

碳纳米管振荡的分子动力学模拟^{*}

谢 芳²⁾ 朱亚波^{1) 2)}† 张兆慧³⁾ 张 林¹⁾

1) 中国矿业大学材料科学与工程学院 (徐州 221008)

2) 徐州师范大学物理与电子工程学院 (徐州 221116)

3) 中国矿业大学理学院 (徐州 221008)

(2007 年 12 月 8 日收到, 2008 年 2 月 22 日收到修改稿)

运用分子动力学模拟方法, 模拟了三种碳纳米管振荡器内管的振荡运动. 结果显示, 振荡器的内管越短, 振荡的频率越大, 且受到的轴向回复力的波动也越大. 内管在沿着管轴振荡的同时, 还绕着管轴旋转, 转动的动能有明显涨落并与内管管长密切相关. 该研究对于开发碳纳米管的相关应用技术有指导意义.

关键词: 分子动力学模拟, 多壁碳纳米管, 振荡

PACC: 7115Q, 6148, 9130K

1. 引 言

科技进步引导着社会对纳米功能设施的需求^[1-3]. 多年来人们致力于制造高频率运行的纳米器件, 然而要获得频率在吉赫兹范围内的纳米器件对微观器件的制造水平仍然是个挑战^[4], 这一瓶颈直到近几年才有所突破. Cumings 和 Zettl^[5]在高分辨率透射电子显微镜下固定碳管, 随后将其内层碳管抽出一定距离后释放, 观察到内管在范德瓦耳斯力作用下自动回缩, 且回缩过程中受到的摩擦力极小, 回复力保持恒定. 紧接着 Zheng 和 Jiang^[4, 6]在此基础上进一步提出利用多壁碳纳米管这种回缩特性可以实现频率超过吉赫兹的机械振荡器. 此后, 有许多科研工作围绕着这一振荡特性展开, Legoas 等^[7]对这一系统进行了分子动力学模拟, 证实了振荡器的频率可达到吉赫兹量级, 并指出当内、外管的半径差在 3.4 Å 左右时, 振子能保持较小摩擦下的往复振荡. 不过, 在振荡过程中仍存在因热耗散导致的阻尼^[8, 9].

目前国内在这方面也出现了许多有价值的研究工作, Yang^[10] Zhang 等^[11]研究了碳纳米管振荡时所受摩擦力的特征及其影响因素. 王晓辉等^[12]模拟了两种碳纳米管振荡器在不同温度下的振动情况. 本

文则设计了三种碳纳米管振荡器, 运用分子动力学方法模拟了它们的内管振荡运动, 并对内管的受力、运动状态进行了细致地描述与分析.

2. 模型和模拟方法

三种碳纳米管振荡器结构图如图 1 所示, 由内、外两管组成, 且内、外两管的手性都是扶手型, 其中外管为 (10, 10) 型, 内管为 (5, 5) 型, 两管管轴重合. 建立直角坐标系, 原点选在外管的中心处, 取管轴为 y 轴, 方向如图 1 所示. 由于内管 (5, 5) 与外管 (10, 10) 半径相差 3.385 Å, 这符合低摩擦振荡要求^[7], 因此内管相对外管做往复振动时受到的摩擦可忽略. 选取的三种振荡器的外管长度相同, 为 7.5 nm, 而它们的内管长度不同, 依次为 1.5 nm, 3.5 nm 和 5.5 nm (见图 1(a), (b) 和 (c)), 以探索内、外管相对长度的变化对振荡性能的影响.

模拟采用基于分子动力学模拟方法的程序包 gromacs^[13-15], 系统内相互作用势函数的表达式为

$$U_{\text{总}}(r_{ij}, \theta_{ijk}, \phi_{ijkl}) = \sum_{\text{bonds}} k_{\text{cr}} \{ \exp[- \chi (r_{ij} - r_c)] - 1 \}^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{1}{2} k_{\text{cb}} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_c)^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{1}{2} k_{\text{c}\phi} (1 - \cos 2\phi_{ijkl})$$

^{*} 江苏省高校自然科学研究项目(批准号: 05KJD140221)和中国矿业大学研究基金(批准号: 0N060164)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhuyabo@163.com

$$+ \sum_{\text{non-bonds}} 4\epsilon_{\text{cc}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{cc}}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{cc}}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中第一项、第二项、第三项分别为键的伸缩势能、键角弯曲势能以及二面角的扭转势能,这三项用于描述同一个卷曲碳管面上原子间的相互作用,第四项为 Lennard-Jones(LJ)势能,描述内、外碳管上原子间的范德瓦耳斯力作用.该式中使用的模拟参数来自文献[16].

在模拟进行之前,首先运用 L-BFGS 法对图 1 所示的初始结构进行能量优化,然后分子动力学模拟选用微正则系综(NVE),运用蛙跳算法(leap-frog algorithm)积分牛顿运动方程,时间步长为 0.001 ps,迭代 100000 步,共 100 ps.模拟过程中,外管固定,内管不受限制.模拟起始时,先把内管沿 y 轴正方向抽出,至内管的一半处于外管之外后从静止开始释放.这些操作满足摩擦力小、热能耗散少,可实现稳定振荡的要求[10].

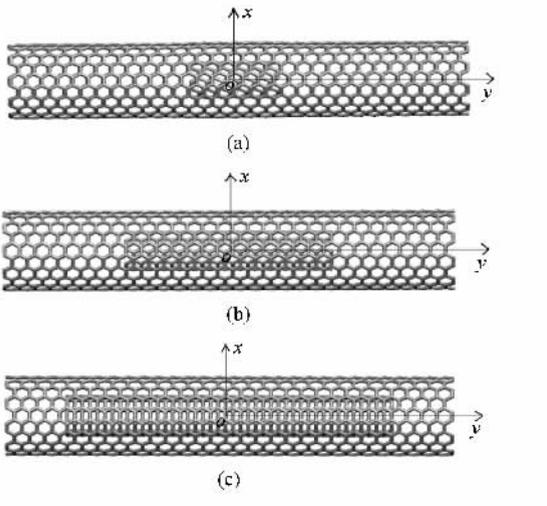


图 1 内管长分别为(a)1.5 nm (b)3.5 nm (c)5.5 nm 的碳管振荡器的结构图

3. 结果与讨论

图 2、图 3 和图 4 分别为三种振荡器在振动过程中其内管的轴向位移、速度和受力随时间的变化图,对应的内管长度分别为 1.5 nm、3.5 nm、5.5 nm.由图 2(a)、图 3(a)和图 4(a)的轴向位移随时间的变化关系可发现:三种振荡器的内管在 100 ps 内均作有规律的往复运动,振幅保持不变.由振动数据得出其振荡频率分别为 41.84 GHz、38.76 GHz 和 33.90 GHz,这呈递减的趋势,说明内管越长,其质量越大,对应

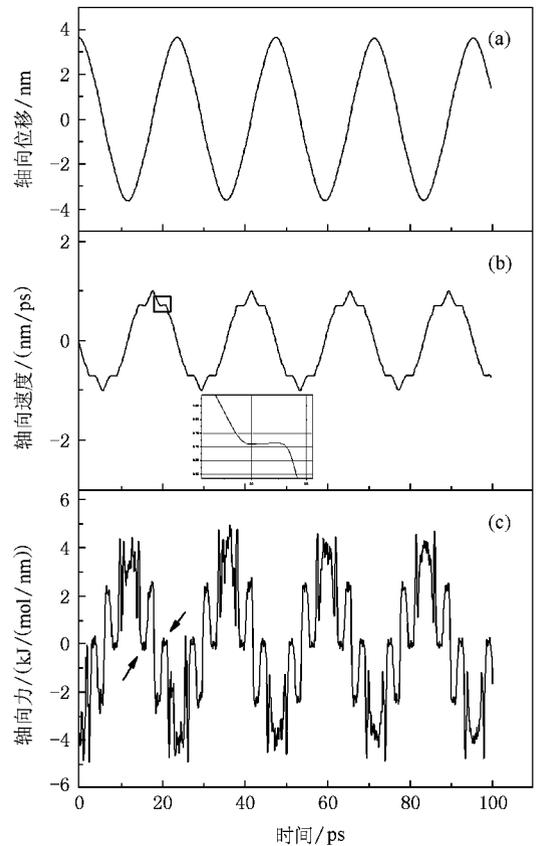


图 2 长 1.5 nm 的内管轴向位移(a)、轴向速度(b)及轴向受力(c)随时间的变化图

的振荡频率越小,符合一般周期振动的特征.结合图 2(a)、(b),图 3(a)、(b)和图 4(a)、(b),轴向振动的位移与速度均有严格的对应关系:位移数值最大时对应速率为零,位移为零时对应的速率最大.图 2(c)、3(c)和图 4(c)给出三种振荡器内管的轴向受力随时间的变化曲线.第一种振荡器内管长仅为 1.5 nm,相对于外管较短,其轴向受力在振荡过程中呈现单调增减趋势,但力的涨落很大,且该涨落甚至造成力的方向的变化(图 2(c)中箭头所示),这导致内管轴向速度在正常的单调变化过程中出现反常(图 2(b)中矩形放大区域).随着内管的生长,其轴向受力呈现新特征,由图 3(c)、图 4(c),在整个振动区域受力有时平缓,有时突变,可分为突变区和平缓区,突变区位于平衡位置附近,在此区域力的方向发生改变,并且内管越长,突变区越窄.平缓区位于位移数值的最大值附近,内管越长,该区域越宽,且受力曲线起伏也越小,这反映内管越长轴向力趋于恒定的特点.已有的关于碳管振荡器的研究多针对内、外管长相同的情况,当内、外管长度相等时,内管轴

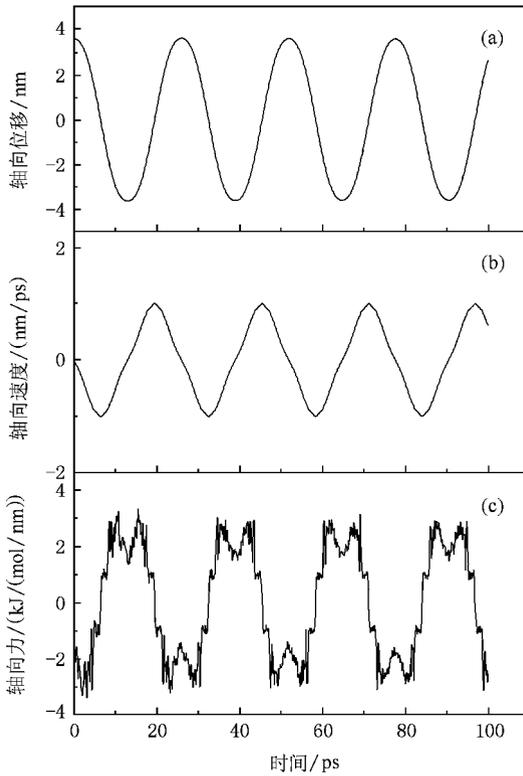


图 3 长 3.5 nm 的内管轴向位移 (a)、轴向速度 (b) 及轴向受力 (c) 随时间的变化图

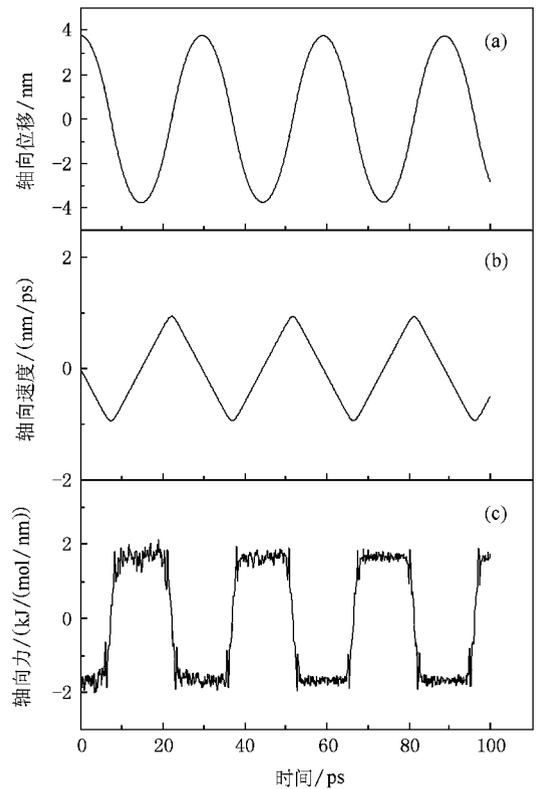


图 4 长 5.5 nm 的内管轴向位移 (a)、轴向速度 (b) 及轴向受力 (c) 随时间的变化图

向受力大小保持稳定,只发生方向性变化^[8,12],这与上述结论的预期是一致的。

因为内管的轴向受力由内、外两管管壁间的范德瓦耳斯力引起,所以轴向受力的计算公式为

$$F = - \frac{du_{ij}}{dy}, \quad (2)$$

式中 u_{ij} 为内、外管之间的相互作用势能 (LJ 势能), y 代表内管的轴向位移. 图 5 给出以上三种振荡器在振荡过程中 LJ 势能随轴向位移的变化图. 图 5 (a) 是第一种振荡器的 LJ 势能曲线,其 LJ 曲线不光滑,有明显的涨落. 曲线的涨落及斜率变化决定轴向力的涨落特征,并且当内管远离平衡位置时受力较大,接近平衡位置时受力趋于零. 尤其当位移处于 $\pm(1.5 \rightarrow 2.5)$ nm 区域,斜率也趋于零,表明在该区域上内管轴向受力也为零. 我们认为这与范德瓦耳斯力的作用力程有关. 范德瓦耳斯力的作用力程在 1 nm 左右,对于第一种碳管振荡器,其内管长仅为 1.5 nm,是外管长度的五分之一,当内管处在上述区域时,内、外管端口的轴向距离超过 1 nm,这时内管受范德瓦耳斯力作用的环境与平衡位置相似,即受力平衡,因此其轴向受到的合力为零. 图 5 (b) 是第

二种振荡器的势能曲线,势能曲线的斜率变化的特点为远离平衡位置处斜率绝对值大并保持不变,接近平衡位置处斜率绝对值不断变小,这决定了内管轴向受力在远离原点处较大且保持恒定,在接近原点处较小且持续变化的特点. 图 5 (c) 是第三种振荡器的势能形貌,势能曲线较光滑,曲线的斜率绝对值基本不变,只在平衡位置附近时斜率快速趋于零,这决定了第三种振荡器的内管在离开平衡位置后受力恒定的特点. 以上利用 LJ 势能变化很好地解释了三种碳管振荡器的内管轴向受力的特点.

在模拟输出的轨迹文件中每隔 0.1 ps 提取一次构型坐标,运用可视化软件 VMD^[17] 描绘内管振荡的过程. 可以发现内管在沿着轴向做振荡的同时,还绕着管轴做旋转运动. 图 6 为三种振荡器的内管转动动能随时间的变化图,由此图看出,在振荡起始阶段内管并不转动,经过约 5—20 ps 后,转动开始发生. 当内管较长时,由于质量的原因,转动的发生时间相应延缓. 转动动能有明显涨落,内管长度的不同影响着转动动能波动的规律.

分析认为内管的旋转运动是由相邻管壁间原子堆积方式的变化引起的. 与石墨层间原子按 ABAB

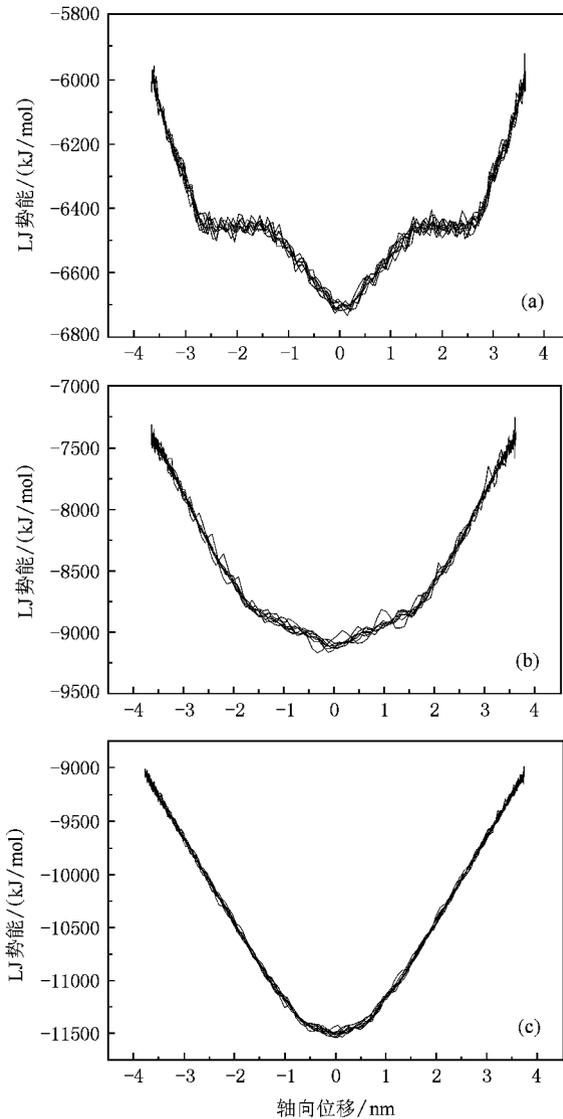


图5 三种振荡器在振荡过程中的 LJ 势能随轴向位移的变化图 (对应内管长为 (a) 1.5 nm (b) 3.5 nm (c) 5.5 nm)

的顺序堆积相类似 (5,5) 型内管与 (10,10) 型外管的管壁间原子也存在能量最低的稳定堆积方式^[18]. 当内管沿着轴向振荡时, 内、外管壁间原子的相对位置发生变化, 即两壁间原子的堆积方式发生了变化, 为维持能量最低的稳定状态, 内管在切向方向会受到范德瓦耳斯力的作用而发生旋转, 以调整内、外管的相对位置来保持能量最低的稳定堆积方式. 从头计算模拟还表明 (5,5) 型内管相对 (10,10) 型外管旋转的能量势垒很小, 易发生旋转^[18]. 该转动的诱因与文献 19 描述的碳纳米管在石墨基底上的运动有共同之处. 本文采用微正则系综 (NVE) 模拟的是一个孤立系统, 与外界没有能量交换, 而实际中碳纳米

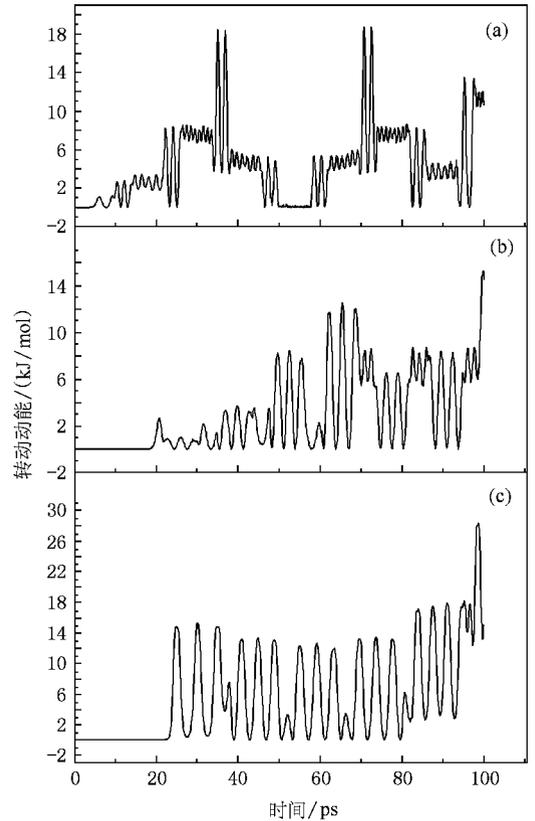


图6 长度为 (a) 1.5 nm (b) 3.5 nm (c) 5.5 nm 的内管转动动能随时间的变化图

管振荡器属于纳米量级的器件, 易受到外界气体、温度、压强等因素的影响, 所以这里的模拟属于理想状态.

4. 结 论

运用分子动力学方法模拟了三种碳纳米管振荡器内管的振荡运动, 并对其内管的轴向受力、运动状态进行了细致地描述与分析. 结果显示, 振荡器内管的长度与其振荡频率和受力有密切关联. 频率的大小与内管的长度变化成反向关系, 对于内管受力, 当内管相对外管较短时, 其轴向受力整体呈现单调增减趋势, 但涨落大, 当内管相对较长时, 涨落逐渐消失, 离开平衡位置后, 受力的大小趋于恒定. 这通过内、外管之间的范氏相互作用的 LJ 势函数得到明确的解释. 模拟还发现内管在沿轴向振荡的同时, 还在绕管轴做旋转运动, 内管长度对转动的变化规律有影响, 转动与管壁间原子堆积方式有关.

- [1] Forro L 2000 *Science* **289** 560
- [2] Qian L ,Teng F ,Xu Z ,Quan S Y ,Liu D A 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 929 (in Chinese) [钱 磊、滕 枫、徐 征、权善玉、刘德昂 2006 物理学报 **55** 929]
- [3] Zhang W ,Xi Z H ,Xue Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7165 (in Chinese) [张 、奚中和、薛增泉 2007 物理学报 **56** 7165]
- [4] Zheng Q ,Jiang Q 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 045503
- [5] Cumings J ,Zettl A 2000 *Science* **289** 602
- [6] Zheng Q ,Liu J Z ,Jiang Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245409
- [7] Legoas S B ,Coluci V R ,Braga S F ,Coura P Z ,Dantas S O ,Galvao D S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055504
- [8] Jose L R ,Clare M C ,Peter T C 2003 *Nano Lett.* **3** 1001
- [9] Liu P ,Zhang Y W ,Lu C 2006 *Carbon* **44** 27
- [10] Yang Z ,Ma C C ,Chen G H ,Chen G H ,Jiang Q 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 175504
- [11] Zhang X H ,Tartaglino U ,Santoro G E ,Tosatti E 2007 *Surf. Sci.* **5** 034
- [12] Wang X J ,Bi K D ,Wang Y J ,Chen Y F 2006 *Chinese Journal of Sensors and Actuators* **19** 1626 (in Chinese) [王晓辉、毕可东、王玉娟、陈云飞 2006 传感技术学报 **19** 1626]
- [13] van der Spoel D ,Lindahl E ,Hess B ,van Buuren A R ,Apol E ,Meulenhoff P J ,Tieleman D P ,Sijbers A L T M ,Feenstra K A ,van Drunen R ,Berendsen H J C 2005 Gromacs User Manual version 3.3 , www.gromacs.org
- [14] Lindahl E ,Hess B ,van der Spoel D 2001 *J. Mol. Mod.* **7** 306
- [15] van der Spoel D ,Lindahl E ,Hess B ,Groenhof G ,Mark A E ,Berendsen H J C 2005 *J. Comp. Chem.* **26** 1701
- [16] Walther J H ,Jaffe R ,Halicioglu T ,Koumoutsakos P 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 9980
- [17] Humphrey William ,Dalke Andrew ,Schulten Klaus 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33 ,www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/
- [18] Charlier J C ,Michenaud J P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1858
- [19] Li R ,Hu Y Z ,Wang H ,Zhang Y J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5455 (in Chinese) [李 瑞、胡元中、王 慧、张宇军 2006 物理学报 **55** 5455]

Molecular dynamics simulation of multi-wall carbon nanotube oscillators^{*}

Xie Fang²⁾ Zhu Ya-Bo^{1,2)†} Zhang Zhao-Hui³⁾ Zhang Lin¹⁾

1) *School of Materials Science and Engineering ,China University of Mining and Technology ,Xuzhou 221008 ,China)*

2) *School of Physics and Electronic Engineering ,Xuzhou Normal University ,Xuzhou 221116 ,China)*

3) *School of Science ,China University of Mining and Technology ,Xuzhou 221008 ,China)*

(Received 8 December 2007 ; revised manuscript received 22 February 2008)

Abstract

Molecular dynamics simulations have been used to study the three kinds of multi-wall nanotube oscillators. The results show that the shorter the inner tube of the oscillators ,the larger the oscillation frequency ,and the fluctuations of the axial force acted on the inter tube are also larger. The inner tube rotates about the tube axis while oscillating along the tube axis. The rotational kinetic energy is fluctuating and closely related to the length of the inner tube. The study results can be used in developing new technology of producing carbon nanotubes.

Keywords : molecular dynamics simulation , multi-wall nanotube , oscillate

PACC : 7115Q , 6148 , 9130K

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (Grant No. 05KJD140221) and the China University of Mining and Technology Foundation (Grant No. ON060164).

[†] Corresponding author. E-mail : zhuyabo@163.com