

# 拉伸条件下双壁碳纳米管弹性 性能的原子模拟<sup>\*</sup>

倪向贵<sup>1)†</sup> 殷建伟<sup>2)</sup>

1) 中国科学技术大学中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室, 合肥 230026)

2) 中国工程物理研究院研究生部, 北京 100088)

(2005 年 12 月 6 日收到 2006 年 8 月 3 日收到修改稿)

利用分子动力学方法,对双壁碳纳米管在拉伸条件下的弹性性能进行模拟,研究了直径在 1 nm 以上的 4 根双壁碳纳米管,模拟了它们的应力-应变关系以及泊松比.计算结果表明,在弹性范围内,双壁碳纳米管的应力与应变呈非线性关系,切线弹性模量大致从 720 GPa 减小至 570 GPa,出现软化现象.随着拉伸应变的增大,泊松比从 0.3 变化到 0.17,但结构尺寸对泊松比的影响不大.

关键词:双壁碳纳米管,分子动力学,弹性模量,泊松比

PACC:6148,6185,0630M

## 1. 引 言

1991 年日本科学家 Iijima<sup>[1]</sup>首先发现了碳纳米管.我们知道,碳原子的核外电子有 6 个,排列方式是  $1s^2 2s^2 2p^2$ ,当碳原子相互连接成六边形蜂窝结构的石墨片时,核外电子轨道  $s$ ,  $p$  和  $p$  会杂化成一个  $sp^2$  轨道,在面内形成一个强键,称为  $\sigma$  键,剩下的那个  $p$  轨道在面间形成一个弱键,称为  $\pi$  键.人们把碳纳米管假想成是由石墨片卷曲而成的,所以,对于单壁碳纳米管,只有  $\sigma$  键而没有  $\pi$  键,而对于多壁碳纳米管,层与层之间就是靠  $\pi$  键连接. Yu 等<sup>[2]</sup>在壳层滑移试验中,测得内层和外层的剪切强度分别为 0.08 和 0.3 MPa,而相应的单壁碳纳米管在拉伸条件下弹性模量高达 1 TPa,可见  $\sigma$  键比  $\pi$  键强很多.

Treacy 等<sup>[3]</sup>最早做了测量杨氏模量的实验,在透射电子显微镜下测量碳纳米管的热振动幅度,得到多壁碳纳米管的平均杨氏模量为 1.8 TPa. Lourie 等<sup>[4]</sup>使用微拉曼显微镜测量嵌在环氧基质中的碳纳米管的弹性变形,得出单壁碳纳米管的杨氏模量在 2.8—3.6 TPa 之间,多壁碳纳米管的杨氏模量在 1.7—2.4 TPa 之间. Yu 等<sup>[5]</sup>研究了 15 根单壁碳纳米管组成的纳米管束在拉伸条件下的力学行为,发现

杨氏模量在 320—1470 GPa 之间.他们还通过另一个实验测出多壁碳纳米管在拉伸条件下的杨氏模量在 270—950 GPa. Overney 等<sup>[6]</sup>从理论上预测碳纳米管的杨氏模量在 1.0—5.0 TPa. Gao 等<sup>[7]</sup>对大尺度的碳纳米管进行了分子动力学模拟,通过计算势能的二阶导数,获得的杨氏模量在 640.30—673.49 GPa. Liu 等<sup>[8]</sup>运用原子模拟的方法对双壁碳纳米管的非轴向拉伸和弯曲的力学行为进行了研究,发现模拟的非轴向拉伸和弯曲行为与四种范德瓦耳斯力势能函数的选择有关,计算出双壁碳纳米管的弹性模量在 0.72—1.96 TPa 之间,他们认为这是由一种非线性弹性效应引起的.文献<sup>[8]</sup>同时还发现,总是外层的管壁先开始断裂,与“剑鞘”断裂模式一致.对于弯曲变形,管直径的增加可以有效地提高弯曲硬度.尽管到目前为止还没有杨氏模量的确定值,但需要指出的是,不可能从拉压变形和纯弯曲变形中得出一致的杨氏模量,这是因为在拉压条件下是面内的  $\sigma$  键起作用,而在纯弯曲条件下主要是面间的  $\pi$  键起作用.

在单壁碳纳米管的泊松比计算方面, Mylvaganam 等<sup>[9]</sup>计算了(10,10)和(17,0)的单壁碳纳米管的泊松比,分别为 0.15 和 0.19. Shintani 等<sup>[10]</sup>研究了直径相同但手性不同的碳纳米管,发现在有限

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号 2006CB300404)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: xianggui@ustc.edu.cn

大小的应变条件下,键角的改变决定了泊松比的大小。Popov 等<sup>[11]</sup>发现具有六边形晶格对称的单壁碳纳米管的杨氏模量和泊松比是各向异性的,且都是尺寸和结构的函数。Shen 等<sup>[12]</sup>发现在直径增大时,碳纳米管的杨氏模量和泊松比都趋向于石墨片的相应值。我们对单壁碳纳米管力学性能所做的原子计算表明,结构和变形对杨氏模量和泊松比有显著的影响<sup>[13-16]</sup>。迄今为止,有关双壁碳纳米管泊松比的计算还鲜见报道,有待进一步研究。

## 2. 碳纳米管的结构表征

一般情况下,倾向于将碳纳米管看成是由石墨片卷曲而成的。为简单起见,我们把碳纳米管看成一种类似于壳层的结构。在碳纳米管中还存在另一种类似于肉桂(cinnamon)状的结构<sup>[17]</sup>。这两种结构形态可以在双壁碳纳米管中交错出现,相互间被一些缺陷隔开。从图 1 中可以看到,一个向量  $C_h$  定义了一块石墨片,卷曲后向量的两端点重合,形成一个单壁碳纳米管。

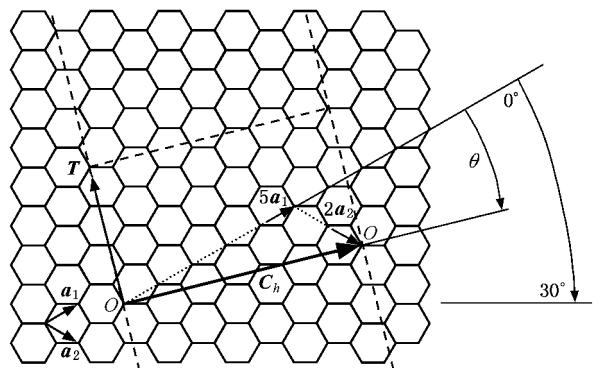


图 1 (5, 2) 构型的单壁碳纳米管展开结构单元

向量  $C_h$  可以表示成两个基矢量的线性组合,

$$C_h = na_1 + ma_2. \quad (1)$$

这里手性指数  $(m, n)$  是一组自然数对,表征了碳原子在碳纳米管中的具体排列方式。由手性指数可以确定出碳纳米管的直径  $d$  和手性角  $\theta$ ,

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi} a, \quad (2)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right). \quad (3)$$

## 3. 双壁碳纳米管拉伸条件下的分子动力学模拟

本文采用的是双层模型,假定内外层的手性、泊松比都相同,层间距取为 0.34 nm,碳纳米管的厚度取为 0.34 nm,所以内外层管的手性指数相差 5,即令双壁碳纳米管的手性表示为  $(n, n)(m, m)$ ,其中  $n$  为内层手性指数, $m$  为外层手性指数,且二者之间的关系为  $m = n + 5$ 。由于管间距与管壁的厚度差不多,所以两层管之间几乎没有空隙,管间主要是  $\pi$  键起作用,即范德瓦耳斯力,与面内的  $\sigma$  键相比强度要小。在计算过程中,任意一个碳原子,不仅受到面内相邻原子的 C—C 作用,还受到面内其他原子施加的范德瓦耳斯力,因此,双壁碳纳米管的原子受力情况远比单壁碳纳米管复杂。

在本文工作中自行编制了分子动力学程序,使用 Tersoff-Brenner 多体势函数<sup>[18]</sup>描述层内原子间相互作用,层间原子作用采用 Lennard-Jones 对势<sup>[19]</sup>描述。分子动力学算法采用 Gear 的预测-校正算法形式<sup>[20]</sup>,该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。计算程序采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节<sup>[21]</sup>,温度控制在 0.01 K,以避免热激活的复杂影响。

在计算过程中,固定内外两层的下端 3 层原子,在上端 3 层原子上施加轴向位移载荷,中间段的原子采用无拘束的边界条件。每个模型施加 900 个载荷步,每步位移为 0.001 nm,每次加载一个位移步之后,弛豫 5000 个时间步长,时间步长为 0.5 fs,让原子充分地运动,尽可能降低系统的能量。

### 3.1. 弹性模量的计算

图 2 给出了 4 根双壁碳纳米管弹性变形的应力-应变曲线。从图 2 可以发现,尽管是弹性变形,但实际上应力-应变呈非线性关系,当应变增大时,应力-应变曲线的斜率会减小,即切线杨氏模量会减小,出现软化现象。利用图 2 的数据可以计算出模拟所得的切线杨氏模量值在 720—570 GPa 之间,稍稍小于 Liu 等<sup>[8]</sup>在弯曲条件下所得的杨氏模量值。

在力学中,切线杨氏模量定义为<sup>[22]</sup>

$$Y = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_z^2}, \quad (4)$$

式中,  $V_0$  为平衡态体积,  $U$  为应变能,  $\epsilon_z$  为轴向应

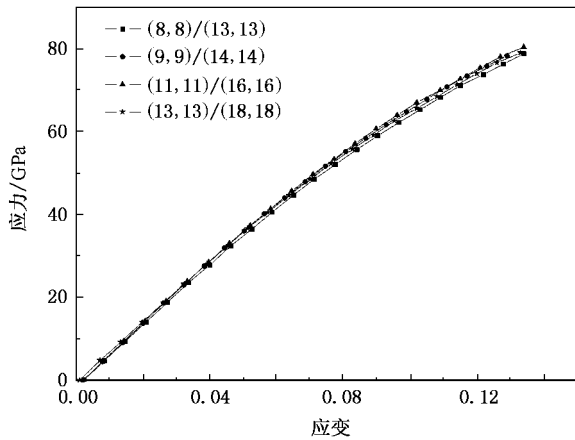


图 2 双壁碳纳米管的应力-应变曲线

变. 对于双层的碳纳米管(图 3(b)), 其平衡态体积定义为

$$V_0 = \frac{\pi L}{4} [(d+t)^2 - (d-3t)^2], \quad (5)$$

式中,  $L$  为碳纳米管的长度,  $d$  为外层的直径,  $t$  为单层的碳纳米管厚度, 所以有

$$Y = - \frac{4}{\pi L [(d+t)^2 - (d-3t)^2]} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_z^2}. \quad (6)$$

令  $L_0$  表示加载前碳纳米管的初始长度,  $d_0$  表示加载前外层的初始直径, 则(6)式可以写成

$$Y = - \frac{\frac{4}{L_0} \frac{1}{d_0^2}}{\pi \frac{L}{L_0} \left[ \left( \frac{d}{d_0} + \frac{t}{d_0} \right)^2 - \left( \frac{d}{d_0} - 3 \frac{t}{d_0} \right)^2 \right]} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_z^2}. \quad (7)$$

将轴向应变  $\epsilon_z$  和径向应变  $\epsilon_r$  代入(7)式, 可得

$$Y = - \frac{1}{2\pi t L_0 (\epsilon_z + 1) [d_0 + d_0 \epsilon_r - t]} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_z^2}. \quad (8)$$

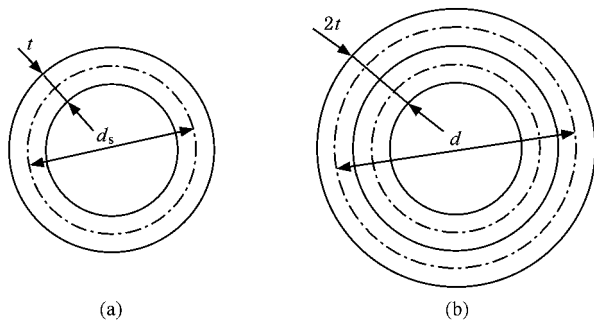


图 3 单壁碳纳米管和双壁碳纳米管的截面示意图 (a) 单壁碳纳米管 (b) 双壁碳纳米管

泊松比  $\nu$  一般定义为径向应变与轴向应变的比值,

$$\nu = - \frac{\epsilon_r}{\epsilon_z}. \quad (9)$$

纳米管在轴向载荷作用下, 轴向和径向的变形增量为负, 所以表达式前面加负号. 将泊松比代入(8)式, 可得

$$Y = - \frac{1}{2\pi t L_0 [d_0 - t + (d_0 - t - \nu d_0) \epsilon_z - \nu d_0 \epsilon_z^2]} \times \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_z^2}. \quad (10)$$

(10) 式给出了双壁碳纳米管的切线杨氏模量与应变能、变形和泊松比之间的关系.

### 3.2. 泊松比的计算

由于双壁结构中碳纳米管内层壁与外层壁之间的间隙很小, 在考虑它的泊松比时, 将双壁碳纳米管看成一个整体, 即内层的泊松比与外层的泊松比相同, 则可以通过只研究某一层的泊松比来了解整个双壁碳纳米管的泊松比变化情况. 图 4 给出了本文研究的 4 根双壁碳纳米管的泊松比变化曲线. 以 (8,8)/(13,13) 管为例, 从图 4 可以看到, 泊松比在轴向应变达到 0.02 后会逐步减小. 在应变小于 0.02 阶段的泊松比, 由于刚开始加载时有瞬态响应, 因而该时间段记录的原子空间位置没有意义, 所以泊松比曲线中由负值剧烈变化到最大值的区段没有意义. 图 4 表明, 在渡过瞬态响应阶段后, 尽管相互间的泊松比略有差别, 但随着变形的增大都趋向于一致, 泊松比的范围大致在 0.3—0.17 之间.

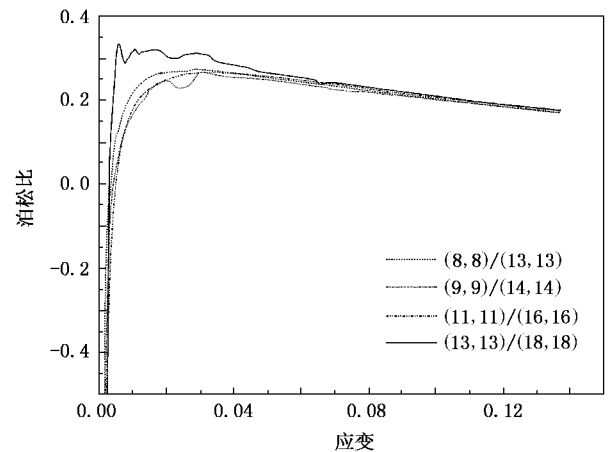


图 4 双壁碳纳米管的泊松比变化

## 4. 结 论

从应力-应变曲线可以发现, 双壁碳纳米管的切

线杨氏模量随变形的增加而减小. 双壁碳纳米管的泊松比随拉伸变形的增加逐渐减少, 并趋向于一致, 即由尺寸造成的差别会越来越小.

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Yu M F, Yakobson B I, Ruoff R S 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 8764
- [ 3 ] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [ 4 ] Lourie O, Wagner H D 1998 *J. Mater. Res.* **13** 2418
- [ 5 ] Yu M F, Files B S, Arepalli S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5552
- [ 6 ] Overney G, Zhong W, Tomanek D 1993 *Z. Phys. D* **27** 93
- [ 7 ] Gao G H, Cagin T, Goddard W A 1998 *Nanotechn.* **9** 184
- [ 8 ] Liu P, Zhang Y W, Lu C *et al* 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2358
- [ 9 ] Mylvaganam K, Zhang L C 2004 *Carbon* **42** 2025
- [ 10 ] Shintani K, Narita T 2003 *Surf. Sci.* **532—535** 862
- [ 11 ] Popov V N, Van Doren V E, Balkanski M 2000 *Solid State Commun.* **114** 395
- [ 12 ] Shen L X, Li J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 045414
- [ 13 ] Wang Y, Wang X X, Ni X G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 (in Chinese) [ 王 宇、王秀喜、倪向贵等 2003 物理学报 **52** 3120 ]
- [ 14 ] Wang Y, Wang X X, Ni X G *et al* 2005 *Comp. Mater. Sci.* **32** 141
- [ 15 ] Ni X G, Wang Y, Wang X X *et al* 2005 *J. Univ. Sci. Techn. China* **35** 486 (in Chinese) [ 倪向贵、王 宇、王秀喜等 2005 中国科学技术大学学报 **35** 486 ]
- [ 16 ] Ni X G, Wang Y, Zhang Z *et al* 2006 *Chin. J. Chem. Phys.* **19** 294
- [ 17 ] Lavin J G, Subramoney S, Ruoff R S *et al* 2002 *Carbon* **40** 1123
- [ 18 ] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A *et al* 2002 *J. Phys: Condens. Matter* **14** 783
- [ 19 ] Shu Z, Davies G J 1983 *Phys. Stat. Sol. A* **78** 595
- [ 20 ] Haile J M 1997 *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods* (New York: Wiley InterScience)
- [ 21 ] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [ 22 ] Timoshenko S P, Gere J M 1961 *Theory of Elastic Stability* (New York: McGraw-Hill)

## Atomic modeling on the elastic properties of double-walled carbon nanotubes under tension \*

Ni Xiang-Gui<sup>1)†</sup> Yin Jian-Wei<sup>2)</sup>

1 *Chinese Academy of Science Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

2 *Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China*

(Received 6 December 2005; revised manuscript received 3 August 2006)

### Abstract

The stress versus strain relations and the Poisson's ratios under tension of 4 double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) with diameters greater than 1 nm were numerically studied with the molecular dynamics method. The simulation shows that in the elastic range the stress and the strain have nonlinear relation, and the tangent elastic moduli of the DWCNTs decrease from 720 to 570 GPa with increasing strain. As the strain increases, the value of Poisson's ratio changes from 0.3 to 0.17, and the sizes of the DWCNTs have little influences on the Poisson's ratio.

**Keywords:** double-walled carbon nanotube, molecular dynamics, elastic modulus, Poisson's ratio

**PACC:** 6148, 6185, 0630M

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB300404).

† E-mail: xianggui@ustc.edu.cn