



单层石墨莫比乌斯纳米带的形成判据和能量变化

庞刚^{①*}, 唐少强^{①②}, 孙强^{②③}

① 北京大学力学与空天技术系, 北京大学工学院, 北京 100871;

② 北京大学应用物理与技术研究中心, 北京 100871;

③ 北京大学先进材料与纳米技术系, 北京大学工学院, 北京 100871

* E-mail: panggang_pku@sina.com

收稿日期: 2008-08-25; 接受日期: 2009-06-09

教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-06-0011)和博士点基金(编号: 200800010013)资助项目

摘要 莫比乌斯带是一种无向的几何面, 从带面上任何一点出发都可到达带面上任何一点. 可以通过对一个二维矩形带的扭转对接得到莫比乌斯带. 单层石墨纳米材料 Graphene 的发现为研究莫比乌斯带提供了一个真实的物理模型. 然而与纯粹几何面不同, 在 Graphene 莫比乌斯带结构中碳原子分布是离散的, 由于平面 Graphene 的平衡键长约为 1.42 Å, 在形成莫比乌斯带后键长将发生一定变化, 这就使得并非对于任意数目的碳原子 Graphene 平面都会形成相应的莫比乌斯带结构. 这里有两个基本问题需要回答: (i) 平面 Graphene 形成莫比乌斯带需要满足什么条件. (ii) 当平面 Graphene 形成莫比乌斯带之后, 由于键长键角的变化引起的能量变化是怎样的. 本文第一次系统地研究了这一体系. 根据 Lindemann 判据, 我们发现当平面 Graphene 的横纵单元数之比小于 7 时, 不存在满足我们假设的莫比乌斯带, 当 Graphene 的横纵单元数之比大于 50 时, 存在满足我们假设的莫比乌斯带. 当 Graphene 的横纵单元数之比处于 7~50 之间时, 我们给出了判别莫比乌斯带存在性的计算方法. 应用遗传算法我们发现, 随着原子数的增加, 由平面 Graphene 变化到莫比乌斯带所产生的弹性形变能是呈指数递减的.

关键词

单层石墨纳米结构
莫比乌斯带
林德曼判据
弹性能量
遗传算法

Graphene是由单层碳原子六圆环组成的平面网状结构. 这种结构新近成为材料科学和凝聚态物理领域所关注的热点课题. 这种严格二维的物质显示出极好的晶体和电学特性, 它所具有的这些性质已经使它展现出作为新的物理学的丰富内涵和潜在的应用价值^[1].

很长时间以来, 单层石墨结构材料只存在于人们的想象之中, 仅仅是物理理论模型玩具, 被称为“学院物质”^[2]. 被认为是不存在的, 单层石墨碳纳米

管的结构也被认为是不稳定的.

早在七十多年前, 朗道就曾经讨论并认为平面的晶体物质是动力学不稳定的而且是不可能存在的^[3,4]. 他的理论指出, 低维晶体网格上发散的热波动分布会引起原子的位移, 以至于引起在任意有限温度下晶体结构的不协调性. 事实上, 随着石墨层数的减少, 结构的熔点将会快速下降, 当石墨结构的层数下降到 12 层时, 结构就成为不稳定的了^[5,6]. 由于这个原因, 单层石墨纳米结构长时间被认为只是 3 维

石墨结构的一部分.

直到 2004 年, 这种起码的常识被单层石墨 Graphene^[7] 和另一种 2 维晶体结构的发现所否定^[8]. 也许是因为单层石墨结构是从三维的石墨结构中抽取出的, 体系原子间的很小的距离以及很强的原子键合作用保证了即使在升温的条件下热波动也无法使得原子发生位移^[9,10]. 还有补充观点认为, 单层石墨结构发生卷曲, 以至于结构的弹性形变而抑制了热波动作用^[11], 实际上我们的工作也是沿着最小化弹性形变能进而确定莫比乌斯带的结构的思路进行的.

关于 Graphene 的实验发现引发了更多的研究兴趣. 许多由 Graphene 进行拓扑变形后生成的结构也不再仅仅存在于人们想象中, 它们千奇百怪的性质吸引着好奇的人们.

在这篇文章中我们也将对这种不再是假想的材料中的一种可能结构, 莫比乌斯带的性质进行一些分析和讨论.

1 问题的提出

我们先来介绍 Graphene 的定义. 所谓 Graphene, 指的就是由单层碳原子所组成的片状结构(图 1).

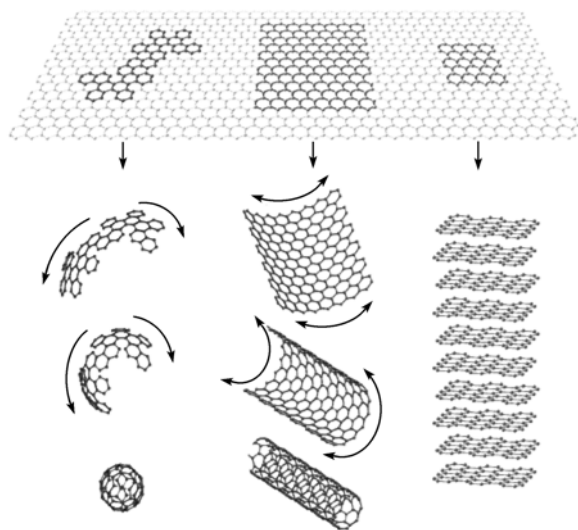


图 1 如图所示最上面片状结构就是 Graphene^[1]

我们称图 1 最上方的片状结构为 Graphene, 我们看出这种结构经过折叠扭曲可以构成许多在拓扑上互不等价的单层石墨结构. 更加详细的情况可以参

看 Geim 和 Novoselov 的文献^[1]. 其中对 Graphene 进行了详细地描述, 并介绍了这方面的研究历史和 Graphene 很多奇特的物理和材料学特性.

再来介绍莫比乌斯带. 与我们日常所见的很多曲面不同, 莫比乌斯带是无向的. 一个曲面有向, 就是说它的局部坐标卡是相容的^[12], 我们不再作深入说明, 只是在直观上解释这件事情, 例如柱面是有向的, 可认为向就是柱面的外侧和内侧. 也就是说, 如果从柱面外侧上一点出发, 无论怎样走也不会到达柱面的内侧. 而莫比乌斯带的结构是无法区分内侧和外侧的, 从莫比乌斯带上任一点出发, 却可以到达带面上的任何一点.

这样一个纳米带结构并非凭空想象, 一些研究也讨论了这种结构合成的可能性^[13]. 同样, 合成材料分子结构与物理性质之间的密切关系也是很多研究者的兴趣所在^[14,15]. 我们在这里会讨论一个卷成莫比乌斯带状的 Graphene, 如果这个结构存在, 它究竟具有怎样的物理和几何性质.

我们首先讨论的将是: 如果 Graphene 可以卷成这样一个结构且保持每个碳原子六圆环拓扑不变, 它应该满足什么条件.

这样的结构首先需要一定的总原子数, 并非对任意给定原子总数的 Graphene 都存在相应的莫比乌斯结构. 下面我们使用一些标记来进行我们的讨论, 在后面我们将会一直使用这些量, 以便说明问题.

我们在上面的带中, 定义沿纸页上下方向的单元数为 m , 称为纵单元数; 定义沿纸页左右方向的单元数为 n , 称为横单元数. 在这里我们可以看出 $m=3$, $n=8$. 这样我们定义了对于平带的描述, 做莫比乌斯变换后实际就是把带最左侧和最右侧的突出单元反向粘合, 实际原子数要减去粘合处的重叠原子数. 这样, 对于锯齿型若有 m 行, n 列, 那么一列原子数为 $4m$ 个, 共 n 列, 共有碳原子 $4nm$ 个. 同理对于城墙型一列原子数将会是 $4m+2$, 共 n 列, 共有原子 $(4m+2)n$ 个.

这样我们就得到了可能产生莫比乌斯单层石墨结构的可能原子数. 我们还要说明链的概念, 如图 2 所示, 我们称每一条由左到右的锯齿形首尾相接的碳碳键链为链. 图中给出了从链 1 到链 6.

下面我们将把平带上的六边形原子结构转化成

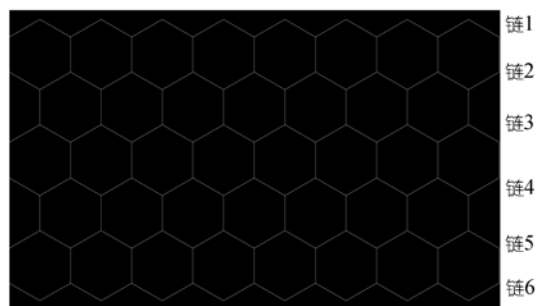


图2 每一条由左到右锯齿形首尾相接的碳碳键链称链

为莫比乌斯带结构. 设想满足条件的碳原子吸附在一条带上, 碳原子固连在这条带上. 若将带进行扭转变形, 那末碳原子将随着进行变化. 只要在初始的带上给出碳原子的蜂窝网状结构, 那么变形之后的碳原子自然就形成了莫比乌斯的带状结构, 并且保持每个碳原子六圆环结构不变.

从二维平带到莫比乌斯带的变化分为两步, 首先将平带变化到一个柱面, 其次从柱面变化到莫比乌斯带, 对于从柱面到莫比乌斯带的变化, 保持柱面的中线不变并沿带中线对带进行旋转, 很自然的考虑旋转沿弧长是均匀的. 从平带到柱面的映射为

$$x, z \rightarrow r \cos\left(\frac{x}{r}\right), r \sin\left(\frac{x}{r}\right), z - \frac{h}{2}, \quad (1)$$

其中, $r = \frac{\sqrt{3}cn}{2\pi}$, $h = 3(m-1)c + 2c = 3mc - c$. c 为碳碳键长 $1.42 \text{ \AA}$. r 为柱面半径. 从柱面到莫比乌斯带的映射为

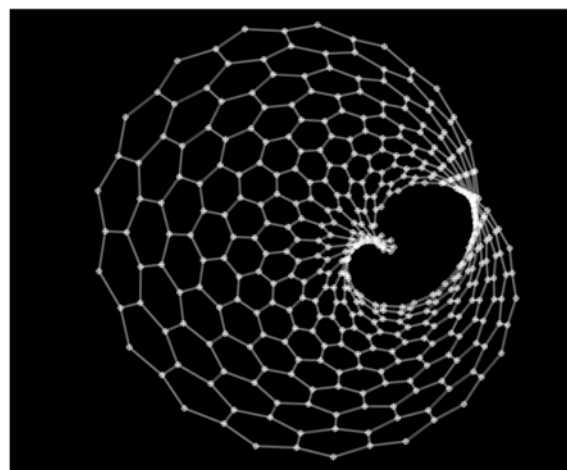
$$\begin{aligned} r \cos \theta, r \sin \theta, h \rightarrow (r + z \sin(0.5k\theta)) \cos \theta, \\ (r + z \sin(0.5k\theta)) \sin \theta, z \cos(0.5k\theta), \end{aligned} \quad (2)$$

复合(1), (2)这两个映射, 得到

$$\begin{aligned} (x, z) \rightarrow \left(r + \left(z - \frac{h}{2} \right) \sin\left(\frac{0.5kx}{r}\right) \right) \cos\left(\frac{x}{r}\right), \\ \left(r + \left(z - \frac{h}{2} \right) \sin\left(\frac{0.5kx}{r}\right) \right) \sin\left(\frac{x}{r}\right), \\ \left(z - \frac{h}{2} \right) \cos\left(\frac{0.5kx}{r}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

其中, k 为旋转次数, 由于旋转奇数次的莫比乌斯带是拓扑等价的, 也就是说, 旋转奇数次的莫比乌斯带的碳原子的连接状况是完全等价的^[15]. 我们主要考

虑 $k = 1$ 的情况. 下面是一组给定的 m, n , 按照上面的变换形成的单层石墨莫比乌斯纳米带.


 图3 $m = 5, n = 20$, 共 400 个原子的莫比乌斯纳米带

从纯数学角度看, 上述的变换是可行的, 但发现在图 3 中碳碳键的形变非常大, 在实际情况下, 物质可能会出现由于距离过大而发生熔解, 或距离过小而由于原子间作用力的原因使得碳碳键连接状况发生改变, 以至于体系拓扑结构发生变化的问题. 在下节, 我们将在一定假设下解决这个问题.

2 满足物理条件单层石墨纳米莫比乌斯结构的判据

由上面的讨论我们知道, 某些莫比乌斯结构中有一些结构的碳碳键长形变非常大, 在现实情况中可能会发生物质结构破坏, 而距离太近的分子可能会在连接状况上破坏莫比乌斯带的六圆环单元的拓扑结构, 这样我们必须对原子结构作一定的限制.

为了保证碳原子之间的键合, 我们假设对于变换后的莫比乌斯带的结构满足林德曼判据, 也就是碳碳键长伸缩不超过 10%, 它广泛应用于材料的熔解特性. 在这样的条件下我们也可以使用材料力学的方法来对能量进行优化(小位移), 从而得到一个我们所建立的模型意义下的可能存在的单层石墨莫比乌斯结构.

如第 1 节所说的, 我们先考虑平带上的两个原子的坐标(如图 4 所示) $(u_1, v_1), (u_2, v_2)$, 将之变化到柱面之后用柱坐标表出, 分别记作 $(r \cos \theta_1, r \sin \theta_1, z_1)$,



图 4 带边缘上的碳原子六圆环上的碳原子坐标关系

$(r \cos \theta_2, r \sin \theta_2, z_2)$, 这样在运算上也将会有适当的简化. 经过莫比乌斯变换后:

$$\begin{aligned} r \cos \theta &\Rightarrow \left(r + z \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) \cos \theta, \\ r \sin \theta &\Rightarrow \left(r + z \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) \sin \theta, \\ z &\Rightarrow z \cos \left(\frac{k\theta}{2} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

我们需要考虑平带上所有碳原子六圆环上的碳键经过莫比乌斯变换之后的键长变化.

如图 4 和 5 所示, 平带变换成柱面时柱面半径满足 $2\pi r = \sqrt{3}\pi nc$ (字母意义同上节的说明). 又由于我们计算的是所有碳原子六圆环碳键键长经过莫比乌斯变换之后和原来键长的差异. 那么需要计算如图 4 链 1 上的 1-2 和 2-3 等原子之间的距离变化, 链 2 上 5-6 和 6-7 等原子之间的距离变化, 以及两链之间 1-5 和 3-7 等原子之间的距离变化. 我们称形如键 1-2, 键 3-4, 键 6-7 这样倾斜向右上的键为 A 型键, 形如键

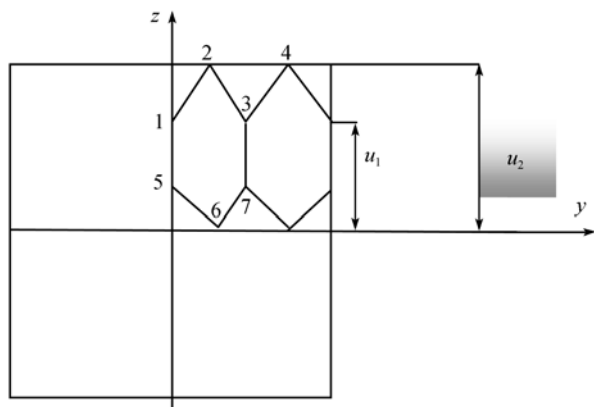


图 5 变换到柱面后在带边缘上的碳原子六圆环上的碳原子的坐标关系

2-3, 键 5-6, 这样倾斜向左下的键为 B 型键, 形如键 1-5, 键 3-7 这样上下方向的键为 C 型键. 这样的每一对原子在柱面上的坐标 $(r \cos \theta_1, r \sin \theta_1, z_1)$ 和 $(r \cos \theta_2, r \sin \theta_2, z_2)$, θ_1 和 θ_2 相差为一个常数 α , 对于 A 型键, 有 $z_1 > z_2$, 对于 B 型键, 有 $z_1 < z_2$, 且 $|z_1 - z_2|$ 为定值. 这样上述的每对原子, 坐标分别为 $(r \cos \theta, r \sin \theta, z_1)$ 和 $(r \cos(\theta + \alpha), r \sin(\theta + \alpha), z_2)$. 两原子位置坐标经过从柱面到莫比乌斯带的变换后的距离将是下面一个相当冗长的式子:

$$\begin{aligned} L^2 &= \left(\left(r + z_1 \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) \cos \theta \right. \\ &\quad \left. - \left(r + z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \right) \cos(\theta + \alpha) \right)^2 \\ &\quad + \left(\left(r + z_1 \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) \sin \theta \right. \\ &\quad \left. - \left(r + z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \right) \sin(\theta + \alpha) \right)^2 \\ &\quad + \left(z_1 \cos \left(\frac{k\theta}{2} \right) - z_2 \cos \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \right)^2 \\ &= 2r^2 - 2r^2 \cos \theta + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + z_1 \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) (1 - \cos \alpha) + z_1^2 + z_2^2 \\ &\quad - 2z_1 z_2 \cos \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{k\theta}{2} \right) \\ &\quad - 2z_1 z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \cos \alpha, \end{aligned} \quad (5)$$

L 代表变换之后的碳键键长.

这是未作伸缩变换之前得到的距离. 现在我们

对柱面作变换, 如图 4 所示, 使得柱面沿圆周方向扩大 l_1 倍, 沿纵向扩大 l_2 倍, 代入(5)式, 得到经过莫比乌斯变换之后的两碳原子之间的平方和为

$$\begin{aligned} L^2 = & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \right. \\ & \left. + z_1 \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \right) (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 + (z_1^2 + z_2^2 \\ & - 2z_1 z_2 \cos \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{k\theta}{2} \right) \\ & - 2z_1 z_2 \sin \left(\frac{k\theta + k\alpha}{2} \right) \sin \left(\frac{k\theta}{2} \right) \cos \alpha) l_2^2, \quad (6) \end{aligned}$$

现在我们需要寻找使得任意两个有键相连的碳原子在莫比乌斯变换之后的键长满足伸缩比均不超过 10% 的 l_1, l_2 , 这样我们就找到了对给定的总原子数可能存在的单层石墨莫比乌斯带的结构。

2.1 l_2 应该满足的条件

先来考察平带六边形纵向两原子(C 型键)之间的距离, 在(6)式中取 $|z_1 - z_2| = c$, $\alpha = 0$, 得: $L^2 = l_2^2 c^2$. 要满足 $0.9c \leq L \leq 1.1c$, 得: $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 时, C 型键满足伸缩条件。

2.2 满足 l_2 所应满足条件的前提下 l_1 应该满足的条件

在 $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 的范围内, 我们只需考察前面定义的所有链上 A 型和 B 型碳碳键长的变化。下面主要讨论旋转一次也就是 $k = 1$ 时的莫比乌斯带结构。前述的每对原子在经过拉伸以及莫比乌斯变化之后, 得到的距离的平方和为

$$\begin{aligned} L^2 = & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \right. \\ & \left. + z_1 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 + \left(z_1^2 + z_2^2 \right. \\ & \left. - 2z_1 z_2 \cos \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \right. \\ & \left. - 2z_1 z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos \alpha \right) l_2^2, \quad (7) \end{aligned}$$

其中 $0.9c \leq L \leq 1.1c$, 且满足 $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 。由于限制在第 i 条链上, 此时若在链 1 上, 则有

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}; \end{cases} \quad (k \text{ 为奇数, A 型键}),$$

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}. \end{cases} \quad (k \text{ 为偶数, B 型键}).$$

其余链上的关系不再一一列出。其中 m, n 就是纵向和横向单元数, c 为碳碳键平衡键长, 我们取为 1.42, 单位是 Å, r 为柱面半径, c_1 是为了保证在由平带到环带的变换保持碳碳键长不变而引入的量, 其中

$$c_1 = \sqrt{c^2 - \left(r - r \cos \left(\frac{\pi}{n} \right) \right)^2 - r^2 \sin^2 \left(\frac{\pi}{n} \right)}, \quad (8)$$

经过一些变形我们将上式化为下面的式子:

$$\begin{aligned} L^2 = & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 \\ & + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) + z_1 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \\ & \times (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right. \\ & \left. + 2z_1 z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) (1 - \cos \alpha) \right) l_2^2, \quad (9) \end{aligned}$$

情形 1 当 $n \gg m, n \gg 1$ 时, 由 $r = \sqrt{3}cn/2\pi$ 得到

$\frac{z_1}{r}, \frac{z_2}{r} \ll 1$. 且由 $l_2 \leq 1.1$, 我们可以得

$$\begin{aligned} L^2 \geq & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \right. \\ & \left. + z_1 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 \\ \geq & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 - 2r(z_2 + z_1)(1 - \cos \alpha) l_1 \times 1.1, \end{aligned}$$

又由 $L^2 \leq 1.21c^2$, 得到

$$\begin{aligned} & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 \\ & - 2r(z_2 + z_1)(1 - \cos \alpha) l_1 \times 1.1 \leq 1.21c^2, \end{aligned}$$

也就是

$$2r^2 l_1^2 - 2r(z_2 + z_1) l_1 \times 1.1 \leq \frac{1.21c^2}{1 - \cos \alpha},$$

可以得到 l_1 是有界的。又

$$\begin{aligned} \frac{z_1}{r}, \frac{z_2}{r} &\approx 0, \quad 1 - \cos \alpha \approx \frac{\pi^2}{2n^2}, \\ z_1 z_2 (1 - \cos \alpha) &\approx (2(m-1)(c+c_1) + c + c_1) \\ &\quad \times (2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1) \frac{\pi^2}{2n^2} \\ &\approx \frac{8m^2 c^2 \pi^2}{n^2} \approx 0, \end{aligned}$$

再由 l_1, l_2 有界, 将这些关系式代入(7)式, 则有

$$\begin{aligned} L^2 &\approx \frac{3c^2}{8} l_1^2 + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) l_2^2 \\ &\approx \frac{3c^2}{8} l_1^2 + c_1^2 l_2^2, \end{aligned} \quad (10)$$

在 $n \gg 1$ 时, $c_1 \approx c$, 此时我们得到要使 L 满足

$$0.9c \leq L \leq 1.1c,$$

只需

$$\begin{aligned} \frac{3c^2}{8} l_1^2 + c^2 l_2^2 &\geq (0.81 + \varepsilon) c^2, \\ \frac{3c^2}{8} l_1^2 + c^2 l_2^2 &\leq (1.21 - \varepsilon) c^2 \end{aligned}$$

即可. ε 是一个依赖于 m, n 的小量, 当 n, m 继续同时 $\rightarrow +\infty$ 时, ε 对 n, m 依赖关系渐渐减弱. 当 n 足够大, 且 n/m 足够大时, 显然不等式存在满足 $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 的解. 由此我们得到结论, 当 n 足够大, 且 n/m 足够大时, 一定存在均匀旋转的单层石墨莫比乌斯纳米带. 我们还将通过计算寻找 n/m 尽可能小的值.

情形 2 在一条链上(图 2), 碳碳键长有表达式:

$$\begin{aligned} L^2 &= (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 \\ &\quad + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. - 2z_1 z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos \alpha \right) l_2^2, \end{aligned}$$

对 θ 求导, 得到导数为

$$\begin{aligned} &2 \left(z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) + z_1 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) r l_1 l_2 \\ &+ 2z_1 z_2 \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) l_2^2, \end{aligned} \quad (11)$$

约去 $2l_2$, 得到导数为

$$\begin{aligned} &\left(z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) + z_1 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) r l_1 \\ &+ z_1 z_2 \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) l_2. \end{aligned} \quad (12)$$

若 $|z_1 - z_2|$ 为定值, 当 θ 为定值时, (12) 为关于 z_1 的二次式, 那么键长平方为关于 z_1 的三次多项式, 又由于键长平方为正, 由三次多项式性质我们可得到整个带上键长的最大伸长和缩短出现在平带边缘碳原子六圆环的碳碳键以及使得(12)取得 0 的 z_1 对应链的碳碳键上. 所以我们需讨论平带边缘的四条链(在图 2 中为链 1, 2, 5, 6)和使得(12)取得 0 的 z_1 对应链上的键长在莫比乌斯变换下的变化情况. 首先讨论在一条固定链上满足伸缩比的 l_1, l_2 的存在性, 整个带满足伸缩比的 l_1, l_2 的存在性可由满足所有链的 l_1, l_2 的存在性判断(若有一条链的 l_1, l_2 不存在, 那么问题无解, 若所有链的 l_1, l_2 都存在, 而它们没有公共的 $l_1 - l_2$ 区域, 问题也无解, 若有公共的 $l_1 - l_2$, 解存在). 以链 1 为例说明, 在链 1 上需要满足 $0.81c^2 \leq L^2 \leq 1.21c^2$ 且满足

$0.9 \leq l_2 \leq 1.1$. 此时, $\alpha = \frac{\pi}{n}$, 在 $\theta = \frac{k\pi}{n}$ 时,

($k = 0, 1, 2, \dots, 2n-1$), 有

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}; \end{cases} \quad (k \text{ 为奇数, A 型键}),$$

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}. \end{cases} \quad (k \text{ 为偶数, B 型键}).$$

当对 θ 没有限制时, 我们知道对于给定的 l_1, l_2 , (7)式取 l_1, l_2 为参数且在给定的链上以 θ 为自变量时, (7)式在 $[0, 2\pi]$ 上总有极值点, 以这些总是存在的极值点为自变量来刻画莫比乌斯带的性质. 将(12)展开变形后得到

$$\begin{aligned} &l_2 \left(r \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta}{2} + \alpha_1\right)} \gamma \right. \\ &\left. + z_1 z_2 \sin\left(\theta + \frac{\alpha}{2}\right) \right), \end{aligned} \quad (13)$$

其中

$$\gamma = \frac{l_1}{l_2}, \quad \cos \alpha_1 = \frac{z_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) + z_1}{\sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) z_1 z_2}}.$$

在链 1 上, 若 L 在 θ_0 处取极值, 那么

$$\gamma(\theta_0) = -\frac{z_1 z_2 \sin\left(\theta_0 + \frac{\alpha}{2}\right)}{r \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta_0}{2} + \alpha_1\right)}}, \quad (14)$$

我们要讨论的是这条链上任意两个有键相连的原子之间的键长

$$\begin{aligned} F(\gamma) = & \left(\left(2r^2 - 2r^2 \cos \alpha \right) \gamma^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \right. \right. \\ & \left. \left. + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) (1 - \cos \alpha) \gamma \right. \\ & \left. + (z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right. \\ & \left. - 2z_1 z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos \alpha \right). \end{aligned} \quad (15)$$

在上述 $\gamma(\theta_0)$ 下满足 $0.81c^2 \leq L^2 \leq 1.21c^2$ 和 $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 的 θ_0 的范围. 注意到

$$L^2 = F(\gamma(\theta_0)) l_2^2 = f(\theta_0) l_2^2, \quad (16)$$

考虑在这条链上的任意键长满足 $0.81c^2 \leq f(\theta_0) l_2^2 \leq 1.21c^2$, 且有 $0.9 \leq l_2 \leq 1.1$ 的 θ_0 的范围. 实际上我们只需计算在这条链上满足 $\theta = \frac{k\pi}{n}$,

($k = 0, 1, 2, \dots, 2n-1$), 有

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}; \end{cases} \quad (k \text{ 为奇数, A 型键}),$$

$$\begin{cases} z_1 = 2(m-1)(c+c_1) + c + 2c_1 - \frac{h}{2}, \\ z_2 = 2(m-1)(c+c_1) + c + c_1 - \frac{h}{2}. \end{cases} \quad (k \text{ 为偶数, B 型键}).$$

$\sqrt{\frac{1.21c^2}{f(\theta_0)}} = g_1(\theta_0)$ 在 $\theta_0 - l_2$ 平面上处于 $l_2 = 0.9$ 这条直

线之上的 θ_0 的范围 ϕ_k , 以及 $\sqrt{\frac{0.81c^2}{f(\theta_0)}} = g_2(\theta_0)$ 在

$\theta_0 - l_2$ 平面上处于 $l_2 = 1.1$ 之下的 θ_0 的范围 ϕ_k . 这两个范围是能够精确计算的(将在后面说明). 在解得这条链上所有这些范围 ϕ_k 之后, 所有它们的交 ψ 就是满足在这条链上任意碳碳键长伸缩比不超过 10% 的结构极值点 θ_0 的范围 ψ . 有了这个 ψ , 可进一步计算出 $\gamma(\theta)$ 在 ψ 上的值域, 这个值域也可精确计算(后面说明). 该值域是包含存在解的横纵伸缩比 $\frac{l_1}{l_2}$ 的集合. 实际上这些比值 γ 是有重数的. 如果对于

$a, b \in \psi$, $a \neq b$, 有 $\gamma(a) = \gamma(b)$, 我们称 $\gamma(a)$ 是有重数的. 若有 $a_i (1 \leq i \leq k)$, 满足

$$\gamma(a_i) = \text{const} (1 \leq i \leq k),$$

我们称 $\gamma(a_i)$ 重数为 k , 实际上在我们的问题中, γ 的重数是有限的(后面说明). 对于给定的

$$\gamma(\theta_0) = -\frac{z_1 z_2 \sin\left(\theta_0 + \frac{\alpha}{2}\right)}{r \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta_0}{2} + \alpha_1\right)}},$$

$\gamma(\theta_0)$ 的值可能在 $[0, 2\pi]$ 中许多点取得相同的值, 若有解存在, 那么必须确保 ψ 中包含使得 $\gamma(\theta)$ 相等的所有的 θ 值. 若不存在这样的点组, 那么在这条链上总有碳碳键长变化不满足规定. 这样需要计算出 $\gamma(\theta)$ 在 ψ 上的不同重数处的值域和 $\gamma(\theta)$ 在 $[0, 2\pi]$ 上的不同重数处的值域, 对于计算出的值域比较重数, 若对于某些值域处两者的重数是相等的, 这些值域就是这条链上满足规定条件的 $\frac{l_1}{l_2}$ 的范围 ξ . 要确定

$\gamma(\theta)$ 在有限区间上的重数, 只需考虑它的奇异性和单调性. 这些性质我们可以精确计算(后面说明). 而有了 γ 范围 ξ , 计算得到 $\gamma^{-1}(\xi)$, $\gamma^{-1}(\xi)$ 必然 $\subset \psi$, 而 ψ 又是在这条链上满足所有碳碳键伸缩比条件且是这条带上极值点的极角的集合. 如果第 i ($i = 1, 2, 3, 4$) 条链上的 γ 的满足重数条件的值域 ξ_i , 有 $\bigcap_i \xi_i \neq \emptyset$, 那么我们可得到, 存在满足伸缩比

条件的莫比乌斯带, 并且由反推的过程, 条件还是充要的.

综上所述得到:

判据 1 对于任意给定的横纵单元数 m, n , 存在满伸缩比不超过 10% 的沿中线弧长均匀转动的锯齿型莫比乌斯结构的充要条件是上面定义的每条链上的横纵伸缩比集合 ζ_i 非空, 且 $\bigcap_i \zeta_i$ 非空.

判据 2 对于足够大纵单元数 m, n , 若 n/m 足够大, 那么一定存在满足伸缩比不超过 10% 的沿中线弧长均匀转动的锯齿型莫比乌斯带结构, 且横纵伸缩值 l_1, l_2 在

$$0.81c^2 \leq \frac{3c^2}{8}l_1^2 + c_1^2l_2^2, \quad (17)$$

$$\frac{3c^2}{8}l_1^2 + c_1^2l_2^2 \leq 1.21c^2 \quad (18)$$

中有解, 其中 c, c_1 见前述的定义.

运用定理 2 在经过一些搜索计算后发现在 n/m 大于等于 50 时, 是存在满足伸缩比条件的单层石墨莫比乌斯纳米带的. 在 n/m 更小时, 需使用定理 1 所述的方法进行计算.

我们已经给出了判定一个横纵单元数分别为 m, n 时是否存在满足条件的沿中线弧长均匀转动的单层石墨莫比乌斯带结构的命题, 上面命题说明, 通过计算, 我们是确定对于给定的 m, n , 是否存在满足伸缩条件且保持碳六圆环拓扑不变的旋转角度与带中线弧长呈线性关系的单层石墨莫比乌斯带结构.

3 判据的计算证明方法

下面说明前面提到的几个问题的实现.

(i) 对于(15)中的 $f(\theta)$, $\sqrt{\frac{1.21c^2}{f(\theta_0)}} = g_1(\theta_0)$ 在 $\theta_0 - l_2$ 平面上处于 $l_2 = 0.9$ 之上的 θ_0 的范围 ϕ , 以及 $\sqrt{\frac{0.81c^2}{f(\theta_0)}} = g_2(\theta_0)$ 在 $\theta_0 - l_2$ 平面上处于 $l_2 = 1.1$ 之下的 θ_0 的范围 ϕ 的计算, 要求解的实际是满足 $\frac{0.81c^2}{1.21} \leq$

$f(\theta_0) \leq \frac{1.21c^2}{0.81}$ 和的 θ_0 的范围 ϕ , 只需求解方程:

$$f(\theta_0) = \frac{0.81c^2}{1.21}, \quad (19)$$

$$f(\theta_0) = \frac{1.21c^2}{0.81}, \quad (20)$$

并且利用 $f(\theta)$ 的连续性, 就能得到满足条件的 θ_0 的范围. 实际上

$$\begin{aligned} F(\gamma) = & \left(\left(2r^2 - 2r^2 \cos \alpha \right) \gamma^2 + 2r \left(z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + z_1 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) (1 - \cos \alpha) \gamma \right. \\ & \left. + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. - 2z_1 z_2 \sin \left(\frac{\theta + \alpha}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos \alpha \right) \right) \end{aligned}$$

在一条固定带上的某两个有碳碳键相连接的碳原子处, 在

$$\gamma(\theta_0) = - \frac{z_1 z_2 \sin \left(\theta_0 + \frac{\alpha}{2} \right)}{r \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) z_1 z_2 \cos \left(\frac{\theta_0}{2} + \alpha_1 \right)}}$$

的时候若有 $f(\theta_0) = \frac{0.81c^2}{1.21}$ 或 $f(\theta_0) = \frac{1.21c^2}{0.81}$, 我们作如下变换:

$$\cos \left(\frac{\theta_0}{2} \right) = u, \sin \left(\frac{\theta_0}{2} \right) = v,$$

$$\begin{aligned} \sin \left(\theta_0 + \frac{\alpha}{2} \right) &= \sin(\theta_0) \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) + \cos(\theta_0) \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right) \\ &= 2 \cos \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) \\ &\quad + \left(2 \cos^2 \left(\frac{\theta_0}{2} \right) - 1 \right) \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right) \\ &= 2 \cos \left(\frac{\alpha}{2} \right) uv + (2u^2 - 1) \sin \left(\frac{\alpha}{2} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \left(\frac{\theta_0}{2} + \alpha_1 \right) &= \cos \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \cos \alpha_1 - \sin \left(\frac{\theta_0}{2} \right) \sin \alpha_1 \\ &= \cos \alpha_1 u - \sin \alpha_1 v. \end{aligned}$$

可将两个等式(18), (19)化为

$$\begin{cases} D_1u^4 + D_2u^3 + D_3u^2 + D_4u \\ + (D_5u^3 + D_6u^2 + D_7u + D_8)v + D_9 = 0, \\ E_1u^4 + E_2u^3 + E_3u^2 + E_4u \\ + (E_5u^3 + E_6u^2 + E_7u + E_8)v + E_9 = 0, \end{cases} \quad (21)$$

我们再移项就得到

$$\begin{cases} (D_1u^4 + D_2u^3 + D_3u^2 + D_4u + D_9)^2 \\ = (D_5u^3 + D_6u^2 + D_7u + D_8)^2 (1-u^2), \\ (E_1u^4 + E_2u^3 + E_3u^2 + E_4u + E_9)^2 \\ = (E_5u^3 + E_6u^2 + E_7u + E_8)^2 (1-u^2). \end{cases} \quad (22)$$

这是两个一元八次多项式方程, 可以数值求解.

我们可得, 在 F_D 两个零点 a_k, a_{k+1} 之间任取一点 a , 那么若有 $F_D\left(\cos\left(\frac{a}{2}\right), \sin\left(\frac{a}{2}\right)\right) < 0$, 其中,

$$F_D(u, v) = D_1u^4 + D_2u^3 + D_3u^2 + D_4u + (D_5u^3 + D_6u^2 + D_7u + D_8)v + D_9,$$

那么在区间 $[a_k, a_{k+1}]$ 上 $F_D(u, v)$ 是小于或等于 0 的.

在 F_E 两个零点 b_k, b_{k+1} 之间任取一点 b , 那么若有

$$F_E\left(\cos\left(\frac{b}{2}\right), \sin\left(\frac{b}{2}\right)\right) < 0, \text{ 其中,}$$

$$F_E(u, v) = E_1u^4 + E_2u^3 + E_3u^2 + E_4u + (E_5u^3 + E_6u^2 + E_7u + E_8)v + E_9,$$

那么在区间 $[b_k, b_{k+1}]$ 上 $F_D(u, v)$ 是小于或等于 0 的.

以此类推, 我们可解得满足条件的范围 ϕ .

(ii) 注意到

$$\gamma(\theta_0) = -\frac{z_1 z_2 \sin\left(\theta_0 + \frac{\alpha}{2}\right)}{r \sqrt{z_1^2 + z_2^2 + 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta_0}{2} + \alpha_1\right)}}$$

求导之后作变换 $\cos\left(\frac{\theta_0}{2}\right) = u, \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) = v$, 那么

$\gamma'(\theta_0)$ 关于 u, v 成为有理函数, 按照 (i) 的讨论我们可以解得它的小于 0 的区间或是大于 0 的区间, 这样, 再加入函数的奇点的性质 ($\pi - 2\alpha_1$ 等等) 我们就获得了 $\gamma(\theta_0)$ 的增减性. 有了增减性的信息, 我们就可计算 $\gamma(\theta_0)$ 的正值域和不同值域的重数. 另外, 我们由

$\gamma(\theta_0)$ 关于 u, v 成为有理函数推出满足函数值相等的 $\gamma(\theta_0)$ 的自变量 θ_0 个数为有限 (我们在前面定义的重数有限).

这些问题解决后按照上一节的方法, 我们就可以判别对一组给定的 m, n , 是否存在满足伸缩比条件的从极角为 0 处开始的沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯带单层石墨结构.

事实上对于 n/m 较小的 m, n , 可以直接由图形计算证明不存在满足条件的沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯带的结果, 而不需使用上面的计算方法进行判别. 下面给出这样的例子.

由图 6 我们看到在 $m=2, n=5$ 时, T1, T2 两条直线之间的部分是满足 $l_2 \leq 0.9, l_2 \geq 1.1$ 的解, T3, T4 两条曲线之间的部分为 $\theta = \pi - \alpha$ 时在链 1 上满足:

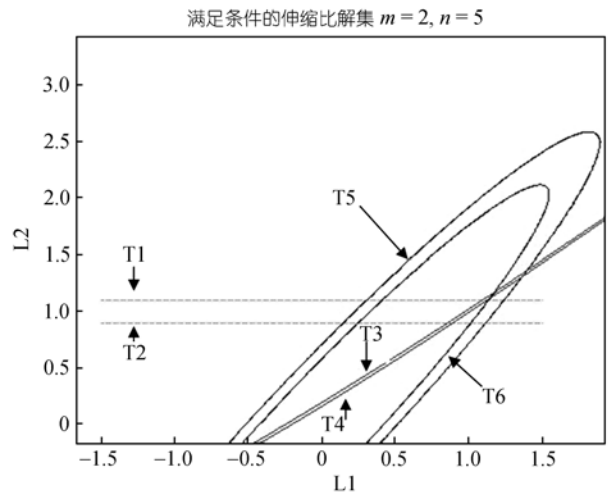


图 6 图形方法判别当 $m=2, n=5$ 莫比乌斯带的存在性

$$\begin{aligned} & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \\ & \times (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \\ & - 2z_1 z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos \alpha \Big) l_2^2 \leq 1.21c^2, \\ & (2r^2 - 2r^2 \cos \alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \\ & \times (1 - \cos \alpha) l_1 l_2 + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1 z_2 \cos\left(\frac{\theta + \alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \end{aligned}$$

$$-2z_1z_2 \sin\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\alpha \Big|_2^2 \geq 10.81c^2,$$

也就是 $0.81c^2 \leq L^2 \leq 1.21c^2$ 的 l_1-l_2 解, T5, T6 两条曲线之间的部分为 $\theta = \pi - \alpha$ 时在链 2 上满足:

$$\begin{aligned} & (2r^2 - 2r^2 \cos\alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \\ & \times (1 - \cos\alpha) l_1 l_2 + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1z_2 \cos\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right. \\ & \left. - 2z_1z_2 \sin\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\alpha \right) l_2^2 \leq 1.21c^2, \\ & (2r^2 - 2r^2 \cos\alpha) l_1^2 + 2r \left(z_2 \sin\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) + z_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \\ & \times (1 - \cos\alpha) l_1 l_2 + \left(z_1^2 + z_2^2 - 2z_1z_2 \cos\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \right. \\ & \left. - 2z_1z_2 \sin\left(\frac{\theta+\alpha}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos\alpha \right) l_2^2 \geq 10.81c^2, \end{aligned}$$

也就是 $0.81c^2 \leq L^2 \leq 1.21c^2$ 的 l_1-l_2 解, 这是一组二次曲线(椭圆和双曲线)的解的集合. 本来我们需要判断所有四条链上的所有的键长的拉伸状况, 而在 m, n 的比值 n/m 比较小的时候, 我们发现满足 3 个特殊位置的拉伸条件时的 l_1-l_2 的区域已经没有公共部分了, 所以我们证明了在 $m=2, n=5$ 时不存在这种结构, 下面我们计算了另外几组不存在解的 m, n 的 l_1-l_2 图. 发现在 $n/m \leq 7$ 时, 不存在满足伸缩比条件的沿中线弧长均匀转动的单层石墨莫比乌斯纳米带.

至此, 我们已经可以判别对任意给定的 m, n 是否存在满足伸缩比条件的沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯结构了. 并且我们发现在 n, m 的比值较大的条件下, 是存在这种结构的, 因为在比值较小的情况下, 平带旋转较大, 整个结构的曲率会增大, 最大的拉伸和收缩的部分也随之增大, 而在比值较大的情况下, 平带旋转趋于缓和, 自然会有更大可能存在满足条件的结构的可能性.

4 能量优化下的单层石墨莫比乌斯带结构

这里我们将对满足伸缩比的均匀旋转莫比乌斯带进行能量优化并寻找满足一定的物理规则的可能的莫比乌斯结构.

根据能量最小原理, 我们将假设该结构弹性形

变能量由分子键和键角弹性形变能量组成, 并且依据经典的弹性力学方法将莫比乌斯结构设想成为由碳碳键和节点, 及键角等弹性体组成的模型, 我们将其写作 $V = V_t^1 + V_t^2$, V_t^1 是分子键弹性变形能, V_t^2 是键角变化的产生的弹性能. 其中 $V_t^{1ij} = \frac{1}{2} K (\Delta r_{ij})^2$, $V_t^{2ij} = \frac{1}{2} C (\Delta \phi_{ij})^2$, 且有 $K = 742 \text{ nN/nm}$, $C = 1.42 \text{ nN/nm}$, 这是量子力学计算得到的结果^[16]. 而对于给定了的 m, n 和横纵伸长比例 l_1, l_2 我们可将总弹性形变能写作:

$$V = \sum_{i < j} \left(\frac{1}{2} K (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} C (\Delta \phi_{ij})^2 \right),$$

则在给定 m, n 的状况下, V 实际上是 l_1, l_2 的函数, 每一条带上的碳碳键长也是 l_1, l_2 的函数. 我们所求解的问题实际上转化成一个带约束的极值问题, 也就是解:

$$\begin{aligned} \min_{l_1 > 0, 0.9 \leq l_1 \leq 1.1} V(l_1, l_2) &= \sum_{i < j} \left(\frac{1}{2} K (\Delta r_{ij})^2 + \frac{1}{2} C (\Delta \phi_{ij})^2 \right), \\ 0.9c \leq L_i &\leq 1.1c, \end{aligned}$$

L_i 是四条带上所有需要计算的碳碳键长. 非线性约束优化问题是一个非常复杂的问题, 我们将通过遗传算法^[17]来对之进行求解, 过程如下:

(i) 产生一个满足约束条件的 l_1, l_2 数组并计算在相应 l_1, l_2 下的总能量值, 并对这组计算出来的能量值按顺序从高到低排序, 也就是对这组 l_1, l_2 进行排序, 并且给这组 l_1, l_2 一个频率值. 对较小的总能量, 使它所对应的 l_1, l_2 出现的频率也越高. 频率由事先生成的一组概率值给定, 对不同问题可以自己设置不同的频率值.

(ii) 产生了这组附带着它本身的出现概率的 l_1, l_2 , 我们就可以模拟生物的交配来进行计算, 我们把这个 l_1, l_2 数组中的元素两两随机结合, 并对这两组元素进行杂交, 我们就定义两个的 (l_1, l_2) 和 (l_3, l_4) 的杂交结果就是这两个点在二维平面上的连线上的点, 并且哪个点出现的概率大, 新的杂交点就距离那个点的距离近. 计算两次后得到了新的两个点 (l'_1, l'_2) 和 (l'_3, l'_4) 这也是很自然的想法, 完全模拟了生物交配.

(iii) 对于已经得到的 (l'_1, l'_2) 数组, 这实际上就是

一群数组子女了, 我们对这数组进行变异操作, 对每一组 (l_1', l_2') , 随机赋予新的满足约束的值. 这相当于变异, 在这里变异并不像杂交是有方向性的, 变异完全是随机和无方向性的, 这里我们也是完全仿照变异的原理.

(iv) 上步做完之后, 直接回到第一步, 新一代继续开始杂交变异.

这样的计算经过一次, 我们就产生了新一代, 经过若干代的地繁殖之后, 我们还是有理由相信此时的物种达到了一个比较高的适应度. 遗传算法可以处理一系列的复杂问题, 而不需要对问题本身内部的机制有更多了解. 实际上这个计算方法在经过足够多代的繁殖后, 会达到很好的结果. 当繁殖的代数上升时, 相应的能量值会下降趋于一个稳定的值, 这个值就是比较优化的解了. 我们计算了几组对于给定的 n, m , 由能量优化得出的满足伸缩比条件的均匀旋转的锯齿型莫比乌斯带结构的数据, 见表 1.

表 1 旋转一周形成的莫比乌斯纳米带产生的弹性形变能量随 m, n 的变化状况

M	n	E/eV
2	68	68.462
2	70	67.225
2	80	62.315
2	90	58.707
2	100	56.079
2	110	54.391

从这组数据中我们可以看出, 在生成莫比乌斯结构后, 能量变化规律和原子数变化规律是相反的, 这实际上反映的东西是可以理解的: 在横纵单元数

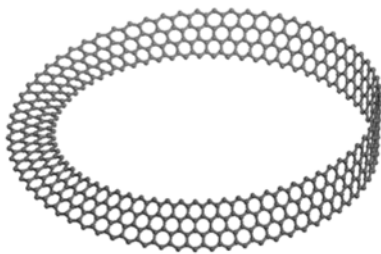


图 7 当 $m=2, n=70$ 时, 满足伸缩比条件且经过能量优化之后的莫比乌斯纳米带结构

比变小的时候, 莫比乌斯结构带的曲率变得很大, 这一变化所产生的弹性能量已经超过了原子数减少所带来的能量减少. 我们在下面还绘制了在满足伸缩比条件的前提下优化了弹性形变能量的莫比乌斯带的空间结构.

5 结论

(i) 经过上述讨论, 我们发现并非对于任意给定总原子数的 Graphene 都存在相应的莫比乌斯带锯齿结构, 或是城墙结构. 只有在特定的情况下, 才可能存在莫比乌斯带结构. 当原子总数为 $4mn$ 时才可能存在锯齿形单层石墨莫比乌斯带结构; 只有在原子总数 $(4m+2)n$ 时, 才可能存在城墙型单层石墨莫比乌斯结构.

(ii) 并非每个使得莫比乌斯带存在的总原子数都可以产生实际存在的莫比乌斯结构. 在满足伸缩比不超过 10% 的前提下, 当横纵单元数之比很大的时候, 必定存在这种结构. 计算得到横纵单元数比大于 50 的时候, 是存在满足伸缩比条件且沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯带结构的. 横纵单元数之比较小时, 我们也可通过计算判别是否存在相应的莫比乌斯结构. 计算得到横纵单元数之比小于等于 7 时, 不存在满足伸缩比条件的沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯带结构. 当横纵单元数之比处于 7 和 50 之间时可通过定理 1 进行计算, 判断是否存在满足条件的莫比乌斯纳米带.

(iii) 在横纵单元数比值一定的情况下, 随着 m, n 同时趋于足够大, 莫比乌斯带结构存在条件对于 m, n 的依赖关系渐渐变弱, 又由于在 m, n 很大, n/m 也很大时, 解是存在的, 在 n/m 较小时可以通过定理 1 计算结构存在性. 故要判断所有原子数满足我们规定的伸缩比条件且沿中线弧长均匀转动的莫比乌斯纳米带的存在性, 只需计算有限次即可. 我们实际上可以通过计算判断任意一个给定横纵单元数的平面 Graphene 是否存在满足伸缩比条件的莫比乌斯结构.

(iv) 通过弹性形变能量优化的遗传计算方法我们可以得到结构整体由平面 Graphene 变化为莫比乌斯纳米带时所产生的弹性形变能随 n/m 的增加而减少.

参考文献

- 1 Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene. *Nat Mater*, 2007, 6: 183—191 [\[DOI\]](#)
- 2 Fradkin E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductor. *Phys Rev B*, 1986, 33: 3263—3268 [\[DOI\]](#)
- 3 Peierls R E. Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann I H Poincare*, 1935, 5: 177—222
- 4 Landau L D. Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys Z Sowjetunion*, 1937, 11: 26—35
- 5 Venables J A, Spiller G D T, Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films. *Rep Prog Phys*, 1984, 47: 399—459 [\[DOI\]](#)
- 6 Evans J W, Thiel P A, Bartelt M C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Sur Sci Rep*, 2006, 61: 1—128 [\[DOI\]](#)
- 7 Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666—669 [\[DOI\]](#)
- 8 Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102(30): 10451—10453 [\[DOI\]](#)
- 9 Landau L D, Lifshitz E M. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon: Oxford, 1980
- 10 Mermin N D. Crystalline order in two dimensions. *Phys Rev*, 1968, 176: 250—254 [\[DOI\]](#)
- 11 Nelson D R, Piran T, Weinberg S. *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*. Singapore: World Scientific, 2004
- 12 陈维桓. 微分流型初步. 北京: 北京大学出版社, 2001
- 13 Walba D M, Richards R M, Haltiwanger R C. Total synthesis of the first molecular Mobius strip. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3219—3221 [\[DOI\]](#)
- 14 Starostin E L, Van Der Heijden G H M. The shape of a Mobius strip. *Nat Mater*, 2007, 6(8): 563—567 [\[DOI\]](#)
- 15 尤承业. 基础拓扑学讲义. 北京: 北京大学出版社, 1997
- 16 Chang T C, Gao H J. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *J Mech Phys Solids*, 2003, 51: 1059—1074 [\[DOI\]](#)
- 17 雷功炎. 数学模型讲义. 北京: 北京大学出版社, 1999

The formation criterion and energy change of graphene Mobius nano strip

PANG Gang¹, TANG ShaoQiang^{1,2}, SUN Qiang^{2,3}

¹ Department of Mechanics and Aerospace Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Center for Applied Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China;

³ Department of Advanced Materials and Nanotechnology, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Mobius strip is a well-known geometric surface which has been attracting a lot of attention in mathematics, physics and chemistry. The discovery of graphene sheet provides us a real physical model to study Mobius strip. However, different from the mathematical strip, the distribution of carbon atoms is discrete with the bond length of 1.42 Å. So not every graphene sheet with an arbitrary size can form a Mobius strip. This fact arises the following two basic questions: (i) what is the size requirement for the graphene sheet to form a Mobis strip while keeping the bonding of carbon atoms? (ii) What is the elastic energy change for the geometric transformation? Based on Lindemann criterion and Genetic algorithm, we carry out a systematic study of graphene Mobius nano strip. We find that when the ratio of the transverse element number and longitude element number in the Graphene sheet is less than 7, we can't get a Mobius strip, while we can when the ratio is more than 50. When the ratio is between 7 and 50, we show a numerical method for the answer. Furthermore, we find that the elastic energy caused by the transformation decreases with the increase of the ratio of the transverse element number and longitude element number in the graphene sheet.

graphene, Mobius nano strip, lindemann criteria, elastic energy, genetic algorithm