

范德华力对双壁碳纳米管轴向 压缩屈曲行为的影响*

王 磊 张洪武 王晋宝

(大连理工大学工程力学系,工业装备结构分析国家重点实验室,大连 116024)

(2005 年 12 月 3 日收到,2006 年 9 月 18 日收到修改稿)

使用分子动力学方法研究几种不同半径尺寸的单壁碳纳米管组成的双壁碳管,预测了其初始稳定构型;分析了其自由弛豫阶段的特征,并模拟了它们在轴向压缩载荷作用下的屈曲行为;研究了不同层间距导致的范德华力变化对屈曲行为的影响.采用 Tersoff-Brenner 势描述单壁碳纳米管内原子间作用, Lennard-Jones 势描述内外层间的范德华相互作用.计算结果表明:在通常意义下的双壁管间距(约 0.34 nm)外还可以存在稳定的双壁碳管构型,并且这些新的稳定构型表现出了不同的力学性质.

关键词:双壁碳纳米管,分子动力学,屈曲

PACC:6148,6185,4630L

1. 引 言

由于自身所具备的力学、电学等各方面的优异性能,碳纳米管^[1]自被发现之时至今,引发了越来越多的研究兴趣.早期对碳纳米管的研究主要集中在单壁碳纳米管上,近年来对多壁碳纳米管的实验和理论研究也日益受到关注.连续体方面,采用的多为弹性壳模型与弹性梁模型.基于弹性壳模型,Ru^[2]研究了镶嵌在弹性介质中的双壁碳纳米管在轴向压缩作用下的屈曲;Wang 等^[3]研究了单独的双壁碳纳米管在径向静水压力和轴向压力共同作用下的屈曲;He 等^[4]将层间相互作用视为层间距离和管径的函数,考虑任意两层而不仅是近邻两层间的相互作用,研究了多壁碳纳米管的屈曲;Han 等^[5,6]研究了镶嵌在弹性介质中的双壁碳纳米管在纯弯曲和扭转作用下的屈曲;Shen^[7]基于弹性壳模型,采用高阶剪切变形理论和边界层理论研究了多壁碳纳米管的屈曲和后屈曲行为;基于弹性梁模型,Govindjee 等^[8]研究了多壁碳管的弹性模量;Yoon 等^[9]研究了镶嵌在弹性介质中的多壁碳纳米管的共振频率和相应的振动模态;Wang 等^[10]研究了多壁碳纳米管在扭转作用下的屈曲.Wang 等^[11]提出了一种非线性膜-弹簧

模型来模拟碳纳米管的力学行为;Xie 等^[12]基于非局部弹性理论,在考虑小尺度效应影响的情况下,研究了单壁碳纳米管在轴向压力作用下的屈曲;Pantano 等^[13]提出了一种有限元方法来模拟单壁和多壁碳纳米管的结构和变形.

原子模型方面,经典分子动力学^[14,15]、紧束缚分子动力学^[16]、密度泛函理论^[17]等方法被用来对单壁和多壁碳纳米管在拉、压、弯、扭变形下的性质进行研究;王立峰等^[18]使用第一代 Tersoff-Brenner 势和分子动力学方法研究了层间范德华力对常规间距(约 0.34 nm)双壁碳纳米管在轴向压缩和弯曲作用下屈曲的影响;Liew 等^[19,20]使用第二代 Tersoff-Brenner 势(REBO)和分子动力学方法研究了单壁碳纳米管的屈曲和四壁碳纳米管在轴向拉伸作用下的变形;Wang 等^[21-23]使用第二代 Tersoff-Brenner 势(REBO)和分子动力学方法研究了单壁碳纳米管在轴向压缩作用下的弹性模量、弹性响应和屈曲模态,以及温度对碳纳米管受压变形行为的影响.最近,Chen 等^[24]利用紧束缚分子动力学方法,研究了温度对单壁碳纳米管端口结构的影响,模拟得到了高温下理想碳管的封闭端口结构.

由于多壁碳纳米管的结构复杂,对其的计算和模拟方法主要集中在连续体方面,分子动力学研究

* 国家自然科学基金(批准号:10225212,10421202,10640420176)与国家基础性发展规划项目(批准号:2005CB321704)资助的课题.

相对来说还比较少,而且在已有的双壁碳管计算模拟中,层间距离一般都取为石墨晶体中片层间的距离即 0.34 nm. 本文采用分子动力学方法,预测了几种不同内外管径组合形成的非常规层间距双壁碳管的初始稳定构型,研究了它们在轴向压缩载荷作用下的屈曲,并与常规间距双壁碳管的力学行为进行了比较,揭示了层间范德华力对双壁碳管屈曲行为的影响.

本文给出了计算所使用的几何模型,介绍了分

子动力学方法,交待计算模型及其使用的参数,并给出了计算结果及结论.

2. 几何模型描述

本文的研究对象为 4 种长度均为 5 nm 的双壁碳纳米管,外层固定为(10,10)扶手椅型单壁碳纳米管,内层分别为(4,4)(5,5)(6,6)(7,7)扶手椅型单壁碳纳米管,模型详细的几何描述如表 1.

表 1 所采用模型的几何参数

模型	内管类型	内管初始半径/nm	外管类型	外管初始半径/nm
1	(4,4), 扶手椅	0.2769	(10,10), 扶手椅	0.6923
2	(5,5), 扶手椅	0.3462	(10,10), 扶手椅	0.6923
3	(6,6), 扶手椅	0.4154	(10,10), 扶手椅	0.6923
4	(7,7), 扶手椅	0.4846	(10,10), 扶手椅	0.6923

在初始几何构型中,内外层碳管均按单壁碳纳米管单独生成,保持两者共轴且等长,双壁碳管初始几何构型的示意图如图 1、2 所示.

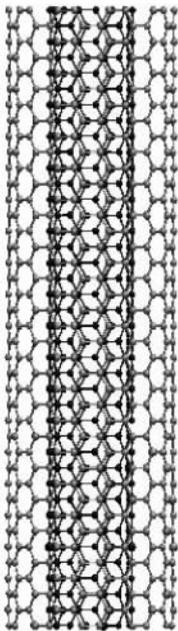


图 1 初始模型正视图



图 2 初始模型俯视图

可分为几个部分:确定双壁碳管的初始构型,依据指定温度分配原子的初始速度;初始构型进行自由弛豫达到平衡态,对弛豫后的构型不断重复加载-松弛过程,提取感兴趣的物理量,对模拟结果进行计算与分析.原子间相互作用势函数的恰当选取是决定分子动力学模拟结果正确性的核心因素,在本文中采用 Tersoff-Brenner 势^[25-28]描述单壁碳纳米管内碳原子间相互作用,势函数的结构为

$$V(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij}), \quad (1)$$

其中, r_{ij} 为*i*、*j*原子间的距离, V_R 、 V_A 分别对应两原子间相互作用的排斥项和吸引项,由如下表达式给出:

$$V_R(r) = \frac{D^e}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}(\alpha(r-R^e))} f_c(r), \quad (2)$$

$$V_A(r) = \frac{D^e S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}(\alpha(r-R^e))} f_c(r), \quad (3)$$

其中,参数 D^e 、 S 、 β 、 R^e 由碳、石墨片和金刚石的物理性质确定,将在后面部分给出. f_c 为限制势函数作用范围的光滑截断函数

3. 分子动力学方法

在纳米尺度下,分子动力学方法被广泛用来对众多物理过程进行数值模拟,研究结构的变形机理和内部特征.双壁碳纳米管的分子动力学模拟过程

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right] \right\}, & R^{(1)} \leq r \leq R^{(2)}, \\ 0, & r > R^{(2)}, \end{cases} \quad (4)$$

其中,截断距离 $R^{(1)} = 0.17 \text{ nm}$, $R^{(2)} = 0.2 \text{ nm}$.

(1)式中的 \bar{B}_{ij} 形式如下:

$$\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji}), \quad (5)$$

其中, B_{ij} 代表 $i-j$ 键与 i 原子周围局部环境的多体耦合作用, B_{ji} 代表 $i-j$ 键与 j 原子周围局部环境的相互作用,

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k \neq i, j} \alpha(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right]^{-\delta},$$

$$B_{ji} = \left[1 + \sum_{k \neq j, i} \alpha(\theta_{jik}) f_c(r_{jk}) \right]^{-\delta}, \quad (6)$$

其中,

$$\alpha(\theta) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right], \quad (7)$$

θ_{ijk} 为键 $i-j$ 与键 $i-k$ 之间的夹角, θ_{jik} 为键 $j-i$ 与键 $j-k$ 之间的夹角.

采用 Tersoff-Brenner 势的第二套参数,上述(1)–(7)式中各参数给出如下: $D^{(e)} = 6.000 \text{ eV}$, $S = 1.22$, $\beta = 21 \text{ nm}^{-1}$, $R^{(e)} = 0.1390 \text{ nm}$, $\delta = 0.50$, $a_0 = 0.00020813$, $c_0 = 330$, $d_0 = 3.5$, 对应的平衡碳-碳键长为 0.145 nm .

内层管碳原子和外层管碳原子间的相互作用由 Lennard-Jones 势来描述,

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (8)$$

其中,常数 $\epsilon = 3.19 \times 10^{-3} \text{ eV}$, $\sigma = 0.3345 \text{ nm}$.

牛顿运动方程的有限差分方法采用 Verlet 算法的速度形式,整个模拟过程中使用 Berendsen 热浴方法^[29]将温度控制在 0.001 K ;选取两端几层原子为边界层,计算模型如图3所示,对顶层边界原子逐步施加沿轴向的压缩位移载荷,加载步长为 0.001 nm ,每次加载完毕后约束两端边界层对整个双壁碳管进行松弛以达到新的平衡态,然后再施加下一步载荷;整个模拟过程的时间步长取为 1 fs .

4. 计算结果

4.1. 初始平衡构型及自由弛豫阶段的特征

对初始几何构型,仅施加温度约束使其自由弛

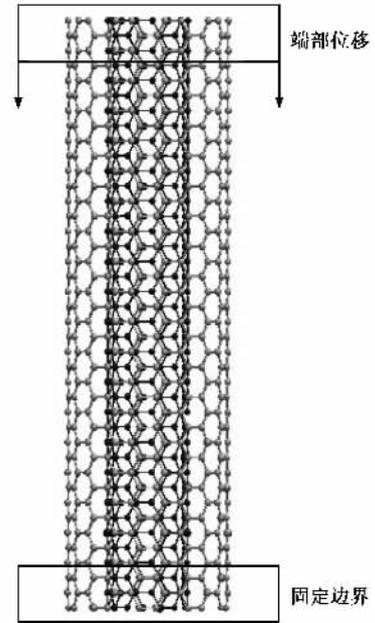


图3 计算模型简图

豫足够长的时间以达到初始平衡态.在层间范德华力的作用下,内外层管的半径发生了不同程度的变化.图4给出了半径的变化情况,其中黑色三角形代表弛豫前原子位置,空心方块为弛豫后原子位置;在((5,5)(10,10))双壁碳管初始几何构型中,内外层管间距近似为石墨晶体中的片层间距,接近范德华力的平衡距离,因此弛豫前后管径应该没有明显变化,这一点在图4中也得到了验证;在((4,4)(10,10))双壁碳管中,层间范德华力表现为吸引力,相对于初始几何构型,内层管半径略有增大,管的位置略有移动;外层管在径向上有明显的椭圆化现象;在((6,6)(10,10))双壁碳管中,层间作用表现为斥力,在该斥力作用下,内层管半径变小,外层管半径变大,但内外两层仍保持为同心圆环;在((7,7)(10,10))双壁碳管中,层间斥力进一步增大,内层管半径继续减小,外层管半径显著增大,内外两层仍保持为同心圆环.

4.2. 双壁碳纳米管在轴向压缩载荷下的屈曲

4.2.1 内层碳纳米管的轴向压缩屈曲变形

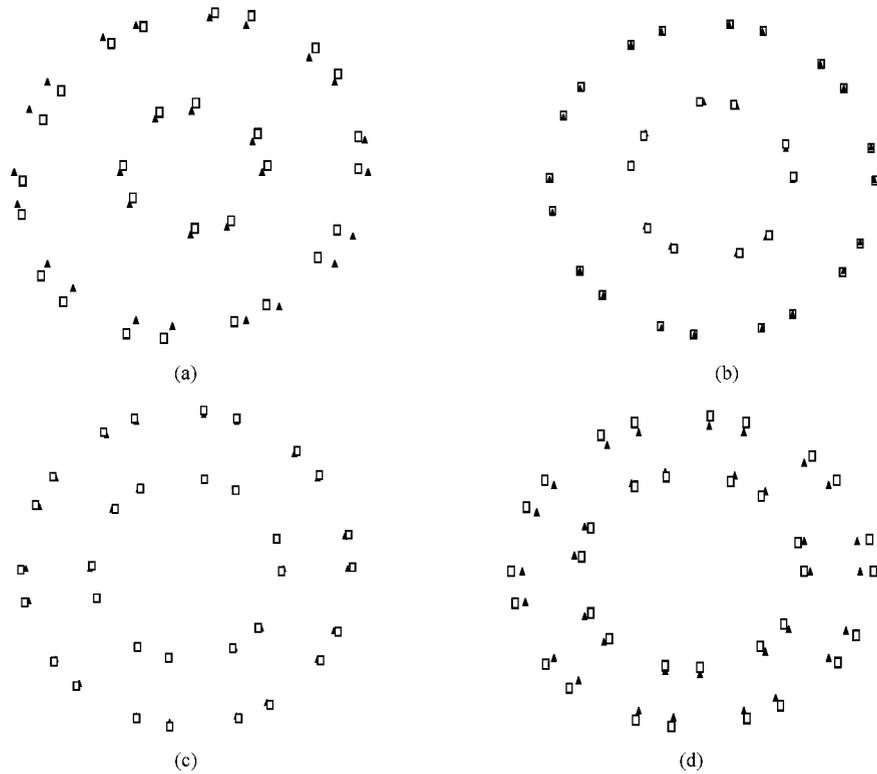


图4 双壁管自由弛豫前后半径变化 (a)为(4,4)单壁管与(10,10)单壁管组成的双壁管 (b)为(5,5)单壁管与(10,10)单壁管组成的双壁管 (c)为(6,6)单壁管与(10,10)单壁管组成的双壁管; (d)为(7,7)单壁管与(10,10)单壁管组成的双壁管,黑色三角形和空心方块分别代表自由弛豫前后原子的位置

图5为(4,4)(5,5)(6,6)(7,7)碳纳米管分别作为单壁管和与(10,10)管组成的双壁碳管的内层时的应变能-应变曲线,从图中可以看到,对(5,5)碳纳米管而言,层间范德华力对弹性阶段的变形几乎没有影响,只是降低了(5,5)管的临界屈曲应变值,在层间范德华力表现为吸引力的((4,4)(10,10))管中,仍然大致保持了这种趋势;而在((6,6),(10,10))((7,7)(10,10))管中,层间表现为斥力的范德华力明显改变了内层管的弹性变形过程,在(6,6)内层管的变形过程中,当应变小于2%时,相对于自由弛豫结束后管的初始应变能,内层管的总体应变能呈现出了减小的趋势,(7,7)内层管的这种总体能量减小的趋势则一直持续到应变超过6%。另一方面,范德华力变化对内层(6,6)(7,7)碳管的临界屈曲应变值则影响不大。

4.2.2 外层碳纳米管的轴向压缩屈曲变形

图6为(10,10)碳纳米管分别作为单壁管和双壁碳管的外层时的应变能-应变曲线,在内外层间距近似为石墨晶体中片层间距离的((5,5)(10,10))碳纳米管中,层间范德华力提高了外层碳管的临界

屈曲应变值,而对弹性阶段的变形只是略有影响;在((4,4)(10,10))碳纳米管中,层间吸引力降低了外层碳管的临界应变值,对弹性阶段的变形也影响不大;在((6,6)(10,10))双壁碳纳米管中,层间排斥力显著地提高了外层碳管的临界应变,并对其弹性变形产生了较大影响;在((7,7)(10,10))碳纳米管中,更大的层间排斥力继续明显影响外层碳管的弹性变形过程,而外层碳管的临界应变值则与((6,6),(10,10))中相若,不再有明显提高。

4.2.3 双壁碳纳米管整体屈曲性能比较

图7为各双壁碳管的总体应变能-应变曲线,从图中可以看到,在弹性变形阶段各管的变形形态几乎一致,差别在于临界应变值(对应临界屈曲载荷)的大小。在轴向压缩载荷作用下,单壁碳纳米管发生屈曲变形时,管径较小的(5,5)单壁管的临界应变值要高于(6,6)(7,7)单壁管(图8),但在与同样的(10,10)单壁管组成双壁碳纳米管后,临界应变值反而低于后两者,这说明层间范德华力的变化对双壁碳管整体屈曲变形性能有显著影响,另一方面((6,6)(10,10))和((7,7)(10,10))双壁碳管的临界应

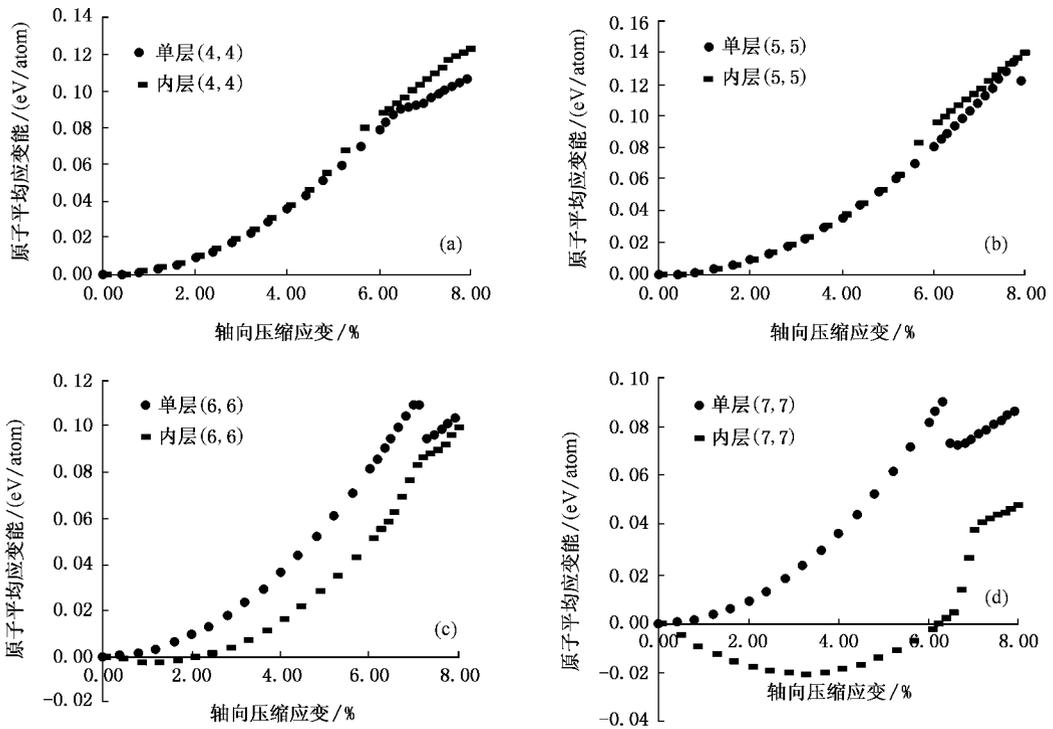


图5 (4,4)(5,5)(6,6)(7,7)管分别作为单壁管和双壁管内层时的应变能-应变曲线 (a)为(4,4)碳纳米管 (b)为(5,5)碳纳米管 (c)为(6,6)碳纳米管 (d)为(7,7)碳纳米管

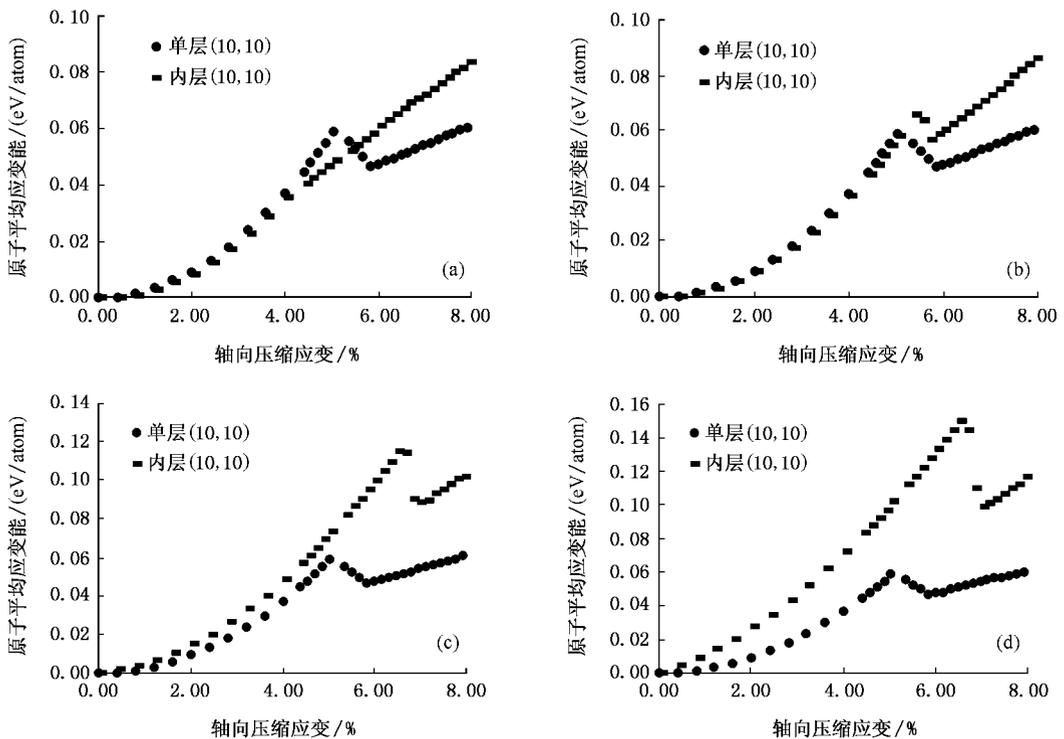


图6 (10,10)管作为双壁管外层时的应变能-应变曲线(与单壁(10,10)相比较) (a)为((4,4)(10,10)双壁管中的外层(10,10)碳管 (b)为((5,5)(10,10)双壁管中的外层(10,10)碳管 (c)为((6,6)(10,10)双壁管中的外层(10,10)碳管; (d)为((7,7)(10,10)双壁管中的外层(10,10)碳管

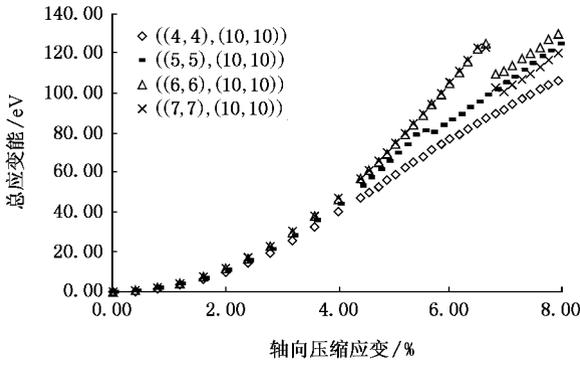


图 7 各双壁碳纳米管总体应变能-应变曲线

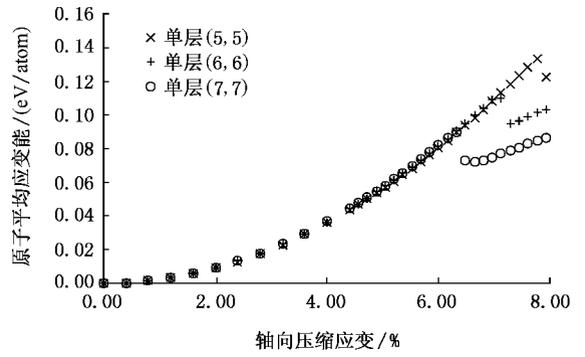


图 8 各单壁碳纳米管原子平均应变能-应变曲线

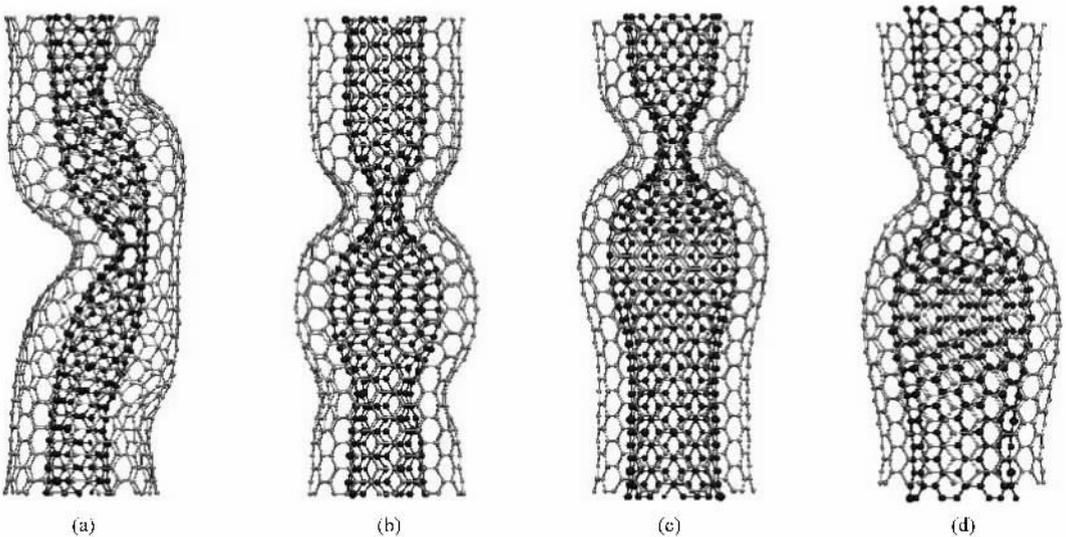


图 9 各双壁碳纳米管在轴向压缩应变为 8% 时的屈曲形态 (a)为((4,4),(10,10))双壁碳管 (b)为((5,5),(10,10))双壁碳管 (c)为((6,6),(10,10))双壁碳管 (d)为((7,7),(10,10))双壁碳管

变值差别很小,又说明层间斥力变化对双壁碳管整体屈曲的影响是有限的,在((6,6),(10,10))双壁管中临界应变已逼近最大值。从整体屈曲性能来看,((6,6),(10,10))和((7,7),(10,10))双壁碳管要优于((5,5),(10,10))双壁碳管,而这两者的区别在于内层碳管的半径、原子数目、内外层间距、内部空腔大小等方面。轴向压缩应变为 8% 时,各个双壁碳管的屈曲变形形态如图 9 所示。因此,从整体的压缩稳定性性能来考虑,((6,6),(10,10))双壁管是最好的内外管组合搭配。

5. 结 论

本文分别将 5 nm 长的((4,4))((5,5))((6,6)),

((7,7))扶手椅型单壁碳纳米管与((10,10))扶手椅型单壁碳纳米管组合形成双壁碳纳米管,建立了双壁碳管及组成其的单壁碳管的分子动力学模型,预测了几种稳定的非常规层间距双壁碳管构型,分析了各双壁碳管在自由弛豫阶段的特征;模拟了单壁和双壁碳纳米管在轴向压缩载荷作用下的变形过程,讨论了层间范德华力变化对双壁碳纳米管变形及屈曲力学性质的影响,计算结果表明新组合生成的((6,6),(10,10))((7,7),(10,10))双壁碳纳米管的整体压缩屈曲性能要优于常规的((5,5),(10,10))双壁碳纳米管,临界屈曲载荷有所提高,这一结论对通过组合设计技术形成新型双壁碳管,进而探究及优化其各方面的特殊性质有一定的指导意义。

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Ru C Q 2001 *J. Mech. Phys. Solids* . **49** 1265
- [3] Wang C Y , Ru C Q , Mioduchowski A 2003 *Int. J. Solids. Struct.* **40** 3893
- [4] He X Q , Kitipornchai S , Liew K M 2005 *J. Mech. Phys. Solids* . **53** 303
- [5] Han Q and Lu G X 2003 *Eur. J. Mech. A-Solid* **22** 875
- [6] Han Q , Lu G X , Dai L M 2005 *Compos. Sci. Technol.* **65** 1337
- [7] Shen H S 2004 *Int. J. Solids. Struct.* **41** 2643
- [8] Govindjee S Sackman J L 1999 *Solid. State. Commun.* **110** 227
- [9] Yoon J , Ru C Q , Mioduchowski A 2003 *Compos. Sci. Technol.* **63** 1533
- [10] Wang X , Yang H K , Dong K 2005 *Mat. Sci. Eng A-Struct* **404** 314
- [11] Wang M , Zhang X , Lu M W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205403
- [12] Xie G Q , Han X , Long S Y , Tian J H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 226 (in Chinese) [谢根全、韩 旭、龙述尧、田建辉 2005 物理学报 **54** 226]
- [13] Pantano A , Parks D M , Boyce M C 2004 *J. Mech. Phys. Solids* . **52** 789
- [14] Iijima S , Brabec C , Maiti A , Bernholc J 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 2089
- [15] Yakobson B I , Brabec C J , Bernholc J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [16] Hernandez E , Goze C , Bernier P , Rubio A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4502
- [17] Sanchez-Portal D , Artacho E , Soler J M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12678
- [18] Wang L F , Guo W L , Hu H Y 2004 *Acta Mech Solida. Sin.* **25** 269 (in Chinese) [王立峰、郭万林、胡海岩 2004 固体力学学报 **25** 269]
- [19] Liew K M , Wong C H , He X Q , Tan M J , Meguid M A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115429
- [20] Liew K M , He X Q , Wong C H 2004 *Acta. Mater* **52** 2521
- [21] Wang Y , Wang X X , Ni X G , Wu H A 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 (in Chinese) [王 宇、王秀喜、倪向贵、吴恒安 2003 物理学报 **52** 3120]
- [22] Wang Y , Wang X X , Ni X G , Wu H A 2005 *Comp. Mater. Sci.* **32** 141
- [23] Wang Y , Ni X G , Wang X X , Wu H A 2003 *Chin. Phys.* **12** 1007
- [24] Chen W , Luo C L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 386 (in Chinese) [陈伟、罗成林 2006 物理学报 **55** 386]
- [25] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 632
- [26] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [27] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [28] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [29] Berendsen H J C , Postma J P M , van Gunsteren W F , DiNola A , Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684

Influence of van der Waals force on the buckling of double-walled carbon nanotubes^{*}

Wang Lei Zhang Hong-Wu Wang Jin-Bao

(*State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment , Department of Engineering Mechanics , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China*)

(Received 3 December 2005 ; revised manuscript received 18 September 2006)

Abstract

Several novel double-walled carbon nanotubes (DWCNT) composed of different internal and external nanotubes with different diameters are presented and studied by molecular dynamics simulation (MD). Initial equilibrium configurations and characteristics during free relaxation are examined. Buckling of these DWCNTs under axial compression are simulated to examine the influence of van der Waals force on mechanical properties of DWCNTs. The interaction of atoms in each wall and the van der Waals force between inner and outer walls are described by Tersoff-Brenner potential and Lennard-Jones potential respectively. Results show that new stable DWCNTs exist whose interlayer distances are not necessarily 0.34 nm. And these new DWCNTs show different mechanical behaviors as compared with the normal DWCNT.

Keywords : double-walled carbon nanotube , molecular dynamics , buckling

PACC : 6148 , 6185 , 4630L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10225212 , 10421202 , 10640420176) , and the National Key Basic Research Special Foundation of China (Grant No 2005CB321704).