

空位结构缺陷对 C 纳米管弹性性质的影响*

袁剑辉^{1)†} 程玉民²⁾ 张振华¹⁾

1) 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

2) 上海大学上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

(2008 年 7 月 18 日收到, 2008 年 10 月 20 日收到修改稿)

用分子动力学方法对不同空位缺陷的扶手椅型与锯齿型单壁 C 纳米管杨氏弹性模量进行了计算和分析. 结果表明 扶手椅型(5, 5), (10, 10) 和锯齿型(9, 0), (18, 0) 纳米管在无缺陷时其杨氏模量分别为 948, 901 和 804, 860 GPa. 随管径的增大, 扶手椅型和锯齿型单壁 C 纳米管弹性模量分别减小和增大, 表现出完全不同的变化规律. 随着 C 纳米管中单点空位缺陷的均匀增加, 杨氏模量下降, 当缺陷比率增加到一定程度时, 杨氏模量下降骤然趋缓, 形成一下降平台; 双空位缺陷对 C 纳米管杨氏模量的影响与其分布方向有关, 随单点空位缺陷间原子数的增加, 在轴向上, 杨氏模量下降到某一值小幅波动, 而在周向上杨氏模量先下降, 然后上升到某一稳定值. 随两单点空位缺陷的空间距离进一步增大, 杨氏模量又呈微降趋势. 通过分子间 σ 键与 π 键特征及缺陷间近程电子云耦合作用规律与空位缺陷内部 5-1DB 缺陷的形成特点等理论对上述规律进行了分析.

关键词: 空位缺陷, C 纳米管, 分子动力学, 杨氏模量

PACC: 6146, 6220

1. 引 言

C 纳米管是一种新型碳功能材料, 它具有独特的结构和优异的物理和化学性能, 已呈现非常广阔的应用前景^[1-4]. 特别是其优异的力学性能引起了科学界的广泛关注, 并在材料增韧等方面取得了一系列进展^[5-8]. C 纳米管这些优异的力学性质自然与其结构密切相关, 人们对 C 纳米管的结构特性及应用备加重视, 有关这方面的研究已成为纳米科技领域中的一大热点.

我们知道, 完整的 C 纳米管在实际制备中几乎无法获得, 管壁中不可避免地含有某些结构缺陷, 这些缺陷的存在, 会对 C 纳米管的力学性质产生较大影响, 在某些情况下, 极少量的缺陷可能从根本上改变其性能. 近几年来, 已有大量对 C 纳米管上 5-77-5 缺陷、空位缺陷及其他类型结构缺陷的研究报道^[9-13], 特别是实际 C 纳米管中最常见的空位缺陷, 引起了很多学者的关注^[9-20]. Ajjiyan 等^[18]研究了(10, 10)型单壁 C 纳米管, 证实含有三个悬挂键的理想空位(ideal vacancy)结构是不稳定的, 三个悬

挂键中的两个将结合成键组成一个五元环, 并与剩下的一个悬挂键形成稳定的“5-1DB”结构, Lu 等^[9]对单壁 C 纳米管中的单空位进行了系统的计算, 得到了空位形成能与单壁 C 纳米管半径及手性的规律性关系, Krashennnikov 等^[15]证实, 在用 Ar 离子对(10, 10)单壁 C 纳米管进行低能辐照时, 空位是产生概率最大的缺陷结构, 并提出这可能是控制 C 纳米管结构缺陷的一种手段. 上述这些报道大多集中缺陷的形成过程及其演化以及对 C 纳米管电学、热学等性质影响的研究, 目前对 C 纳米管力学性质受各种结构缺陷的影响规律仍少有报道. 理论计算和实验表明 C 纳米管具有极高的强度和韧性, 但目前对 C 纳米管优良力学性质形成机理尚不十分清楚, 许多关键性基础理论问题尚未解决. 因此, 对 C 纳米管力学性质受缺陷影响的研究显得非常必要, 且对有缺陷 C 纳米管的研究有助于我们对 C 纳米管及相关材料作出更为全面的认识, 也是 C 纳米管应用研究中最为关注的问题之一.

弹性模量是材料力学性能的基本参数之一, 表征原子间的结合力, 具有共价键结构的 C 纳米管, 两个原子间相互作用势函数决定了其理想晶体的弹

* 国家自然科学基金(批准号: 60771059, 10871124)和山西省自然科学基金(批准号: 2007011009)资助的课题.

† E-mail: yuanjianhui2003@163.com

性性质。科学家们在 C 纳米管弹性模量的测量方面做了很多实验,但大部分实验都是进行间接测量。最早的实验是由 Treacy 等^[20]完成的,他们在透射电子显微镜中用电子束加热 C 纳米管,由 C 纳米管的振幅得到弹性模量。Wong 等^[21]利用原子力显微镜测量了多壁 C 纳米管的弯曲力,通过拟合得到了弹性模量。Gao 等^[22]在单根 C 纳米管上外加一个交变电压来激发 C 纳米管产生振动,由 C 纳米管受迫振动的频率推算出其弹性模量。由于 C 纳米管的结构中存在缺陷,一些实验往往不能准确地说明其性能,很多科学家在理论上对弹性模量进行了计算和预测。在模拟方法中,分子动力学模拟是一种较为常见的方法。Cornwell 等^[23]采用 Tersoff 势函数分子动力学过程对单壁 C 纳米管的弹性模量进行计算,得出直径为 1 nm 的单壁 C 纳米管的弹性模量为 4 TPa 左右。Yakobson 等^[24]对某一特定分子动力学模拟结果和连续壳模型结果作了比较,拟合出 C 纳米管的弹性模量为 5.5 TPa。Lu^[25]采用经验模型分子动力学推导了单壁 C 纳米管和多壁 C 纳米管的弹性性质,得出弹性模量大约为 1 TPa。众多研究表明,C 纳米管的弹性模量在 1 TPa 以上,与金刚石的模量相近。

早先在对石墨结构的研究中,人们发现石墨中通常存在两种形式的空位缺陷,即单点空位缺陷和双空位缺陷^[26]。由于 C 纳米管可以被理解是由石墨片卷曲而成,故本文沿用其基本概念,采用分子动力学方法研究了空位结构缺陷对 C 纳米管弹性模量的影响规律。主要计算单点空位缺陷比率,两单点空位缺陷空间分布及双空位缺陷取向对 C 纳米管弹性模量的影响,并通过分子间 σ 键与 π 键特征及缺陷间近程电子云耦合作用规律与空位缺陷内部 5-1DB 缺陷的形成特点等理论对上述规律进行分析。

2. 分子动力学方法

构成 C 纳米管的各个原子之间的相互作用力不是 van der Waals 力,而是共价键,所以广泛采用的经验势是基于键序概念的 Tersoff 和 Brenner 势函数^[27,28]。这种势函数能描述石墨、金刚石材料和碳氢分子等的共价结构和性质,并正确地反映价键的变形和断裂的过程。Tersoff^[27]和 Brenner^[28]给出的系统总能量为

$$E = \sum_i \sum_{j > i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})], \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是 C 原子 i 与 j 之间间距, B_{ij} 为多体的经验键序函数, V_R 和 V_A 为与核、价电子相斥、相吸有关的函数,其具体描述参见文献 [28,29]。

计算弹性常数采用的基本步骤是,先计算由于结构变形而产生的系统能量的变化,进而根据其经典弹性理论能量的关系导出应变能,即可求出杨氏弹性模量。

力学中对物体的杨氏模量的定义为

$$Y = - \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 E_s}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (2)$$

式中, V_0 为平衡态体积, E_s 为系统应变能, ϵ 为轴向应变。对于单壁 C 纳米管,定义平衡态单壁 C 纳米管的体积为中空圆柱体的体积,即

$$V_0 = 2\pi LR\delta R, \quad (3)$$

式中, L 为 C 纳米管的长度, R 为 C 纳米管的半径, δR 为 C 纳米管管壁的厚度,本文按 $\delta R = 0.34$ nm 进行计算。

3. 模型构建

根据扶手椅型(5,5)(10,10)和锯齿型(9,0),(18,0)结构形式可计算出基本单元空间各原子坐标,选定原子为 C,建立坐标文件,导入计算软件并对近邻碳原子适当联键后得到相应的单壁 C 纳米管结构,如图 1 所示。空位缺陷的设置采用直接从 C 纳米管结构中去除碳原子实现。将获得几何结构,建立周期性结构单元,即 C 纳米管被置于长方体晶格内,管的一端位于 $x-y$ 平面内,另一端位于相对的侧面上,其轴平行于 z 轴,分别通过相对的两侧面。为尽量减小 C 纳米管之间影响,选取远大于管径的晶格参数 $a = b = 10$ nm^[29,30]。对其结构进行几何优化,选取上述力场进行分子动力学模拟计算。

4. 计算结果与分析

4.1. 单点空位缺陷比率对单壁 C 纳米管弹性性质的影响

由分子动力学方法计算可得不同单点空位缺陷比率 ξ 对单壁 C 纳米管拉伸杨氏模量 Y 的影响,如图 2 所示。从图 2 可以看到,单壁 C 纳米管拉伸杨氏模量很大,无缺陷时扶手椅型(5,5)(10,10)纳

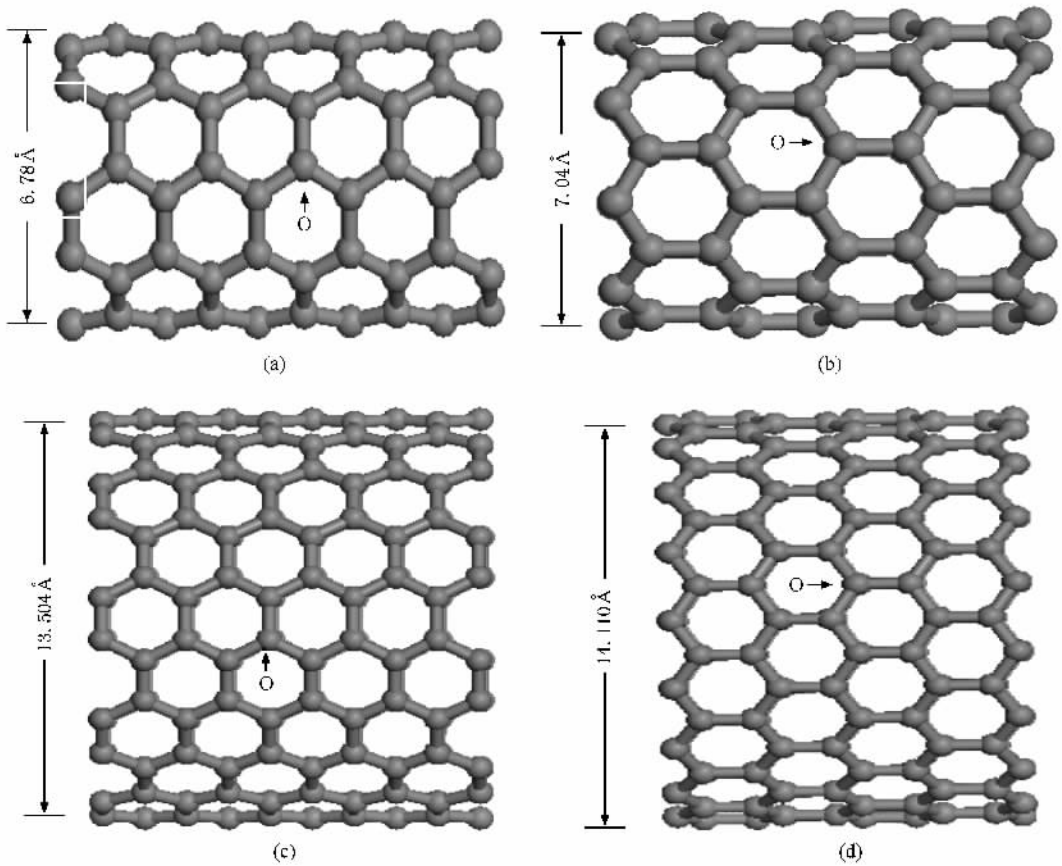


图 1 单壁 C 纳米管原子结构图 (a) $(5,5)$ C 纳米管, (b) $(9,0)$ C 纳米管, (c) $(10,10)$ C 纳米管, (d) $(18,0)$ C 纳米管

米管和锯齿型 $(9,0)$ $(18,0)$ 纳米管在无缺陷时其杨氏模量分别为 948, 901 和 804, 860 GPa, 其中 $(5,5)$ 纳米管的 948 GPa 和文献 [31] 报道的杨氏模量值 0.94 TPa 非常接近. 从图 2 还可看出: 单壁 C 纳米管拉伸杨氏模量均随单点空位缺陷的增加而下降. 随管径的增大, 扶手椅型和锯齿型单壁 C 纳米管的弹性模量分别减小和增大, 表现完全不同的变化规律. 这可能与扶手椅型和锯齿型纳米管的管壁结构单元刚好互相垂直的特征有关.

由图 2 还可明显看出, 点缺陷的增加造成纳米管拉伸杨氏模量降低, 当缺陷达到一定比率时, 杨氏模量下降骤然变缓, 形成一个下降平台. 这是因为缺陷的初始出现, 导致周围邻近 C 原子悬挂键产生, 结构出现松弛, 引起弹性模量下降. 随缺陷比率的增加, 缺陷间距离相对变小, 相互作用变大, 缺陷对弹性模量的影响也稍变大. 更主要的是由于系统能量得到相应增加, 部分悬挂键活性增强, 当达到一定程度时, 彼此成键, 部分原子重新组合成键, 形成了由一个五环和一个 C 悬挂键组成的结构缺陷 (5-1 DB 缺陷) [15-17]. 此时系统能量开始释放, 抵消

因缺陷产生造成系统能量的继续增加, 其结构也相应稳定, 因而表现为杨氏模量下降骤然变缓, 出现平台效应. 由分子动力学方法计算得到各种不同缺陷比率在 298 K 下单壁 C 纳米管 $(5,5)$ 和 $(9,0)$ 结构的应变能 E_s . 模拟计算结果见图 3 和图 4, 图中横轴 t 表示模拟时间.

由图 3 和图 4 可以看到, 模拟开始时应变能均较大, 当达到稳定平衡状态时, 缺陷的存在导致系统

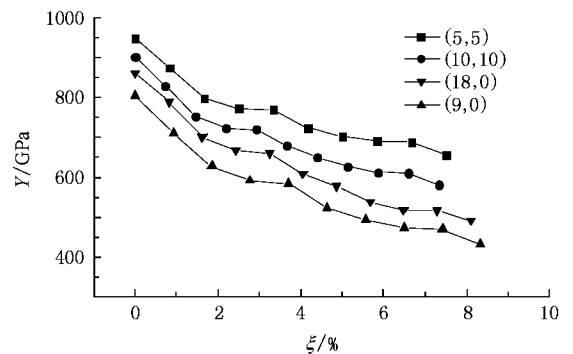


图 2 单壁 C 纳米管拉伸杨氏模量与单点空位缺陷比率的关系

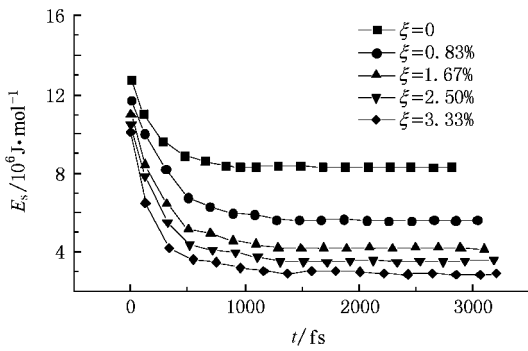


图3 不同缺陷比率(ξ)对单壁 C 纳米管(5,5)系统应变能的影响($T = 298\text{ K}$)

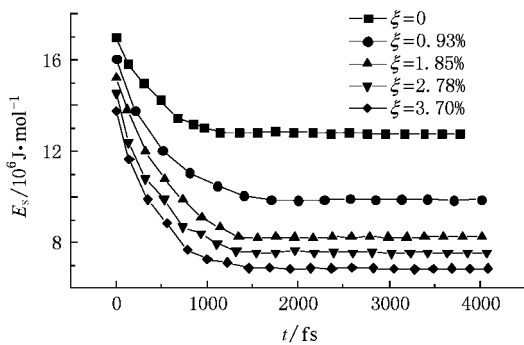


图4 不同缺陷比率(ξ)对单壁 C 纳米管(9,0)系统应变能的影响($T = 298\text{ K}$)

应变能降低。这是因为空位的初始出现暴露了多余的边界使得系统应变能相对较大,随着优化过程的进行,空位边界的部分原子重新组合,致使整个系统应变能下降。空位边界未组合的原子开始集聚能量,当缺陷达到一定比率时系统内缺陷间未成键原子因集聚足够能量,且缺陷间距拉近到一定程度,在缺陷间出现成键组合现象,导致能量下降的幅度随缺陷比率的增加骤然变缓。此现象和上述杨氏模量的下降随缺陷比率增加出现骤然变缓现象的规律存在一定的对应关系。在相同体积应变条件下,应变能越低,在相同外界应力条件下系统就越容易变形,表现为杨氏模量下降。

4.2. 两单点空位缺陷空间分布对纳米管弹性性质的影响

先在图 1 中 O 点设置空位缺陷,另一空位缺陷分别向左沿轴向和向上沿周向设置时,由分子动力学方法计算可得两单点空位缺陷周向间距(以同一

方向两单点空位缺陷间原子数 N 表示)对(5,5)(10,10)和(9,0)(18,0)单壁 C 纳米管杨氏模量 Y 的影响如图 5 和图 6 所示。结果表明:空位缺陷都将导致 C 纳米管杨氏模量一定程度的下降,相连的单点空位缺陷($N = 0$)沿轴向和周向分布时,其杨氏模量下降比率随管径增大而明显减小。随单点空位缺陷间原子数的增加,在轴向上杨氏模量下降到某一值小幅波动,而在周向上杨氏模量先下降,然后上升到某一稳定值。随两单点空位缺陷空间距离的进一步增大,杨氏模量又呈微降趋势,直到两单点空位缺陷空间距离最大时(即处于管截面相对位置时)杨氏模量最低,然后开始略升,基本呈对称变化。

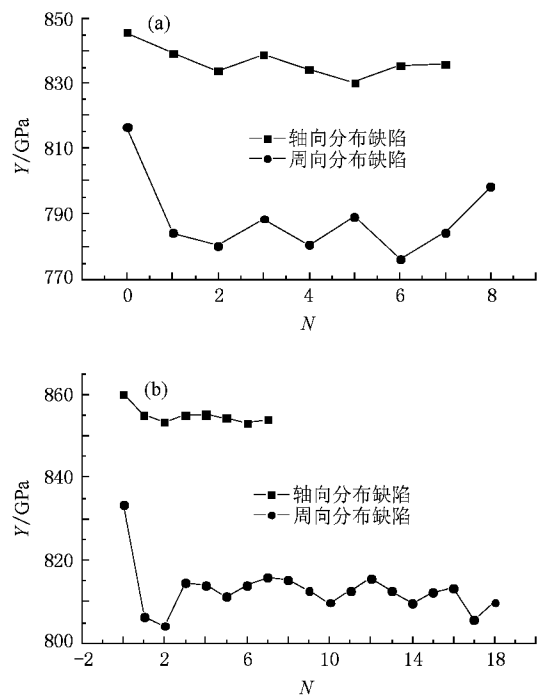


图5 两单点空位缺陷间原子数对扶手椅型单壁 C 纳米管杨氏模量的影响 (a)(5,5) (b)(10,10)

通常把两空位之间无原子存在的两紧邻空位缺陷叫双空位缺陷^[26],即两单点空位缺陷间原子数为零。双空位缺陷对扶手椅型管和锯齿型管的杨氏模量造成不同程度的下降,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,双空位缺陷沿轴向和周向分布时,其杨氏模量下降比率不同,对周向产生的影响更大,且随管径增大而明显减小。这表明纳米管受拉时,缺陷处碳原子电子云沿轴向和周向分布不均匀,呈现非球对称。

在一般中心力场情况下,类氢离子 Schrödinger 方程中波函数 $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ 的形式解为

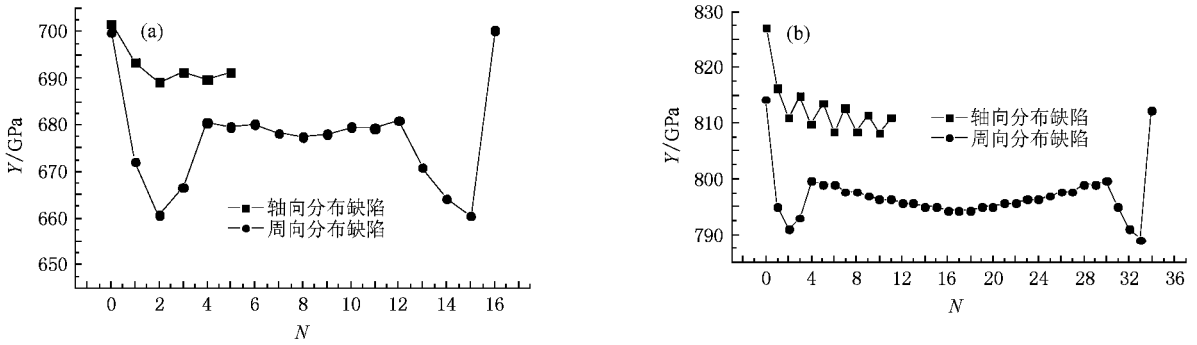


图 6 两单点空位缺陷间原子数对锯齿型单壁 C 纳米管杨氏模量的影响 (a)(9.0)(b)(18.0)

表 1 双空位缺陷的取向对 C 纳米管杨氏模量的影响

| 空位取向 | (5,5) | | (10,10) | | (9,0) | | (18,0) | |
|------|-------|-----|---------|------|-------|-------|--------|------|
| | Y/GPa | 下降率 | Y/GPa | 下降率 | Y/GPa | 下降率 | Y/GPa | 下降率 |
| 轴向 | 845.7 | 11% | 860 | 4.5% | 702 | 12.5% | 827 | 4.0% |
| 周向 | 816.7 | 14% | 833.5 | 7.5% | 700 | 13% | 814.2 | 5.2% |

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l \Gamma(-n+l+1, 2l+2, \xi), \quad (5)$$

$$\xi = \frac{2r}{na}$$

$$N_{nl} = \frac{2}{a^{3/2} n^2 (2l+1)!} \times \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}}, \quad (6)$$

$$\int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = 1, \quad (7)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \times P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (8)$$

式中 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 为球谐函数, $\Gamma(-n+l+1, 2l+2, \xi)$ 为合流超几何函数, $P_l^m(\cos\theta)$ 为关联勒让德函数的微分表示式, n, l 和 m 分别为电子轨道主量子数、角动量量子数和磁量子数, a 为氢原子的玻尔半径。

C 原子电子结构用原子物理符号表示为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 当空位缺陷造成悬挂键形成时, 参照类氢离子中心力场的量子力学规律, C 原子外层处于 p 轨道未成键电子 ($l=1$) 的空间概率密度分布 $|\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2$ 随角度的变化部分为 $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \propto |P_l^m(\cos\theta)|^2$, 呈“哑铃”状空间分布。这些电子和

球对称分布的 s 电子杂化后, 其空间密度也应呈非均匀分布, 造成不同方向悬挂键耦合作用强度不同。同时, 当双空位缺陷沿轴向分布时, 近周向方向相对的悬挂键比近轴向方向相对的悬挂键距离较近, 当轴向受拉时, 拉近的是相对较近的悬挂键, 容易重新组合成键。而当双空位缺陷沿周向分布时, 情况刚好相反。因而双空位缺陷沿不同方向分布, 对纳米管杨氏弹性模量影响各异。

另外, 空位的出现使 C 纳米管壁上缺陷附近的类 π 键受到破坏, 局部出现了较大的应力, 导致结构弹性性能减弱。因 π 键垂直管壁分子平面的 σ 键, 当相邻分子沿轴向分布时, 其 π 键近乎平行, 而沿周向分布时处于非平行状态, 且随管径增大趋于平行, 其相互作用趋弱。因此, 当双空位缺陷沿轴向分布时, 仅影响 σ 键; 而沿周向分布时既影响 σ 键, 又影响 π 键。所以, 双空位对纳米管的周向影响大于轴向, 且随管径增大而减弱。

一般单点空位缺陷间距对单壁 C 纳米管的杨氏模量的影响可归结如下: 缺陷间距增大, 弹性模量开始下降, 然后维持振荡变化或振荡走高到某一稳定值。因 (5,5)(10,10) 管周向原子数较少, 其趋势不是很明显。这可理解为几种机制同时作用的结果。首先是近距离作用, 与单点空位缺陷处于分离状态相比, 当单点空位缺陷间原子数为零时 (即相连的空位), 因缺陷周边的部分重合导致悬挂键数量相对减

少. 两个单空位缺陷产生 6 个悬挂键, 而构成双空位缺陷时仅 4 个悬挂键, 故在缺陷率不大的情况下双空位缺陷比分离的两单点空位缺陷对整个 C 纳米管影响要小. 然后是当周向缺陷间距离增大但不是很大时, 因电子云方向性, 悬挂键在周向不同缺陷间以电子云形式存在较强的交叠耦合作用, 但这种作用远小于近邻碳键作用, 无助于结构的稳定, 同时也影响着空位内部边界的 5-1DB 缺陷的形成. 随缺陷间距离进一步增大, 上述作用开始变小, 新的作用机制开始显现. 因单点空位缺陷造成的内部边界悬挂键作用距离不是很大, 在外力作用下某些悬挂键作用距离进一步减小而彼此成键, 缺陷开始重构, 形成结构更加稳定的 5-1DB 缺陷, 其整体结构稳定性趋强. 参照 (4)~(8) 式, 各原子在空间电子云径向概率分布 $|R_{nl}(r)|^2$ 随距离 r 呈非线性振荡变化, 当缺陷间相对距离增大时, 其电子云交叠区域随之发生非线性振荡变化, 故其相互作用可能呈振荡变化.

从图 5 和图 6 可大致看出缺陷间的间距作用间距. 轴向作用间距约为 1—2 个相邻原子距离, 而周向约为 3—4 个相邻原子距离, 分别对应于图 1 中从 O 点碳原子位置开始沿轴向向左和周向向上计算, 故在同方向上实际作用空间间距相近. 轴向空位缺陷间原子数超过 1—2 个, 周向空位缺陷间原子数超过 3—4 个后, 缺陷间间距作用基本消失, 空位缺陷内部 5-1DB 缺陷开始形成, 释放系统多余的应变能, 减小因缺陷带来的影响, 因而起到增大结构弹性的作用. 同时, 因缺陷间电子云空间密度分布呈非线性

性振荡变化, 导致其弹性模量随缺陷间距的增大出现振荡上升, 随后围绕某一稳定值小幅度振荡变化. 在周向上, 随两单点空位缺陷空间距离的增大, 原缺陷处碳原子间类 π 键趋于成键方向, 缺陷的形成对结构产生的影响逐渐增大, 但 π 键作用远小于管壁分子间 σ 键作用, 故在缺陷沿周向分布时杨氏模量曲线中间略凹.

5. 结 论

扶手椅型 (5,5), (10,10) 和锯齿型 (9,0), (18,0) 单壁 C 纳米管在无缺陷时的杨氏模量分别为 948, 901 和 804, 860 GPa. 随管径的增大, 扶手椅型与锯齿型单壁 C 纳米管弹性模量分别减小和增大, 表现完全不同的变化规律. 单壁 C 纳米管均随单点空位缺陷的增加而下降, 当空位缺陷增加到一定比率时, 杨氏模量下降骤然趋缓, 形成一平台; 相连的单点空位缺陷 (双空位缺陷) 沿轴向和周向分布时, 其杨氏模量下降比率随管径增大而明显减小. 随单点空位缺陷间原子数的增加, 在轴向上, 杨氏模量下降到某一值小幅波动, 而在周向上, 杨氏模量先下降, 然后上升到某一稳定值. 随两单点空位缺陷空间距离的进一步增大, 杨氏模量又呈微降趋势. 其主要原因可归结为分子间 σ 键与 π 键特征及缺陷间近程电子云耦合作用与空位缺陷内部 5-1DB 缺陷形成的综合效果.

[1] Goldsmith B R, Coroneus J G, Khalap V R, Kane A A, Weiss G A, Collins P G 2007 *Science* **315** 77
 [2] Zaric S 2007 *Science* **317** 320
 [3] Barreiro A, Rurali R, Hernandez E R, Moser J, Pichler T, Forro L, Bachtold A 2008 *Science* **320** 775
 [4] Xie S S, Li W Z, Pen Z W, Chang B H, Sun L F 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1153
 [5] Koziol K, Vilatela J, Moissala A, Motta M, Cunniff P, Sennett M, Windle A 2007 *Science* **318** 1892
 [6] Meyer J C, Paillet M, Roth S 2005 *Science* **309** 1539
 [7] Sun L, Banhart F, Krashennnikov A V, Rodriguez-Manzo J A, Terrones M, Ajayan P M 2006 *Science* **312** 1199
 [8] Wang X Y, Wang X J 2007 *J. Reinfor. Plast. Compos.* **26** 479
 [9] Lu A J, Pan B C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 105504
 [10] Terrones M, Terrones H, Banhart F, Charlier J C, Ajayan P M 2000 *Science* **288** 1226

[11] Choi H J, Ihm J, Louie S G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2917
 [12] Hansson A, Paulsson M, Stafström S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7639
 [13] Rossato J, Baierle R J, Fazzio A, Mota R 2005 *Nano Lett.* **5** 197
 [14] Charlier J C, Ebbesen T W, Lambin P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11108
 [15] Krashennnikov A V, Nordlund K, Sirviö M, Salonen E, Keinonen J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245405
 [16] Krashennnikov A V, Nordlund K 2002 *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** 728
 [17] Krashennnikov A V, Elesin V F 2000 *Sur. Sci.* **454—456** 519
 [18] Ajayan P M, Ravikumar V, Charlier J C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1437
 [19] Igami M, Nakanishi T, Ando T 1999 *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 716
 [20] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
 [21] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
 [22] Gao G H, Cagin T, Goddard W A 1998 *Nanotechnology* **9** 184

- [23] Cornwell C F , Wille L T 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 763
- [24] Yakobson B I , Brabec C J , Bernholc J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [25] Lu J P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297
- [26] Kelly B T 1981 *Physics of Graphite* (London , New Jersey : Applied Science Publishers) p48
- [27] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [28] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [29] Yuan J H , Cheng Y M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4180 (in Chinese)
[袁剑辉、程玉民 2007 物理学报 **56** 4180]
- [30] Yuan J H , Yuan X B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3666 (in Chinese)
[袁剑辉、袁晓博 2008 物理学报 **57** 3666]
- [31] Belytschko T , Xiao S P , Schatz G C , Ruoff R S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235430

Effects of vacancy structural defects on the elastic properties of carbon nanotubes^{*}

Yuan Jian-Hui¹† Cheng Yu-Min²) Zhang Zhen-Hua¹)

¹ *School of Physics and Electronic Science , Changsha University of Science and Technology , Changsha 410076 , China*)

² *Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics , Shanghai University , Shanghai 200072 , China*)

(Received 18 July 2008 ; revised manuscript received 20 October 2008)

Abstract

The molecular dynamics method is used in this paper to investigate the effect of vacancy defects on the elastic properties of armchair and zigzag single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). The results show that the Young's moduli of armchair (5,5), (10,10) and zigzag (9,0), (18,0) single-walled carbon nanotubes are 948, 901 GPa, and 804, 860 GPa, respectively. The armchair and the zigzag SWCNTs Young's moduli decrease and increase with the increase of the nanotubes' diameter, respectively. With the increase of the vacancy defect ratio, the Young's moduli will decrease. When the vacancy defect achieves a certain ratio, there appears a sudden slow-down in the curves of Young's modulus vs. vacancy defect ratio and a platform emerges. The influence of the bi-vacancy defects on the Young's moduli of the carbon nanotubes depends on the orientation of the defects. As the number of atoms between the two single-vacancy defects increases, when the defects are located in the direction of the axis, the Young's modulus decreases to certain value and fluctuates around it; but when the defects are located in the direction of the circumference, the Young's modulus decreases first, then ascends and finally tends to a constant, and the Young's moduli will decrease a little with increasing of the distance between the two single vacancies. The reasons are analyzed by considering the features of the bond σ and bond π between the molecules and the theory of the short-range coupling of the electron clouds between two defects as well as the theory of 5-1DB defect formation in the vacancy defects.

Keywords : vacancy defects , carbon nanotubes , molecular dynamics , Young's modulus

PACC : 6146 , 6220

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60771059 , 10871124) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province , China (Grant No. 2007011009).

† E-mail : yuanjianhui2003@163.com