

单壁碳纳米管轴向压缩变形的研究*

王 宇 王秀喜 倪向贵 吴恒安

(中国科学技术大学力学和机械工程系,合肥 230026)

(中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室,合肥 230026)

(2003 年 1 月 8 日收到,2003 年 5 月 20 日收到修改稿)

采用 Tersoff-Brenner 势函数描述碳纳米管中碳原子间的相互作用,通过分子动力学方法对不同螺旋型的单壁碳纳米管的轴向压缩变形行为进行了研究.研究发现单臂碳纳米管的杨氏模量低于锯齿形碳纳米管,根据微观结构特征的差异对这一结果进行了分析.同时从能量和结构变化两方面对碳纳米管受压失稳进行了分析,揭示出碳纳米管失稳的微观特征.

关键词:纳米管,分子动力学,杨氏模量,屈曲

PACC:6148,6185,0630M,4630

1. 引 言

1990 年 Iijima^[1]首次发现碳纳米管(CNT),便立刻引起了关注,对其电学、力学性能的进一步研究也在全球范围内广泛展开.研究表明^[2-6]碳纳米管所表现出来独特的力学、电学性能具有良好的应用前景,可以广泛地应用于复合材料、微电子机械、微测量器件等诸多方面.

实验研究表明^[2],碳纳米管具有高强度、高模量、轻质等力学上的优点,但是由于其尺度小、结构独特,使得精确测量其性能十分困难.目前主要的测量方法是通过扫描隧道显微镜(STM)或原子力显微镜(AFM)采用热震颤或者微挠度等方法^[7-9],根据近似公式,间接得到碳纳米管的相关力学性质.而人们在长期的实践中认识到,材料性质并非仅仅依赖于材料的化学组分,而在很大程度上还取决于材料的微结构.但是目前的测量方法还不能精确描述碳纳米管在变形过程中的微观机理.在这方面,计算机模拟技术是一种有效的途径.

分子动力学是一种重要的计算机模拟手段.分子动力学可以提供材料变形过程中原子运动的细节,深入揭示复杂机制,发现本质上崭新的现象,而且可定量地再现真实固体中所发生的动态过程,因

而在纳米尺度下物理过程数值模拟中得到广泛应用^[10-15].

本文利用分子动力学方法模拟单臂和锯齿形单壁碳纳米管(SWCNT)在轴向压缩作用下的变形过程,对两种不同类型的单壁碳纳米管的力学性质进行了比较,并且对整个过程的微观变形机理进行分析,揭示其变形过程的内在行为机制.

2. 计算方法及计算模型

分子动力学方法按照经典牛顿运动定律求出原子运动轨迹及其演化过程,有助于我们在原子尺度了解物质运动变形的细节.分子动力学计算的一个关键是选取描述原子间相互作用的原子势函数,简单的对势不能有效模拟碳纳米管的力学行为,必须使用多体势来反映原子间的多体作用本质.人们提出了多种用于碳纳米管研究的多体势,目前较为常用的基于量子力学键级观念发展起来的 Tersoff-Brenner^[16-19]多体势函数.这种多体势函数考虑碳元素所成共价键特点和原子局部环境、C—C 键角等因素对键级影响,能够正确模拟共价键的成键与键破坏.相关参数由实验以及量子力学第一原理的结果拟合而得,拟合参数包括碳各种同素异形体的结合能、金刚石结构的晶格常数和体积模量以及空位形成能等.

* 国家自然科学基金(批准号:10172081)和中国科学技术大学青年基金资助的课题.

本文采用自行编制的分子动力学程序 WMD 进行模拟,使用 Tersoff-Brenner 多体势函数描述原子间相互作用,分子动力学算法采用 Gear 预言-修正算法形式^[20]. Gear 预言修正算法的优点是计算精度高,并且只需要存储一个时刻的变量.

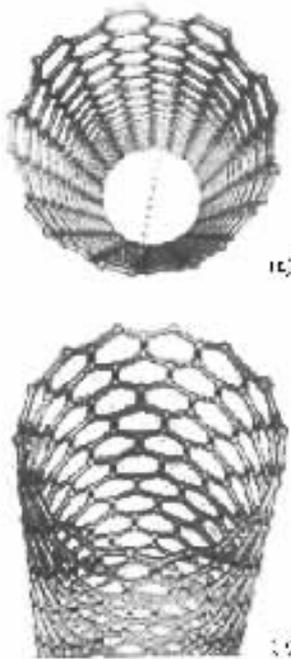


图 1 (n,n)单臂形和(n,0)锯齿形碳纳米管的空间构型 (a)为(9,9)(b)为(14,0)

石墨的二维蜂窝结构‘卷起来’就可以得到碳纳米管初始构型的空间排列,图 1 表示的是(n,n)单臂碳纳米管和(n,0)锯齿形碳纳米管,从图中可以看出它们在空间构型上的差异.计算程序采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节^[21],温度控制在 0.01 K,以避免热激活的复杂影响.本文对(9,9)–(24,24)单臂碳纳米管以及(10,0)–(43,0)的锯齿形碳纳米管进行模拟,模型管长均为 10 nm.模拟过程为:先对初始构型进行无约束弛豫,系统原子将发生弛豫运动使得系统能量降低达到稳定的自由初态,弛豫后固定下端的 5 层原子不动,对上端 5 层每个原子施加轴向压缩位移载荷,每步位移载荷大小为 0.001 nm/3 ps,每个模型施加 800 个载荷增量步;其他表面原子边界条件为自由(无约束)边界.

3. 计算结果及分析

力学中对于杨氏模量的定义为

$$Y = -(1/V_0) \partial^2 E / \partial^2 \varepsilon, \quad (1)$$

式中 V_0 为平衡态体积, E 为应变能, ε 为轴向应变,对于单臂碳纳米管,定义其平衡态体积为

$$V_0 = 2\pi LRt,$$

其中 L 代表碳纳米管长度, R 代表碳纳米管的半径, t 代表碳纳米管的壁厚.在本文的研究中,碳纳米管管壁厚度为 0.34 nm.根据上述定义对不同管径的(n,n)单臂形碳纳米管和(n,0)锯齿形碳纳米管的受压变形进行了研究,两种不同螺旋型的碳纳米管的杨氏模量随管半径的变化如图 2 所示.

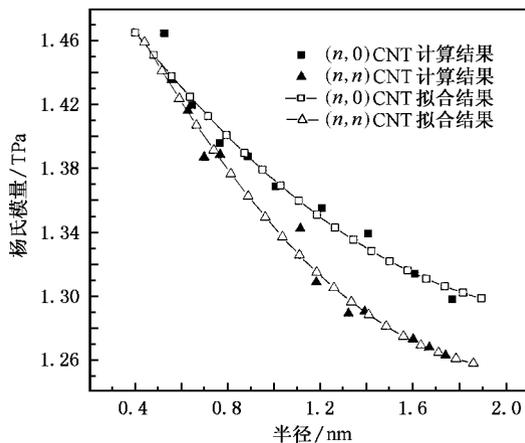


图 2 不同半径(n,n)和(n,0)碳纳米管杨氏模量的比较

从图 2 的结果可以看出:第一,碳纳米管的杨氏模量范围为 1.3—1.5 TPa, Wong 等^[22]和 Treacy 等^[21]实验测量得到碳纳米管的杨氏模量在 1.28 ± 0.59 TPa,显然本文的结果与实验符合较好.第二,碳纳米管的杨氏模量随着管径的增加而减小, Poncharal 等^[7]通过实验观察到的现象也证实了这一点, Yakobson 等^[23]利用连续介质力学理论得出相似的结论.第三,半径相近的碳纳米管,单臂碳纳米管的杨氏模量略低于锯齿形碳纳米管.如图 3 所示,取单臂形碳纳米管和锯齿形碳纳米管的微结构单元进行分析,如果将 C—C 键近似成连续介质力学中经典 Euler 梁结构^[24],经分析可知,在 z 方向上,图 3(a)结构的刚性是由 4 个斜的 C—C 键的刚度起主要作用,而图 3(b)结构的刚性除了 4 个斜的 C—C 键的刚度作用外,两个纵向 C—C 的轴向刚度也使结构的刚性得到增加.亦即在 z 方向上,图 3(b)结构的刚性大于图 3(a)结构的刚性.由此可知,锯齿形碳纳米管的微结构单元的 z 方向刚性大于单臂碳纳米管的微结构单元,而相同半径的锯齿形碳纳米管的周向微结构单元比单臂碳纳米管的轴向微结构单元要多.因此,锯齿形碳纳米管的轴向刚性比单臂碳纳米管

的轴向刚性要大. 此分析的结论与分子动力学模拟的结果相符.

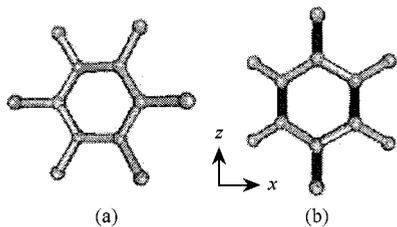


图3 单臂碳纳米管微结构单元(a)和锯齿形碳纳米管微结构单元(b)

碳纳米管轴向受压变形到某个临界值, 将出现结构失稳. 图4为(9,9)单臂碳纳米管系统势能-应变之间的关系. 从图4可以看出, 随着变形的增加应变能不断积累, 而当应变到了一定程度系统势能急剧下降, 结构产生局部失稳, 失稳区域发生塌陷, 吸收部分能量, 应变能得以释放.

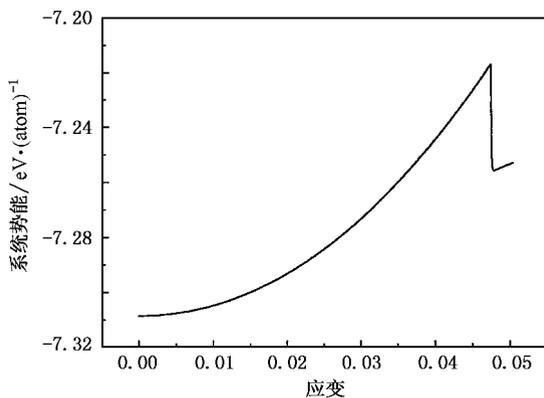


图4 (9,9)单臂碳纳米管系统势能-应变关系

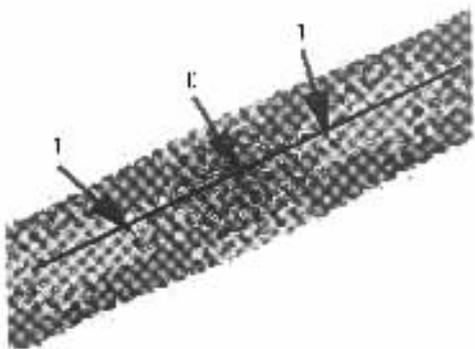


图5 碳纳米管产生屈曲前(载荷步为480)局部区域的原子势能大小分布

图5表示的是碳纳米管结构出现屈曲前(载荷

步为480)失稳区域的能量分布, 其中深色区域表示高能量区域, 浅色区域表示低能量区域. 从图5可以看出, II区的能量明显高于其他区域. 模拟结果也表明, 结构的失稳屈曲正是发生在这个区域. 为了清楚地了解碳纳米管结构失稳的微观特征, 取碳纳米管一条母线上的原子进行分析, 图5中的深色直线表示选取的原子路径.

图6所示的是所选原子路径上的原子在不同载荷步时的势能变化. 图7所示的是所选原子路径上的原子在不同载荷步上动能的变化. 从图中可以看出, 所选原子在结构发生失稳之前(模拟结果表明结构失稳屈曲在第481个载荷步), 外力做功使其势能均匀地增加. 随着变形的发展, I区的原子势能相对降低, II区的原子势能相对增加, 外力功不再使管体势能均匀变化, 结构势能变化出现了非均匀分布特征. 根据连续介质力学弹性变形理论^[25], 此时势能的变化反映的正是结构应变能的变化规律. 因此, II区势能的增加, 意味着此区域结构的应变能在增加. 对此时的碳纳米管变形形态进行分析发现, II区的管体产生微小塌陷. II区的微小塌陷导致I区的C—C键被拉长, 原子势能降低, 同时II区的塌陷也导致局部曲率的增大. 根据连续介质力学弹性变形理论^[25], 局部应变与曲率成正比, 所以此处的应变能增加.

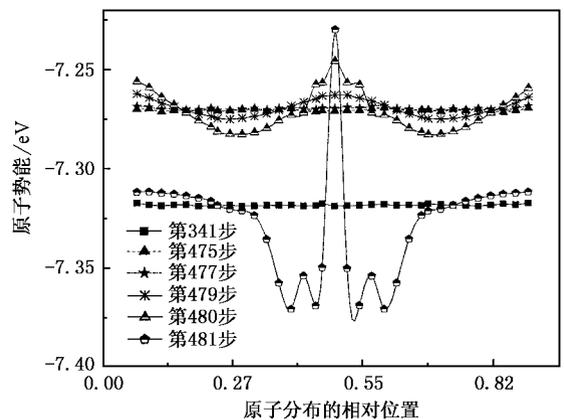


图6 不同载荷步时所选原子路径上的原子势能分布

由于II区的C—C原子之间键变短, 使原子间相互作用增强. 从图7可以看出, 在结构出现屈曲前(第480步)II区原子的动能比其他区域有了显著的提高. 根据统计力学的观点, 该区域原子动能的增加表明该区域局部热运动的增加. 从微观角度分析, 热运动的增加说明此时结构出现了局部软化现象, 结

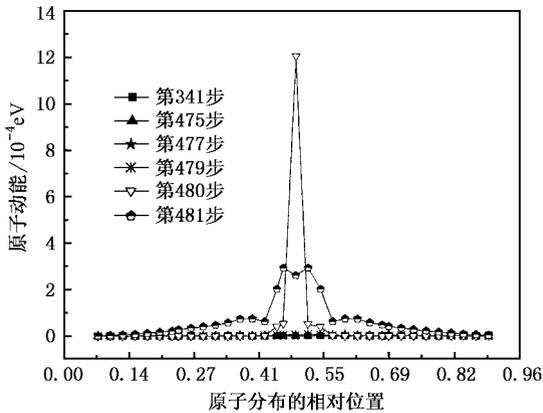


图7 不同载荷步时所选原子路径上的原子动能分布

构处于不稳定状态. 根据连续介质力学失稳的能量理论^[25], 不稳定的系统在外界微小的扰动下, 会朝着能量更低的形态发展. 因此, 当进一步加载时, 应变能的增加使系统处于不稳定的状态, II区原子动能的增加使该区域原子冲破势垒的约束, 局部原子

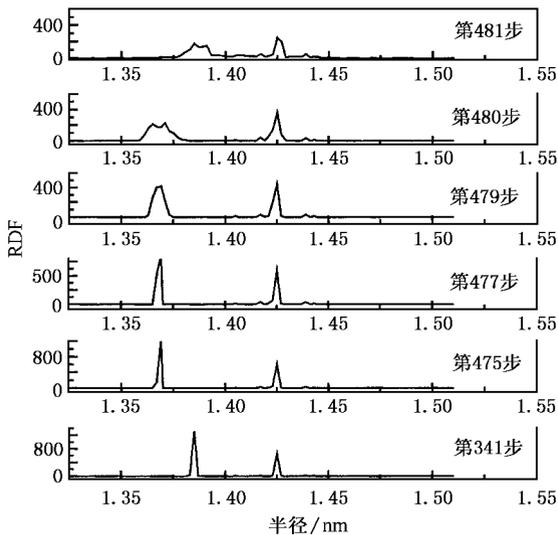


图8 不同载荷步时碳纳米管的径向分布函数

结构产生重构, 系统达到新的平衡. 从图6和图7的结果都可以看出, 结构出现屈曲后系统整体能量下降, 原子的热运动也减弱, 系统重新趋于稳定.

图8表示的是不同加载步中碳纳米管径向分布函数(RDF)的变化, 其中纵坐标表示一定半径范围内原子对的个数, 横坐标表示半径. 这里选取的是第一紧邻范围的径向分布函数, 其中第二波峰是由于边界条件影响产生的, 对结果没有影响. 从图8可以看出, 479步以前的载荷步中, 第一个波峰随变形向着左端移动, 表明原子间距随着变形在变小. 而在第479步和第480步, 第一波峰幅值变小, 但是范围变宽, 表明部分C—C原子键长减小, 而有的原子键长变大. 由RDF得出的结论与图6中I区势能降低, II区势能增加相符, 也印证了碳纳米管此时形态的变化特征. 另外, 碳纳米管结构失稳后, 系统整体的RDF朝稳定状态时的C—C键长(0.142 nm)发展, 也意味着结构的失稳使得原来结构由高能状态向低能量的稳定状态转变.

4. 结 论

本文采用分子动力学方法对锯齿形碳纳米管和单臂碳纳米管受压变形进行了模拟, 发现由于结构螺旋型的不同, 碳纳米管的微结构单元刚性也不同, 从而导致锯齿形碳纳米管的杨氏模量高于单臂碳纳米管. 而对其受压变形失稳的微观特征分析发现, 在碳纳米管变形过程中, 外力做功使系统能量增加, 当能量增加到一定程度时, 局部区域的活跃原子使结构产生重构, 使系统达到新的平衡, 结构发生失稳. 分析发现, 碳纳米管的变形失稳机理在一定程度上可以利用连续介质力学的观点进行阐述. 如果将连续介质理论适当地修正, 就可以应用于碳纳米管复合材料以及微观器件的研究工作中.

[1] Ijima S 1991 *Nature* **354** 56

[2] Treacy M M J *et al* 1996 *Nature* **381** 678

[3] Krishnan A, Dujardin E *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14013

[4] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 343 (in Chinese) | 张兆祥、侯士敏、赵兴钰等 2002 *物理学报* **51** 343 |

[5] Sun J P, Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096 (in Chinese) | 孙劲鹏、王太宏 2002 *物理学报* **51** 2096 |

[6] Osakabe N, Harada K *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 940

[7] Poncharal P, Wang Z L *et al* 1999 *Science* **283** 1513

[8] Salvetat J P *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 944

[9] Pan Z W, Xie S S *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3152

- [10] Liang H Y , Wang X X , Wu H A *et al* 2002 *Acta Mech. Sin.* **34** 208(in Chinese) 梁海弋、王秀喜、吴恒安 等 2002 力学学报 **34** 208]
- [11] Liang H Y , Wang X X , Wu H A *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2308(in Chinese) 梁海弋、王秀喜、吴恒安 等 2002 物理学报 **51** 2308]
- [12] Wu H A , Ni X G , Wang Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1412(in Chinese) 吴恒安、倪向贵、王 宇等 2002 物理学报 **51** 1412]
- [13] Sun W , Chang M , Yang B H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 591 (in Chinese) 孙 伟、常 明、杨保和 1998 物理学报 **47** 591]
- [14] Chang M , Yang B H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1216(in Chinese) [常 明、杨保和 1999 物理学报 **48** 1216]
- [15] Goze C , Vaccarini L *et al* 1993 *Synthetic Metals* **103** 2500
- [16] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [17] Robertson D H , Brenner D W *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12592
- [18] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 94581
- [19] Brenner D W *et al* 2002 *J. Phys. : Condensed Matter* **14** 783
- [20] Haile J M 1997 *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods* (New York : Wiley Inter. Science) p159
- [21] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [22] Wong E W , Sheehan P E , Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
- [23] Yakobson B I , Brabec C J , Bernholc J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [24] Landau L D , Lifshitz E M 1986 *Elastic Theory* 3rd ed(Oxford : Pergamon) p325
- [25] Timoshenko S P , Gere J M 1961 *Theory of Elastic Stability* 2nd ed (New York : McGraw-Hill) p457

Buckling behavior of carbon nanotube under compression *

Wang Yu Wang Xiu-Xi Ni Xiang-Gui Wu Heng-An

(Department of Mechanics and Mechanical Engineering , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials , Chinese Academy of Sciences , Hefei 230026 , China)

(Received 8 January 2003 ; revised manuscript received 20 May 2003)

Abstract

The buckling behavior of carbon nanotubes (CNTs) under compression is simulated , by using the Tersoff-Brenner potential to describe the interactions in CNTs. The results show that Young modulus of CNTs decreases as the radii of CNTs increase. The Young modulus of zigzag CNT is higher than that of armchair CNT. The micro characteristic of the nanotube buckling is explained from the viewpoints of energy and structure distortion.

Keywords : nanotube , molecular dynamics , Young modulus , buckling

PACC : 6148 , 6185 , 0630M , 4630

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10172081) and the Youth Foundation of University of Science and Technology of China.