凡得瓦勢能變化圖.....	104
圖 3.18	雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(A)下之 (c) 內管中心軸 (d)外 管中心軸.....	105
圖 3.19	雙壁碳管 (5,0) (14,0)在平衡條件(B)下之(a) 扭轉力變化圖 (b) 層間凡得瓦勢能變化圖.....	106
圖 3.19	雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(B)下之 (c) 內管中心軸 (d)外 管中心軸.....	107
圖 3.20	雙壁碳管(9,9) (14,14)在平衡條件(A)下之(a) 扭轉力變化圖 (b) 層間凡得瓦勢能變化圖.....	108
圖 3.20	雙壁碳管(9,9) (14,14)在平衡條件(A)下之 (c) 內管中心軸 (d) 外管中心軸.....	109

第一章 緒論

1.1 研究背景與文獻回顧

近幾十年來，複合材料不論是理論研究或者實際量產化商品，不斷推陳出新，廣泛受到應用。複合材料主要由基材(Matrix)及補強材(reinforcement)建構而成，在傳統商用複合材料中使用的補強材尺寸，大都為半徑在數微米(μm)至數百微米之間，其中最被廣泛使用的是碳纖維(carbon fiber)。而目前炙手可熱的奈米材料，如奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)等，補強效果比以往的碳纖更好，使它成為具有潛力的先進複合材料，另外奈米材料的光、電、磁及其他物理化學的性質大多會異於巨觀尺度的材料性質，經過十幾年的發展，奈米材料應用在複合材料上的發展潛力已逐漸浮現。

以機械性質而言，奈米碳管是一個非常強韌的物質，它的機械強度非常好而且具有可反覆彎曲後並不斷裂的特性，以單壁奈米碳管為例，它的強度約為鋼的10-100 倍，但是重量卻只有鋼的1/6，是一種輕且機械強度非常好的材料。

奈米碳管以及石墨板中基本為 sp^2 混成形成的碳-碳共價鍵，其楊氏模數與 sp^2 共價鍵密切相關，所以可以得知原子與原子之間的關係對機械性質有一定之影響。

在過去的研究文獻中，碳管的發現首先由Iijima等人[3]經由碳電弧放電法(Carbon arc discharge)，發現了一些針狀物，利用高解析穿透式電子顯微

鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope)觀察後，發現針狀物為多層同軸中空管，主要由碳原子組成，此結構即被稱為多壁奈米碳管，亦觀察出多壁碳管在層與層之間之距離為 3.4\AA 。理論方面。之後亦有學者[4-7]針對石墨以及奈米碳管的機械性質的理論解析解推導有相當的貢獻，Xiao等人[4]利用Morse勢能配合理論解方法來預測單壁碳管方面之軸方向楊氏模數(Young's modulus)、浦松比(Poisson ratio)以及剪力模數(Shear modulus)。將碳管原子模型取出代表性的單元，施以固定應變，並求得鍵結伸長量以及鍵結角度變化之關係式；利用力平衡推導出鍵結伸縮力與鍵結角度彎矩之關係；

而將勢能對變形量微分，可得到力與變形量的關係式；結合各種關係式，則可得到外力與原子模型變形之關係，即得到碳管的材料係數。由理論解發現碳管在曲率越小時，則楊氏模數會越大；並且在碳管直徑小於 12\AA 時，扶手椅形(armchair)單壁碳管的楊氏模數要比鋸齒形(zigzag)單壁碳管明顯高出許多；而管徑大於 12\AA 時，扶手椅形(armchair)單壁碳管與鋸齒形(zigzag)單壁碳管的楊氏模數幾乎相同。Kelly等人[5]以兩層石墨板為石墨模型，利用解析解求得石墨板的出平面材料模數，並將原子與相鄰石墨板上的原子分為兩種相對位置，引用最小勢能原理，引用Lennard-Jones勢能計算出能量密度(energy density)對應變微分，可得到石墨板的勁度矩陣參數 C_{33} 、 C_{44} ，與實驗結果做比較，可獲得相當接近的結果。Cho等人[6]沿用前面敘述之解

析解方法[4-5]，並利用Morse勢能以及二維碳原子模型，假設在微小變形量下，推導出石墨板平面方向的楊氏模數(in-plane Young's modulus)、浦松比(in-plane Poisson ratio)和剪力模數(in-plane Shear modulus)，其理論解結果符合等向性材料 $G_{12} = E_1 / 2(1 + \nu_{12})$ 之定則，並與實驗值比較可得到相當好的比對結果。而在出平面方向材料模數的推導則利用最小勢能原理，將能量密度對應變微分，可得到勁度矩陣中的 C_{33} 、 C_{44} 與出平面方向浦松比 ν_{13} ，再進而推算出平面方向楊氏模數 E_3 、剪力模數 G_{13} 。結果顯示石墨板在平面方向的強度會比出平面方向增加許多，而 ν_{13} 近乎於零，表示石墨板受到平面方向的載重時，出平面方向變形很小，同樣地，石墨板受到出平面方向載重時，亦對平面方向應變影響不大。Scarpa [7]等人則利用桁架模型以及蜂巢模型建立石墨板的代表性元素，並利用AMBER與Morse兩種不同的勢能參數分析石墨板的平面方向機械性質，結果顯示引用AMBER模擬石墨板平面方向的材料模數會比Morse力場的結果低。而Reddy等人[8] 引用Tersoff-Brenner勢能，利用最小能量平衡的方法，將有限長度之石墨板在應力為零的穩定狀態下給予位移，得到石墨板在不同位移下的能量，再引用Cauchy-Born rule得到石墨板之材料模數。實驗方面，Blakslee等人[9]利用超音波波動原理，用探頭給予石墨試片擾動測得石墨板在各方向之波速，以得到石墨板之材料模數。Al-Jishi等人[10]利用聲子(Phonon)所釋放之能量測得石墨板的各種模態，透過材料特性之公式解得到石墨板之材料模數。Dolling及Jenkins等

人[11-12]則透過不同的實驗模型，測量石墨板之震動頻率來以求得其材料特性。文獻中使用解析解和分子動力學模擬，所求得的石墨材料係數均接近實驗的結果。

目前已有許多學者[13-19]利用分子動力學模擬石墨板或奈米碳管的材料模數，並且接近實驗結果。部分文獻中，假設單壁碳管壁厚約 3.4\AA [13, 16, 17, 19,]，並且探討管徑大小以及原子排列結構對於分析結果之影響。Bao等人[13]利用分子動力學方法，研究石墨板和單壁碳管在不同原子排列結構下的楊氏模數，藉由給定一外力，利用REBO(reactive empirical bond-order) 勢能以及Lennard-Jones勢能計算碳管軸向伸長變化量，以應力應變關係得到軸方向之楊氏模數(Young's modulus)。結果顯示，石墨板在不同層數(1~5層)、不同面積的條件下，會得到不同的楊氏模數，值約在 $1012\sim 1033\text{GPa}$ 之間，平均值為 1026GPa 與實驗值 1025GPa 相近，表示理論值已成功地接近實驗值；而碳管在不同長度下，楊氏模數的理論值介於 $929.8\pm 11.5\text{GPa}$ ，比石墨板稍微小一些。另一方面，單壁碳管在不同的原子排列結構下，理論結果顯示扶手椅形(armchair)、鋸齒形(zigzag)、手性形(chiral)碳管的楊氏模數均有相似的理論值，表示原子排列結構和管徑大小不會特別影響碳管機械性質。Kohji等人[14]引用 Tersoff-Brenner 勢能計算，同樣假設碳管在微小變形下，利用兩種方式計算碳管楊氏模數。第一種方式為施以應變法，將碳管軸方向模擬為周期性邊界，表示碳管軸被想像為無限長之模型，將應

變分為N個步驟施加，利用共軛梯度法計算(the conjugated gradient method)收斂之能量最小值，並利用最小能量原理，求得碳管直徑改變量；另一種方式是在有限長度的碳管上施軸向力，利用能量平衡，得到碳管伸長量，兩種方法均可得到合理的碳管楊氏模數(Young's modulus)和浦松比(Poisson ratio)。且假設兩種不同碳管截面的面積公式，用來模擬單一碳管之材料性質以及複合材料中添加之奈米碳管的楊氏模數。結果顯示，在單壁碳管管徑約大於5Å時，其楊氏模數則會越大，直到趨近於相同的值；而原子排列結構對於楊氏模數的影響方面，扶手椅形(*armchair*)的碳管的楊氏模數在管徑較大時比鋸齒形(*zigzag*)高出一些。Zhang 等人[15]模擬單壁碳管受到壓力時的狀態，且利用挫屈理論公式推算出楊氏模數並得到管壁厚度，結果顯示單壁碳管壁厚比一般的3.4Å小，利用此方法所推算出之楊氏模數會較高。Agrawal 等人[16]用分子動力學模擬透過五種方法來求得單壁碳管的楊氏模數和浦松比，並研究凡得瓦力對於碳管機械性質之影響，結果顯示利用側向振動頻率所求出之楊氏係數值會與其他方法之結果差異較大，而利用應力法、應變法、應變能法、軸向振動頻率測法所得到的(14,14)單壁碳管楊氏模數大約在0.73~0.76TPa，而凡得瓦力對於單壁碳管機械性質幾乎沒有影響。並模擬直徑介於9.5~19Å的扶手椅形(*armchair*)及鋸齒形(*zigzag*)單壁碳管，結果顯示相同管徑下，扶手椅形(*armchair*)會比鋸齒形(*zigzag*)單壁碳管的楊氏模數要高出一些，且管徑越大時，其楊氏模數則會越小，最後

會趨於一定值。Chen 等人[17]利用分子動力學探討單壁碳管在不同原子排列結構下，考慮凡得瓦力(van der Waal atomistic interaction)與忽略凡得瓦力間的差異，結果證明在考慮凡得瓦力時可使楊氏模數(Young's modulus)增加9%，浦松比(Poisson ratio)降低27%，剪力模數(Shear modulus)上升12%，且在多壁碳管中，碳管內層剪力強度增加13%。證明了凡得瓦力在分子動力學上對於模擬碳管機械性質的影響是一項值得注目的研究；而原子排列結構的影響方面，結果顯示在相同管徑下，扶手椅形(armchair)碳管會比鋸齒形(zigzag)單壁碳管的楊氏模數要高出一些，而管徑越大時，其楊氏模數則會越大，最後會趨於一定值。而在利用其他方法分析碳管機械性質的文獻中，Natsuki 等人[18]則結合分子力學及固體力學成為一理論解析方法，來求解單壁碳管在不同原子結構排列以及管徑下之楊氏模數、浦松比和剪力模數，且此文獻的解析解結果顯示，在相同管徑下，原子結構排列不影響碳管機械性質，而碳管管徑越大時，其楊氏模數會越低，直到趨於一穩定值。Li 等人[19]則將原子間之鍵結以梁元素取代，建立單層石墨或單壁碳管結構，求得勁度矩陣，並施以單軸力來得到楊氏模數、浦松比、剪力模數，結果顯示單壁碳管管徑越大時，碳管的楊氏模數越大且接近石墨板；在管徑小於約 7\AA 時，扶手椅形(armchair)碳管的楊氏模數會比鋸齒形(zigzag)要高一些，而管徑大於約 7\AA 時則相反。Tserpes 等人[20]利用有限元素法建立單壁碳管模型，給定單軸拉力或是扭轉力，並比較碳原子在不同結構排列下

之模擬結果，其結果顯示楊氏模數會受到原子排列結構和管徑大小之影響，並在管徑越大則楊氏模數則越大；而在原子排列結構的影響方面，管徑小於 10\AA 的單壁碳管，扶手椅形(*armchair*)碳管的楊氏模數會比鋸齒形(*zigzag*)要高一些，管徑較大時則相反。Lu [21]利用理論模型公式以能量對應變作二次微分求得單壁碳管以及石墨板之材料參數，單壁碳管的分析結果顯示，楊氏模數不受原子排列結構及管徑大小的影響。整理上述文獻，探討原子排列結構不同時，對於楊氏模數的影響，發現部分文獻[4, 19, 20]單壁碳管在管徑較小時，扶手椅形(*armchair*)單壁碳管的楊氏模數比鋸齒形(*zigzag*)單壁碳管要高，但是管徑較大時則發現扶手椅形單壁碳管的楊氏模數比鋸齒形單壁碳管低；另外，亦有文獻[14, 16]發現單壁碳管不論管徑大小，鋸齒形(*zigzag*)碳管的楊氏模數一律比扶手椅形(*armchair*)碳管要高；其他部分文獻[13, 15, 18, 21]表示在相同的管徑下，碳管的楊氏模數不會受到原子結構排列的影響。而在討論管徑大小對於楊氏模數的影響方面，有部分文獻[4, 14, 17, 19, 20]研究顯示，在管徑越大時，其楊氏模數則越大；另外亦有文獻[16, 18]指出，在管徑越大時，單壁碳管的楊氏模數則越低；其他部分文獻[13, 21]指出，管徑大小並不影響碳管之楊氏模數；上述研究單壁碳管的文獻全部指出，楊氏模數在管徑曲率半徑越大時，其楊氏模數則會越接近石墨板；。

多壁碳管的研究方面，亦有多位學者探討其機械性質[17, 21, 23]，以及

研究雙壁碳管的外管單獨受到拉伸時，凡得瓦力傳送拉伸力量至內管的能力[22, 23]。Chen等人[17]針對雙壁碳管在不同原子排列結構和有無凡得瓦力的情形下，研究楊氏模數所受到的影響，結果顯示雙壁碳管在考慮凡得瓦力時，其楊氏模數則會提高；且不論有無考慮凡得瓦力時，扶手椅形 (armchair) 雙壁碳管的楊氏模數會比鋸齒形 (zigzag) 雙壁單壁碳管要高一些，而手性形 (chiral) 碳管的楊氏模數則介於扶手椅形 (armchair) 和鋸齒形 (zigzag) 兩者之間；此篇文獻結果顯示，單壁碳管和雙壁碳管有相同的趨勢。Lu [21] 利用理論模型公式模擬雙壁碳管，而此文獻指出單壁碳管和雙壁碳管的楊氏模數，均不受管徑大小和原子排列結構的影響。Shen 等人[22] 利用分子動力學研究單軸力單獨施於外管碳管時，是否可以透過凡得瓦力的傳送而使內管同樣有受到拉伸或壓縮之效果，結果顯示當單軸應變僅施於外管時，內管所受到的力卻非常微小，表示凡得瓦力對於內外管之間拉伸的傳送能力非常的有限。Li 等人[23] 引用前面文獻[19] 建立單壁碳管之模型之方法建立雙壁碳管，而原子間的凡得瓦力則使用桁架模擬之。並研究多壁碳管及多層石墨板的楊氏模數、剪力模數，以及雙壁碳管內管與外管層間凡得瓦力傳遞力量之能力，結果顯示，管徑相同的雙壁碳管和單壁碳管，兩者楊氏模數相當接近，可見雙壁碳管的機械性質，會受到所組成的單壁碳管的影響；當單軸力僅只有施於外管時，透過凡得瓦力傳送到內管的力非常微小，表示凡得瓦力對於內外管之間的作用力非常微小。整理上述關

於雙壁碳管文獻的結論，可以看出雙壁碳管與單壁碳管的楊氏模數有很大的關聯；而凡得瓦力對於雙壁碳管層間力量的傳遞，則扮演較薄弱的角色，由此可觀察出凡得瓦力對於雙壁碳管楊氏模數的影響不大。

雙壁碳管層間作用力的研究中，有文獻[17, 24-26]討論在拉出或轉動內管時，內外管相對位置與層間作用力之關係，Chen等人[17]探討不同原子排列結構下，內管拉出距離與其拉出內管所需合力之關係，結果顯示在相同管徑下，不同的原子排列結構對於拉出內管之力並沒有影響，但內管拉出力的曲線會因原子排列結構不同而呈現不同的震盪情形，其振幅大小亦受到原子排列結構的影響，震盪曲線的平均值顯示拉出碳管時，一開始會逐漸增大，拉出一固定距離之後，則會呈現一定值，直到內管完全拉出時則降為零。Tserpes [24]研究利用有限元素法建立雙壁碳管模型，控制內層與外層間距為 $3.4\sim 5.0\text{\AA}$ 之間，並計算拉出內管碳管時所需之力。結果顯示當內外層間距越大時，其所需之力則越小，且同樣在抽出碳管時，拉出之力一開始會呈現線性現象，最後則為一定值。Xia等人[25]利用分子動力學研究雙壁碳管的機械性質，且內管碳管分為末端為封閉及非封閉兩種，在拉出內管碳管時，層與層間相對滑動所產生原子層間作用力即視為磨擦力，亦看作內管碳管移動時，內外管層間所產生之剪力，並且利用分析結果解釋實驗之現象。碳管管壁上分佈的均佈壓力，會使內管滑動時所產生更大的摩擦力，讓抽出碳管之力增加，而內部碳管逐漸脫離碳管時，抽出碳管之

力則減少。Zhang 等人[26]利用分子動力學研究雙壁碳管在轉動內管時的最小勢能變化量，同時探討高溫時，轉動碳管對於能量變化的影響，結果顯示在轉動內管碳管時，最小勢能呈現穩定的週期性變化，並可利用公式計算其能量週期長度。轉動內管時的能量變化量，不論在最小勢能狀態或是升溫狀態時，相較於拉出碳管之力均非常的微小。由上述文獻可知，雙壁碳管結構的原子層間作用力，透過原子間凡得瓦力的影響而產生，且對於機械性質的剛性影響非常微小。而在拉出內管碳管的過程中，在一開始拉碳管之力會逐漸增加，直到拉出一固定距離，拉出內管碳管之力則會呈現一定值，最後當內管完全拉出時，拉力會降為零，表示內外管幾乎沒有凡得瓦力的作用。



1.2 研究目標

本研究目的為模擬出奈米石墨板及奈米碳管之機械性質。第二章引用Amber勢能[1]之參數，主要利用Xiao[4]理論堆導方法，將能量對變形量微分而得到鍵結上的作用力，利用力平衡與幾何變形關係推求石墨板在平面方向之材料參數 E_1 、 ν_{12} 、 G_{12} 。參考Kelly[5]的推導方法，以Lennard-Jones勢能計算能量密度並對應變微分，而得到 $C_{44}(=G_{13})$ 。同樣地，利用分子動力學理論，引用Berendsen[27]之數值方法，以及Amber勢能，在石墨板分別施以單方向應力，而得到石墨板所改變之1、2方向應變，利用應力應變關係求得石墨板之材料參數 E_1 、 ν_{12} 、 G_{12} 、 G_{13} 。另一種方法則利用勁度矩陣法，將石墨板施以一應變，求得勁度矩陣中之參數，再求得石墨板之楊氏模數。最後探討解析解與分子動力學兩種方法的差異。

第三章則利用分子動力學模擬分析單壁碳管的楊氏模數及浦松比，並研究鋸齒形(zigzag)與扶手椅形(armchair)兩種不同原子排列結構，以及不同管徑對於碳管機械性質的影響。接著建立雙壁碳管模型，探討其管壁之間的層間原子作用力，模擬方法是將雙壁奈米碳管做內管拉出或內外管相對旋轉，最後得到內外碳管相對位移以及內管所受之力的關係。

最後第四章將第二、三章的分析結果做比較，並且探討其機械性質。

第二章 石墨板

2.1 石墨板結構

石墨板(Graphene)主要是以碳原子組成，其碳-碳原子間鍵結會有 3 個 sp^2 軌域與一個 p 軌域，可在碳-碳間各取一 sp^2 可以形成一 σ 鍵，故一個碳原子會連接 3 個 σ 鍵，而 p 軌域上之電子則會在碳原子所連接的另外三個碳原子之 σ 鍵結上跳動，形成了 π 鍵，這樣的結構稱為 sp^2 混成軌域，形成碳-碳雙鍵共價鍵，其楊氏模數與 sp^2 共價鍵所造成的鍵結強度密切相關，所以可以得知原子與原子之間的相互關係對機械性質有一定的影響。

石墨板是由多層石墨所疊成，如圖 2.1，層與層之間以 A-B 疊層的方式組成石墨板結構，如圖 2.2。而單層石墨(Graphene sheet)之碳原子以六角形狀結構規則排列，碳-碳間鍵結距離為 1.42 Å，鍵結角度為 120°。石墨板結構之單位代表晶體為一六面晶體，相鄰層與層間距(沿著 3 方向即厚度方向)為 3.4 Å。[3]

2.2 原子間之勢能函數

在模擬分子運動時，原子間會有能量，而使原子產生位移、速度、加速度等各種物理現象，這些物理量都可用勢能函數的形式表示。

在石墨板結構內原子間的作用力的形式可分為五種：

(1) 共價鍵結力(Stretch bond)：兩顆原子間距離長度變化而造成之力，如

圖 2.3(a)。

- (2) 角度鍵結力(Angle bond)：由三顆原子形成一鍵角，當鍵角大小變化時，會產生一彎矩之內力，如圖 2.3(b)。
- (3) 扭轉力(Torsion)：由四顆鄰近原子所形成的三個共價鍵，架構成兩平面所夾之夾角，由角度改變而產生扭轉之力，如圖 2.3(c)。
- (4) 反轉力(Inversion)：以一顆原子為中心，與另外兩顆原子所組成之平面，以及第三顆原子所連成之共價鍵，則其平面與共價鍵所夾的夾角改變而產生反轉力，如圖 2.3(d)。
- (5) 非鍵結間之力(Non-bonded)：非鍵結力大部分屬於凡得瓦力(van der Waal bond)與靜電力(Electrostatic)，其能量通常隨著兩顆原子間的距離增加而迅速減少。

以上均可用勢函數表示，其總能表示如(2.1)式，而本篇論文中選用的勢能為 AMBER force field potential [1]。

$$U_{total} = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{inversion} + U_{non-bonded} \quad (2.1)$$

2.3 分子力學理論分析

2.3.1 平面載重分析

因為石墨板在受到平面方向之力時，會改變碳與碳間鍵結的距離與角度，故石墨板的分子力學理論分析當中，推求平面方向(1、2 方向)之材料

參數 E_1 、 ν_{12} 、 G_{12} 。時，選用勢能為鍵結力勢能以及鍵角勢能之疊加。

$$U_{stretch} = \frac{1}{2}k_r(r-r_0)^2 \quad (2.2)$$

$$U_{angle} = \frac{1}{2}k_\theta(\theta-\theta_0)^2 \quad (2.3)$$

其中， $k_r=938 \text{ kcal/mol-Å}^2$ ， $k_\theta=126 \text{ kcal/mol-rad}^2$ [23]。

本篇論文是參考 Xiao et al.[4]之推導方法，假設在微小變形為下，並簡化石墨模型，計算模型變形分析以及作用力之影響。

首先，選取代表性的分析單元，並推導碳原子間鍵結長度與鍵結力以及鍵結角度變化與角度鍵結力間之關係式。將勢能分別對鍵結長度變化量 (Δr)與角度變化量 ($\Delta \theta$)微分一次得到之方程式即為變形與力之關係式。

$$F(\Delta r) = k_r \Delta r \quad (2.4)$$

$$M(\Delta \theta) = k_\theta \Delta \theta \quad (2.5)$$

接著給定簡化之石墨模型一微小變形，可得到作用在碳原子上之力與彎矩。

而平面載重又分為兩部分：(1)單軸方向(1、2 方向)拉伸載重，如圖 2.4 (a)、(2)剪力載重，如圖 2.4 (b)。分別可以得到平面方向的楊氏模數(Young's modulus)、浦松比(Poisson ratio)與剪力模數(Shear modulus)

2.3.1.1 平面單軸方向拉伸載重：楊氏模數、浦松比

選取代表性的分析單元，並在簡化的石墨模型中，如圖 2.5，假設在 Y 方向施以均佈載重，則其合力會作用在 OB 及 OA 鍵結上，如圖 2.6。其合力為

$$f = \sigma t \left[a \left(1 + \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} \right) \right) \right] \quad (2.6)$$

利用力平衡推導，將 OB 鍵結上集中力 f 與 $F(\Delta b)$ 、 $M(\Delta\alpha_1)$ 的關係分別列出，並推求出 Δb 與 $\Delta\alpha_1$ 的關係。利用力平衡推導，則可，所產生的變形關係。

在 OB 上鍵結力 $F(\Delta b)$ 與集中力 f 之力平衡式可列為如下：


$$F(\Delta b) = f \sin \left(\frac{\alpha_1}{2} \right) \quad (2.7)$$

OB 鍵結上之彎矩平衡式可列為如下：

$$\left(\frac{a}{2} \right) f \cos \left(\frac{\alpha_1}{2} \right) = [M(\Delta\alpha_1) - M(\Delta\alpha_2)] \quad (2.8)$$

其中，定義

$$\Delta\alpha_1 = -2\Delta\alpha_2 \quad (2.9)$$

將(2.7)式代入(2.8)式即可得到石墨模型中鍵結力與彎矩關係式。

$$\left(\frac{a}{2}\right)F(\Delta b) = \tan\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)[M(\Delta\alpha_1) - M(\Delta\alpha_2)] \quad (2.10)$$

再將(2.4)式、(2.5)式與(2.9)式代入(2.10)式，可得到 OB 鍵結長度變化量與 $\angle BOA$ 角度變化量之關係。

$$\Delta\alpha_1 = \left(\frac{a}{3}\right)\frac{k_r\Delta b}{k_\theta} \cot\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) \quad (2.11)$$

由石墨模型中幾何關係變化，可得到 1 與 2 方向之應變，如圖 2.7。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\Delta b + \frac{a}{2}\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\Delta\alpha_1}{a\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\Delta b - \frac{a}{2}\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\Delta\alpha_1}{a\left[1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right]} \quad (2.13)$$

均佈載重應力可由合力與作用截面積關係得到。

$$\sigma_{11} = \frac{f}{ta\left(1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right)} = \frac{F(\Delta b)}{ta\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\left(1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right)} \quad (2.14)$$

其中 t 為石墨層單層厚度， a 為鍵結間距， α_1 為鍵結角度。

最後由應力應變關係計算出楊氏模數 E 及浦松比 ν_{12} 。

$$E = \frac{\sigma_{11}}{\varepsilon_{11}} \quad (2.15)$$

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (2.16)$$

2.3.1.2 平面剪力載重:平面方向剪力模數(Shear modulus)

在簡化的石墨模型中，在周圍施以均佈剪力載重，如圖 2.8。則其合力會作用在 OB、OC 及 OA 鍵結上。其等效於集中載重為 f_1 、 f_2 ，則剪力 τ 與等效集中載重之關係式[4]如下。

$$\tau = \frac{f_1}{ta \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)} \quad (2.17)$$

$$\tau = \frac{f_2}{ta \left[1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right]} \quad (2.18)$$

在此同樣利用力平衡推導，將集中力 f_1 、 f_2 與 $F(\Delta a)$ 、 $F(\Delta b)$ 、 $M(\Delta \alpha_1)$ 的關係分別列出，並推求出 Δa 與 $\Delta \alpha_1$ 的關係。利用 OB 鍵結上之力平衡關係，可得到外部剪力與鍵結力之關係式[4]。

$$f_1 \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) + f_2 \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) = F(\Delta a) = -F(\Delta b) \quad (2.19)$$

其中，由模型受力所產生的幾何變形得知，

$$\Delta a = -\Delta b \quad (2.20)$$

而 OB 鍵結上的彎矩平衡式可列為如下：

$$f_2 \frac{a}{2} \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) - f_1 \frac{a}{2} \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right) = M(\Delta \alpha_2) \quad (2.21)$$

將(2.17)式與(2.18)式代入(2.19)式，可得到外部剪力與 OA 鍵結力之關係式。

$$\tau = \frac{F(\Delta a)}{ta \left(1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right)} \quad (2.22)$$

再將(2.17)式、(2.18)式與(2.19)式代入(2.21)式，可得到石墨模型鍵結力與彎矩關係式。

$$\left(\frac{b}{2}\right) F(\Delta a) = \frac{1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)} M(\Delta \alpha_2) \quad (2.23)$$

再將(2.4)式與(2.5)式代入(2.23)式，可得到 OA 鍵結長度變化量與 $\angle BOC$ 角

度變化量之關係[4]。

$$\Delta\alpha_2 = \left(\frac{b}{2}\right) \frac{\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)k_r\Delta a}{\left(1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right)k_\theta} \quad (2.24)$$

由模型中幾何關係變化，如圖 2.9，可得到 1-2 方向之應變。

$$\gamma_{12} = \frac{a\Delta\alpha_2 + \sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\Delta a}{a\left(1 + \cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)\right)} + \frac{(\Delta a - \Delta b)\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)}{2a\sin\left(\frac{\alpha_1}{2}\right)} \quad (2.25)$$

利用應力與應變關係，結合(2.22)式與(2.25)式可得到剪力模數 G_{12} 。

$$G_{12} = \frac{\tau_{12}}{\gamma_{12}} \quad (2.26)$$

2.3.2 出平面方向載重分析:出平面方向剪力模數

石墨板的分子力學理論分析當中，假設石墨板為在平面方向為等向性材料，故在出平面方向之材料係數需另外計算。

因在計算出平面方向材料係數時，考慮層與層間之滑移，所以利用非鍵結作用力之勢能分析，故選用 Lennard-Jones 之勢能公式，來計算石墨層與相鄰層之相互關係。

$$U_{vdW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.27)$$

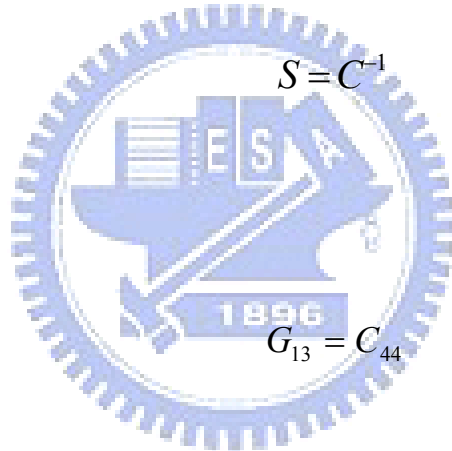
其中 u 為結合能量 ($u = 0.0556 \text{ kcal/mol}$)， r_0 為平衡距離 ($=3.40 \text{ \AA}$) [23]， r_{ij} 為原子 i 與 j 的間距。此勢能函數以原子間的間距來決定相互關係為吸力或斥力，而距離增加時，分子間作用力與勢能會迅速減少 (趨近於零)，則在計算時，故僅考慮 $r_{ij} < r_{cutoff}$ 內之勢能與作用力，即截斷半徑 (cutoff) 內之原子，如圖 2.10。因為由圖 2.11 可看出，凡得瓦勢能與凡得瓦力對於原子間距離的變化量，可得知在超過約 10 \AA 之後，凡得瓦力的影響幾乎為零，故本研究所使用截斷半徑為 10 \AA 。

本篇論文著重於出平面方向之剪力係數 G_{13} ($= G_{23}$)，即在勁度矩陣 (2.28) 式中的 C_{44} 的倒數，相等於柔度矩陣 (2.29) 式中的 (4,4) 項。

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{-\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

此處，

$$S = C^{-1} \quad (2.30)$$


$$G_{13} = C_{44} \quad (2.31)$$

則

本篇論文參考 Kelly and Duff [5]之推算演練方法。公式推導方法是將勢能對 1-3 方向應變 γ_{13} 微分兩次而得到 C_{44} 。

首先定義單顆碳原子對於另一顆原子之勢能

$$U_{vdW} = 4ur_0^6 \left[r_0^6 r_j^{-12} - r_j^{-6} \right] \quad (2.32)$$

其中 r_j 為原子間距。

$$r_j = \sqrt{x_j^2 + y_j^2 + z_j^2} \quad (2.33)$$

接著總和單顆碳原子對於鄰近層截斷半徑內之勢能函數[5]。

$$U_{vdW} = 4ur_0^6 [r_0^6 S_{12} - S_6] \quad (2.34)$$

其中

$$S_n = \sum_j r_j^{-n} = \sum_j (d^2 + l_j^2)^{-\frac{n}{2}} \quad (2.35)$$

$$l_j = \sqrt{x_j^2 + y_j^2} \quad (2.36)$$

式中 j 為單顆碳原子對應到鄰近層之原子數， d 為石墨層厚度(=3.4 Å)。

因為在每層石墨板中單顆碳原子相對於相鄰層之每一顆碳原子的相對位置分為兩種平衡位置關係，如圖 2.12，其中一種為碳原子上方為石墨板六角形結構之頂點(即為碳原子)，此種平衡位置定義為 α 原子，另一為碳原子上方為石墨板六角形結構之中心，此種平衡位置定義為 β 原子。故計算時需平均兩種平衡位置之勢能來代表石墨板之碳原子。

單顆原子之能量除以在石墨板中所佔有體積得到勢能密度 ϕ 如下[5]：

$$\phi = \frac{4ur_0^6}{dA} [r_0^6 \overline{S_{12}} - \overline{S_6}] \quad (2.37)$$

其中 d 為石墨層厚度(=3.4 Å)， A 為單顆碳原子在石墨層所佔面積(=2.26 Å²)，而 $\overline{S_n}$ 為兩種不同平衡位置之碳原子 S_n 值之平均。

$$\overline{S}_n = \frac{S_{n\alpha} + S_{n\beta}}{2} \quad (2.38)$$

接著利用勢能密度相等於應變能密度，

$$\phi = \frac{1}{2} [\varepsilon]^T [C] [\varepsilon] \quad (2.39)$$

其中

$$[\varepsilon] = [\varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_{33} \quad \gamma_{13} \quad \gamma_{23} \quad \gamma_{12}]^T \quad (2.40)$$

對應變 γ_{13} 微分二次可得到 C_{44} ，

$$C_{44} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \gamma_{13}^2} \cong \left(\frac{\partial x_j}{\partial \gamma_{13}} \right)^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j^2} \quad (2.41)$$

此處可將應變利用原子位置改變關係，如圖 2.13，寫為

$$\gamma_{13} = \frac{x_j - x_j^0}{d_0} \quad (2.42)$$

再利用連鎖率得到

$$\frac{\partial \gamma_{13}}{\partial x_j} = \frac{1}{d_0} \quad (2.43)$$

代入(2.41)式，可得到[5]

$$C_{44} \cong d_0^2 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j^2} \right)_{x_j=x_j^0} = d_0^2 \left(\frac{4ur_0^6}{dA} \left[r_0^6 \frac{\partial^2 \bar{S}_{12}}{\partial x_j^2} - \frac{\partial^2 \bar{S}_6}{\partial x_j^2} \right] \right)_{x_j=x_j^0} \quad (2.44)$$

其中

$$\frac{\partial^2 \bar{S}_n}{\partial x_j^2} = -n\bar{S}_{n+2} + n(n+2) \sum_j \frac{x_j^2}{(d_0^2 + x_j^2 + y_j^2)^{\frac{(n+4)}{2}}} \quad (2.45)$$

在此處 d_0 與 x_j^0 均為變形前座標。

最後由(2.44)式求得出平面方向剪力模數 G_{13} 之值。



2.4 分子動力學模擬

2.4.1 分子動力學 MD (Molecular dynamics) 模擬

分子動力學模擬的基本原理是以古典牛頓力學為基礎，首先建立一個系統來模擬微觀世界的物理現象，對於符合古典牛頓力學規律的大量粒子系統，透過積分方式計算各粒子在空間的運動規律與軌跡，然後利用統計熱力學方法得出該系統在巨觀的物理特性。

而在建立分子動力學系統時，以建立模擬室(simulation box)為主，模擬室為一孤立系統(isolated system)，內部原子與能量均不會跑出此系統。在控制模擬室時，分為各種體系，主要控制體系條件為原子數目、溫度、各方向壓力、體積。同時必須決定模擬室內在各方向之週期性邊界條件，並選用 Berendsen[27]所發表的數值方法求解。分子動力學在研究 NVT 系綜時，是將整個環境理想化為熱庫(thermostate)，熱庫的定義為一巨大的可逆熱源，巨大到任何熱交換都無法改變其溫度，模擬系統熱浴(heat bath)於熱庫中，藉由彼此間能量的交換，再經過一段時間後，系統的溫度會與熱庫的溫度相同。Berendsen 溫度修正法，藉由乘上一比例常數來修正原子速度進而控制系統溫度。而研究 NPT 系綜時，比 NVT 系綜多考慮壓力的影響，利用與熱浴相同的原理，使模擬系統受到外在壓力的影響，加入修正係數用來修正模擬室尺寸以及原子位置。本研究在分子動力學利用 Berendsen 數值方法模擬分子運動的過程中，原子間的勢能會使原子受力而產生加速

度，再將加速度對時間積分可以求出原子速度，因熱浴的概念，使原子受到外部熱庫影響，所以必須修正原子速度，故在 2.46 式中利用 χ 當作一比例常數來控制原子在模擬室內部的速度，使系統的能量可逐漸穩定，其中， τ_T 為自訂參數可用來控制比例常數 χ (2.47 式)，進而可以控制能量收斂效果。利用 2.46 式求得下一步階 $(t + \frac{1}{2}\Delta t)$ 之原子速度，可用 2.48 式求得當下時間 (t) 的原子速度，並利用 2.49 式得到原子之位置。

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \left[\vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{\vec{f}(t)}{m} \right] \chi \quad (2.46)$$

$$\chi \leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.47)$$

$$\vec{v}(t) \leftarrow \frac{1}{2} \left[\vec{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (2.48)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) \quad (2.49)$$

此數值方法符合 Verlet leapfrog 積分方法，式中「 \leftarrow 」符號表示右式為對時間積分可得到左式，為不可逆運算，其中 v 為速度， t 為時間， Δt 為步階時間， f 為原子所受之力， m 為原子質量， T 為瞬間溫度， T_0 為目標溫度， r 為原子位置，「 $\vec{\quad}$ 」符號表示為座標向量。而在模擬室外部受到壓力時，因內部壓力與外在壓力差而造成模擬室體積大小及形狀的改變，而模擬室各方面壓力則利用 virail 理論公式計算，在此 Berendsen 引入壓縮率

(Compressibility)的理論，利用目標壓力 P_{ext} 與模擬室當下壓力差，來求得模擬室的體積變化量，為了計算下一步階時間之模擬室之體積大小及形狀，將上一步的模擬室體積乘上一比例因子 η (2.51 式)，即可得到下一步階的模擬室體積大小及形狀，而 τ_p 為一自訂時間比例常數，用來控制 η 的大小，讓模擬室不至於過份變形。

$$\eta \leftarrow 1 - \frac{\beta \Delta t}{\tau_p} (P_{ext} - P) \quad (2.50)$$

$$H(t + \Delta t) \leftarrow H(t) \eta \quad (2.51)$$

本研究使用 DL-POLY [28] 軟體以 fortran 程式來做分子動力學模擬，並利用 Material Studio [29] 軟體建立以及繪出分子模型，模擬分析的過程中，步驟上大致要注意下列要點：

(1) 勢能函數之選擇 (Potential function)

決定分子間作用力之勢能函數後，便可以透過計算求得各種力學性質。在分子動力學的模擬中，其勢能函數的選取對模擬結果影響極大，選取不同之勢能函數將得到不同之解答，於是勢能之選擇確實佔有很大的影響。本章節與第二章相同使用 AMBER 勢能函數。

(2) 系綜之選擇 (Ensemble)

在分子動力學模擬過程中，主要控制條件為原子數目、溫度、各方向壓力、體積。分子動力學在理論上又分為三種系綜，分別是 NVE、NVT、

NPT。NVE 固定模擬室的原子數量、體積、總能量；NVT 固定模擬室的原子數量、體積、溫度；NPT 固定模擬室的原子數量、三方向平均壓力、溫度；NST 固定模擬室的原子數量，各方向壓力、溫度。故在模擬的過程當中，系綜影響模擬過程中模擬室所代表的物理意義，故系綜的選擇在分子動力學中相當的重要。

(3) 週期邊界條件 (Periodic boundary condition)

利用分子動力學模擬來探討物質的各種現象，為了要精確地描述出真實物理尺寸下的各種性質，因此我們在取出某一個空間作為代表來探討，藉由分子動力學模擬在利用週期性的重複排列，而組成真實系統，此方法稱為週期性邊界條件 (periodic boundary condition)。而在本論文中，模擬室 (simulation box) 即為模型中的代表性單元 (primary cell)，週遭將有重複性投影 (image cell) 來表示代表性單元的無窮週期，且模擬過程符合最小映像法則 (Minimum Image Criterion)。

(4) 初始條件設定 (Initial condition)

由於所探討的問題為一動態問題，除了要滿足邊界條件，還必須滿足初始條件。首先將原子模型排列於模擬室內部，並給定已知的參數，如：原子位置、速度、壓力和溫度等

(5) 截斷半徑 (cutoff)

選定適當的勢能函數及設定模擬室整體邊界條件與初始條件之後，分

子動力學的模擬即可進行。在模擬的過程中，截斷半徑原理是為了節省電腦計算時間，取其特定範圍內造成有效影響力之原子做計算，此一範圍即稱為截斷半徑(cutoff)。即超過截斷半徑外之原子，在模擬過程中不影響解答結果。分子動力學在模擬過程中，為了配合最小映像法則，DL-POLY 限制模擬室尺寸邊長須大於截斷半徑。

(6) 系統模擬步數與平衡 (Number of steps and equilibrium)

分子動力學模擬中必須決定平衡之步階總數，過多的平衡步階數會造成模擬系統求取時間上的耗費，過少的時間步階可能使系統尚未達平衡狀態，造成模擬上之誤差。故須確認系統已達收斂平衡穩定狀態，始可觀看模擬結果。

2.4.2 石墨板模型

本研究利用分子動力學分析方法討論石墨板機械性質。在模擬平面方向機械性質時，分為三種模型來做模擬比較：

(1)單層石墨(Graphene sheet)僅考慮鍵結勢能，不考慮原子間的非鍵結勢能。

在分子動力學模擬(Molecular dynamics)中，分析平面方向機械性質時，以單層石墨作為其中一種模型。模型(1)僅考慮共價鍵結力與角度鍵結力，且不加入凡得瓦力之效應，在分子動力學模擬中之模擬室為週期性邊界條件，其 1、2 方向鍵結為連續性的週期性邊界，單層石墨板模擬室尺寸為 $47.3\text{\AA} \times 52.1\text{\AA} \times 3.4\text{\AA}$ ，由 924 顆碳原子組成。石墨層單層厚度為 3.4\AA 。如圖

2.14。

(2)單層石墨(Graphene sheet)考慮鍵結勢能以及非鍵結勢能。

在分子動力學模擬(Molecular dynamics)中，模型(2)考慮共價鍵結力與角度鍵結力，並加入凡得瓦力之效應，在分子動力學模擬中之模擬室為週期性邊界條件，其 1、2 方向鍵結為連續性的週期性邊界，僅考慮單層石墨的凡得瓦力效應，且截斷半徑為 10\AA ，故將模擬室厚度設定為 34\AA 。而石墨板模擬室尺寸為 $47.3\text{\AA}\times 52.1\text{\AA}\times 34\text{\AA}$ ，由 924 顆碳原子組成。石墨層單層厚度為 3.4\AA ，如圖 2.15。

(3)多層石墨(Graphene flake)考慮鍵結勢能以及非鍵結勢能。

在分子動力學模擬(Molecular dynamics)中，多層石墨以八層石墨作為模型，層與層間之間距為 3.4\AA ，故將模擬室厚度設定為 27.2\AA ，考慮共價鍵結力與角度鍵結力，並加入凡得瓦力之效應。在分子動力學模擬中之模擬室為週期性邊界條件，其 1、2 方向鍵結為連續性的週期性邊界，考慮石墨層與層間的凡得瓦力效應，且截斷半徑為 10\AA 。此石墨板模擬室尺寸為 $47.3\text{\AA}\times 52.1\text{\AA}\times 27.2\text{\AA}$ ，由 7392 顆碳原子組成。石墨層單層厚度為 3.4\AA ，如圖 2.16。

在石墨模型上施單軸應力或應變來計算平面方向楊氏模數、浦松比。平面方向剪力模數方面，對石墨模型施以剪應力，經過模擬計算後求得剪應變，

再利用應力-應變關係得到平面方向剪力模數。並利用模型(1)在平面方向的模擬結果與解析解比較。

本研究利用上述三種模型來得到平面材料參數。而模擬出平面方向機械性質時，則利用多層石墨模型，即模型(3)，在考慮鍵結勢能與非鍵結勢能的狀況下，施以出平面方向剪應力來得到出平面方向之剪力模數，此模擬結果將與解析寫比較。

利用分子動力學模擬石墨板的過程中，分為兩個步驟：首先將模擬室設定目標壓力 0 kbar、目標溫度 0K，利用 NST 系綜進行平衡，模擬步數為 100000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 100ps，給定數值方法[27] 中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 10$ 。

確定石墨結構產生新的平衡狀態之後，圖 2.17、圖 2.18 分別為模型(1)、模型(2)在模擬過程中(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖；圖 2.19 為平衡穩定狀態下，壓力為零之石墨板。接著將上一步驟所產生新的模擬室狀態當作初始狀態，同樣利用 NST 系綜，對模擬室施以應力或應變模擬而達到平衡收斂，產生新的石墨受力平衡狀態。而在模擬的過程中，總能量、溫度及壓力各項將會快速地達到收斂，主要原因有三個，其中之一為石墨本身即為一穩定簡單之結構，故在平衡時不易產生原子大幅度跳動；其二是因為分子動力學計算過程中的設定前 5000 步，為防止原子過度移動而強制將分子速度

乘上一比率，使原子慢慢地趨於穩定而使整體系統平衡；其三為數值方法中自定參數的改變會影響收斂性之快慢，而選用適當的參數則會有良好的收斂效果。

2.4.3 石墨板平面方向機械性質

2.4.3.1 平面單軸方向拉伸載重：楊氏模數、浦松比

此章節計算楊氏模數與浦松比時，分別對石墨模型施予應力及應變兩種方法來求得楊氏模數及浦松比，並比較兩種方法所得到之結果是否接近。

(1)施予石墨板單方軸應力(axial stress)得到楊氏模數。

石墨板模型的 L_B 、 W_B 分別為模擬室(simulation box)長度及寬度、 h 為厚度，如圖 2.14、圖 2.15、圖 2.16。設定目標溫度為 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，同樣地，模擬步數為 100000 步，每一步階時間為 0.001ps，模擬時間為 100ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，在拉伸方向(1 方向)對模擬室施以應力 $\sigma_{Box} = 0.1$ kbar，如圖 2.20，此模擬條件適用於模型 (1)~(3)，最後確認新的模擬室狀態達到平衡收斂，如圖 2.21。由於模型(2) 的石墨板實際所得之應力與模擬室上不同，故須經過比例換算，以得到石墨所受實際應力。

$$\sigma_{Graphene} = \frac{\sigma_{Box} h_{Box}}{t_{Graphene} \times \text{layer number}} \quad (2.52)$$

其中， $\sigma_{Graphene}$ 為石墨所受實際應力， σ_{Box} 為模擬室所受外部應力，而 $t_{Graphene}$ 為單層石墨厚度(3.4Å)。經過 MD 對內部原子平衡後，可得到模擬室在拉伸方向及橫向方向(2 方向)之應變。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta L_B}{L_B} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{\Delta W_B}{W_B} \quad (2.54)$$

利用應力-應變關係，即可求得石墨板之楊氏模數。



$$E_1 = E_2 = \frac{\sigma_B}{\varepsilon_{11}} \quad (2.55)$$

另外，模擬室橫向方向之應變，與拉伸方向之應變之比值，即為石墨模型的浦松比。

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (2.56)$$

(2)施予石墨板均勻單方向應變，利用勁度矩陣求得楊氏模數。

首先，設定目標溫度為 0K 之狀態，利用 NVT 系綜進行平衡，同樣地，模擬步數為 100000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 100ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，在拉伸方向(1 方向)對模擬室施以應變 0.001，如圖 2.22，此模擬條件用於模型(2)~(3)，最後確認新的模擬室狀態達到平衡收斂，並得到模擬室各方向應力。由於模型(2)的石

墨板實際所得之應力與模擬室上不同，同樣須利用 (2.52)式經過比例換算，以得到石墨所受實際應力。透過平面應力-應變關係可得勁度矩陣中 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{21} 、 C_{22} 之值，如表 2.1，並推導出石墨板之楊氏模數及浦松比。

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \tau_{12} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{Bmatrix} \quad (2.57)$$

$$E = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}C_{21}}{C_{22}} \quad (2.58)$$



$$\nu_{12} = \frac{C_{12}}{C_{22}} \quad (2.59)$$

2.4.3.2 平面剪力載重:平面方向剪力模數(Shear modulus)

首先，設定目標溫度為 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，模擬步數為 200000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 200ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，對模擬室施以 1-2 方向剪應力 $\tau_{\text{Box}} = 0.001\text{kbar}$ ，使石墨板產生 1-2 方向之剪應變，如圖 2.23、圖 2.24 為模型(1)~(3)施以 1-2 方向之剪力示意圖。此模擬條件適用於模型(1)~(3)，由模型(2)石墨板所受之實際應力與模擬室上不同，故須經過比例換算，以得到石墨板所受實際應力。

$$\tau_{Graphene} = \frac{\tau_{Box} h_{Box}}{t_{Graphene} \times \text{layer number}} \quad (2.60)$$

其中， $\tau_{Graphene}$ 為石墨所受實際剪應力， τ_{Box} 為模擬室所受外部應力，經過能量平衡之後，模擬室產生 1-2 方向之剪變形。將石墨受到實際剪應力與剪應變相除，可求得剪力模數。

$$G_{12} = \frac{\tau_{Graphene}}{\gamma_{12}} \quad (2.61)$$

2.4.4 出平面(Out-of-plane)方向載重分析:出平面方向剪力模數

此模擬條件適用於模型(3)，首先，設定目標溫度為 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，模擬步數為 500000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 500ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，則對模擬室施以 1-3 方向 0.001kbar 之剪應力，如圖 2.25，此模擬條件適用於模型(3)，最後經過能量平衡之後，模擬室產生 1-3 方向之剪變形，利用應力應變關係求得剪力模數。

$$G_{13} = \frac{\tau_{13}}{\gamma_{13}} \quad (2.62)$$

2.5 結果與討論

2.5.1 石墨板材料模數與參考文獻之比較與討論

此研究利用解析解與分子動力學兩種方法研究石墨板的材料模數，碳與碳之間之作用力引用 AMBER[1]的鍵結勢能之公式參數和 T.- W. Chou [23]所採用的 Lennard-Jones 非鍵結勢能公式參數來分析石墨板機械性質。而石墨板分為解析解與分子動力學解兩種分析方法，並討論解析解與分子動力學解兩者解答的接近性。

表 2.1 中各項勁度係數表示此為一對稱矩陣，可顯示出石墨板在平面方向為等向性材料。表 2.2、表 2.3 分別為平面方向楊氏模數、浦松比和平面方向剪力模數之解析解與分子動力學解分析之結果，用解析解求得之楊氏模數為 0.805 TPa，另外，分子動力學模擬：模型(1)利用應力-應變法求得楊氏模數的解答為 0.794 TPa。結果顯示在平面載重分析方面，解析解與模型(1)的解答誤差約在 1.3 %以內，所以相當的接近。在楊氏模數方面，利用應力法以及勁度矩陣法所得之楊氏模數及浦松比結果相同，而利用分子動力學模擬考慮凡得瓦力之石墨板均比不考慮凡得瓦力的石墨板楊氏模數要高出一些，其中，模型(2)的楊氏模數又比模型(3)高出許多，表示只考慮單層石墨板原子間的凡得瓦力，結果會有明顯的偏高。

參考文獻所模擬的結果介於 0.671~1.153 TPa 之間，本研究的楊氏模數結果均介於此範圍內，且文獻[7]中顯示使用 AMBER 勢能分析石墨板平面

方向材料模數時，會比使用 Morse 勢能時低，故使用 AMBER 勢能所模擬之楊氏模數在合理的範圍之內。而本篇計算浦松比結果為 0.273，其他文獻的浦松比分析結果介於 0.195~0.428 之間，所有理論分析的值均高於實驗值 [9]。

而平面方向剪力模數的計算結果，參考文獻的剪力模數介在 0.384~0.482 TPa，本研究所模擬之結果稍微低於參考文獻的值。

本研究利用分子動力學以及解析解兩種方法，分別探討之楊氏模數、浦松比和剪力模數，其結果均符合等向性材料 $G_{12} = E_1 / 2(1 + \nu_{12})$ 之特性。

表 2.4 為出平面方向剪力模數之解析解與分子動力學解分析之結果，用解析解得到出平面剪力模數為 0.209 GPa，而用分子動力學模擬得到出平面剪力模數為 0.290 GPa，因為在計算凡得瓦勢能所考慮的石墨層數不同，因此會有較大的差異。其他文獻結果的範圍在 0.18~0.42 GPa 之間，表示理論結果與勢能之選用有很大的關聯。

本研究中，利用解析解與分子動力學模擬兩種方法所得到之石墨板平面方向材料參數誤差在 0.6~2.9% 之間，而出平面方向材料參數誤差 38.7%，顯然用分子力學理論分析與分子動力學模擬兩種分析方法來預測石墨板的機械性質，可以得到相當接近的結果。

在平面方向與出平面方向的材料參數分析中，其相鄰層石墨均以凡得瓦力(van der Waals bond)互相吸引連結，因為單層石墨層中碳原子相互間之

鍵結勢能比石墨層與層之間的凡得瓦力要來的大，故此現象驗證在材料參數中，可以發現平面碳板強度相較出碳板強度高出許多。

由於出平面方向剪力模數較小，則碳原子在受力之後的相對位置上，石墨層與層之間的移動與平面方向碳原子之角度或間距改變相較之下，更容易產生石墨層之間的滑動。所以石墨板在受力時，石墨層與層之間的滑動會比平面方向的拉伸或剪力變形更容易產生。

本研究分析結果與實驗結果比較，在平面方向材料模數有相當好的比對結果，而在出平面方向材料模數則有較大的誤差。在目前不同的研究文獻中，出平面方向之剪力模數方面，其值約在 0.13~4.5 GPa 相當大的範圍內，因為沒有較固定之值，所以無從判斷其正確之理論值，僅與實驗值時做比較。

2.5.2 不同凡得瓦力勢能對於模擬之結果及影響

在石墨板的研究當中，最後又引用 P.M. Agrawal、I.M. Daniel、Dreiding 所發表的凡得瓦力勢能公式及參數，整理於表 2.5，並將各種不同的勢能公式參數轉換為同樣的形式及單位。由表中可得知各種勢能有不同的碳-碳平衡間距 r_0 和結合能量，可預估出模擬結果將會有不同的數據結果。

如表 2.6~2.8，同樣利用模型(2)~(3)中，相同尺寸下之模擬室，使用分子動力模擬方法計算出石墨板的各種材料模數，而模擬過程中石墨板的截斷半徑均為 10\AA 。

表 2.6 中為使用不同凡得瓦力勢能並利用模型(2)模擬出石墨板平面方向的楊氏模數、浦松比以及剪力模數，可以明顯看出 A、B 參數較大時，結果將會有較高的楊氏模數以及剪力模數，而浦松比則越低。同樣表 2.7 為在模型(3)中的模擬結果，與單層模型也有同樣的趨勢。但是模擬使用 P.M. Agrawal 所引用的勢能參數反而會得到不合理的現象，即在拉伸應力的過程中會有石墨板在拉伸方向有被壓縮的現象，所以在八多層石墨模型中，不討論其與其他勢能模擬結果之差異性。綜觀表 2.6 與表 2.7，八層的石墨楊氏模數與剪力模數均比單層要來的低許多，表示僅考慮單層石墨凡得瓦力將會得到較高的材料模數。

表 2.8 中為利用不同凡得瓦力勢能之參數計算出模型(3)與解析解之出平面方向材料參數，在解析解中的截斷半徑同樣為 10\AA ，仍然可以看出較高的 A、B 參數會影響石墨在解析解與分子動力學模擬中的結果也跟著提高。而當分子動力模擬利用 P.M. Agrawal 之勢能參數時，在一開始的 NST 系綜時，模擬應力為零之平衡狀態則因無法達到平衡，故亦不將其分子動力模擬之解答列入比較。

在此三表比中可得知不同的勢能公式形式以及參數，對於模擬的結果會有很大的影響，所以在一開始的勢能選用就非常的重要，選用正確的勢能可以得到與實驗相當接近的比較結果。

第三章 奈米碳管

3.1 奈米碳管結構及勢能

奈米碳管(Carbon nanotube)可依石墨捲曲方式不同分為三類：鋸齒形(zigzag)、扶手椅形(armchair)、手性形(chiral)。奈米碳管的結構可看成將平面的石墨捲起來而形成的另一種奈米材料。由於碳管的結構可看成是由平面的石墨層捲曲而成，故可由石墨的二度空間結構再加上數學的二維向量 (n, m) 來表示石墨層捲曲的方式， n 與 m 是奈米碳管結構指數，其中 n 和 m 被限制為大於零的整數，且 $n > m$ 。當螺旋角(chiral angle) $\theta=0^\circ$ ，即 $m=0$ 時為鋸齒形；當 $\theta=30^\circ$ ，即 $n=m$ 為扶手椅形；而當 $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 時為手性形，如圖3.1 [30]。

在此章節的碳原子間勢能，兩顆原子間之共價鍵結勢能(stretch bond potential)、三顆原子間之鍵角勢能(angle bond potential)以及任兩顆原子間非鍵結勢能(vdW potential)之凡得瓦勢能均延用石墨板所使用的公式及參數。因考慮管壁曲率對於奈米碳管機械性質之影響，故加上扭轉以及反轉勢能，回顧研究奈米碳管的文獻中，Li等人[19]將扭轉(Dihedral angle torsion)勢能以及反轉(Out of plane torsion)勢能合併簡化並視為兩顆原子之間鍵結的扭轉勢能，其扭轉角度的變化則會造成原子間之勢能的改變，並將此勢能簡化為調和函數(Harmonic potential)，如式3.1。

$$U_{\tau} = U_{\text{torsion}} + U_{\text{inversion}} = \frac{1}{2}k_{\tau}(\tau - \tau_0)^2 \quad (3.1)$$

其中， $k_{\tau}=40 \text{ kcal/mol-rad}^2$ [19]，其平衡鍵角為 180° 。而本研究利用曲線擬合(curve fitting)，如圖 3.2，將上述 3.1 式擬合為餘弦形式的勢能函數(One-term trigonometric potential)，以(3.2)式來計算原子間的扭轉勢能。

$$U_{\tau} = A[1 + \cos(m\tau - \tau_0)] \quad (3.2)$$

其中， $A=10.02 \text{ kcal/mol-rad}^2$ ， $m=2$ ， $\tau_0=180^\circ$ ，參數 A 用來控制函式之震幅，即為控制函式之週期。碳-碳間平衡之雙面角為 180° ，當原子結構之雙面角正處於平衡狀態時，此雙面角勢能為零，故選用 $m=2$ 使 U_{τ} 在 $\tau=180^\circ$ 時為零。而本研究所使用之 DL_POLY [31] 模擬軟體在運算過程中，依 Dreiding 力場的文獻中[32]，分配此勢能之 A 值須經過鍵結之結構判斷後再給定，如圖 3.3，首先將單壁奈米碳管分為 A、B、C 三種雙面角結構，均把 1、2 號碳原子所連接之鍵結當做雙面角之轉軸，其轉角變化之勢能描述如(3.2)式，A 結構則必須將勢能均分給 A-1、A-2、A-3、A-4 四個以各位置之原子組成的雙面角結構，故此四組之雙面角力場則給定 $A=2.505 \text{ kcal/mol-rad}^2$ ，而 B 結構則必須將勢能均分給 B-1、B-2 兩個以各位置之原子組成的雙面角結構，故此兩組之雙面角力場則給定 $A=5.01 \text{ kcal/mol-rad}^2$ ，而 C 結構則為單一的雙面角結構，故此種雙面角力場則給

定 $A=10.02 \text{ kcal/mol-rad}^2$ 。

本章節利用分子動力學模擬求出奈米碳管之楊氏係數，所探討的碳管結構分為鋸齒形(zigzag)與扶手椅形(armchair)兩種，並分別研究管徑約為 4Å、7Å、11Å、20Å、30Å 單壁碳管之楊氏模數。而雙壁奈米碳管則是選用上述結構之單壁碳管組合而成，並將結果加以比較。

而在雙壁碳管層間原子作用力的研究方面，則是將雙壁奈米碳管做內管拉出以及內外管相對旋轉而得到所求的模擬結果。

3.2 奈米碳管軸方向機械性質

3.2.1 單壁奈米碳管(SWCNT)MD 模型

本研究利用分子動力學探討單壁奈米碳管的機械性質。參考有關單壁奈米碳管的研究文獻中，其模擬之單壁碳管均為單根單壁碳管，而軸方向又可分為週期性排列、非週期性排列兩種[4, 13-21]，本研究在單壁碳管均引用軸方向週期性排列之單根碳管，並研究各種不同原子結構列之碳管(如；zigzag、armchair)以及管徑下之材料模數，首先將單壁碳管依力場分為兩種模型。

(A) 單壁奈米碳管考慮鍵結勢能，不考慮原子間的非鍵結勢能。

在分子動力學模擬(Molecular dynamics)中，以模型 A 分析單層奈米碳管僅考慮共價鍵結力，角度鍵結力、扭轉鍵結力及反轉鍵結力，且不加入凡得瓦力之勢能，在分子動力學模擬中之模擬室(simulation box)為週期性邊

界條件，其 Z 方向鍵結為連續性的週期性邊界，單壁奈米碳管模擬室如圖 3.4，各不同管徑 D 之碳管以及碳原子數目則列於表 3.1。其中 3.4\AA 為單壁奈米碳管厚度，W、 θ 、L 分別為模擬室截面邊長、兩邊長夾角以及碳管長度。

(B) 單壁奈米碳管考慮鍵結勢能，並考慮原子間的非鍵結勢能。

模型 B 在原子以及模擬室結構上與模型 A 相同，而勢能方面除了考慮共價鍵結力，角度鍵結力、扭轉鍵結力及反轉鍵結力之外，加入非鍵結之凡得瓦勢能。因為只考慮單根碳管，所以碳原子在計算凡得瓦力時，其截斷半徑(cutoff)只能包含碳管本身所連接的原子，所以須注意模擬室截面尺寸是否符合此目的，碳原子的截斷半徑為 10\AA ，單壁奈米碳管厚度為 3.4\AA 。

3.2.2 單壁奈米碳管軸方向機械性質

分子動力學可以利用上述兩種模型(A)、(B)來得到單壁奈米碳管的軸向楊氏模數。將模擬室施以單軸應力，經過數值計算求得軸方向之應變，再利用應力-應變關係得到平面方向之楊氏模數。

在模擬過程中，須分為兩個步驟：

(1) 首先將模擬室設定為目標壓力 0 kbar、目標溫度 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，模擬步數為 200000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平

衡的時間為 200ps，給定數值方法[27]中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，確定碳管結構產生新的平衡狀態之模擬室，如圖 3.5 為模型(A)單壁奈米碳管(5,0)在模擬過程中(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)X 方向壓力變化圖、(d)Y 方向壓力變化圖、(e)Z 方向壓力變化圖。

(2) 經過未受力平衡之後，接著將上一步驟所產生新的模擬室狀態當作初始狀態，同樣利用 NST 系綜再施以應力模擬而達到平衡收斂，產生新的受力平衡狀態。之後將碳管設定目標溫度為 0K 之狀態，模擬步數為 200000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 200ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，在拉伸方向(3 方向)對模擬室施以應力 σ_{Box} ，最後確認新的模擬室狀態達到平衡收斂，如圖 3.6。由於奈米碳管本身所受之應力與模擬室上不同，故須經過比例換算，始可得到碳管所受實際應力。

$$\sigma_{SWCNT} = \frac{\sigma_{Box} A_{Box}}{\pi D t} \quad (3.3)$$

其中， σ_{SWCNT} 為單壁碳管所受實際應力， σ_{Box} 為模擬室所受外部應力，而 D 為碳管直徑， t 為碳管壁厚(3.4Å)，碳管實際面積計算方法引用參考文獻 Li [19]之算法。經過 MD 對內部原子平衡後，可得到模擬室在拉伸方向(Z 方向)之應變。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta L_B}{L_B} \quad (3.4)$$

其中 L_B 為模擬室碳管長度，利用應力-應變關係，即可求得單壁奈米碳管之楊氏模數。

$$E = \frac{\sigma_{SWCNT}}{\varepsilon_{11}} \quad (3.5)$$

浦松比的計算方面，由單壁碳管的每顆原子對於中心軸的平均半徑變化量，計算出橫向方向之應變，與拉伸方向之應變之比值，即可得到浦松比。

$$\varepsilon_{22} = \frac{\Delta R_{SWCNT}}{R_{SWCNT}} \quad (3.6)$$

$$\nu_{12} = -\frac{\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}} \quad (3.7)$$

其中， R_{SWCNT} 為單壁碳管所有原子對於中心軸的半徑平均值，圖 3.7 為原子排列結構不同時單壁碳管對於管徑大小改變之楊氏模數的結果。

3.2.3 雙壁奈米碳管 MD 模型

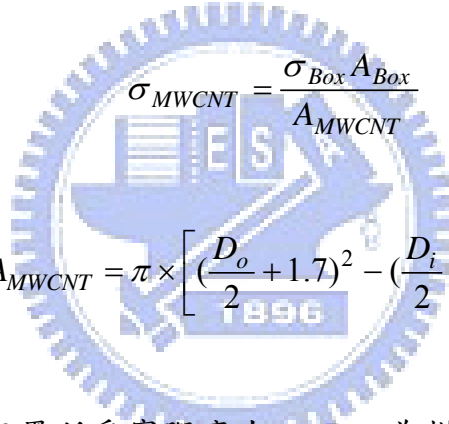
在本章節中，探討在不同原子結構排列下的雙壁碳管之楊氏模數，再與單壁奈米碳管結果做討論。首先利用 3.2.1 章節之單壁奈米碳管模型，(5,0) 與 (14,0) 組成鋸齒形 (zigzag) 雙壁奈米碳管；(3,3) 與 (8,8) 組成扶手椅形 (armchair) 排列雙壁奈米碳管，在此兩組雙壁奈米碳管的模擬室上施以應

力，而得到楊氏模數並與單壁碳管加以比較。而模擬室以及碳管結構則同樣列於表 3.1 中。勢能方面，則考慮共價鍵結力，角度鍵結力、扭轉鍵結力及反轉鍵結力以及非鍵結之凡得瓦勢能，截斷半徑為 10\AA ，單壁奈米碳管厚度為 3.4\AA ，碳管層與層間距大約為 3.4\AA 。在分子動力學模擬中之模擬室為週期性邊界條件，且 3 方向鍵結為連續性的週期性邊界，其模擬室截面積尺寸較大，如圖 3.8，目的同樣是為了使原子之凡得瓦力截斷半徑只與自己本身的碳管做計算。雙壁奈米碳管模型的 W 、 θ 、 L 分別為模擬室 (simulation box) 截面邊長、兩邊長夾角以及碳管長度。

3.2.4 雙壁奈米碳管軸方向機械性質

將雙壁奈米碳管之模擬室施以單軸應力，經過數值計算求得剪應變，再利用應力-應變關係得到平面方向之楊氏模數。在利用分子動力學分析模擬材料模數時，必須分為兩個步驟：首先將模擬室設定為目標壓力 0 kbar、目標溫度 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，模擬步數為 200000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 200ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，確定單壁碳管結構產生新的平衡狀態之模擬室，圖 3.9 為雙壁奈米碳管(5,0) (14,0)在模擬過程中(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)X 方向壓力變化圖、(d)Y 方向壓力變化圖、(e)Z 方向壓力變化圖。經過未受力平衡之後，接著將上一步驟所產生新的模擬室狀態當作初始狀態，將碳管設定目標溫度為 0K 之狀態，利用 NST 系綜進行平衡，同樣地，模

擬步數為 200000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 200ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T = 1$ 、 $\tau_P = 20$ ，在拉伸方向(Z 方向)對模擬室施以應力 σ_{Box} ，最後確認新的模擬室狀態達到平衡收斂，如圖 3.10 為雙壁奈米碳管(5,0) (14,0)在模擬過程中(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)X 方向壓力變化圖、(d)Y 方向壓力變化圖、(e)Z 方向壓力變化圖。由於奈米碳管本身所受之應力與模擬室上不同，故須經過比例換算，始可得到石墨所受實際應力。



$$\sigma_{MWCNT} = \frac{\sigma_{Box} A_{Box}}{A_{MWCNT}} \quad (3.8)$$

$$A_{MWCNT} = \pi \times \left[\left(\frac{D_o}{2} + 1.7 \right)^2 - \left(\frac{D_i}{2} - 1.7 \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

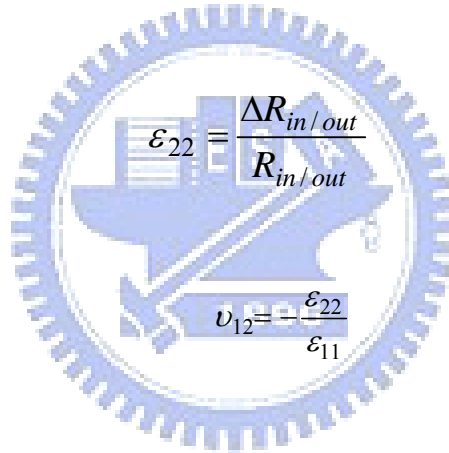
其中， σ_{MWCNT} 為石墨所受實際應力， σ_{Box} 為模擬室所受外部應力， A_{Box} 為模擬室截面面積， A_{MWCNT} 為雙壁奈米碳管截面面積，此面積計算方法引用自參考文獻 Li [23]之算法， D_i 為內管碳管直徑， D_o 為外管碳管直徑， t 為碳管壁厚(3.4Å)，如圖 3.8。經過 MD 對內部原子平衡後，可得到模擬室在拉伸方向(3 方向)之應變。

$$\varepsilon_{11} = \frac{\Delta L_B}{L_B} \quad (3.10)$$

其中 L_B 為模擬室長度，利用應力-應變關係，即可求得雙壁奈米碳管之楊氏模數。

$$E = \frac{\sigma_{MWCNT}}{\varepsilon_{11}} \quad (3.11)$$

浦松比則利用奈米碳管直徑變化量，計算內外管各自的橫方向之應變，模擬室內部計算出橫向方向之應變，與拉伸方向之應變之比值，即可得到內外管各自的浦松比。



$$(3.12)$$

$$(3.13)$$

3.3 雙壁奈米碳管層間原子作用力

3.3.1 有限長度雙壁奈米碳管 MD 模型

本章節討論雙壁奈米碳管的雙壁碳管層間原子作用力，抽內管碳管或是轉動內管碳管時，雙壁碳管在 3 方向無法做週期性的邊界，故將雙壁碳管模擬為一軸向非連續性之雙壁碳管，如圖 3.11，並利用移動內管之原子位置與使內管與外管產生一相對位移，接著計算內管碳管原子上所受的總和力，即視為雙壁碳管層間原子作用力。雙壁碳管以拉出內管碳管以及轉

動內管碳管兩種方法研究層間原子作用力，說明如下。

(1) 平移拉出碳管內管之雙壁碳管模型

其內外管各自為(5,0)、(14,0)的 zigzag 原子結構之排列，內外管碳管長度均為 81.65\AA ，內管管徑為 3.91\AA ，外管管徑為 10.96\AA ，如圖 3.11(a)。

(2) 剛體旋轉碳管內管之雙壁碳管模型

在此用兩種模型來模擬層間原子作用力：一、內外管各自為(5,0)、(14,0)的 zigzag 排列，與拉出內管之雙壁碳管模型相同。二、內外管各自為(9,9)、(14,14)的 armchair 排列，內管長度為 60\AA ，管徑為 12.20\AA ，原子數量 900 顆；外管長度為 50\AA ，管徑為 18.98\AA ，原子數量 1176 顆，如圖 3.11(b)。上述兩種雙壁碳管力場及平衡鍵角、距離均與 3.2.3 章節之雙壁碳管相同。

3.3.2 雙壁碳管層間原子作用力

本章節利用分子動力學分析方法討論雙壁碳管層間原子作用力。並給定內外碳管不同的相對位置，研究內外管兩種不同相對位移的層間原子作用力：(1) 將碳管內管往軸方向平移拉出，(2) 將內管以碳管中心軸為中心做剛體旋轉。

(1) 平移拉出碳管內管 (Pullout inner CNT)

首先將雙壁奈米碳管模擬環境設定為溫度為 0K 之狀態，利用 NVT 系

綜進行平衡，使雙壁碳管為最小能量之狀態，模擬步數為 100000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 100ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T=1$ ，確定雙壁碳管結構產生新的平衡狀態，如圖 3.12。

經過前面步驟的平衡後，將整個內管沿軸方向平移拉出一固定距離，並在拉出的一端將內、外碳管最外一環上的原子在各方向均定住，如圖 3.13，將雙壁奈米碳管模擬環境設定為溫度為 0K 之狀態，利用 NVT 系綜進行平衡，模擬步數為 40000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 40ps，給定中自定參數 $\tau_T=1$ ，確定雙壁碳管結構產生新的平衡狀態。最後利用 NVE 系綜，同樣將模擬環境設定為溫度為 0K 之狀態，模擬步數為 1 步，步階時間為 0.00ps，以計算釋放原子束縛後當下所受之力，總和內管上原子所受軸方向之力即為拉出碳管所需要的力。在拉出內管碳管的過程中，每拉出一步為 0.02\AA ，總共拉出距離為 90\AA ，圖 3.14 為拉出碳管之力對應拉出平移長度之結果，並且圖中分別取最高點、最低點、最高與最低點之平均值畫出三條平滑曲線來做分析。

(2) 旋轉碳管內管(Rigid rotate inner CNT)

在利用旋轉碳管內管，計算層間原子作用力時，分為(A)、(B)兩種模擬方法：

(A) 首先將雙壁奈米碳管模擬環境設定為溫度為 0K 之狀態，利用 NVT 系綜進行平衡，使雙壁碳管為最小能量之狀態，模擬步數為 100000 步，每一

步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 100ps，給定數值方法中自定參數 $\tau_T=1$ ，確定雙壁碳管結構產生新的平衡狀態。

經過前面步驟的平衡後，將內部碳管以 3 方向軸為中心，整體旋轉一固定角度，如圖 3.17(b)，將內、外碳管兩端最外一環的原子在 1、2、3 方向均定住，內、外管各定住 10 顆、28 顆原子，在旋轉內管碳管的過程中，每轉動一步為 0.0002 rad，模擬環境設定為溫度為 0K 之狀態，利用 NVT 系綜進行平衡，模擬步數為 100000 步，每一步階時間為 0.001ps，總模擬平衡的時間為 100ps，給自定參數 $\tau_T=1$ ，確定雙壁碳管結構產生新的平衡狀態。

接著利用 NVE 系綜，設定模擬環境之目標溫度為 0K 之狀態，模擬步數為 1 步，步階時間為 0.00 ps，以計算釋放原子束縛後所受之力。此時所計算出來的力，因為經過上一步的 NVT 平衡後，未受束縛的原子所受之力幾乎為零，只發現在被定住的原子上受到較大的作用力，故計算扭轉力時，只疊加釋放束縛後的內管原子上的作用力，將其切線方向的力，乘以距離中心軸之半徑，其力矩的總和即為轉動內管時所需之扭轉力；為了確認系統是否平衡，故計算外管之扭轉力，得知外、內管之扭轉力大小相同，且方向相反，使得扭轉之合力為零。而層間凡得瓦勢能，則總和內、外碳管上的原子與相鄰層的凡得瓦勢能，並且討論扭轉之角度對扭轉力與層間凡得瓦勢能的變化的關係。本研究將此方法用於(5,0)(14,0)之雙壁碳管模型。

(B) 將 MS 所建立之雙壁碳管內管剛體旋轉一固定角度，並利用 NVE 系

綜，設定模擬環境之目標溫度為 0K 之狀態，模擬步數為 1 步，步階時間為 0.00 ps，將內管所有原子所受之作用力計算出來，一共計算 390 顆原子，最後將內管每一顆原子之切線方向的力，乘以距離中心軸之半徑，其力矩的總和即為轉動內管所需之扭轉力。在旋轉內管碳管的過程中，每轉動一步為 0.0001 rad，並且討論扭轉之角度對扭轉力與層間凡得瓦勢能的變化的關係。本研究將此方法用於(5,0)(14,0)和(9,9)(14,14)之雙壁碳管模型。

3.4 結果與討論

3.4.1 奈米碳管之楊氏模數比較

在本章節利用分子動力學模擬探求單壁奈米碳管之楊氏係數，所探討的碳管排列分為鋸齒形(zigzag)與扶手椅形(armchair)兩種，並分別探討管徑約為 2Å、7Å、11Å、20Å、30Å 單壁碳管之楊氏模數，如表 3.2。由表可知，在同樣的排列以及管徑下，模型 A 與模型 B 之碳管楊氏模數幾乎是相等，表示單壁奈米碳管的模擬結果受到凡得瓦力影響不大。並由圖 3.7 可表示出單壁奈米碳管的楊氏模數在管徑曲率半徑較大時，其楊氏模數則會越接近石墨板，與其他文獻比較，可以得知其管徑對於楊氏模數之影響趨勢與部分文獻[4, 14, 17, 19, 20]相同。而原子排列對於單壁奈米碳管楊氏模數之影響，是在管徑越小時，鋸齒形(zigzag)排列的單壁碳管楊氏模數會比扶手椅形(armchair)排列來的高，此現象與部分文獻[4, 19, 20]的結論相同，而本研究在管徑大於 10.8Å 時，兩種結構之單壁碳管的楊氏模數則越接近，發現

在管徑越大時，碳管的楊氏模數便不受到原子結構排列的影響。

而雙壁奈米碳管之楊氏模數結果則列於表 3.3(a)與表 3.3(b)，表 3.3(a)為(5,0) (14,0)雙壁奈米碳管之模擬結果，表 3.3(b)為(3,3) (8,8)雙壁奈米碳管之模擬結果，(a)、(b)兩表將兩種雙壁碳管以及所組成的單壁奈米碳管材料模數結果比較。表中特別列出，利用下列兩種不同方式計算單壁奈米碳管之截面積[19, 23]，

$$A_{WCNT} = \pi \times D \times t \quad (3.14a)$$

$$A_{S/MWCNT} = \pi \times \left[\left(\frac{D_o}{2} + 1.7 \right)^2 - \left(\frac{D_i}{2} - 1.7 \right)^2 \right] \quad (3.14b)$$

，且結果顯示在不同的碳管截面積計算方式下，會有相同的楊氏模數以及浦松比，而雙壁碳管之截面積則使用(3.14b)式計算。式中 R 為管徑原子平均半徑、D 為奈米碳管直徑， D_o 為外管直徑， D_i 為內管直徑、t 為管壁厚度 ($t = 3.4 \text{ \AA}$)，如圖 3.4、圖 3.8。另外，扶手椅形(*armchair*)所排列之雙壁奈米碳管的楊氏模數比鋸齒形(*zigzag*)所排列之雙壁奈米碳管些微的高，再反觀各自所組成之單壁奈米碳管，同樣管徑之內管(3,3)單壁奈米碳管的楊氏模數比(5,0)單壁奈米碳管的楊氏模數要高出許多，而外管(8,8)與(14,0)排列的單壁奈米碳管兩者楊氏模數幾乎相同，可知雙壁奈米碳管的楊氏模數會受到所組成的單壁奈米碳管所影響，而過去文獻[17]中亦有此現象。

3.4.2 雙壁碳管層間原子作用力

本研究利用分子動力學分析方法討論雙壁碳管的層間原子作用力。從圖 3.14 可發現拉出碳管之力其曲線會呈現震盪的情形，取其拉出之力的平均值可發現一開始會由零逐漸增加，之後接近一固定值，直到將碳管完全拉出後會迅速降至為零。在一開始拉出碳管時，因內外管受到凡得瓦力的吸引，而產生拉力增加的現象，可由圖 2.11 原子間距離對於凡得瓦力及勢能的曲線圖中觀察出，原子間距離在大於 8\AA 時，凡得瓦力的影響近乎於零，例如：拉出之內管碳管上的碳原子 A，其截斷半徑內之其他原子會與碳原子 A 互有吸引力，如圖 3.15(a)，而拉出內管時向右移動之原子逐漸增加，故一開始拉動內管之力會逐漸增加，如圖 3.15(b)，直到在拉出約超過 8\AA 的距離後，如圖 3.15(c)，其內管與外管兩端原子互相吸引的數量幾乎是定值，故內外碳管相對位移時势能所造成的力會在固定值上下振動。而依據內管拉出長度愈多，而造成力的上下震盪震幅逐漸減小。我們可以由圖 3.16 看出內外管之相對位置在震盪的最低點皆為相同的相對位置結構，其中深色為內管原子鍵結結構，淺色為外管原子鍵結結構。並在完全拉出碳管時，其內外管相互間的凡得瓦势能已接近為零或是超過截斷半徑 10\AA ，所以最後拉出碳管所需之力會降到 0 nN 。本研究拉出內管碳管之現象與其他相關文獻[17, 24-26]比較，則有相同的趨勢。

而在剛體旋轉內管的部份，同樣從圖 3.18(a-b)、圖 3.19(a-b)、圖 3.20(a-b)

可看出旋轉碳管內管時，扭轉力以及層間凡得瓦勢能的變化，其曲線會呈現週期震盪的情形。並且發現在(A)平衡條件下，因雙壁碳管經過 NVT 系綜平衡後，將碳管上每一圈相同高度的碳原子，其座標位置平均得到形心位置，發現內管與外管的中心軸均有些微扭曲的現象，如圖 3.18(c-d)，且細微觀察扭曲的傾斜範圍約在 $-6 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{Å}$ ，與碳管半徑相比，相差約 10^5 倍(內管碳管徑=3.91Å, 外管碳管徑=10.96Å)。

因為經過(A)平衡條件模擬之後，仔細觀察碳管的中心軸結構，發現不是直線結構，而導致在旋轉碳管內管時，內外管不是完全的同心圓柱，使得經過一個週期的旋轉角度後，內、外管無法回到相同的相對位置，並且發現扭轉力變化曲線圖之振幅有明顯起伏不定的現象，如圖 3.18(a)。所以再利用(B)平衡條件模擬雙壁碳管之層間作用力，發現未經過 NVT 系綜平衡之雙壁碳管，其內管與外管的中心軸都接近為直線，如圖 3.19(c-d)，且細微觀察碳管中心點位置，均在 $-6 \times 10^{-10} \sim 6 \times 10^{-10} \text{Å}$ 之範圍內，其中心軸比(A)平衡條件下的碳管中心軸，要更接近理想直線之結構(小於 10^5 倍)，所以扭轉力變化曲線圖，如圖 3.19(a)，觀察出曲線的振幅之最高與最低點在每個週期中均不改變。另外在(9,9)(14,14)雙壁碳管利用(B)平衡條件的模擬中，同樣發現扭轉力變化曲線，如圖 3.20(a)，亦有週期性的震盪，另外由勢能變化圖，如圖 3.20(b)，發現內外管層間的凡得瓦勢能，同樣有週期性的變化，並且內外管之中心軸亦接近理想直線之結構，如圖 3.19(c-d)。

綜觀上述利用(A)、(B)兩種平衡條件來模擬雙壁碳管的層間原子作用力，可發現碳管內管之扭轉力與層間非鍵結勢能都會受到內、外管中心軸結構的影響。這是因為旋轉內管碳管時，內、外碳管是以剛體旋轉運動作相對旋轉，內、外管各自原子鍵結的能量不受到影響，僅有內外碳管層間的非鍵結勢能因內管轉動而產生改變，而原子上的作用力主要經由層間凡得瓦力計算，由此可推斷內外管的相對位置，經過一次旋轉週期後，必須回到同樣的相對位置，每次週期才会有相同的振幅出現。(9,9)(14,14)雙壁碳管模型與文獻[27]中所使用之模型相同，利用文獻中計算週期之公式，在本研究中亦可準確計算出旋轉之週期，且發現與文獻有相同的週期長度。而在探討層間能量的變化時，有可能因為引用不同的凡得瓦勢能，而導致不同的結果；本研究的層間勢能經過內外管總原子數量的平均以及單位轉換後，振幅約為 0.0018 meV，而文獻中之震幅約為 0.00115 meV。因本研究引用之凡得瓦勢能參數與文獻有些微的差異，且由凡得瓦勢能與原子距離之關係圖中，可得知原子間微小的距離變化量，會造成凡得瓦力勢能的有些許的改變，經過所有原子間凡得瓦勢能的總和之後，可能會造成層間凡得瓦勢能大幅改變；而在模擬過程中，(B)平衡方法的原子束縛條件是利用內外管剛體旋轉，而文獻中模擬方法是定住內外管兩端原子，並進行最小能量平衡，所以推測因為凡得瓦勢能與模擬方法的不同，所以文獻與本研究的結果還是會有些許的誤差。

第四章 結論與未來展望

4.1 結論

本研究引用AMBER勢能[1]和Berendsen [27]之數值方法，利用解析解和分子動力學模擬兩種方法分析奈米石墨板的機械材料性質，而奈米碳管之機械性質則利用分子動力學模擬得知，而此研究一開始著重於石墨板平面方向鍵結以及層與層間凡得瓦力對於機械性質之影響，故探討石墨板之楊氏模數、浦松比、剪力模數、以及出平面方向剪力模數。而奈米碳管與石墨有相同的碳-碳鍵結，並利用分子動力學模擬其軸方向楊氏模數，和雙壁碳管在內外管層與層間之原子作用力。再將石墨板與單壁碳管的結果加以比較。另外為了探討原子間勢能公式對於奈米材料機械性質的影響，又利用其他文獻中之凡得瓦勢能模擬石墨板及奈米碳管的材料模數，並加以討論，以下為歸納的幾個要點。

1. 石墨板研究結果顯示，解析解所求得之楊氏模數、浦松比和剪力模數符合等向性材料 $G_{12} = E_1 / 2(1 + \nu_{12})$ 之特性。而分子動力學模擬方面，使用勁度矩陣法所求得各項勁度係數表示此為一對稱矩陣，更驗證了石墨板在平面方向為等向性材料。
2. 透過解析解求得的石墨板平面方向材料參數非常接近分子動力學模擬的結果。且利用分子動力學求得楊氏模數及浦松比的研究中，將石墨板施以平面方向的應力或應變所求得之楊氏模數及浦松比結果相同，可見在相

同的數值方法利用不同邊界條件來分析依然可以得到相同的結果。

3. 石墨板出平面方向分析剪力模數之結果，以解析解推導出的出平面剪力模數較分子動力學模擬得到出平面剪力模數高，比較兩者之間模擬的差異，在計算凡得瓦勢能時兩者所考慮的石墨層數不同，因此會造成有較大的差異。

4. 為了探討不同凡得瓦力勢能參數公式對於奈米材料機械性質的影響，在石墨板的研究當中，利用不同的凡得瓦力勢能參數分析其平面方向和出平面方向材料參數，可發現較高的 A、B 參數會提高石墨在解析解與分子動力學模擬中的結果。可得知不同的凡得瓦勢能公式形式以及參數，對於模擬的結果會有很大的影響，故在一開始的勢能選用便會影響理論解之結果，引用適當的勢能可得到與實驗較接近的結果。

5. 在研究凡得瓦力對於石墨板與奈米碳管的影響中，模擬分析單層石墨平面方向材料模數時，發現有考慮凡得瓦力的模型之材料模數高於不考慮凡得瓦力的模型之材料模數；而在有考慮凡得瓦力的情況下，單層石墨的材料模數則會比多層石墨板的材料模數高。可見只有考慮單層石墨的凡得瓦力時，會得到較高的平面方向材料模數。

6. 在分析單壁奈米碳管之楊氏係數，在相同的原子結構排列及管徑下，不論有無考慮凡得瓦力所分析的結果幾乎是相等。當有考慮凡得瓦力時，會使單層石墨平面方向材料模數增加；但多層石墨、單壁碳管和雙壁碳管的

平面方向材料模數則不受凡得瓦力的影響。

7. 本研究討論單壁奈米碳管的原子結構排列以及管徑大小對於楊氏模數之影響，發現當單壁碳管管徑越小時，鋸齒形(zigzag)排列的楊氏模數會比扶手椅形(armchair)的楊氏模數排列高；而在單壁碳管管徑大於 10.8\AA 時，兩種結構的楊氏模數則越接近，表示管徑較大時，碳管的楊氏模數不受到原子結構排列的影響。而管徑越大時，則楊氏模數越大，直到碳管曲率半徑約大於 10.8\AA ，因為管徑越大的單壁碳管，曲率也越大，並且越接近石墨板，其楊氏模數也會接近石墨板之楊氏模數。

8. 雙壁奈米碳管之楊氏模數結果顯示扶手椅形(armchair)雙壁奈米碳管的楊氏模數比鋸齒形(zigzag)雙壁奈米碳管稍微高一些，再反觀各自所組成之單壁奈米碳管，兩種雙壁碳管的內管比較得知(3,3)單壁奈米碳管的楊氏模數比(5,0)單壁奈米碳管的楊氏模數要大，而外管(8,8)與(14,0)的單壁奈米碳管兩者楊氏模數非常接近，顯示雙壁奈米碳管的楊氏模數會受到所組成的單壁奈米碳管所影響。

9. 在雙壁奈米碳管層間原子作用力的研究方面，在一開始拉力會逐漸增加，同時，拉出內管時向右移動之原子逐漸增加，直到在內管最右端的原子距離外管最右端原子超過 8\AA ，幾乎不受凡得瓦力影響後，內管拉出之力呈現一定值。直到內管完全拉出，表示內外管不受凡得瓦力的牽制，使得拉力迅速降為零。而原子結構的排列會影響內管拉力在固定值上下振動。

而依據內管拉出長度愈多，受到凡得瓦力作用的原子越來越少，而造成力的上下震盪震幅逐漸減小。在每次震幅的能量最低點，內外管相對位置是固定的。表示內外管原子結構的相對位置關係亦有週期性的變化。

10. 由旋轉碳管內管的模擬中，發現扭轉力與層間凡得瓦勢能均有週期性的變化。因為旋轉內管碳管時，內、外碳管是以剛體旋轉運動作相對旋轉，內、外管各自原子鍵結的能量不受到影響，僅有內外碳管層間的非鍵結勢能產生改變，而原子上的作用力主要經由層間凡得瓦力計算，所以經過一次旋轉週期後，內外管必須是同樣的相對位置關係，每次週期才會有相同的振幅出現。另外，雙壁碳管經過 NVT 系綜平衡後，內、外管中心軸均有些微扭曲的現象，故使扭轉力變化曲線的振幅有明顯起伏不定的現象；而未經 NVT 系綜平衡之雙壁碳管，其內、外管中心軸均為直線，其扭轉力變化曲線振幅之最高與最低點在每個週期中均不改變。是表示扭轉力會受到雙壁碳管結構內外管中心軸的影響。

11. 綜觀石墨板與奈米碳管在平面方向與出平面方向的材料參數分析中，相鄰層石墨均以凡得瓦力(van der Waals bond)互相吸引連結，石墨層與層間相互滑動的剪力模數，與雙壁碳管之內外管的相對移動所需之力，都是因為受到層與層間原子的凡得瓦力影響，而凡得瓦勢能又比碳-碳鍵結勢能更要薄弱許多，此現象反映在材料參數中，可知平面方向碳板剛度相較出平面碳板剛度高出許多，顯示石墨層在受到出平面剪力之後，很容易產生層

與層之間的滑動。所以石墨板在受力時，石墨層與層之間的滑動會比平面方向的拉伸或剪力變形更容易產生。同樣在雙壁碳管方面，拉動內管時所造成的層與層間原子作用力，則一樣會比軸方向的機械性質要來的較弱。故拉出內管碳管時所需之力比單壁碳管上的單軸拉伸力還要來的小很多。

4.2 未來展望

因為研究結果顯示原子結構排列和管徑大小會影響奈米碳管之機械性質，故可以在其他不同的原子結構排列或管徑中，對單壁碳管做拉伸的模擬，並比較其結果是否與本研究結果接近；同時利用不同的原子排列結構對單壁碳管做扭轉以得到剪力模數，並可與石墨板之剪力模數做比較；而在多壁碳管層間原子作用力的研究方面，可改變不同的原子結構以及管徑來研究其結構與管徑對於作用力之影響，並利用管徑較大的多壁碳管模型之結果，再與石墨板作比較。並且在未來複合材料的研究中，可將奈米材料機械性質的結果，套用於有限元素模擬時所需之奈米碳管材料模數，並研究碳管對於複合材料機械性質的影響。

參考文獻

- [1] Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I, Gould I.R., Merz K.M., Jr, Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A. (1995). A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, **117**(19):5179-97.
- [2] Battezzatti L., Pisani C., and Ricca, F. (1975) Equilibrium conformation and surface motion of hydrocarbon molecules physisorbed on graphite. *Journal of Chemical Society*, **71**: 1629–1639.
- [3] Iijima S., Ajayan P.M. and Ichihashi T. (1992).Growth Model for Carbon Nanotube, *Physical Review Letters*, **69**(21): 3100-3103.
- [4] Xiao, J.R., Gama, B.A. and Gillespie Jr, J.W. (2005). An Analytical Molecular Structural Mechanics Model for the Mechanical Properties of Carbon Nanotube, *International Journal of Solids and Structures*, **42**: 3075-3092.
- [5] Kelly, B.T. and Duff, M.J. (1970). On the Validity of Lennard-Jones Potentials for the Calculation of Elastic Properties of a Graphite Crystal, *Carbon*, **8**: 77-83.
- [6] Cho, J., Luo, J.J. and Daniel, I.M. (2007). Mechanical Characterization of Graphite/Epoxy Nanocomposites by Multi-Scale Analysis, *Composite Science and Technology*, **67**: 2399-2407.
- [7] Scarpa F., Adhikari S., Phani A.S., (2009) Effect Elastic Mechanical Properties of Single Layer Graphene Sheets, *Nanotechnology*, **20**: 065709

- [8] Reddy, C.D., Rajendran, S. and Liew, K.M. (2006). Equilibrium Configuration and Continuum Elastic Properties of Finite Sized Graphene, *Nanotechnology*, **17**: 864-870.
- [9] Blakslee, O.L., Proctor, D.G., Seldin, E.J., Spence, G.B., Weng, T. (1970). Elastic Constant of Compression-annealed pyrolytic Graphite, *Journal of Application Physics*, **41**: 3373-3382.
- [10] Al-Jishi, R. and Dresselhaus, G. (1982). Lattice-Dynamics Model for Graphite, *Physica B*, vol. **26**(8): 4514-4522.
- [11] Dolling, G. and Brockhouse, B.N. (1962). Lattice Vibration in Pyrolytic Graphite, *Physical Review*, **128**(3): 1120-1123.
- [12] Jenkins, G.M. and Jouquet, G. (1968). The Effect of Short-Term Neutron Irradiation on the Shear Compliance of Hot-worked Pyrolytic Graphite, *Carbon*, **6**: 85-91.
- [13] Bao, W.X., Zhu, C.C. and Cui, W.Z. (2004). Simulation of Young's Modulus of Single-Walled Carbon Nanotubes by Molecular Dynamics, *Physica B*, **352**: 156-163.
- [14] Kohji, S., Seiichi, N. (2007). On Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube as Composite Reinforcing Fillers, *Journal of Composite Materials*, **41**: 1123-1135.
- [15] Zhang, C.L. and Shen, H.S. (2006). Temperature-Dependent Elastic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes: Prediction From Molecular Dynamics Simulation, *Applied Physics Letters*, **89**:081904.
- [16] Agrawal, P.M., Sudalayandi, B.S., Raff, L.M. and Komanduri, R. (2006). A Comparison of Different Methods of Young's Modulus Determination for Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNT) Using

- Molecular Dynamics (MD) Simulations, *Computational Materials Science*, **38**: 271-281.
- [17] Chen, W.H., Cheng, H.C., Hsu, Y.C. (2007). Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Using Molecular Dynamics Simulations with the Inlayer van der Waals Interactions, *Computer modeling in engineering & sciences*, **20**(2): 123-145.
- [18] Natsuki, T., Tantrakarn, K. and Endo, M. (2004). Prediction of Elastic Properties for Single-Walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, **42**:39-45.
- [19] Li, C. and Chou, T.W. (2003). A Structural Mechanics Approach for the Analysis of Carbon Nanotubes, *International Journal of Solids and Structures*, **40**: 2487-2499.
- [20] Tserpes, K.I. and Papanikos, P. (2005). Finite Element Modeling of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Composites: Part B*, **36**: 468-477.
- [21] Lu, J.P. (1997). Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotubes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**(11): 1649-1652.
- [22] Shen, G.A., Namilaie, S. and Chandra, N. (2006). Load Transfer Issues in the Tensile and Compressive Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes, *Material Science and Engineering A*, **429**:66-73.
- [23] Li, C. and Chou, T.W. (2003). Elastic Moduli of Multi-Walled Carbon Nanotubes and the Effect of Vander Waals Forces, *Composites Science and Technology*, **63**: 1517-1524
- [24] Tserpes, K.I. (2007). Role of Intertube Spacing In The Pullout Forces

- of Double-Walled Carbon Nanotubes, *Materials and Design*, **28**: 2197-2201.
- [25] Xia, Z., Curtin, W.A. (2004). Pullout Forces and Friction in Multiwall Carbon Nanotubes, *Physical review B*, **69**: 233408.
- [26] Zhang, S., Liu, W.K. and Ruoff, R.S. (2004). Atomistic Simulation of Double-Walled Carbon Nanotubes (DECNTs) as Rotational Bearings, *Nano Letters*, **4**(2):293-297.
- [27] Berendsen, H.J.C., Postma, L.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A., Haak, J.R. (1984). Molecular Dynamics with Coupling to an External Baths, *Journal of Chemical Physics*, **81**: 3684-3690.
- [28] Smith W, Forester TR. (2001). The DL_POLY User Manual, version 2.13. England, Warrington WA4 4AD: Daresbury, Daresbury Laboratory, CCLRC.
- [29] MaterialStudio Version 4.0 MS, Accelrys Inc.
- [30] Thostensona E.T., Renb Z, and Chou T.W., (2001) Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology*, **61**: 1899-1912.
- [31] Stephen, L.M., Barry, D.O. and William, A.G. (1990). DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *Journal of Physical Chemistry*, **94**: 8897-8909.
- [32] Melchionna, S., Ciccotti, G. and Holian, B.L. (1993). Hoover NPT Dynamics for System Varying in Shape and Size, *Molecular Physics*, **78**(3): 533-544.
- [33] Gelin, B.R. (1994). Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties, Hanser Publishers, Munich Vienna New York.

表 2.1 石墨板模型(2)、(3)受到單方向應變求得之勁度矩陣係數

	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{21} (GPa)	C_{22} (GPa)
MD model 2 1-layer Graphene with VDW	977.91	254.46	254.74	978.19
MD model 3 8-layers Graphene with VDW	864.29	235.16	235.21	864.34

表 2.2 平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12})

	E_1 (TPa)	ν_{12}
Analytical solution	0.805	0.273
MD model 1 (stress method) 1-layer Graphene without VDW	0.794	0.273
MD model 2 (stress method) 1-layer Graphene with VDW	0.912	0.261
MD model 3 (stress method) 8-layers Graphene with VDW	0.795	0.272
MD model 2 (stiffness matrix method) 1-layer Graphene with VDW	0.912	0.261
MD model 3 (stiffness matrix method) 8-layers Graphene with VDW	0.795	0.272
(2004) Xiao [4]	1.153	0.195
(2007) J. Cho et al [6]	1.130	0.200
(2004) Bao WenXing (MD) [8]	1.026	-
(2006) Reddy [10]	0.671	0.428
(1970) Blakslee, O.L. (EXP) [12]	1.020	0.160

表 2.3 平面方向剪力係數材料參數(G_{12})

	G_{12} (TPa)
Analytical solution	0.316
MD model 1	0.318
1-layer Graphene without VDW	
MD model 2	0.358
1-layer Graphene with VDW	
MD model 3	0.318
8-layers Graphene with VDW	
(2004) Xiao [4]	0.482
(2007) J. Cho et al [6]	0.470
(2006) Reddy [10]	0.384
(1970) Blakslee, O.L. (EXP) [12]	0.440

表 2.4 出平面方向剪力係數材料參數(G_{13})

	G_{13} (GPa)
Analytical solution	0.209
MD model 3	0.290
8-layers Graphene with VDW	
1970 Kelly [5]	0.230
2007 J. Cho et al [6]	0.268
1982 Al-Jishi, R. [11]	0.420
1970 Blakslee, O.L. (EXP) [12]	0.18~0.35

表 2.5 不同凡得瓦力勢能之參數比較

			$U_{VDW} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}$
Potential form	Paper parameters	Unit:	
		$A : \text{\AA}^{12} \text{ kcal/mol}$	
		$B : \text{\AA}^6 \text{ kcal/mol}$	
T.W. Chou (2003)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 0.0556 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.40 \text{ \AA}$	$A = 530739.960$ $B = 343.564502$	
P.M. Agrawal (2006)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 4.412 \text{ meV}$ $r_0 = 2.56 \text{ \AA}$	$A = 32188.3907$ $B = 114.356136$	
I.M. Daniel (2007)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 2.387 \text{ meV}$ $r_0 = 3.42 \text{ \AA}$	$A = 562794.530$ $B = 351.716896$	
Dreiding (1990)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 0.0951 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.8983 \text{ \AA}$	$A = 1171341.71$ $B = 667.516584$	

表 2.6 利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(2)所得之平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12} 、 G_{12})

Potential form	Parameters	Unit: $A : \text{\AA}^{12} \text{ kcal/mol}$ $B : \text{\AA}^6 \text{ kcal/mol}$	$U_{VDW} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}$	$3 r_0$ (\AA)	E_1	ν_{12}	G_{12} (TPa)	公式
					(TPa) 與沒有 vdw 比較 結果誤差			$G_{12} = E_1/2(1+\nu_{12})$ 與 G_{12} 比較 結果誤差
Analytical Solution				-	0.805	0.273	0.320	0.321(~1%)
Without Van der Waals Potential				-	0.794	0.273	0.318	0.312 (1.7%)
MD (σ - ϵ relation)	T.W. Chou (2003)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 0.0556 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.40 \text{ \AA}$	$A = 530739.960$ $B = 343.564502$	10.2	0.912 (14.9%)	0.261	0.358	0.362 (1.1%)
	P.M. Agrawal (2006)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 4.412 \text{ meV}$ $r_0 = 2.56 \text{ \AA}$	$A = 32188.3907$ $B = 114.356136$	7.68	0.797 (0.31%)	0.272	0.318	0.313 (1.6%)
	I.M. Daniel (2007)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 2.387 \text{ meV}$ $r_0 = 3.42 \text{ \AA}$	$A = 562794.530$ $B = 351.716896$	10.26	0.919 (15.7%)	0.260	0.358	0.365 (2.0%)
	Dreiding (1990)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $u = 0.0951 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.8983 \text{ \AA}$	$A = 1171341.71$ $B = 667.516584$	11.70	1.023 (28.8%)	0.253	0.409	0.410 (0.24%)

表 2.7 利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(3)所得之平面方向材料參數(E_1 、 ν_{12} 、 G_{12})

MD (σ - ϵ relation)	Potential form	Parameters	$U_{VDW} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}$ unit $A : \text{\AA}^{12} \text{ kcal/mol}$ $B : \text{\AA}^6 \text{ kcal/mol}$	$3 r_0$ (\AA)	E_1 (TPa) 與沒有 vdw 比較 結果誤差	ν_{12}	G_{12} (TPa)	公式
								$G_{12} = E_1 / 2(1 + \nu_{12})$ 與 G_{12} 比較 結果誤差
	Analytical Solution			-	0.805	0.273	0.320	0.321 (~1%)
	Without Van der Waals Potential			-	0.794	0.273	0.318	0.312 (1.7%)
T.W. Chou (2003)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 0.0556 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.40 \text{ \AA}$	$A = 530739.960$ $B = 343.564502$	10.2	0.795 (0.13%)	0.272	0.318	0.314 (1.25%)
P.M. Agrawal (2006)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 4.412 \text{ meV}$ $r_0 = 2.56 \text{ \AA}$	$A = 32188.3907$ $B = 114.356136$	7.68	- (- %)	-	-	- (- %)
I.M. Daniel (2007)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 2.387 \text{ meV}$ $r_0 = 3.42 \text{ \AA}$	$A = 562794.530$ $B = 351.716896$	10.26	0.800 (0.76%)	0.272	0.318	0.313 (1.73%)
Dreiding (1990)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 0.0951 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.8983 \text{ \AA}$	$A = 1171341.71$ $B = 667.516584$	11.70	0.781 (1.64%)	0.272	0.302	0.306 (1.32%)

表 2.8 利用不同凡得瓦力勢能之參數在模型(3)所得之出平面方向材料參數(G_{13})

	Potential form	Parameters	unit	$3 r_0$ (Å)	G_{13} (GPa) Analytical Solution	G_{13} (GPa) MD Solution
			$U_{VDW} = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6}$			
			$A : \text{Å}^{12} \text{ kcal/mol}$			
			$B : \text{Å}^6 \text{ kcal/mol}$			
T.W. Chou (2003)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 0.0556 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.40 \text{ Å}$	$A = 530739.960$ $B = 343.564502$	10.2	0.2091	0.290 (38.7%)
P.M. Agrawal (2006)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 4.412 \text{ meV}$ $r_0 = 2.56 \text{ Å}$	$A = 32188.3907$ $B = 114.356136$	7.68	0.0283	-
I.M. Daniel (2007)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 2.387 \text{ meV}$ $r_0 = 3.42 \text{ Å}$	$A = 562794.530$ $B = 351.716896$	10.26	0.2227	0.291 (30.7%)
Dreiding (1990)	$U_{VDW} = 4u \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$u = 0.0951 \text{ kcal/mol}$ $r_0 = 3.8983 \text{ Å}$	$A = 1171341.71$ $B = 667.516584$	11.695	0.4667	0.496 (6.3 %)

表 3.1 各種不同半徑之碳管模型尺寸

	CNT_R (radius) (Å)	W (Å)	θ ($^{\circ}$)	L (Å)	Atom Number	σ_{Box} (kbar)
SWCNT (5,0)	3.91	28.2614	120	85.2000	400	0.1
SWCNT (9,0)	7.05	40.3930	120	106.499-	900	0.01
SWCNT (14,0)	10.96	28.3074	120	85.2000	1120	0.1
SWCNT (26,0)	20.36	46.7021	120	106.4999	2600	0.01
SWCNT (39,0)	30.53	66.8796	120	149.0999	5460	0.01
DWCNT (5,0) (14,0)	-	30.0000	90	85.2000	1520	0.01
SWCNT (3,3)	4.07	29.6150	120	86.08216	420	0.1
SWCNT (5,5)	6.78	40.127	120	98.3805	800	0.01
SWCNT (8,8)	10.85	25.4050	120	86.08216	1120	0.01
SWCNT (15,15)	20.34	47.3670	120	110.6780	2700	0.01
SWCNT (22,22)	29.83	66.1790	120	172.1658	6160	0.01
DWCNT (3,3) (8,8)	-	30.0000	90	86.0822	1540	0.01

表 3.2 利用各種條件下單壁奈米碳管模型 A、B 所得之軸方向材料參數

	With van der Waals potential					Without van der Waals potential				
	R (Å)	Area of BOX (Å ²)	Area of CNT (Å ²)	E_1 (TPa)	ν_{12}	R (Å)	Area of BOX (Å ²)	Area (Å ²)	E_1 (TPa)	ν_{12}
Zig-zag (5,0)	2.024	694.52	43.247	0.6817	0.302	2.025	694.54	43.266	0.6837	0.304
Zig-zag (9,0)	3.547	1454.10	75.783	0.7758	0.276	-	-	-	-	-
Zig-zag (14,0)	5.491	701.45	117.3	0.7889	0.272	5.495	701.43	117.4	0.7907	0.272
Zig-zag (26,0)	10.178	1916.00	217.44	0.7918	0.272	10.185	1916.00	217.57	0.7936	0.272
Zig-zag (39,0)	15.265	3901.72	326.041	0.7920	0.272	-	-	-	-	-
Armchair (3,3)	2.08	760.65	44.34	0.7393	0.2822	2.08	760.66	44.34	0.741	0.286
Armchair (5,5)	3.408	1315.10	72.805	0.7794	0.2752	-	-	-	-	-
Armchair (8,8)	5.43	624.59	116.05	0.7885	0.2732	5.44	624.57	116.13	0.7902	0.2735
Armchair (15,15)	10.17	1943.10	217.25	0.7912	0.273	10.17	1943.20	217.25	0.7930	0.273
Armchair (22,22)	14.915	3754.48	318.542	0.7917	0.273	-	-	-	-	-

表 3.3(a) (5,0) (14,0)雙壁奈米碳管模型與單壁奈米碳管模型軸方向材料參數之比較

	R (Å)	$A_{WCNT} = \pi \times D \times t$			$A_{S/MWCNT} = \pi \times \left[\left(\frac{D_o}{2} + 1.7 \right)^2 - \left(\frac{D_i}{2} - 1.7 \right)^2 \right]$		
		Area (Å ²)	E ₁ (TPa)	ν 12	Area (Å ²)	E ₁ (TPa)	ν 12
SWCNT(5,0) With VDW	2.024	43.247	0.6817	0.302	43.247	0.6817	0.302
SWCNT(14,0) With VDW	5.491	117.3	0.7889	0.272	117.3	0.7889	0.272
DWCNT(14,0) (5,0) With VDW	$R_o=5.46$ $R_i=2.01$	-	-	-	160.753	0.756	0.2234 (outer tube) 0.2340 (inner tube)

表 3.3(b) (3,3) (8,8)雙壁奈米碳管模型與單壁奈米碳管模型軸方向材料參數之比較

	R (Å)	$A_{WCNT} = \pi \times D \times t$			$A_{S/MWCNT} = \pi \times \left[\left(\frac{D_o}{2} + 1.7 \right)^2 - \left(\frac{D_i}{2} - 1.7 \right)^2 \right]$		
		Area (Å ²)	E ₁ (TPa)	ν 12	Area (Å ²)	E ₁ (TPa)	ν 12
SWCNT(3,3) With VDW	2.08	44.34	0.7393	0.2822	44.34	0.7393	0.2822
SWCNT(8,8) With VDW	5.43	116.05	0.7885	0.2732	116.05	0.7885	0.2732
DWCNT(8,8)(3,3) With VDW	$R_o=5.35$ $R_i=2.07$	-	-	-	155.715	0.7985	0.2639 (outer tube) 0.2920 (inner tube)

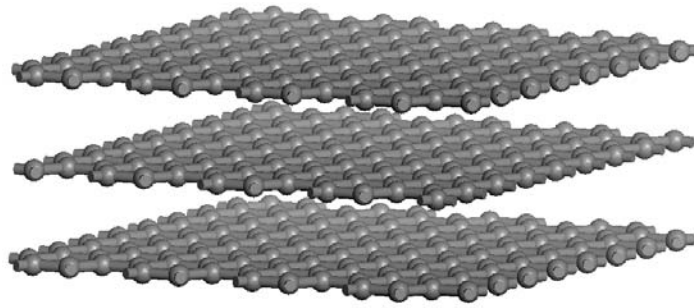


圖 2.1 石墨板結構[]

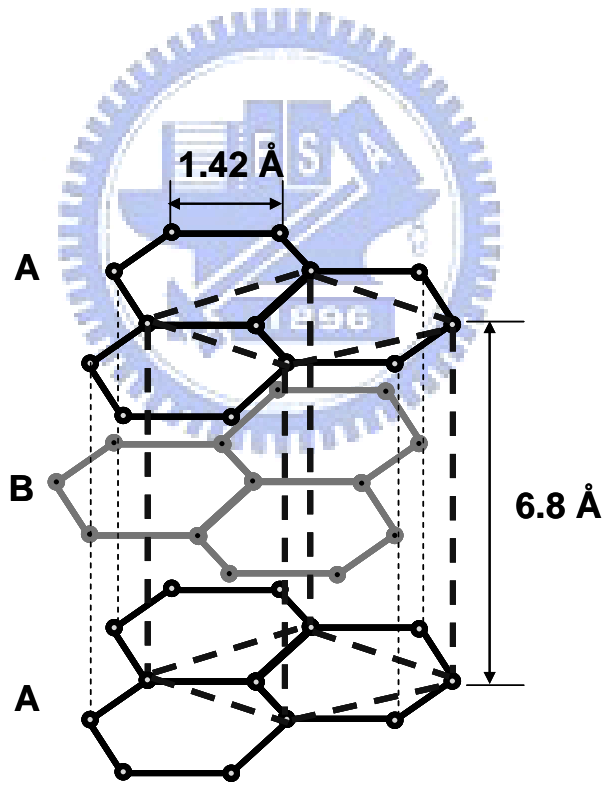
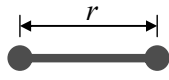
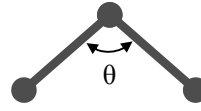


圖 2.2 石墨板 A-B 疊層結構

U_{bond} 

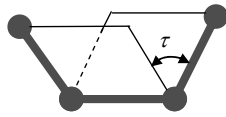
$$U_r = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2$$

(a)

 U_{angle} 

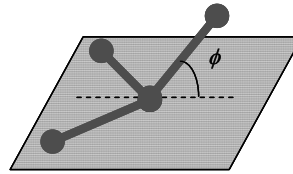
$$U_{angle} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

(b)

 $U_{torsion}$ 

$$U_{torsion} = \frac{1}{2} k_\tau (\tau - \tau_0)^2$$

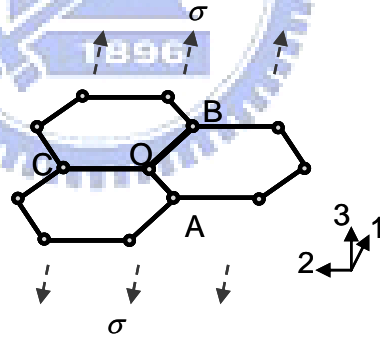
(c)

 $U_{inversion}$ 

(d)

圖 2.3 原子間作用力的形式

(a)



(b)

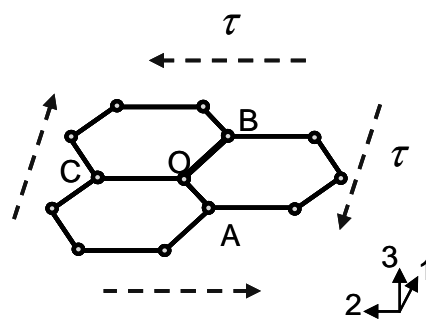


圖 2.4 (a) 單方向拉伸載重 (b) 剪力載重

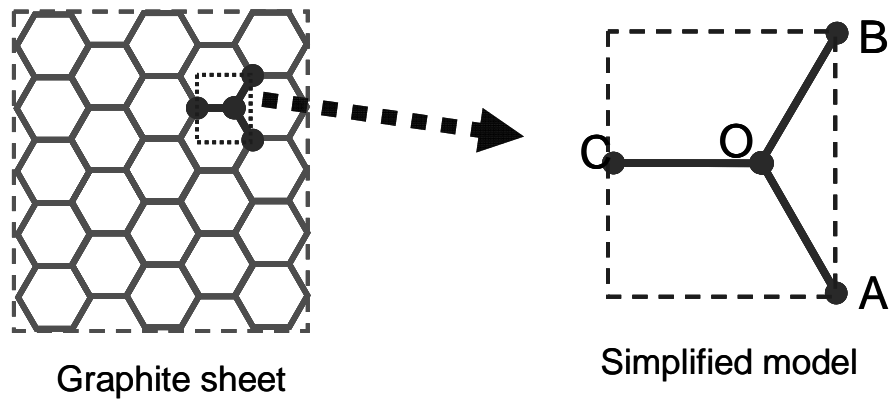


圖 2.5 簡化石墨模型

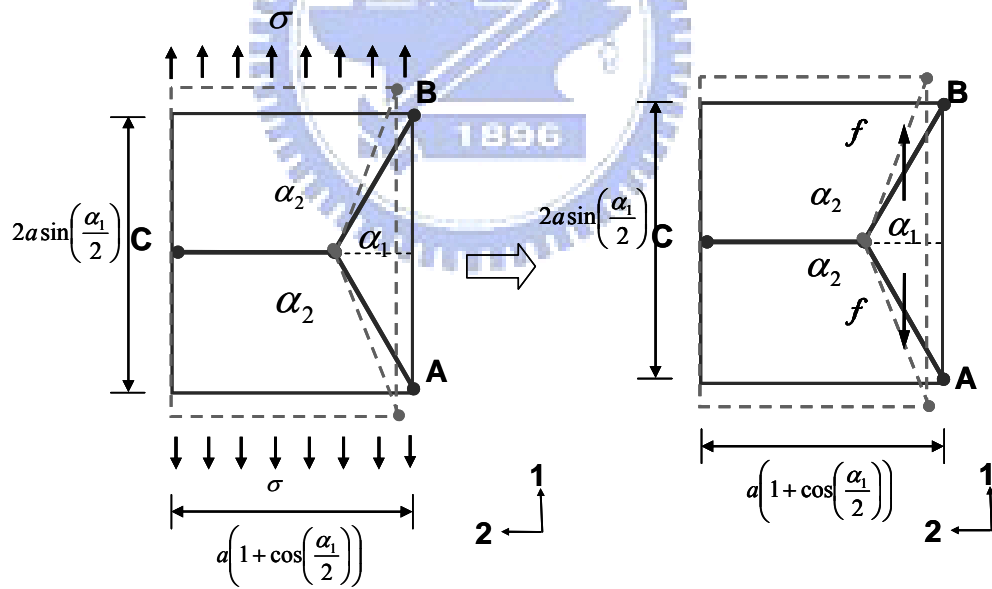
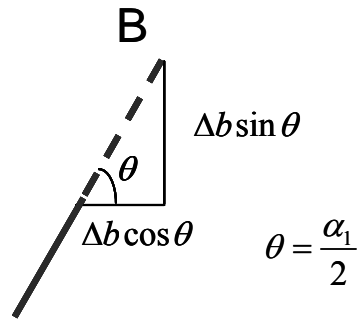


圖 2.6 簡化石墨模型受拉伸均佈載重作用等效為集中載重作用

Length variation



Angle variation

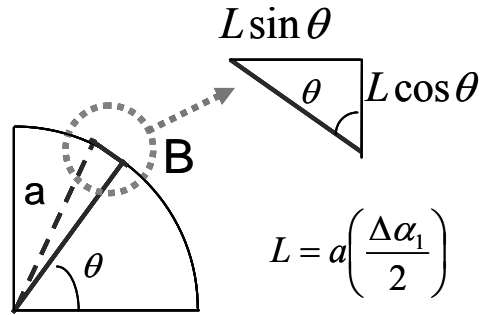


圖 2.7 OB 鏈結長度與角度變化幾何關係變化圖

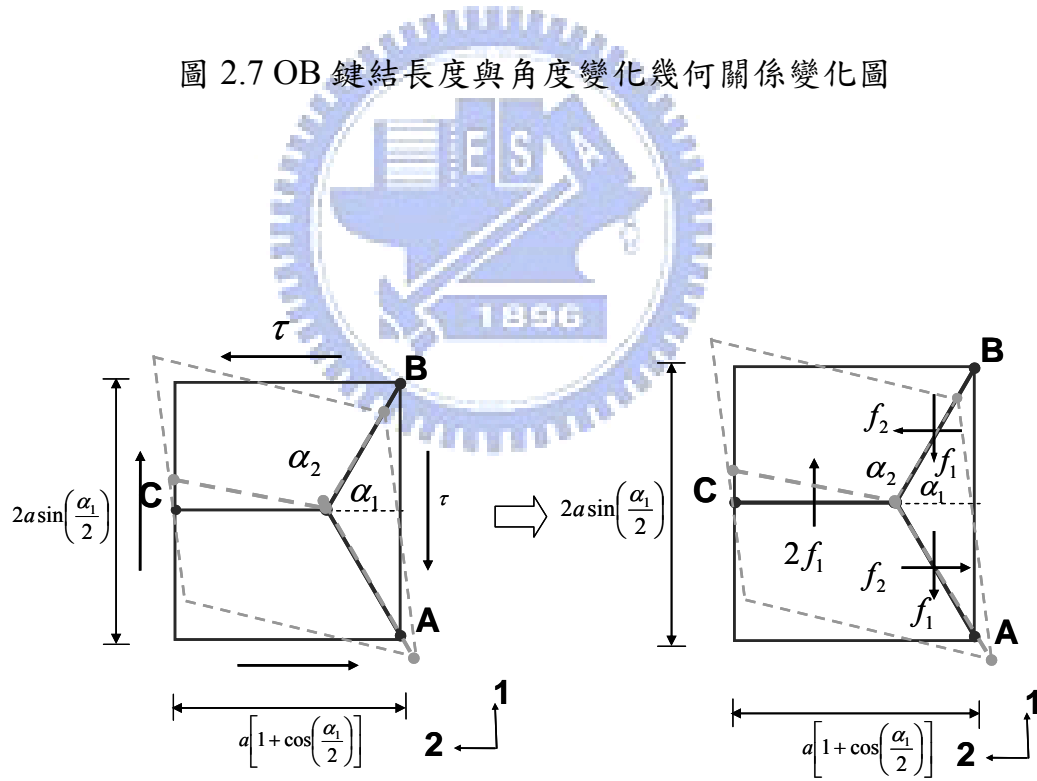


圖 2.8 石墨模型受到均佈剪力載重等效為集中載重

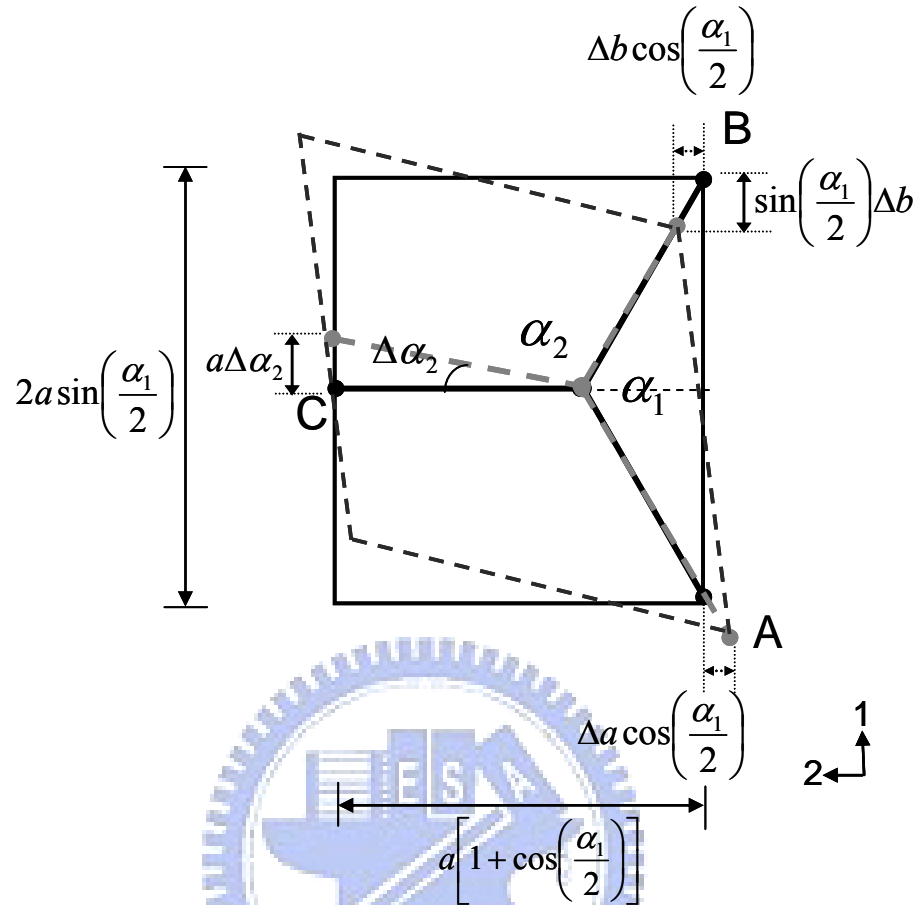


圖 2.9 鍵結長度與角度變化幾何關係變化圖

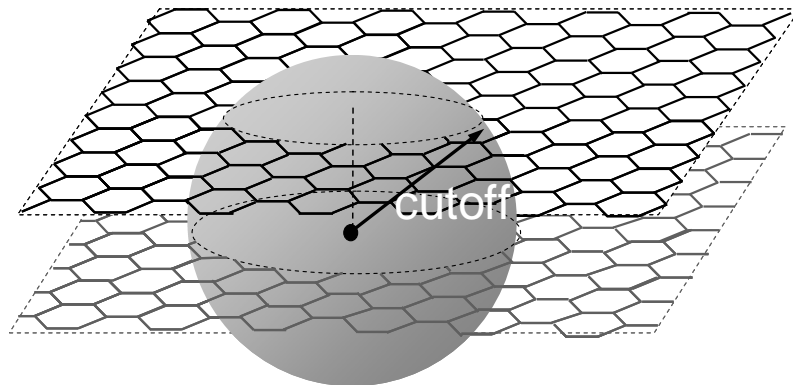


圖 2.10 單顆原子對於鄰近層之截斷半徑示意圖

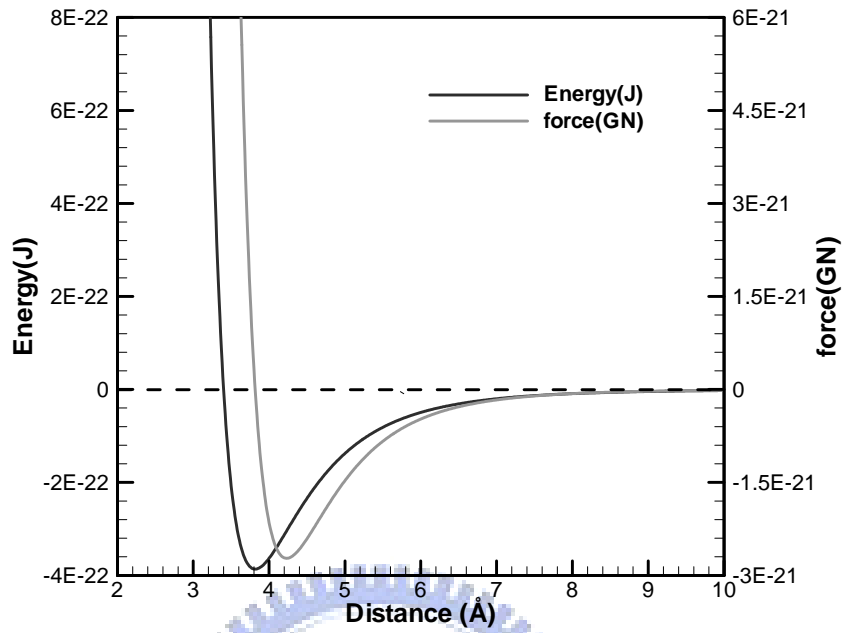


圖 2.11 碳原子之距離對應凡得瓦势能與凡得瓦力

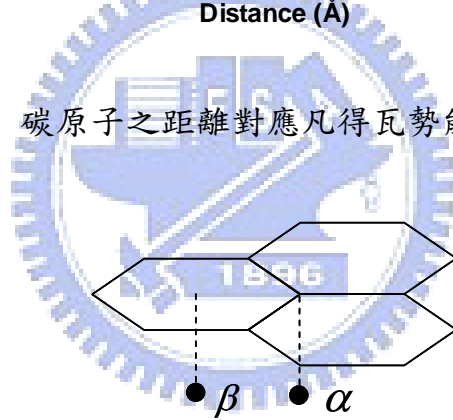


圖 2.12 單顆碳原子相對於相鄰層分為 α 與 β 兩種平衡位置

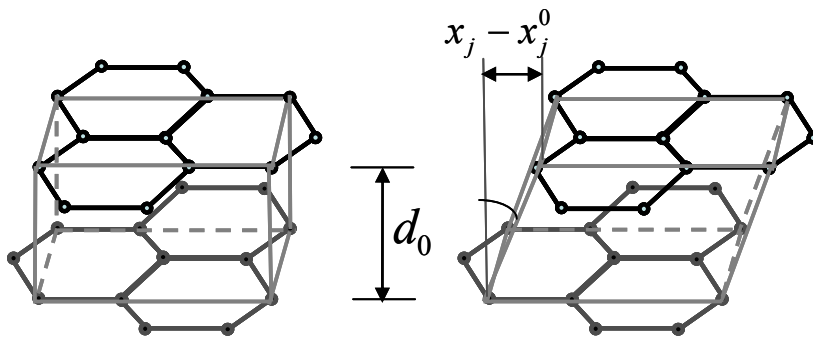


圖 2.13 原子位置改變關係

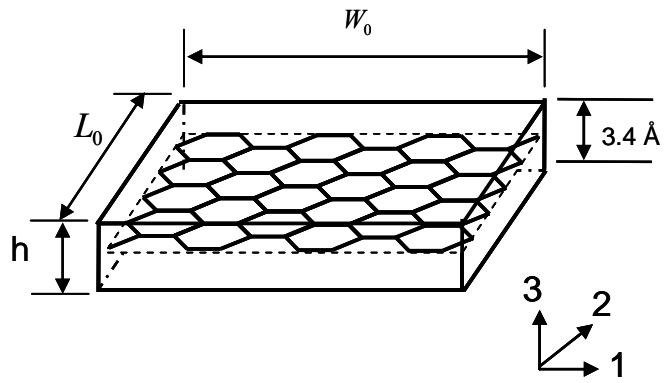


圖 2.14 單層石墨板不考慮凡得瓦力(模型 1)

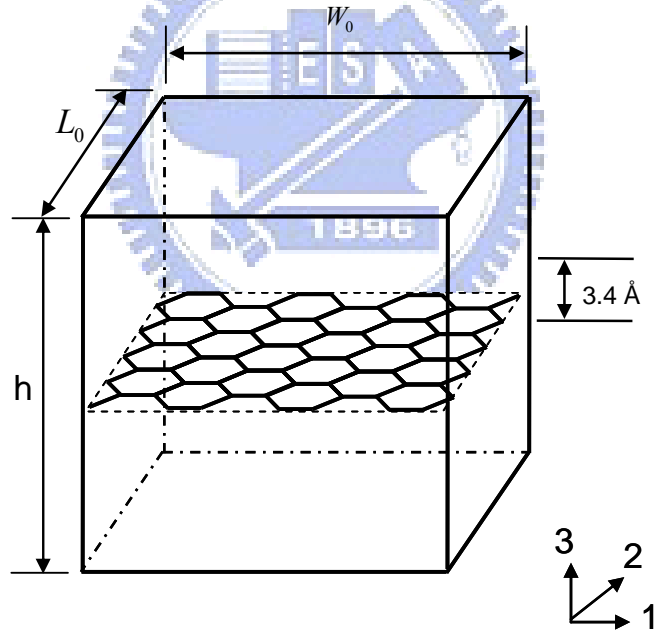


圖 2.15 單層石墨板且考慮凡得瓦力(模型 2)

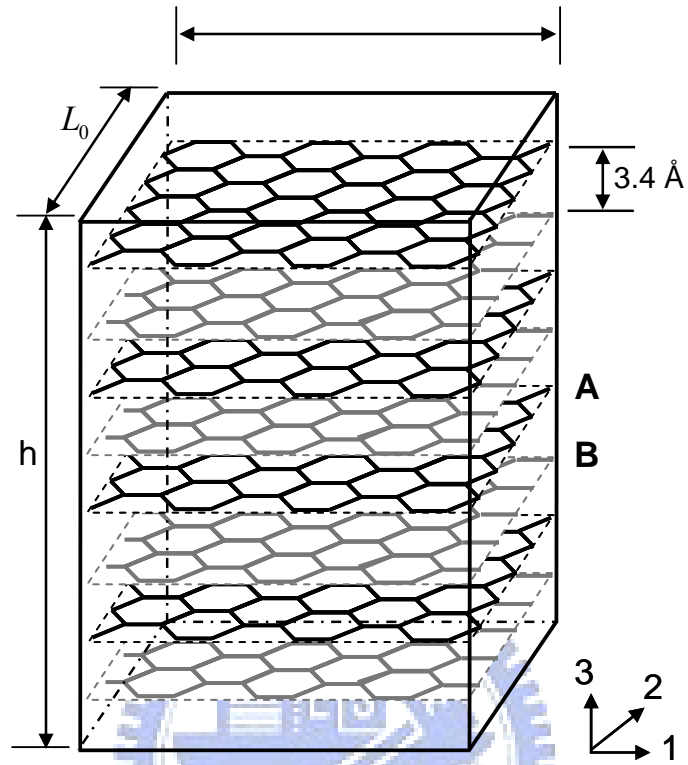
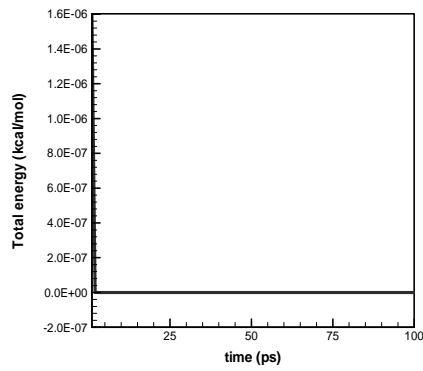
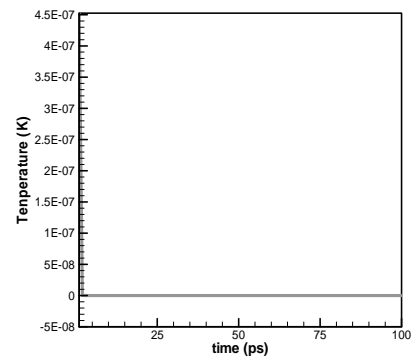


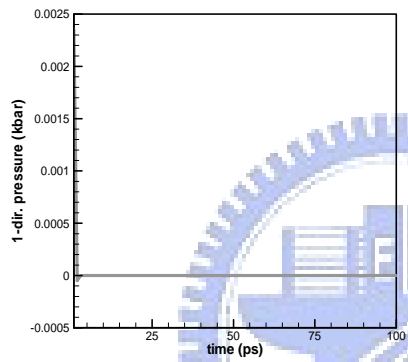
圖 2.16 八層石墨板考慮凡得瓦力(模型 3)



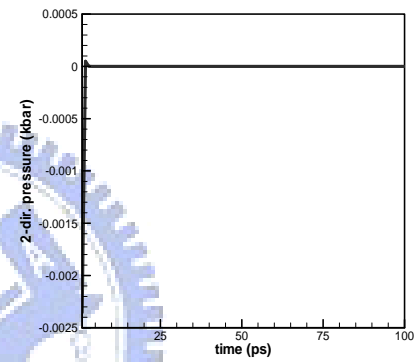
(a)



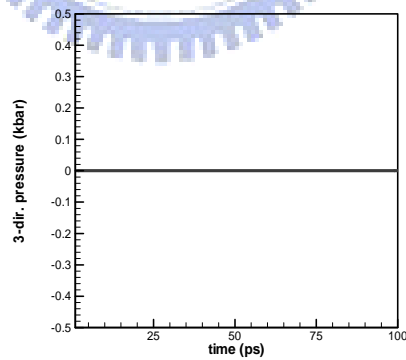
(b)



(c)

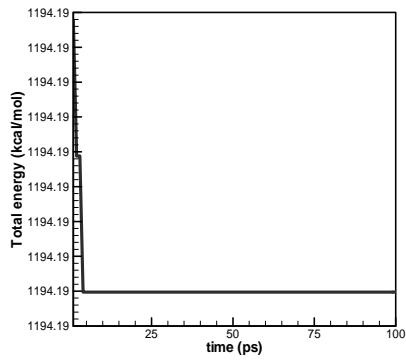


(d)

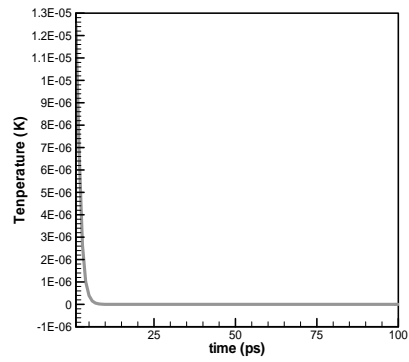


(e)

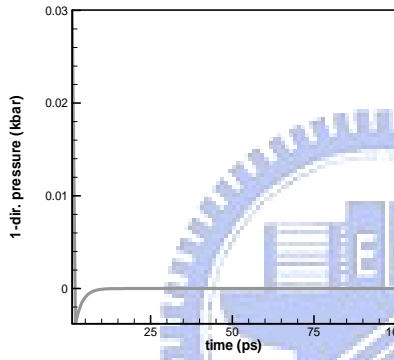
圖 2.17 石墨板(模型 1)不受力之(a)能量變化圖、
(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、
(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖



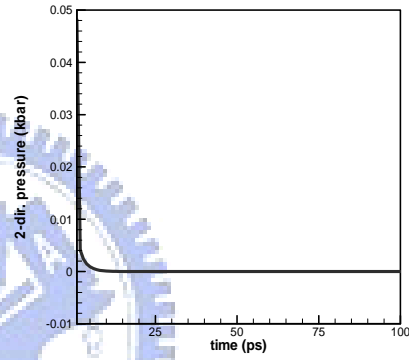
(a)



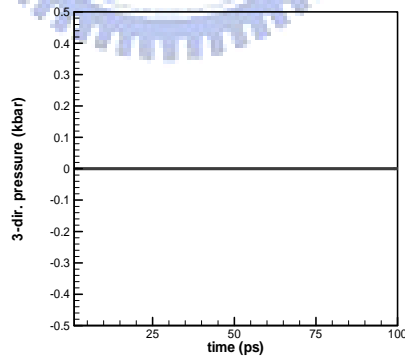
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 2.18 石墨板(模型 2)不受力之(a)能量變化圖、

(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、

(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖

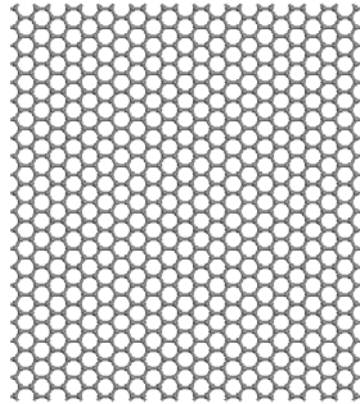


圖 2.19 分子動力學模擬之石墨板(模型 1)

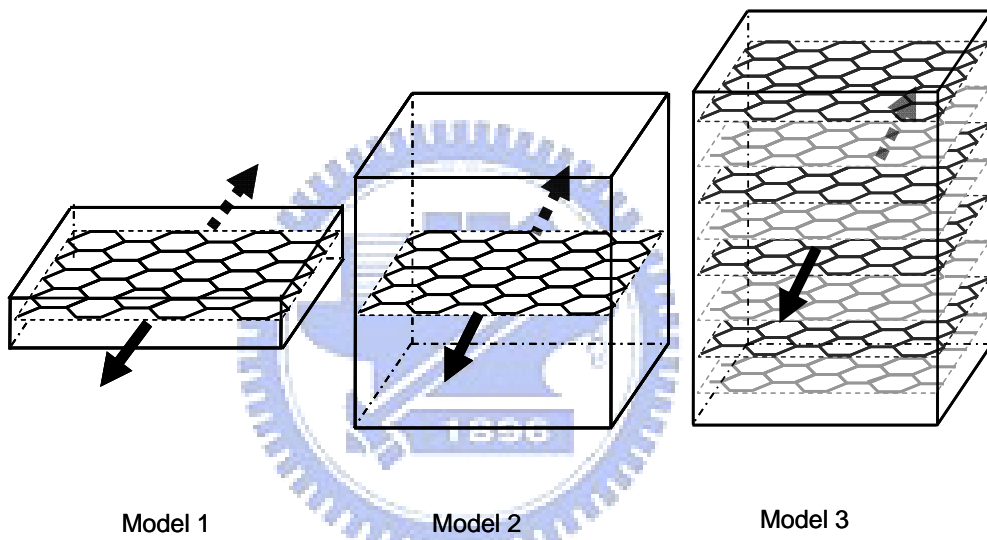
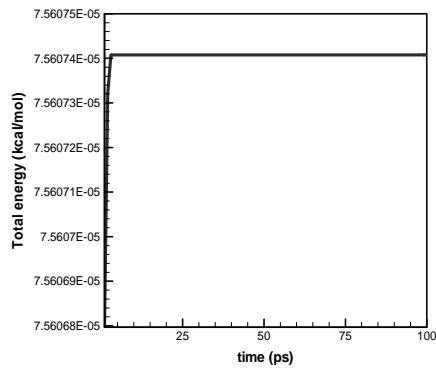
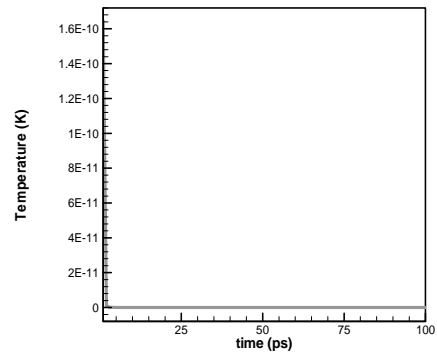


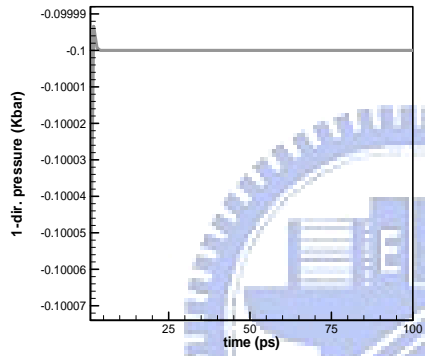
圖 2.20 MD 石墨結構(模型 1-3)施以單軸拉伸應力



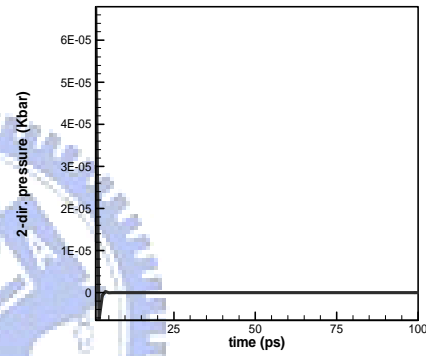
(a)



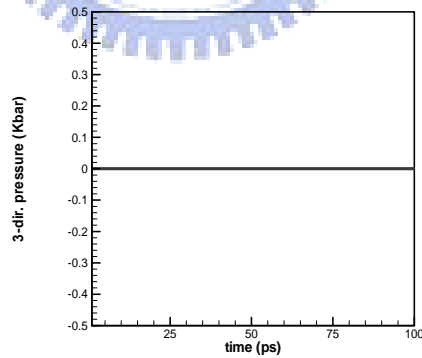
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 2.21 石墨板(模型 1)受單軸應力之(a)能量變化圖、

(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、

(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖

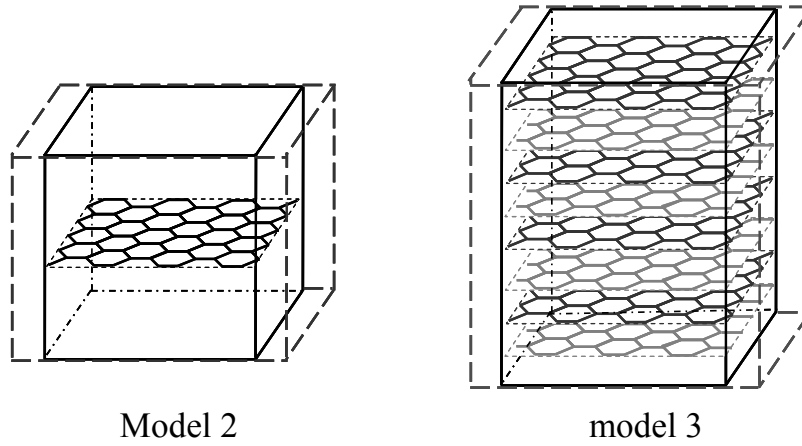


圖 2.22 MD 石墨結構(模型 2-3)施以單軸拉伸應變

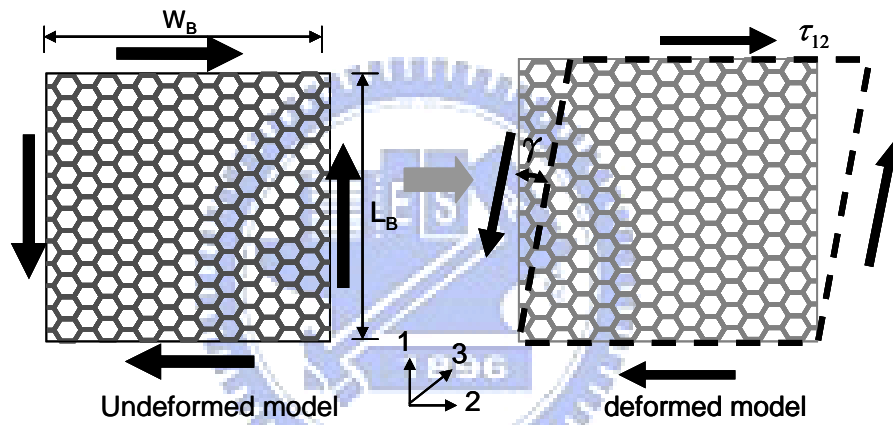


圖 2.23 MD 單層石墨(模型 1)施結構施以剪應力

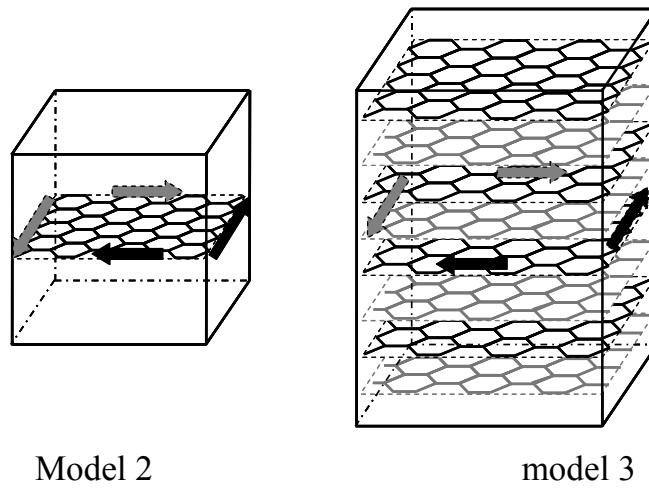


圖 2.24 MD 單層石墨(模型 2-3)施結構施以剪應力

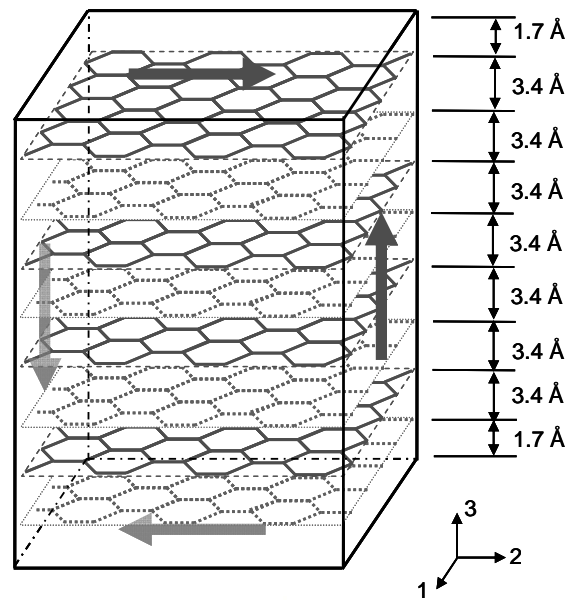


圖 2.25 MD 多層石墨結構(模型 3)施以出平面剪應力



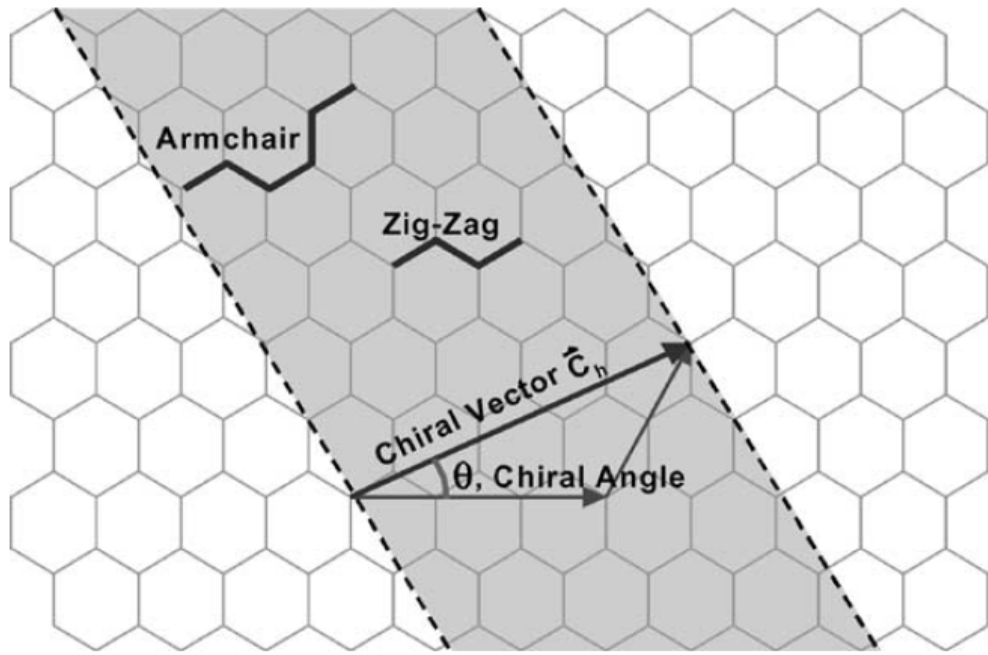


圖 3.1 以向量表示石墨捲曲方式說明圖[30]

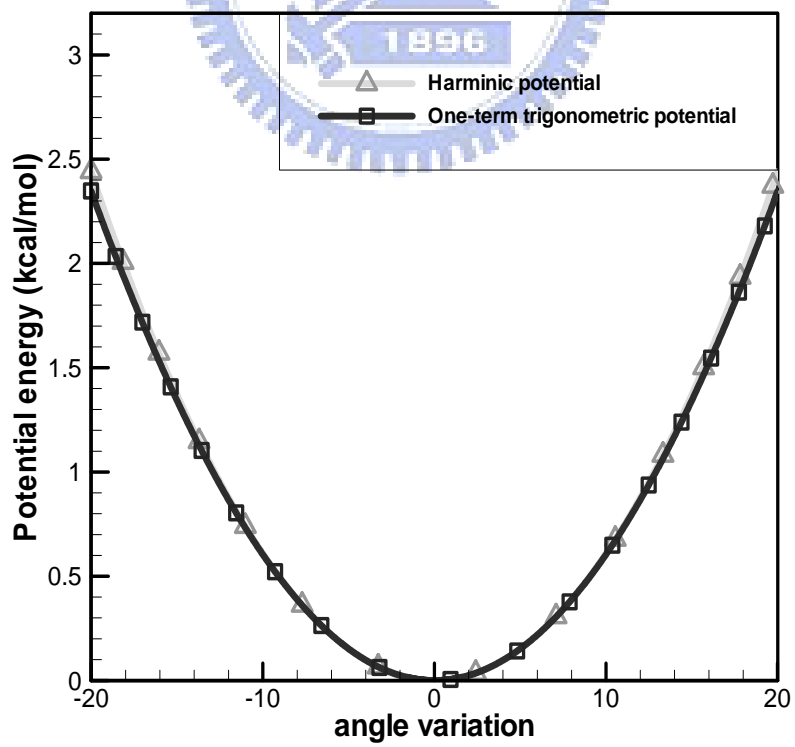


圖 3.2 勢能函數之曲線擬合(curve fitting)曲線圖

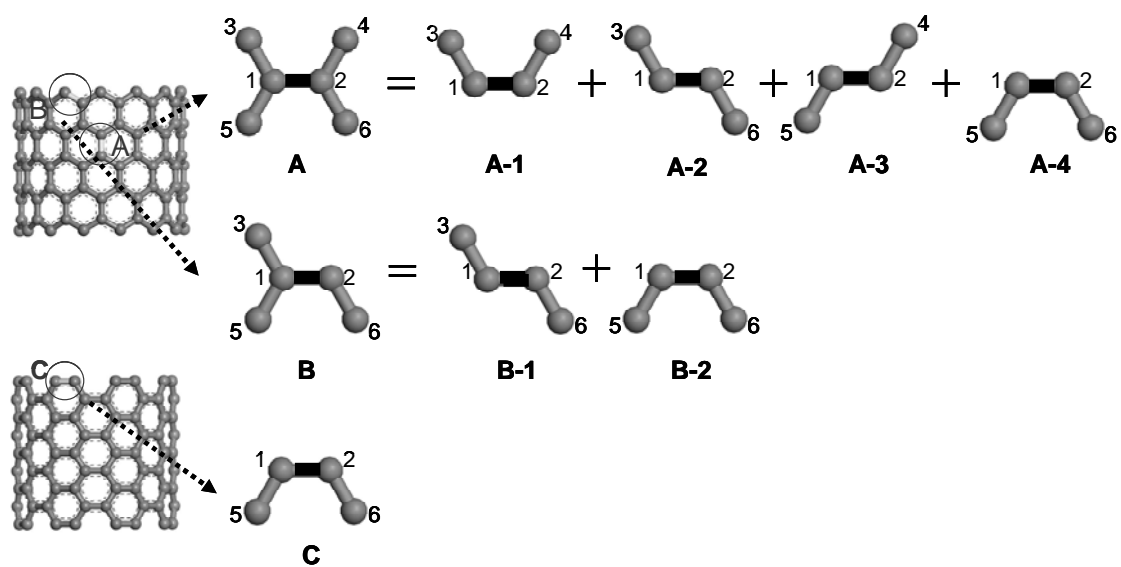


圖 3.3 奈米碳管之雙面角結構圖



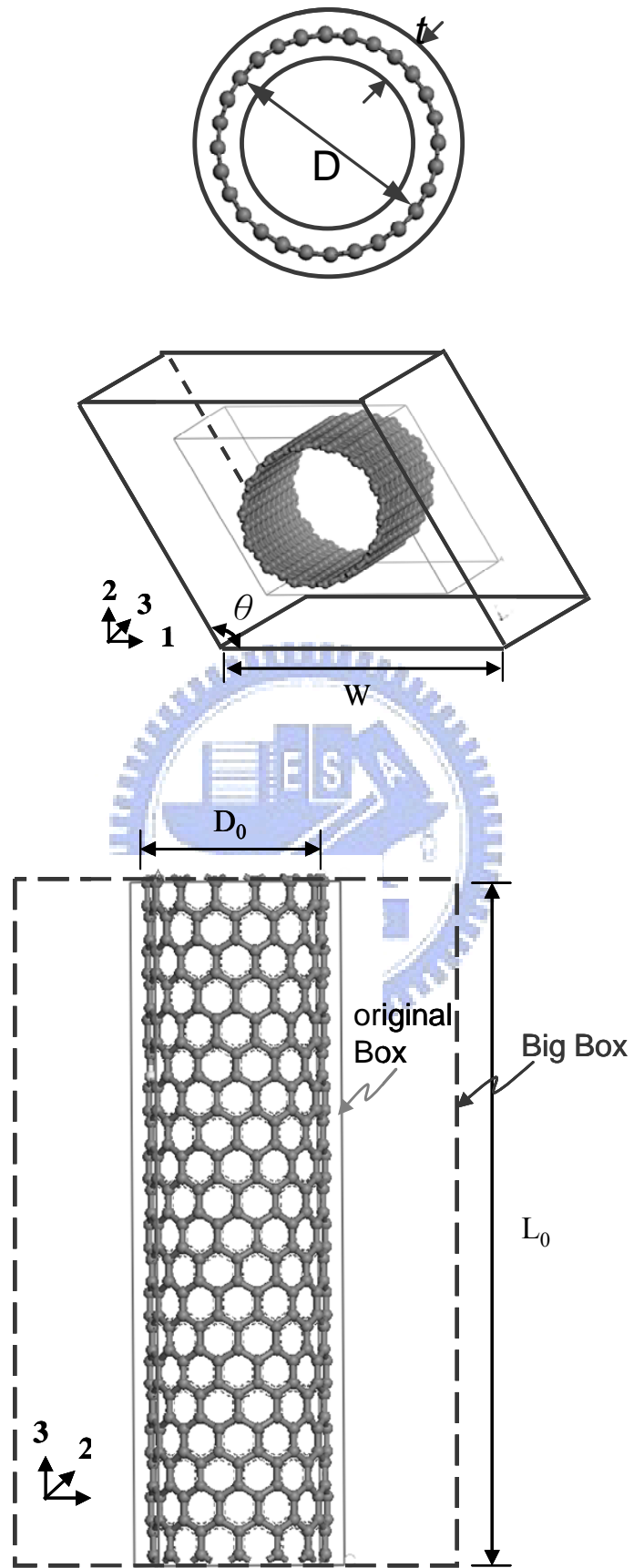
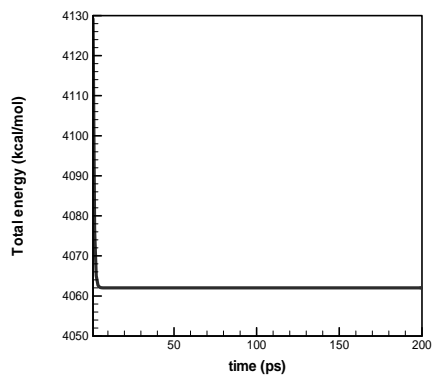
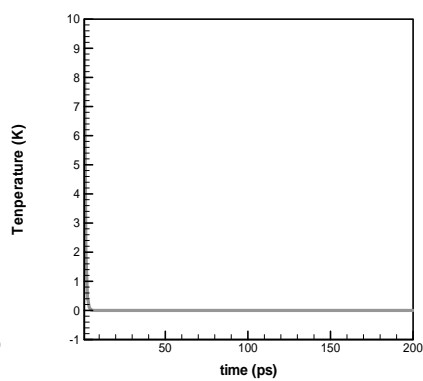


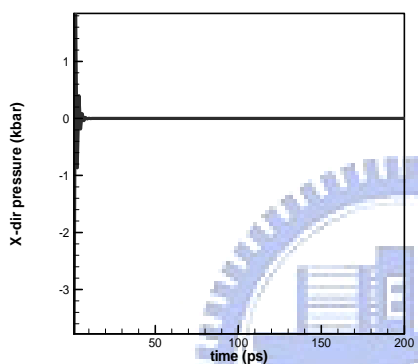
圖 3.4 單壁奈米碳管模擬室



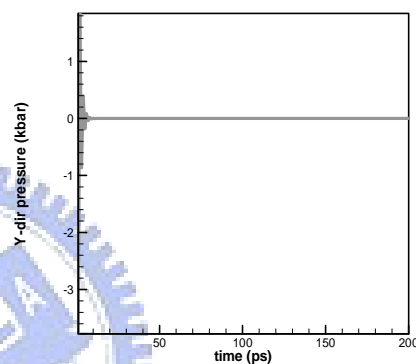
(a)



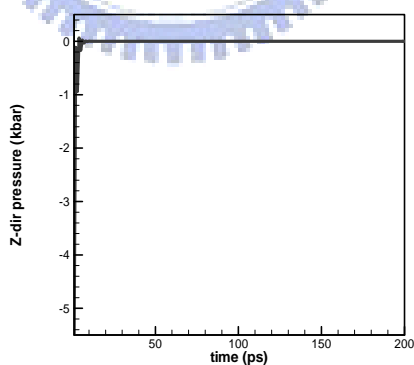
(b)



(c)

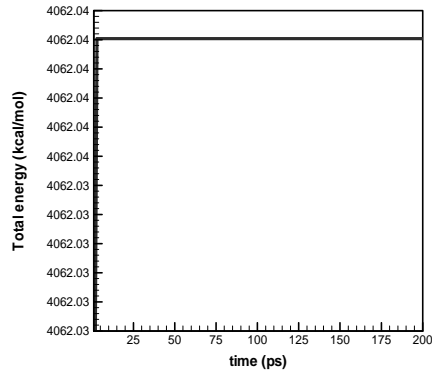


(d)

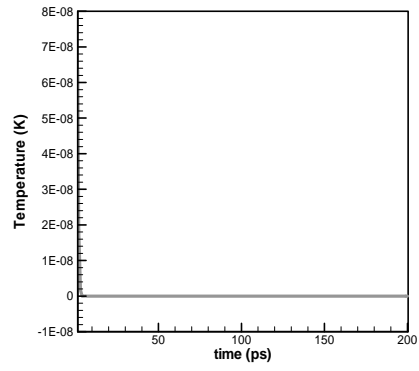


(e)

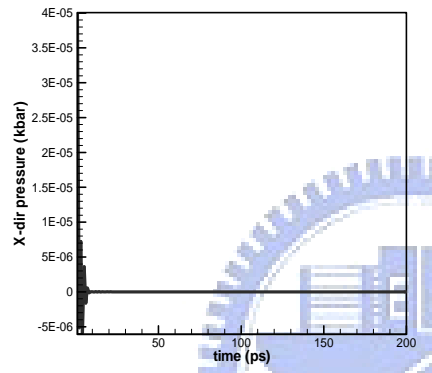
圖 3.5 單壁奈米碳管(5,0)不受力狀態下之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖



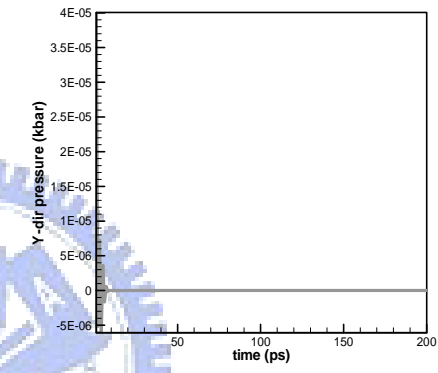
(a)



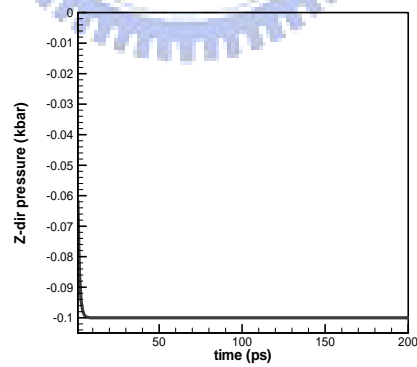
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 3.6 單壁奈米碳管(5, 0)在拉伸方向(Z方向)對模擬室施以應力 σ_{Box} 之(a) 能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖

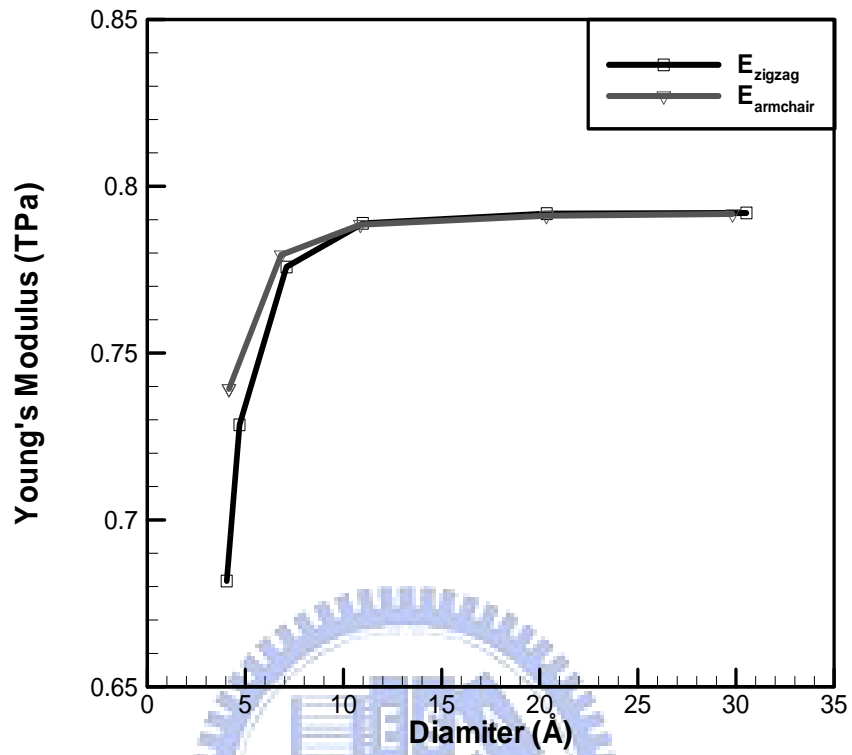


圖 3.7 SWCNT 在原子排列結構不同時單壁碳管對於管徑大小改變之楊氏模數

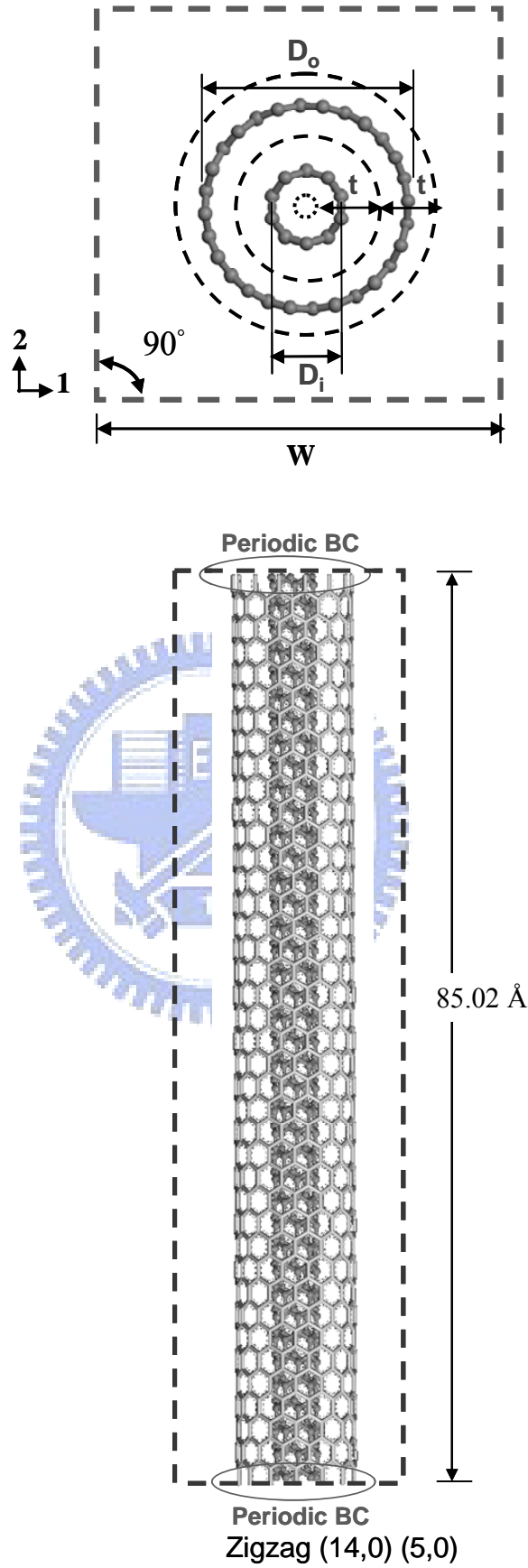
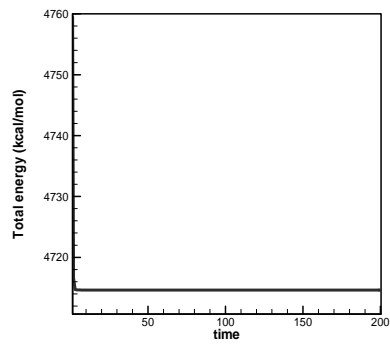
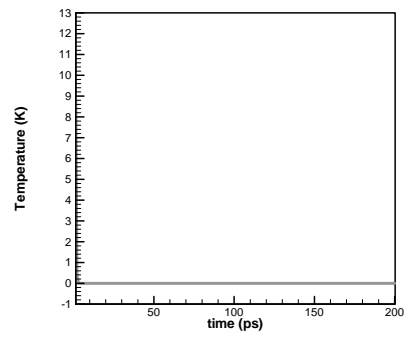


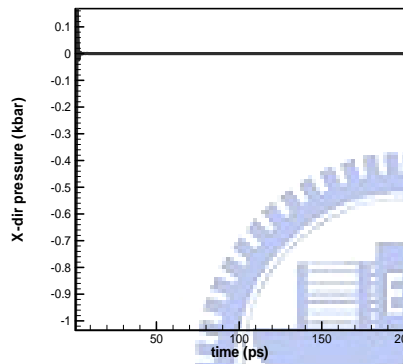
圖 3.8 雙壁奈米碳管(5,0)(14,0)分子動力模擬下之結構



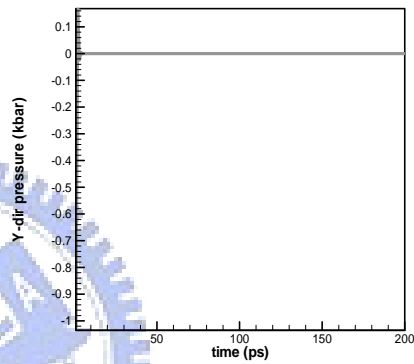
(a)



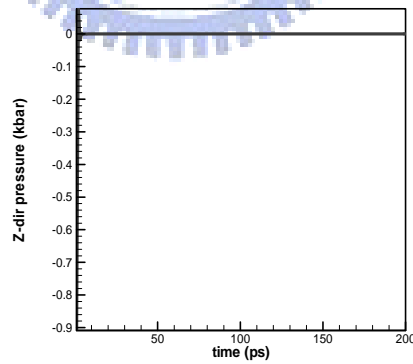
(b)



(c)

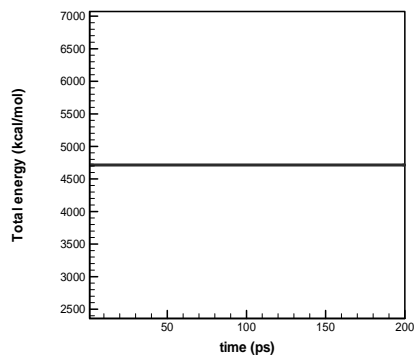


(d)

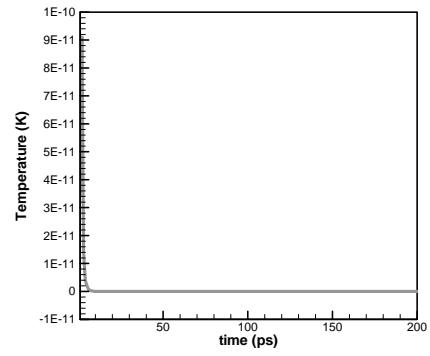


(e)

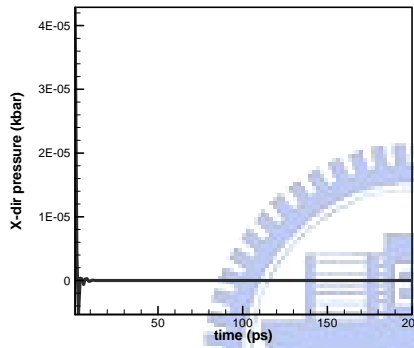
圖 3.9 雙壁奈米碳管(5,0)(14,0)在不受力狀態下之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖



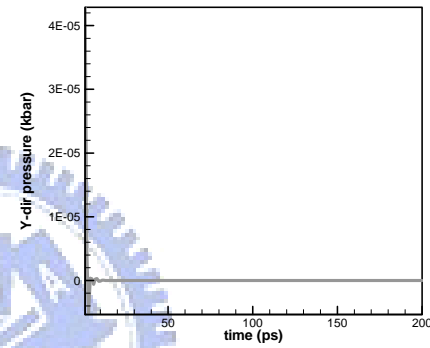
(a)



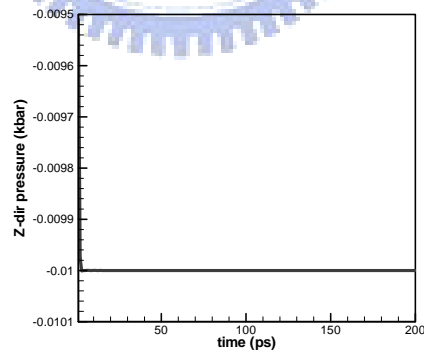
(b)



(c)



(d)



(e)

圖 3.10 雙壁奈米碳管(5, 0)(14, 0)在拉伸方向(Z方向)對模擬室施以應力 σ_{Box} 之(a)能量變化圖、(b)溫度變化圖、(c)1 方向壓力變化圖、(d)2 方向壓力變化圖、(e)3 方向壓力變化圖

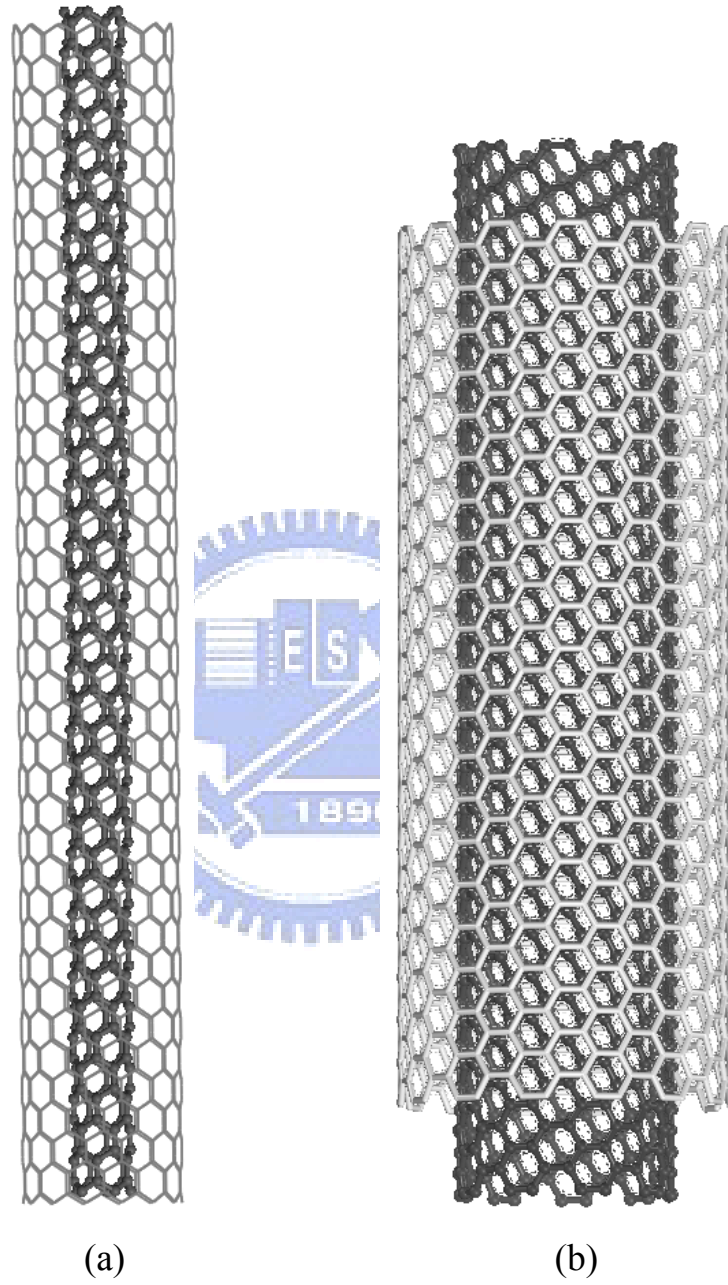
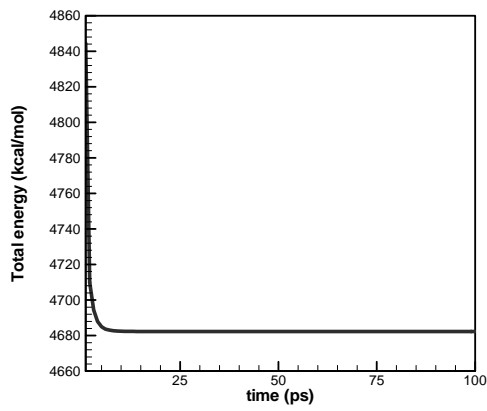
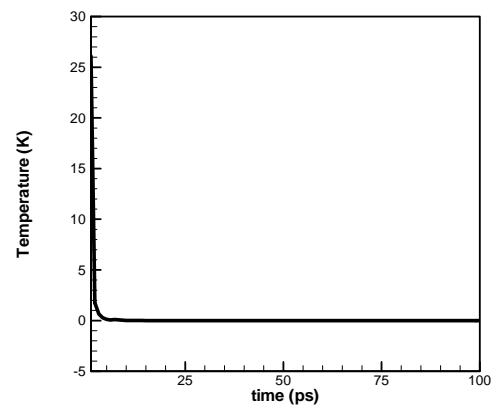


圖 3.11 軸向非連續性之雙壁碳管

(a) (5,0)(14,0) (b) (9,9)(14,14)



(a) Total energy-time



(b) Temperature-time

圖 3.12 雙壁碳管結構未受束縛的平衡狀態

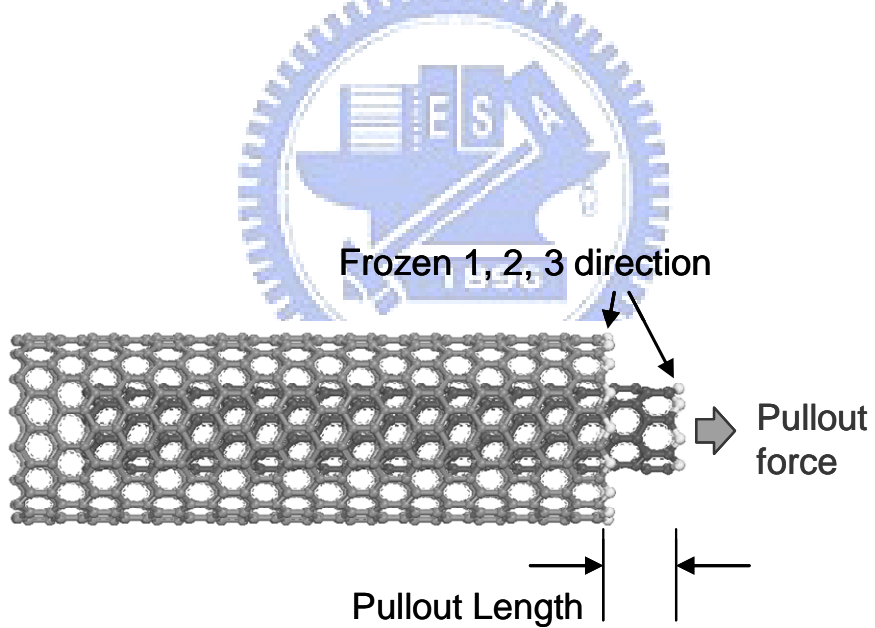


圖 3.13 非週期性雙壁碳管之內管沿軸方向平移拉出結構圖[]

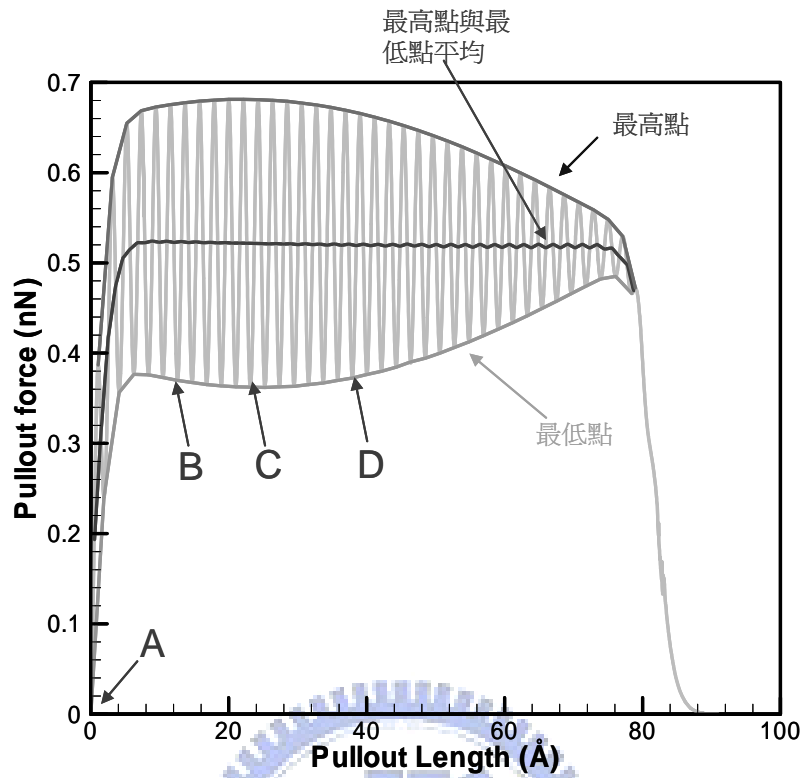
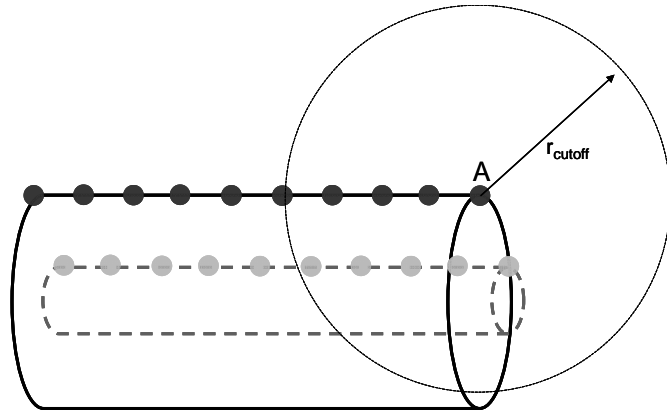
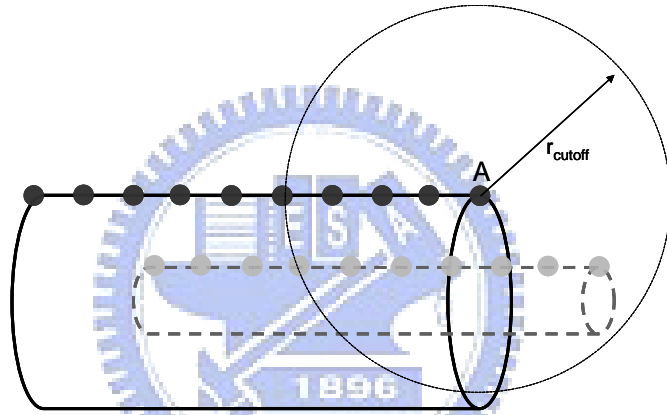


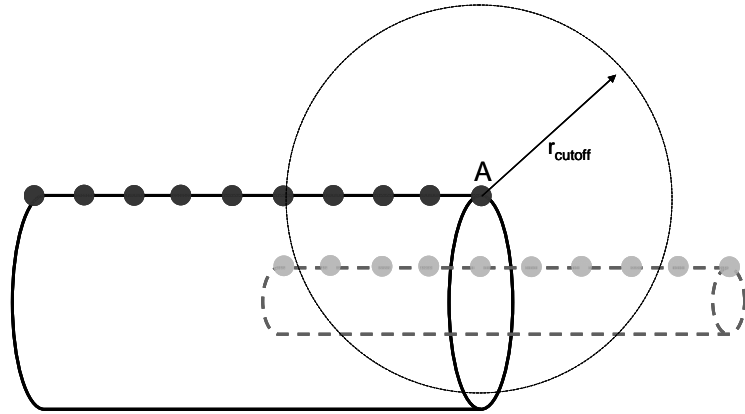
圖 3.14 非週期性雙壁碳管之拉出碳管之力對應拉出平移長度



(a)

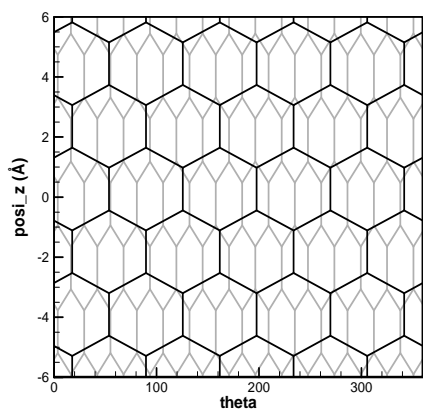


(b)

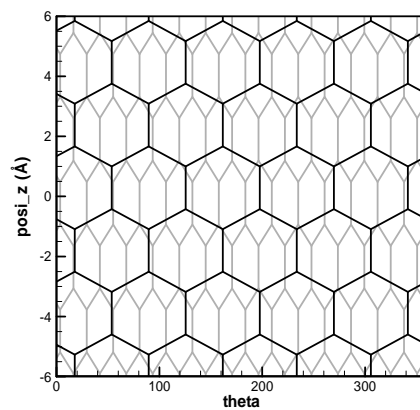


(c)

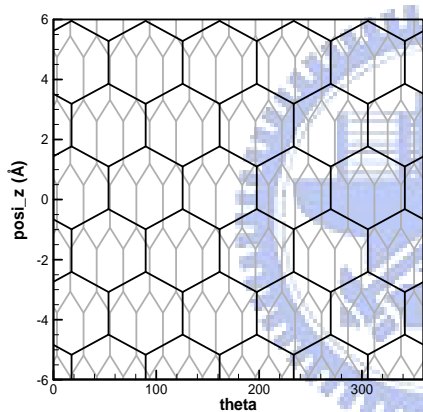
圖 3.15 雙壁碳管內管逐漸拉出觀察圖



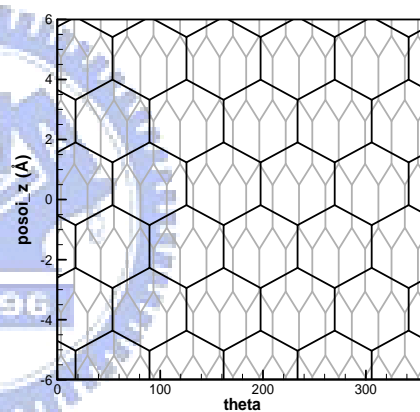
Point A Pullout $L=0\text{\AA}$



Point B Pullout $L=12.58\text{\AA}$



Point C Pullout $L=23.14\text{\AA}$



Point D Pullout $L=37.92\text{\AA}$

圖 3.16 雙壁碳管拉出內管時之內外管結構之相對位置

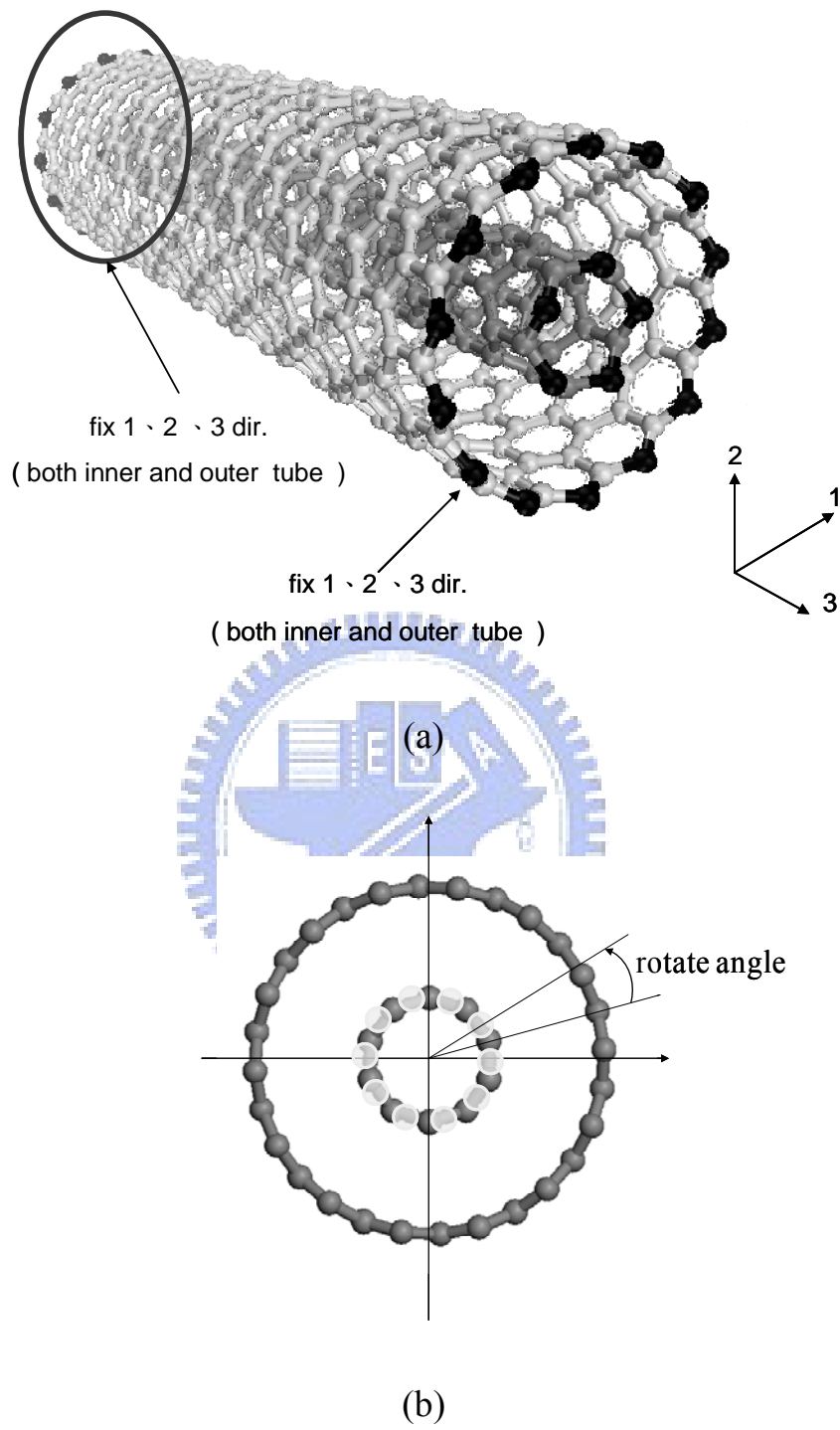
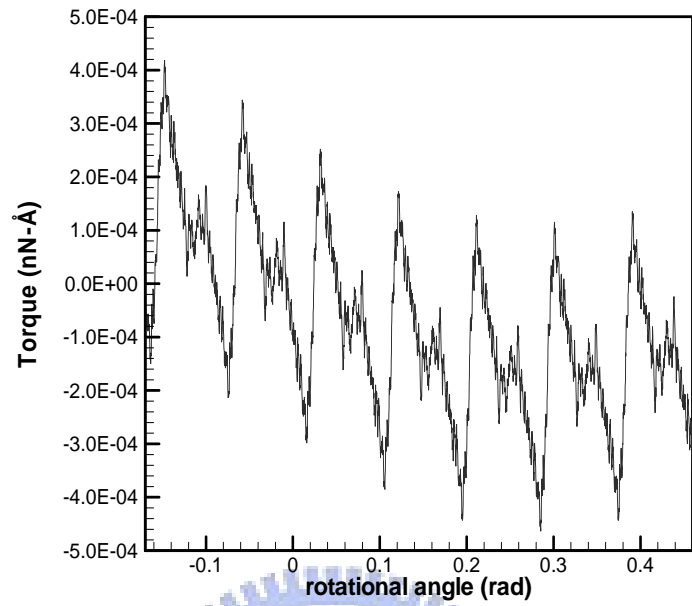
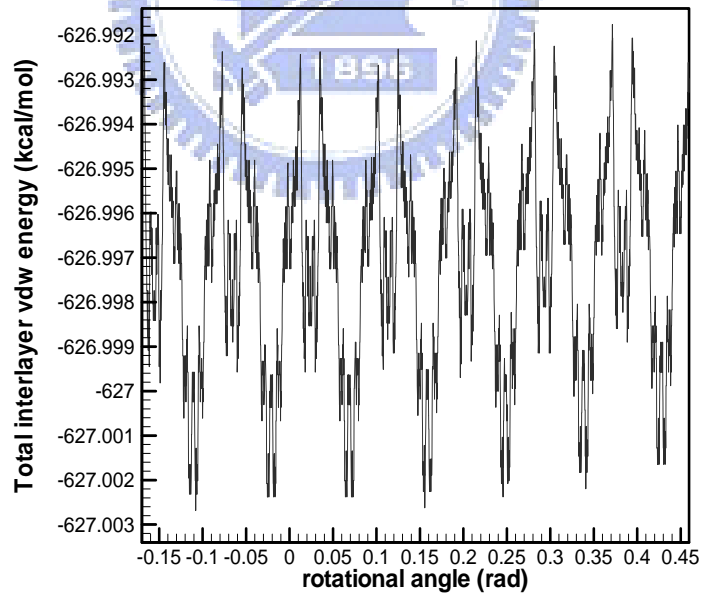


圖 3.17 雙壁碳管做內管剛體旋轉之模型



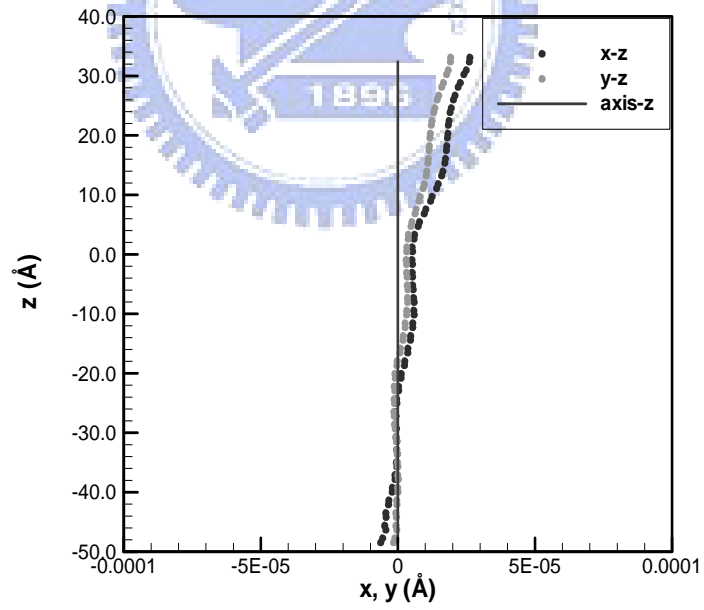
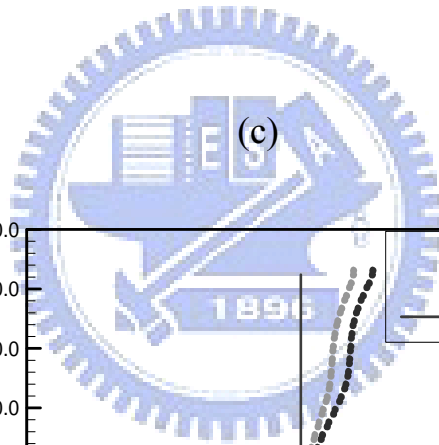
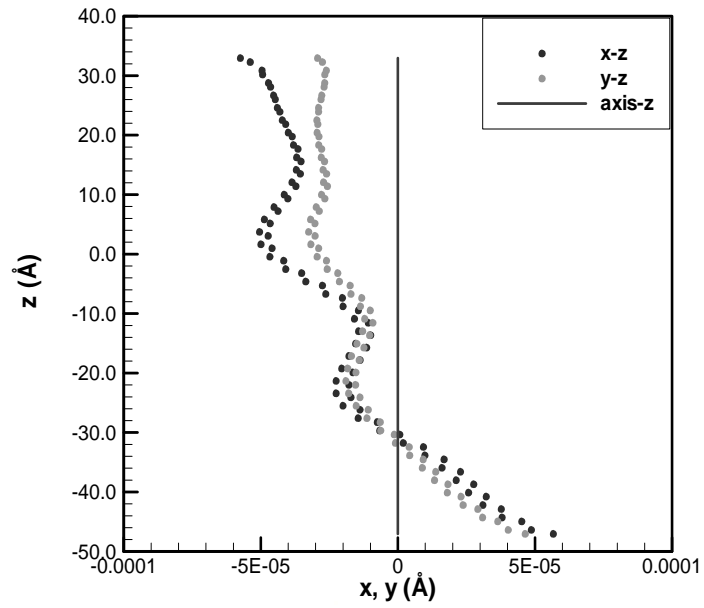
(a)



(b)

圖 3.18 雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(A)下之(a) 扭轉力變化圖 (b)

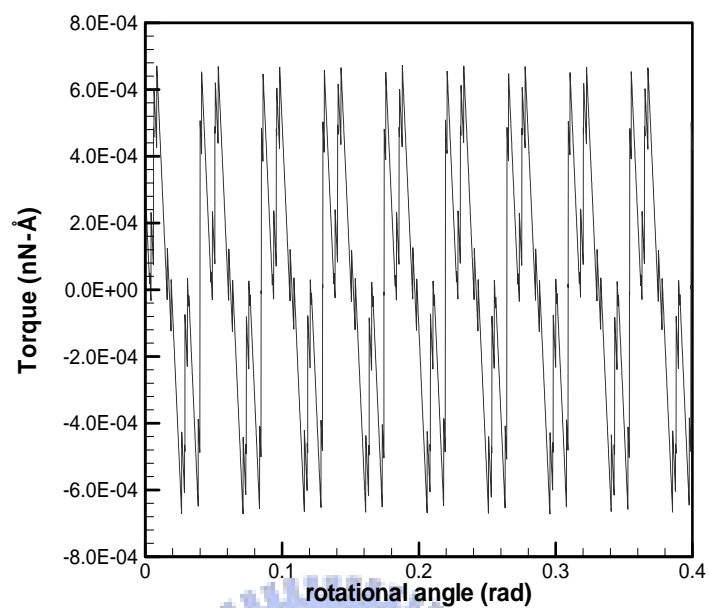
層間凡得瓦勢能變化圖



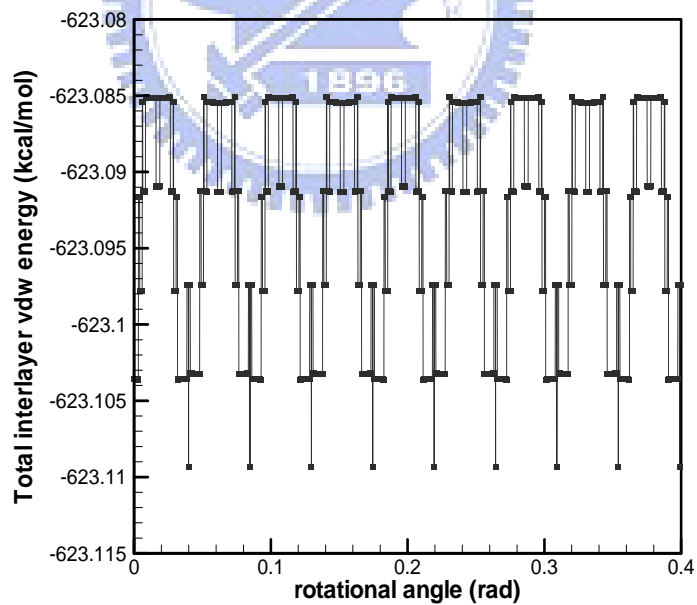
(d)

圖 3.18 雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(A)下之

(c) 內管中心軸 (d)外管中心軸



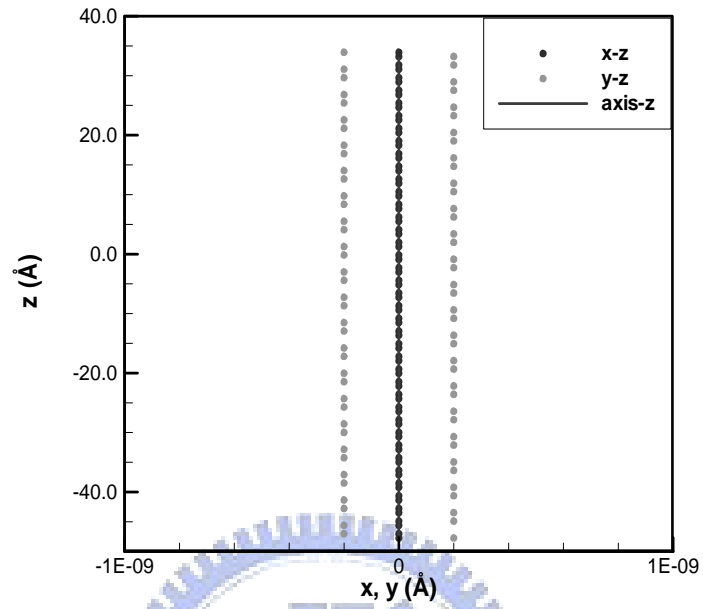
(a)



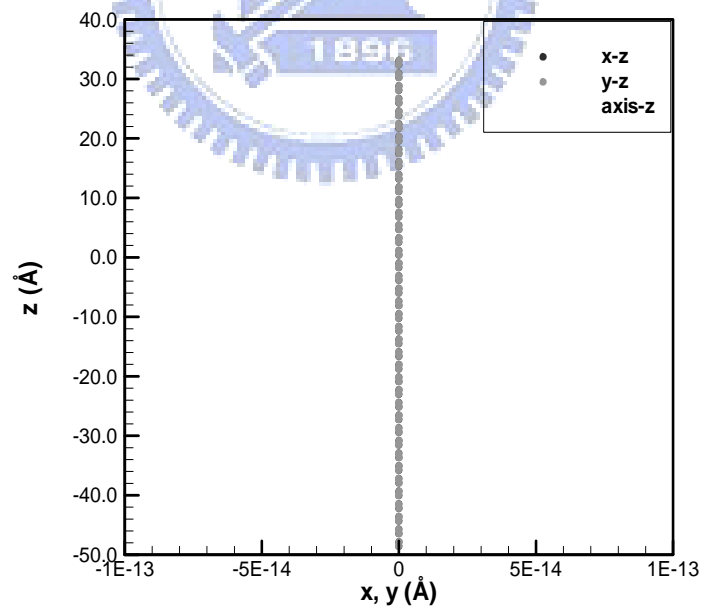
(b)

圖 3.19 雙壁碳管(5,0)@(14,0)在平衡條件(B)下之 (a) 扭轉力變化圖 (b)

層間凡得瓦勢能變化圖



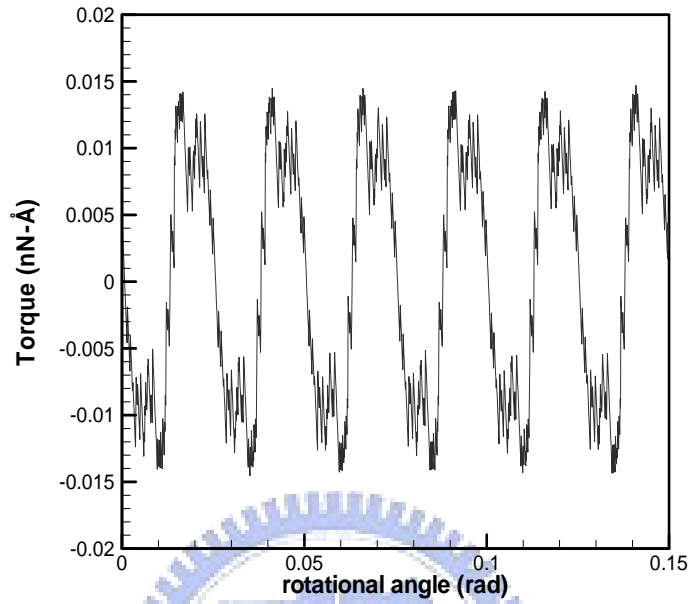
(c)



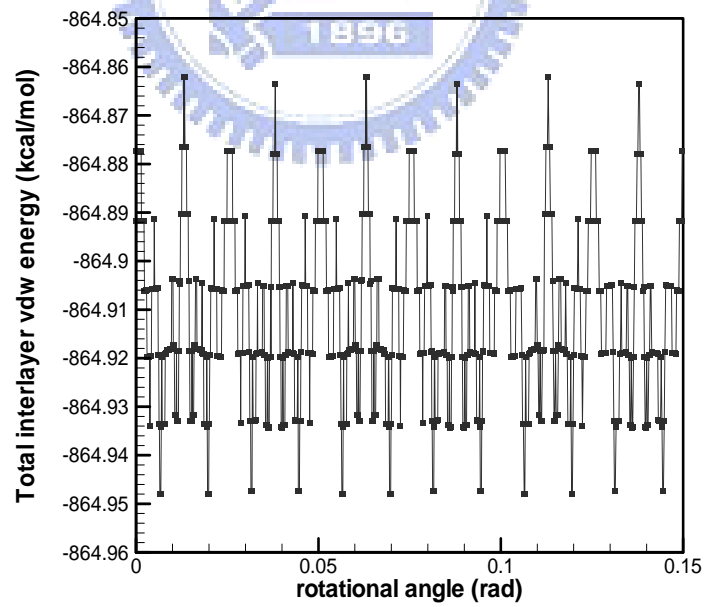
(d)

圖 3.19 雙壁碳管(5,0) (14,0)在平衡條件(B)下之

(c) 內管中心軸 (d)外管中心軸



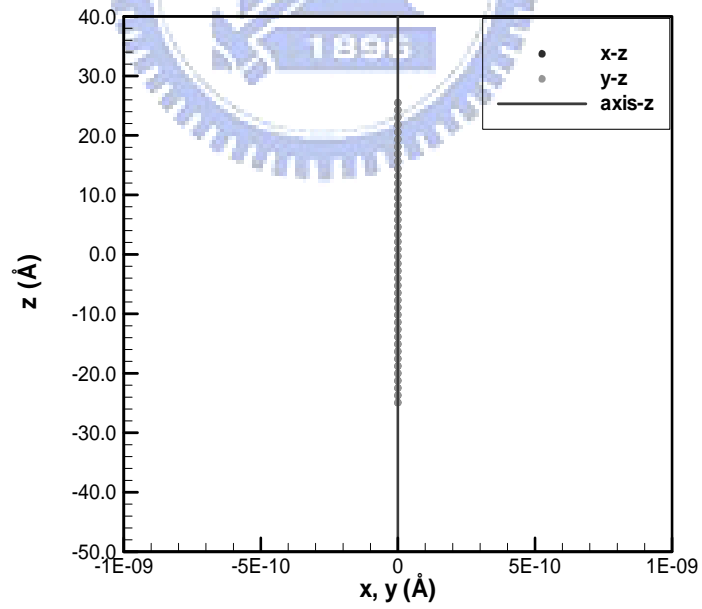
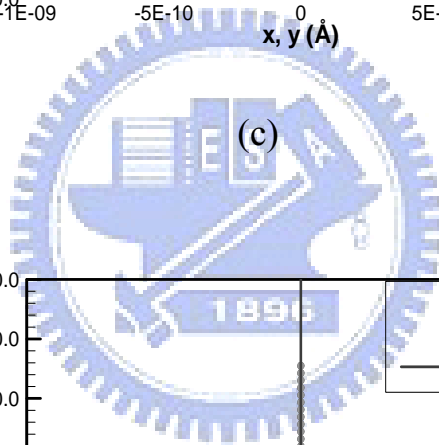
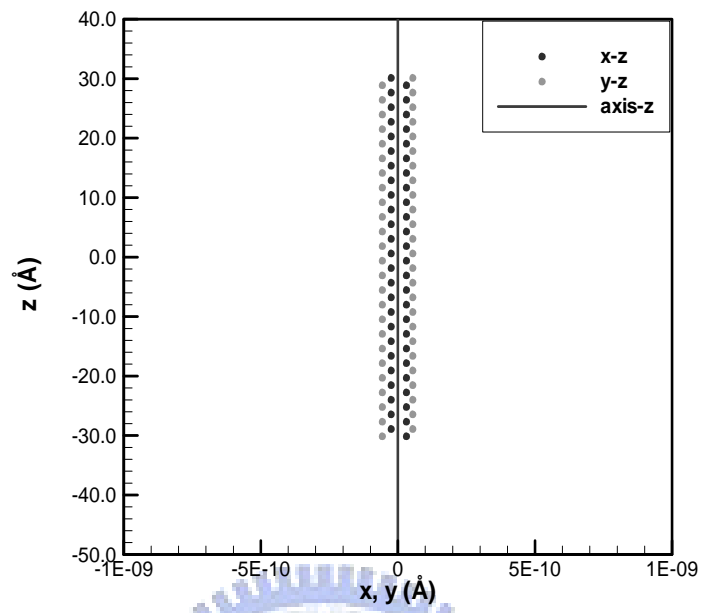
(a)



(b)

圖 3.20 雙壁碳管(9,9) (14,14)在平衡條件(B)下之(a) 扭轉力變化圖 (b)

層間凡得瓦勢能變化圖



(d)

圖 3.20 雙壁碳管(9,9) (14,14)在平衡條件(B)下之

(c) 內管中心軸 (d)外管中心軸