

# 单壁纳米管的弹性性质

张立云 彭永进 金庆华 王玉芳 李宝会 丁大同<sup>†</sup>

(南开大学物理系, 天津 300071)

(2005 年 11 月 23 日收到, 2006 年 3 月 15 日收到修改稿)

基于第一性原理计算了一系列单壁碳纳米管(椅型、锯齿型)和氮化硼锯齿型纳米管的杨氏模量. 用实际的数值结果显示了杨氏模量与纳米管管径之间的依赖关系. 还讨论了各类纳米管卷曲形变能以及平衡基矢长度  $a$  随管型的变化.

关键词: 单壁纳米管, 平衡基矢长度, 杨氏模量, 形变能

PACC: 6148, 6220D

## 1. 引言

自 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup>发现了碳纳米管以来, 对碳纳米管的研究已有长足发展, 其中有关碳纳米管突出的力学性质更是该领域研究的热点, 成为许多理论和实验研究的对象.

对碳纳米管杨氏模量  $Y$  的计算最早是 Lu<sup>[2]</sup>基于经验势的方法, 计算了一系列单壁碳纳米管(SWCNT)的杨氏模量  $Y$ , 所得到的计算值在 1 TPa 左右. Hernandez 等<sup>[3]</sup>用非正交紧束缚方法从理论上计算了各种类型的 SWCNT 和单壁硼、碳、氮化合物纳米管(SWB<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>NT)的杨氏模量  $Y$ , 结果是前者的杨氏模量平均值约为 1.24 TPa, 而后的杨氏模量要比前者低. 王宇等<sup>[4]</sup>用分子动力学方法计算的 SWCNT 的杨氏模量值在 1.3—1.51 TPa 之间. 另外, Van Lier 等<sup>[5]</sup>用全电子第一性原理研究了许多封口的 SWCNT 杨氏模量, 得到杨氏模量大于 1 TPa 的结果.

Treacy 等<sup>[6]</sup>用一端固定的碳纳米管的振幅作为杨氏模量和温度的函数测出多壁碳纳米管(MWCNT)的  $Y$  平均值为 1.8 TPa. Krishnan<sup>[7]</sup>用同样的方法测出 SWCNT 的  $Y$  值为 1.25 TPa. Wong 等<sup>[8]</sup>用原子力显微镜测量一端固定的碳纳米管末端的弯曲力, 得到 MWCNT 的杨氏模量  $Y$  约为 1.28 TPa.

所有这些理论和实验上的研究都说明碳纳米管具有很高的杨氏模量, 而且质量密度很小, 所以将碳

纳米管作为复合材料增强体, 可望使其力学性质得到很大改善, 可能带来复合材料的一次飞跃. 因此, 对碳纳米管的弹性性质的研究就显得非常重要.

本文用第一性原理计算了一系列管径不同的椅型 SWCNT  $(n, n)$  和锯齿型 SWCNT  $(n, 0)$ <sup>[9,10]</sup> 以及锯齿型氮化硼纳米管 BN  $(n, 0)$  的总能量, 得出由卷曲效应<sup>[9,10]</sup>带来的平衡基矢长度  $a$  随不同管型的变化, 并计算了杨氏模量  $Y$  和卷曲形变能, 讨论了它们与管径、管型的关系.

## 2. SWCNT 杨氏模量的计算

按照弹性理论, 形变总能量  $E$  与杨氏模量  $Y$  和应变的关系为

$$E = \frac{1}{2} YSl \left( \frac{\Delta l}{l} \right)^2.$$

在将上述关系用于准一维纳米管时,  $l$  是平衡时纳米管单胞的轴向长度(即纳米管平衡晶格常数  $T$ ),  $\Delta l$  是沿轴向发生的形变长度,  $S$  是纳米管的折算横截面积. 可以认为

$$S = \pi d \delta,$$

其中  $d$  是管的直径,  $\delta$  是管壁的厚度, 可以用石墨层间距 0.34 nm 作为其估计值(由 C—C 键长决定)<sup>[4,11]</sup>.

总能量  $E$  使用 Crystal 03 软件包计算, 它基于 Hartree-Fock 方程、引用密度泛函理论(DFT), 以高斯型函数作为基函数. 由于纳米管被看作准一维材料, 所以 SWCNT 所属的群是棒群(见表 1). 石墨平面卷

<sup>†</sup> E-mail: dingdt@nankai.edu.cn

曲成纳米管<sup>[9,10]</sup>后平衡基矢长度  $a$  要发生变化<sup>[12]</sup>, 而碳纳米管的平衡晶格常数  $T$  是  $a$  的函数, 所以这里需要根据能量最小原理来确定  $a$  的值.

表 1 碳纳米管所属的棒群

管型	$(n, n)$		$(n, 0)$	
	奇数	偶数	奇数	偶数
$n$				
棒群	21	20	21	23

对于每一个 SWCNT, 平衡基矢长度  $a$  确定后即平衡晶格常数  $T$  确定后, 使其单胞沿轴向发生形变, 形变范围  $\Delta l$  在  $(-1\% \sim 1\%) \times l$  之间, 形变步长是  $0.1\% \times l$  并假设无径向变化(实际上径向比轴向变化至少小一个数量级), 计算出一系列轴向形变后的总能量  $E$ . 用 Matlab 拟合出  $E$  和弹性应变  $\Delta l/l$  的函数关系, 用下式计算每一个纳米管的杨氏模量:

$$Y = \frac{1}{Sl} \frac{\partial^2 E}{\partial (\Delta l/l)^2}$$

### 3. 结果及讨论

#### 3.1. 平衡基矢长度 $a$ 与管径和管型的关系

表 2 给出优化后单壁  $C(n, n), C(n, 0)$  以及  $BN(n, 0)$  的平衡基矢长度  $a$ 、直径  $d$  和杨氏模量  $Y$ . 对于  $C(n, n) (n = 5-14)$ , 优化得到的平衡基矢长度  $a$  均为  $0.24640 \text{ nm}$ . 对于  $C(n, 0) (n = 6-20)$ , 其平衡基矢长度  $a$  是变化的, 每三个为一组:  $n = 6-8, n = 9-11, n = 12-14, n = 15-17, n = 18-20$ , 每组中间的碳管如  $C(7, 0), C(10, 0), C(13, 0), C(16, 0), C(19, 0)$  的平衡基矢长度  $a$  仍是  $0.24640 \text{ nm}$ , 而其他两个碳管的  $a$  分别比  $0.24640 \text{ nm}$  偏大和偏小, 如  $C(10, 0)$  的  $a = 0.24640 \text{ nm}$ , 而  $C(9, 0)$  的  $a = 0.24689 \text{ nm}, C(11, 0)$  的  $a = 0.24619 \text{ nm}$ .

$BN(n, 0)$  所属的棒群与  $C(n, 0)$  所属的棒群相同(见表 1). 计算结果表明,  $BN(n, 0)$  的平衡基矢长度  $a$  随管径的增大而增大, 从  $n = 6-15$ , 管径  $d$  是从  $0.47309 \text{ nm}$  变化到  $1.18884 \text{ nm}$ , 基矢长度  $a$  从  $0.24771 \text{ nm}$  变化到  $0.24899 \text{ nm}$ (见表 2).

#### 3.2. 杨氏模量 $Y$ 与管径和管型的关系

图 1 给出了单壁  $C(n, n), C(n, 0)$  以及  $BN(n, 0)$  的杨氏模量  $Y$  随管径  $d$  的变化规律. 从图 1 可以看到,  $C(n, n)$  从  $n = 5-14, Y$  值的变化范围是从

$1.2928 - 1.3618 \text{ TPa}$ (见表 2), 当管径  $d$  在  $1.0-1.4 \text{ nm}$  范围内  $Y$  值几乎不变,  $Y = 1.2962 \pm 0.0005 \text{ TPa}$ , 当管径增大到  $1.4 \text{ nm}$  后,  $Y$  值有随管径增大而变大的趋势.

表 2 纳米管的平衡基矢长度  $a$ 、直径  $d$  和杨氏模量  $Y$

管型	$a/\text{nm}$	直径 $d/\text{nm}$	$Y/\text{TPa}$
$C(6, 0)$	0.24721	0.47214	1.23043
$C(7, 0)$	0.24640	0.54902	1.27928
$C(8, 0)$	0.24589	0.62615	1.30649
$C(9, 0)$	0.24689	0.70729	1.26676
$C(10, 0)$	0.24640	0.78432	1.30338
$C(11, 0)$	0.24619	0.86201	1.32344
$C(12, 0)$	0.24672	0.94240	1.28781
$C(13, 0)$	0.24640	1.01961	1.31827
$C(14, 0)$	0.24616	1.09697	1.33858
$C(15, 0)$	0.24656	1.17724	1.26472
$C(16, 0)$	0.24640	1.25491	1.32622
$C(17, 0)$	0.24621	1.33231	1.33854
$C(18, 0)$	0.24654	1.41257	1.26370
$C(19, 0)$	0.24640	1.49020	1.32907
$C(20, 0)$	0.24619	1.56729	1.35263
$C(5, 5)$	0.24640	0.67924	1.29282
$C(6, 6)$	0.24640	0.81508	1.29935
$C(7, 7)$	0.24640	0.95093	1.29584
$C(8, 8)$	0.24640	1.08678	1.29601
$C(9, 9)$	0.24640	1.22263	1.29671
$C(10, 10)$	0.24640	1.35847	1.29584
$C(11, 11)$	0.24640	1.49432	1.31962
$C(12, 12)$	0.24640	1.63017	1.33663
$C(13, 13)$	0.24640	1.76602	1.35426
$C(14, 14)$	0.24640	1.90187	1.36181
$BN(6, 0)$	0.24771	0.47309	1.02051
$BN(7, 0)$	0.24818	0.55299	1.03490
$BN(8, 0)$	0.24844	0.63265	1.04388
$BN(9, 0)$	0.24860	0.71219	1.05005
$BN(10, 0)$	0.24874	0.79176	1.05554
$BN(11, 0)$	0.24882	0.87122	1.05785
$BN(12, 0)$	0.24888	0.95065	1.06059
$BN(13, 0)$	0.24893	1.03008	1.06257
$BN(14, 0)$	0.24896	1.10945	1.06396
$BN(15, 0)$	0.24899	1.18884	1.06515

从图 1 还可以看到,  $(\alpha, n, 0)$  的杨氏模量  $Y$  每三个组成一组, 每一组的  $Y$  值随管径  $d$  呈规律性变化, 其中金属性管的杨氏模量相对较低, 半导体性管的杨氏模量较高. 这种变化规律与锯齿型 SWCNT 平衡基矢长度  $a$  的变化规律相对应. 每组中相对应的半导体性管如  $(\alpha, 8, 0)$ ,  $(\alpha, 11, 0)$ ,  $(\alpha, 14, 0)$ ,  $(\alpha, 17, 0)$ ,  $(\alpha, 20, 0)$  的杨氏模量均随管径  $d$  缓慢增大, 间隔小于  $0.02 \text{ TPa}$  (见表 2). 每组中管径在  $1.0\text{--}1.4 \text{ nm}$  之间的金属性管杨氏模量  $Y$  的变化很小, 与  $(\alpha, n, n)$  有类似的变化趋势. 这表明  $(\alpha, n, 0)$  中金属性管和  $(\alpha, n, n)$  的杨氏模量随管径的变化规律相似, 也说明杨氏模量  $Y$  的值不仅与其几何结构有关, 也与其电子结构有关.

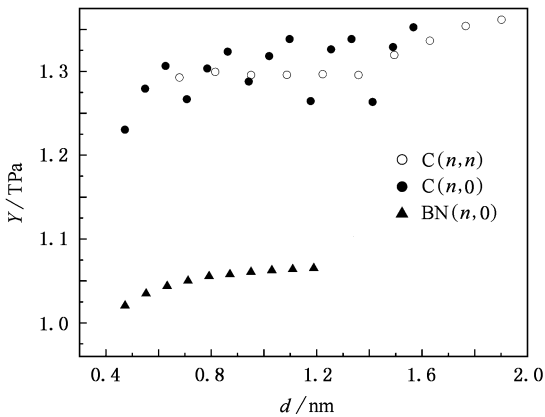


图 1 碳和氮化硼纳米管杨氏模量  $Y$  随管径  $d$  的变化

图 1 还给出了  $\text{BN}(n, 0)$  的杨氏模量  $Y$ , 其值比 SWCNT 的  $Y$  值要小, 且随管径的增大而缓慢增加,  $n = 6\text{--}15$ ,  $\text{BN}(n, 0)$  的  $Y$  值在  $1.02051\text{--}1.06515 \text{ TPa}$  范围内. 与 Chopra 和 Zettle<sup>[13]</sup> 的实验结果 ( $1.22 \pm 0.24 \text{ TPa}$ ) 相比, 其值偏小, 但仍在实验精度范围内; 与实验值相比本文的结果比 Hernandez<sup>[3]</sup> 的计算结果 ( $0.88 \text{ TPa}$ ) 要好些.

上述结果表明, 单壁纳米管的杨氏模量依赖于管型和管径, 而且整体上  $Y$  值随管径  $d$  的增大而增大. 这有可能与  $\delta$  的选取有关. 当管径较小时, 因  $\delta = 0.34 \text{ nm}$ , 管壁的相对厚度就较大, 纳米管几乎是实心管, 因此  $Y$  值较小, 随着管径的增大管壁的相对厚度变小, 因此  $Y$  值有所增大.

### 3.3. 卷曲形变能与管径和管型的关系

卷曲形变能  $E_s$  是指平衡状态下纳米管每个原子的平均能量与相对应的二维平面每个原子平均能

量之差, 图 2 给出了碳和氮化硼纳米管卷曲形变能与直径的关系. 从图 2 可以看出, 对于  $(\alpha, n, n)$  和  $(\alpha, n, 0)$ , 管径相同其  $E_s$  大致相同, 而  $\text{BN}(n, 0)$  的  $E_s$  较低.

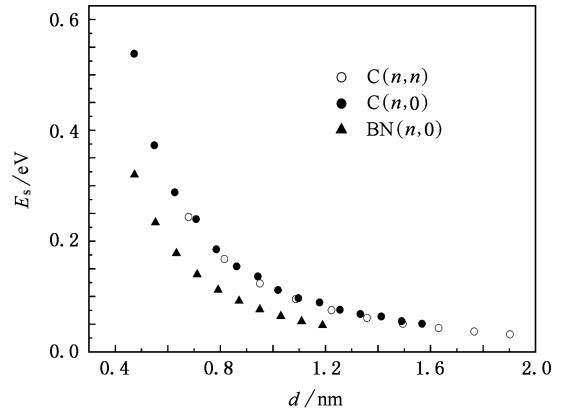


图 2 碳和氮化硼纳米管卷曲形变能  $E_s$  与管径  $d$  的关系

经典弹性理论<sup>[14]</sup>给出卷曲形变能  $E_s$  为

$$E_s = \frac{Yb^3}{6} \frac{\Omega}{d^2},$$

式中,  $b$  是常数,  $\Omega$  是每个原子的表面积. 根据我们计算各类型管的  $E_s$  和  $Y$  与管径  $d$  的数据, 设  $E_s/Y = kd^{-\alpha}$ , 分别拟合出系数  $\alpha$  和  $k$  的取值, 得出各类型纳米管的  $\alpha \approx 2$ , 拟合结果列于表 3. 本文所得结果与文献 [3] 用非正交紧束缚方法拟合的  $\alpha$  结果具有可比性. 因为  $Y$  值变化不大, 所以卷曲形变能  $E_s$  基本上与管径  $d$  的平方成反比.

表 3 卷曲形变能与管径关系中系数  $\alpha, k$  的取值

管型	系数 $\alpha$	系数 $k$
$(\alpha, n, n)$	2.01227	0.08628
$(\alpha, n, 0)$	2.08823	0.08817
$\text{BN}(n, 0)$	2.10591	0.06480

## 4. 结 论

本文用第一性原理计算了一维纳米管(碳管、氮化硼管)的杨氏模量、总能量和平衡基矢长度, 计算结果比其他理论方法的结果更符合实验值. 同时提出 SWCNT 的杨氏模量不仅与其几何结构(管型、管径)有关, 还与电子结构(金属性管、半导体性管)有关.  $(\alpha, n, 0)$  中金属性管和  $(\alpha, n, n)$  的杨氏模量随管

径的变化规律相似,  $\chi(n, \rho)$  的杨氏模量  $Y$  每三个成一组, 每一组的  $Y$  值随管径  $d$  有规律地变化, 凡  $n$  是 3 的整数倍的金属性管  $Y$  值就相对较小.

感谢李彤雷博士为本文工作提供了使用 Crystal 03 软件包的便利条件和各种无偿的帮助, 同时感谢冯少新博士的有益讨论.

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Lu J P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297
- [ 3 ] Hernandez E, Goze C, Bernier P *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4502
- [ 4 ] Wang Y, Wang X X, Ni X G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3121 (in Chinese) [ 王 宇、王秀喜、倪向贵等 2003 物理学报 **52** 3121 ]
- [ 5 ] Van Lier G, Van Alsenoy C, Van Doren V *et al* 2000 *Chem. Phys. Lett.* **326** 181
- [ 6 ] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature* **381** 678
- [ 7 ] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14013
- [ 8 ] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
- [ 9 ] Zhang B, Wang Y F, Jin Q H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 333 (in Chinese) [ 张 滨、王玉芳、金庆华等 2005 物理学报 **54** 333 ]
- [ 10 ] Zhang H P, Jin Q H, Wang Y F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4279 (in Chinese) [ 张慧鹏、金庆华、王玉芳等 2005 物理学报 **54** 4279 ]
- [ 11 ] Srivastava D, Wei C Y, Cho K 2003 *Appl. Mech. Rev.* **56** 219
- [ 12 ] Satio R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press)
- [ 13 ] Chopra N G, Zettl A 1998 *Solid State* **105** 297
- [ 14 ] Tibbets G G 1983 *J. Cryst. Growth* **66** 632

## Elastic properties of single-wall nanotubes

Zhang Li-Yun Peng Yong-Jin Jin Qing-Hua Wang Yu-Fang Li Bao-Hui Ding Da-Tong<sup>†</sup>

( Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China )

( Received 23 November 2005; revised manuscript received 15 March 2006 )

### Abstract

We report the Young's modulus of a series single-wall carbon nanotubes (armchair type and zigzag type) and BN zigzag type nanotubes on the basis of ab initio theory. According to the calculations, the relation between Young's modulus and the diameter of nanotubes is presented. We have also discussed how the strain energy of rolling effect of all kinds of nanotubes and how the balance basis set  $a$  of nanotubes varies with the type of nanotubes.

**Keywords**: single-wall nanotube, balance basis set of nanotubes, Young's modulus, strain energy

**PACC**: 6148, 6220D

<sup>†</sup> E-mail: dingdt@nankai.edu.cn