

单壁碳纳米管在石墨基底上运动的分子动力学模拟^{*}

李 瑞[†] 胡元中 王 慧 张宇军

(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)
(2006 年 2 月 21 日收到, 2006 年 3 月 28 日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究单壁碳纳米管在石墨基底上的运动. 首先碳纳米管在基底弛豫至平衡状态, 然后对其施加一固定外力, 撤去外力后, 碳纳米管在基底上逐渐减速至停止. 为了研究管径、手性角对运动方式的影响, 本文选择了 $(10, 10)$, $(10, 9)$, $(10, 8)$, $(10, 5)$, $(10, 0)$, $(8, 8)$ 六种单壁碳纳米管进行模拟. 结果表明, 碳纳米管在石墨基底上的运动方式由手性角决定, 与管径无关. 手性角等于 30° 时, 碳纳米管与石墨基底之间为公度结构, 碳纳米管的运动出现周期性的滑动和翻滚现象; 手性角大于 28.3° 小于 30° 时, 碳纳米管一边向前滑动一边滚动; 手性角小于 26.3° 时, 碳纳米管在基底上滑动. 碳纳米管的手性角决定了它与石墨基底接触界面的微观构型, 从而决定了碳纳米管的运动方式.

关键词: 分子动力学模拟, 碳纳米管, 动能, 结构公度性

PACC: 7115Q, 6148

1. 引 言

碳纳米管是一种性能优异的新型材料, 近年来引起了广泛的关注. 其中焦点之一是碳纳米管与其他材料之间的摩擦行为, 因为它涉及到纳米尺度的系统中特殊的摩擦规律, 并对碳纳米管的未来应用有着重要的影响. 比如人们担心在未来的纳米机械中运动部件会因严重的粘着而根本无法动作^[1], 但有实验表明多壁碳纳米管的层间摩擦力几乎为零^[2], 有人估计碳纳米管的超低摩擦特性可能为纳米机械提供一种新的机遇, 也有人期望碳纳米管有可能作为下一代纳米尺度微电子器件的固体润滑剂^[3]. 目前对碳纳米管摩擦特性的研究主要针对简单的理想系统, 即碳纳米管和有规则结构的各种基底之间的摩擦, 如 Si 基底、C 基底、各种自组装膜等等. 其中, 对碳纳米管在石墨基底上的运动和摩擦的研究是有特殊意义的, 因为管壁和基底有相同的 C—C 键, 它们之间的相互作用有一些特殊的性质, 这对于理解微观摩擦的规律和在理论和实际应用都有重要的意义.

国外一些学者已经对碳纳米管—石墨的摩擦特

性进行了一定的研究. Falvo^[3]指出纳米尺度下多壁碳纳米管在石墨基底上存在翻滚、滑动现象; Brenner^[4]采用分子动力学模拟方法研究了单壁碳纳米管在石墨基底上的翻转和滑动, 并观察到以下规律: 在结构公度的情况下, 碳纳米管在石墨基底上以滚动为主, 而在不公度的情况下运动的主要形式是滑动; Bulbum 等^[5, 6]用分子静力学、分子动力学模拟方法研究了单壁、多壁碳纳米管在石墨基底上的静止状态和运动. 国内一些学者也对碳纳米管和基底之间的摩擦做了一些实验研究, 张宇军^[7], 胡洁^[8]等测量了 AFM 针尖推动硅基底上碳纳米管时的侧向力, 钱林茂^[9]等做了自组装膜微观摩擦力的研究, 但有关碳纳米管—基底摩擦的分子动力学模拟研究尚未见报道. Brenner^[4], Bulbum^[5, 6]等研究了公度、不公度两种情况. 本文采用分子动力学模拟方法研究了单壁碳纳米管在石墨基底上的运动和摩擦特性, 研究了不同管径、不同手性角对运动方式的影响, 并从微观摩擦机制、能量耗散的角度, 分析摩擦现象的起因和变化规律. 程序中碳纳米管的模拟采用了 Brenner^[4]发布的共享程序, 石墨基底的模拟、碳纳米管和基底相互作用这两部分的模块由本文作者编写.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50390060)和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2003CB716201)资助的课题.

[†] E-mail: lirui03@mails.tsinghua.edu.cn

2. 模型和模拟方法

系统由单壁碳纳米管和石墨基底组成,其中基底包含两层石墨分子.计算采用分子动力学模拟方法^[10],用两种势函数描述原子间的相互作用,碳纳米管原子间、单层石墨原子间的势函数采用 REBO 势^[6],它是目前描述 C—C 键相互作用应用较广泛的一种多体势.碳纳米管与石墨基底之间以及石墨层间作用的势函数采用经典 L-J 势,形式为 $V_r = c_{12}r^{-12} - c_6r^{-6}$,其中 r 是原子间距离, c_{12} , c_6 为范德华力系数,本文中分别取值为 $55.77 \times 10^{-124} \text{ J} \cdot \text{cm}^6$ 和 $32.00 \times 10^{-79} \text{ J} \cdot \text{cm}^{[11]}$.

为研究管径、手性角对碳纳米管运动状态的影响,共选择 $(10,10)$, $(10,9)$, $(10,8)$, $(10,5)$, $(10,0)$, $(8,8)$ 六种碳纳米管,分别对应手性角 30° , 28.3° , 26.3° , 19.1° , 0° , 30° ,管径分别为 1.356 nm , 1.289 nm , 1.223 nm , 1.036 nm , 0.783 nm , 1.085 nm .石墨基底上层分子原子间的势函数为 BERO 势,它与下层石墨以及碳纳米管之间的势函数为 L-J 势,模拟石墨基底表面的微观状态以及与碳纳米管间的相互作用.下层石墨原子为刚性边界,在整个动力学过程中保持固定,近似模拟大块石墨.石墨基底与碳纳米管在 X , Y 方向上采用相同的周期性边界条件,基底的 X 方向长度约为 10 nm ,宽度 (Y 方向)与碳纳米管的轴向长度应相等.当碳纳米管与石墨基底之间的结构为非公度时,碳纳米管轴

向长度与自然状态下的基底宽度不可能相同,故在模拟中对基底在 Y 方向施加一定的压应变或拉应变,使二者的宽度保持一致^[6].本文模拟的四种非公度情况($(10,9)$), $(10,8)$), $(10,5)$), $(10,0)$)应变率均控制在 5% 左右.石墨基底为正则系综(NVT), T 选择常温 300 K ,采用广义 Langevin 动力学方法控制温度.计算碳纳米管的平动能和转动能时,假定碳纳米管为刚体(碳纳米管在石墨基底上平衡后形状改变不大),用经典方法计算.

动力学过程分为两个阶段,第一阶段:单壁碳纳米管在基底上弛豫至系统达到平衡状态.第二阶段:对碳纳米管施加固定外力,时间持续 500 fs ,使碳纳米管具有一定的初速度.撤去外力后,碳纳米管逐渐减速至停止.体系动力学方程的数值积分采用预测-校正方法,计算步长为 1 fs .

3. 结果及讨论

在动力学过程的第一阶段,单壁碳纳米管在基底上弛豫,由于范德华力的作用,碳纳米管在基底上达到平衡状态后,底部变平,不再保持圆形.如图 1(a)(b)(c)所示,分别为 $(10,10)$), $(10,5)$), $(10,0)$ 三种碳纳米管平衡状态时的正视图.上述三种单壁碳纳米管直径分别为 1.356 nm , 1.036 nm , 0.783 nm ,管径越大,平衡状态时碳纳米管的变形率越大, $(10,0)$ 的变形已不甚明显,这与 Hertel 等的结果一致^[12].

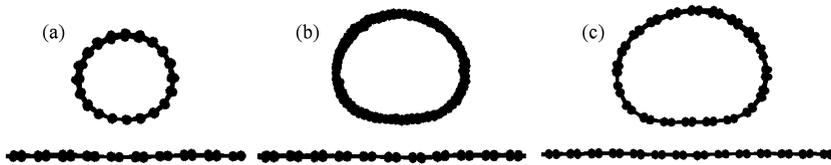


图 1 单壁碳纳米管平衡状态图 (a) $C(10,10)$, (b) $C(10,5)$, (c) $C(10,0)$

在动力学过程的第二阶段,碳纳米管在基底上经历了外力消失后运动逐渐减速直至完全停止的过程.对 $(10,10)$), $(10,9)$), $(10,8)$), $(10,5)$), $(10,0)$), $(8,8)$ 六种碳纳米管运动状态的分析表明, $(10,10)$), $(8,8)$ 碳纳米管的运动方式相同,管径对碳纳米管的运动没有影响. $(10,8)$), $(10,5)$), $(10,0)$ 碳纳米管的运动方式也基本相似,它们的手性角分别为 26.3° , 19.1° , 0° ,事实上,在手性角小于 26.3° 时,碳纳米管在基底上运动方式均相同.因此

下面只对 $(10,10)$), $(10,9)$), $(10,0)$ 三种碳纳米管进行运动分析.

$(10,10)$ 单壁碳纳米管的手性角为 30° ,以轴线为中线展开后的结构与石墨相同,因此它与基底之间具有结构非公度性,即二者微观结构周期之比为有理数,其运动过程分为两个阶段,第一阶段为滑动,时间约持续 10 ps ,第二阶段为翻转、滑动与滚动交替进行,约 80 ps 后完全停止. $(10,9)$ 单壁碳纳米管的手性角为 28.3° ,与基底之间为不公度结构,运

动过程也分为两个阶段,第一阶段为滑动,第二阶段为边滑边滚的滑-滚联合运动。 $(10,0)$ 单壁碳纳米管的手性角为 0° ,在整个动力学过程中碳纳米管一直在基底上滑动,碳纳米管在滑动时转动动能没有周期性起伏,翻转时 X 方向平动能几乎为零;滚动时转动动能和 X 方向平动能相互转化, X 方向平动能有周期性起伏.在模拟动力学过程的动画中可以明显的看到这些现象.

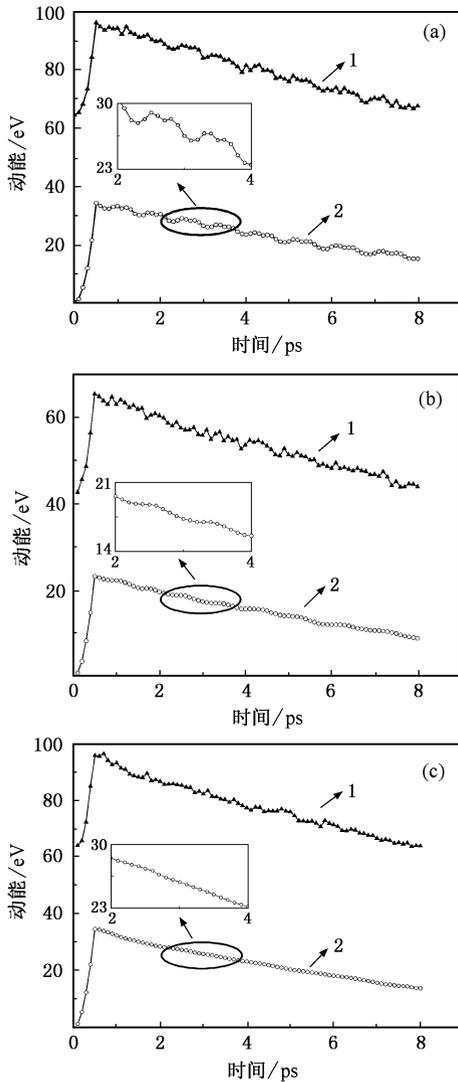


图2 碳纳米管总动能、平动能曲线图(其中1为总动能曲线,2为 X 方向平动能曲线)(a) $(10,10)$, (b) $(10,9)$, (c) $(10,0)$)

图2(a)(b)(c)显示了 $(10,10)$, $(10,9)$, $(10,0)$ 碳纳米管在滑动阶段时总动能和 X 方向平动能随时间变化的曲线图,其中箭头所指的小图的坐标与大图相同,时间长度均取8ps.图2(a)中 $(10,10)$ 碳纳米管总动能和 X 方向平动能均随时

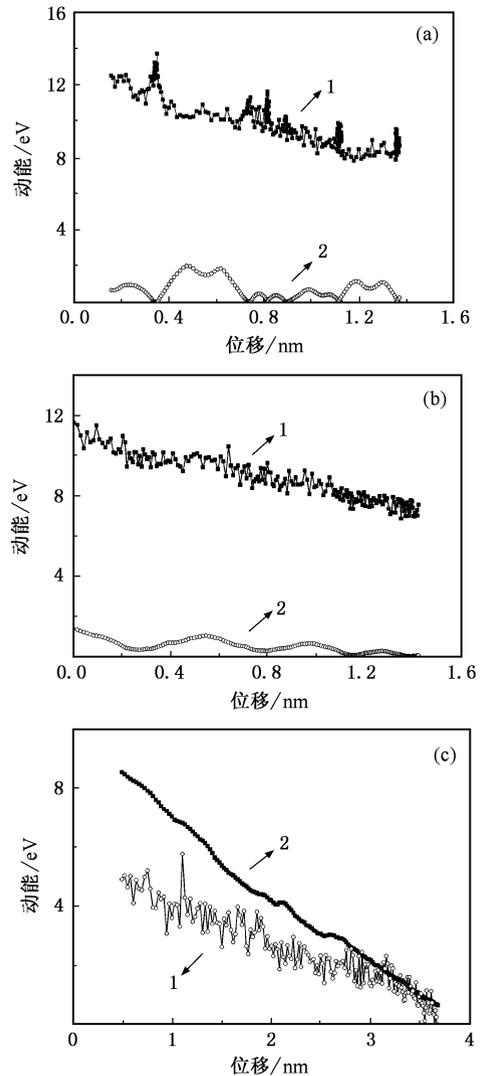


图3 碳纳米管平动能、转动动能曲线图(其中1为转动动能曲线,2为 X 方向平动能曲线)(a) $(10,10)$, (b) $(10,9)$, (c) $(10,0)$)

间呈周期性变化,且二者的周期同步.图2(b)中 $(10,9)$ 碳纳米管平动能也有周期性起伏,但幅度较小,由于系统噪声,总动能的周期性不明显.图2(c)中 $(10,0)$ 碳纳米管总动能和平动能都没有观察到周期性变化.

图2(a)中 X 方向平动能周期的平均值为 0.4328nm ,与石墨晶格距离(0.4261nm)近似相等,在每个周期内,存在两个小峰,这与石墨晶格结构相符.图2(b)碳纳米管 X 方向平动能的周期平均值为 0.4310nm ,与 $(10,10)$ 的结果类似,但一个周期内只有一个波峰,平动能变化幅度比 $(10,10)$ 小.这一现象是由碳纳米管与基底之间的结构造成的,在公度情况下,碳纳米管的原子排列方向与基底相同,

在相对运动中接触区的分子构型和受力呈周期性变化,故碳纳米管在经过基底每个晶格时平动能的变化也为一个周期,并且石墨的晶格结构使得碳纳米管平动能在一个周期中出现两个峰.平动能的改变继而引起总动能呈现周期性的变化. $\alpha(10,9)$ 碳纳米管底部的一排原子与石墨一排原子有一个夹角,但运动中界面分子构型仍呈周期变化,且周期仍与石墨晶格相符,但平动能只出现一个峰值. $\alpha(10,0)$ 碳纳米管与石墨基底为不公度结构,运动中界面分子构型呈无规则变化,平动能、总动能均没有周期性.

图 3(a)为 $\alpha(10,10)$ 碳纳米管在出现翻转与滑动时,转动能和平动能随 x 方向位移变化的曲线图.图中平动能呈周期性变化,当平动能、转动能之间互相转化时,转动能曲线出现尖峰,此时碳纳米管向前运动的速度很小,近似在原地翻转.这一现象也是由 $\alpha(10,10)$ 碳纳米管和石墨基底的结构造成的,在运动过程中,当碳纳米管底部的一排原子向石墨基底的一排原子趋近时,若碳纳米管具有较高的平动能,则惯性可使其在石墨原子上滑过,而当碳纳米管平动能降到一定水平后,其底部的一排原子不能直接越过基底原子构成的势垒,则开始翻转,直到两排原子发生交错,碳纳米管继续向前滑动,同时伴随滚动,当碳纳米管继续向基底的下一排原子接近时,重复前面的过程,因此图中转动能曲线出现不止一个尖峰.当碳纳米管开始翻转时,摩擦力达到最大值.

图 3(b)为 $\alpha(10,9)$ 碳纳米管在滑动、滚动阶段的动能随 x 方向位移变化的曲线图.图中碳纳米管的平动能有周期性变化,但幅度很小,因而转动能并没有出现尖峰.出现这一现象的原因是碳纳米管底部的一排原子与石墨基底的一排原子之间有一个很小的角度,在运动过程中,总有一些原子与石墨基底的原子呈交叠状态,由于这些原子面临的能量势垒较高,更倾向于滚动,而底部的其他原子则更倾向于滑动,这两种倾向的相互作用,使 $\alpha(10,9)$ 碳纳米管出现了滑动、滚动同时进行的运动方式.图 3(c)为 $\alpha(10,0)$ 碳纳米管的动能变化曲线图,转动能和平动能没有相互转化,运动形式一直为滑动.

4. 结 论

模拟结果表明,手性角决定了碳纳米管与基底之间的结构公度性,决定了它与石墨基底接触界面的微观构型,因而影响了碳纳米管的运动方式,而管径的大小对碳纳米管的运动状态没有影响.当碳纳米管平动能较大时,不同手性角的碳纳米管运动方式相同,均为滑动;当碳纳米管平动能降低到一定值后,不同手性角的碳纳米管出现了三种运动方式.手性角为 30° 时,碳纳米管在石墨基底上翻转、滑动、滚动,手性角在 30° 与 28.3° 之间时,同时存在滑动、滚动现象.手性角小于 26.3° 时,碳纳米管一直在石墨基底上滑动.

- [1] Smalley R E 2001 *Sci. Amer.* **285** 76
- [2] John C, Zettle A 2000 *Science* **289** 602
- [3] Falvo M R, Taylor R M, Helser A *et al* 1999 *Nature* **397** 236
- [4] Schall J D, Brenner D W 2000 *Mol. Simul.* **25** 73
- [5] Buldum A, Lu J P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5050
- [6] Buldum A, Lu J P 2003 *Appl. Surf. Sci.* **219** 123
- [7] Zhang Y J, Li P, Hu Y Z *et al* 2004 *J. Tsinghua Univ. (Sci & Tech)* **44** 1025 (in Chinese) [张宇军、李鹏、胡元中等 2004 清华大学学报(自然科学版) **44** 1025]
- [8] Hu J, Zhang Y J, Li P *et al* 2003 *J. Tsinghua Univ. (Sci & Tech)* **43** 1483 (in Chinese) [胡洁、张宇军、李鹏等 2003 清华大学学报(自然科学版) **43** 1483]
- [9] Qian L M, Luo J B, Wen S Z *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2240 (in Chinese) [钱林茂、雒建斌、温诗铸等 2000 物理学报 **49** 2240]
- [10] Xin L, Hu Y Z, Hui W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3787 (in Chinese) [李欣、胡元中、王慧 2005 物理学报 **54** 3787]
- [11] Rouff R S, Hickman A P 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2494
- [12] Hertel T, Robert E 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13870

Molecular dynamics simulation of motion of single-walled carbon nanotubes on graphite substrate^{*}

Li Rui[†] Hu Yuan-Zhong Wang Hui Zhang Yu-Jun

(*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 21 February 2006 ; revised manuscript received 28 March 2006)

Abstract

Motion of single-walled carbon nanotubes on graphite substrate is investigated by using molecular dynamics simulation in this paper. Following a relaxation to the equilibrium state, a uniform force is applied to carbon nanotubes for a period of time to set them into motion. After the applied force being removed, carbon nanotubes move relative to the substrate in decelerating speed until they come to a full rest in the end. Different tube radius and chiral angles are selected during simulation. The results show that motion of carbon nanotubes is mainly affected by the chiral angle but independent of tube radius. When the chiral angle is 30° , periodic transition between sliding and rolling is observed due to the periodic change of atomic configuration during the motion. When chiral angle is between 28.3° and 30° , sliding and rotating take place at the same time. When chiral angle is less than 26.3° , only sliding is observed. Different chiral angles result in different atomic configurations in the contact region between carbon nanotubes and graphite substrate, which gives rise to different styles of motion.

Keywords : molecular dynamics simulations, carbon nanotubes, kinetic energy, commensuration

PACC : 7115Q, 6148

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390060) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2003CB716201).

[†] E-mail : lirui03@mails.tsinghua.edu.cn