

碳纳米管热传导的分子动力学模拟研究*

保文星^{1,2)} 朱长纯¹⁾

1) 西安交通大学电子与信息工程学院, 西安 710049)

2) 西北第二民族学院计算机系, 银川 750021)

(2005 年 10 月 24 日收到, 2006 年 1 月 13 日收到修改稿)

采用改进的经验键序作用势描述碳原子间的相互作用, 应用分子动力学方法和 Green-Kubo 函数计算了碳纳米管的热导率. 在模拟中, 使用了重叠计算的方法来计算热流相关函数, 大大减少了模拟步数. 计算结果表明, 碳纳米管的热导率以原子间作用力相互做功所引起热流形式为主. 热导率的值随着直径的增加而减小, 在室温下, 热导率的值随着温度的增加而增加, 达到室温后逐渐收敛于定值. 计算的单壁碳纳米管热导率在 1000W/mK 至 4000W/mK 之间, 计算结果与实验结果基本符合.

关键词: 分子动力学, 碳纳米管, 热导率

PACC: 6185, 6148

1. 引 言

碳纳米管作为一种新材料, 自从 1991 发现以来, 就备受关注^[1]. 研究表明, 碳纳米管具有优良的力学、电学特性, 优异的导热特性和热稳定特性, 在 3000 K 高温情况下, 碳纳米管的结构只有很小的变形, 其拓扑结构并没有改变^[2-5]. 然而, 对于碳纳米管的热导率, 各种方法计算得到的结果差异很大, 其值范围在 10^1 W/mK 到 10^4 W/mK 之间^[2, 6, 7]. 碳纳米管是由单层或多层石墨卷曲而成的结构, 由于在室温下, 金刚石和石墨等碳基材料具有很高的热导率, 因此, 与石墨相比, 碳纳米管的热导率究竟如何, 还有待研究.

在固体材料热传导特性的研究中, 常用玻尔兹曼传输方程和第一性原理两种方法. 玻尔兹曼传输方程所用参数需要从实验获得, 第一性原理的计算过于复杂, 所计算的模型原子数少(几十到几百个原子), 因而其应用范围受到限制. 分子动力学方法由于计算复杂度低, 可计算的原子数多(几千到几十万), 计算模型与实际相近, 在计算材料的力学性质和热学性质方面应用很多. 分子动力学方法通过模拟分子之间的运动来预测材料的性质, 该方法应用到固体的热传导特性的研究上, 取得了与实验一致的结果^[8]. 用分子动力学模拟计算碳纳米管的热传

导特性, 关键在于选取合适的原子间相互作用的势函数模型, 势函数模型准确, 就可以用来模拟碳纳米管的性质. 因此, 对于实验难以测量的碳纳米管的热传导性质, 分子动力学方法是一种较好的选择.

本文采用分子动力学方法, 结合改进的经验键序作用(reactive empirical bond order, REBO)势, 使用 Green-Kubo 函数计算了碳纳米管和石墨的热导率. 研究了碳纳米管的热导率与碳管长度、直径及温度的关系, 从而为实验研究提供了参考.

2. 碳纳米管的势能计算模型

分子动力学中, 原子间的位置、速度、加速度等模拟参数使用经典力学方程来求解, 而原子间的相互作用力是势能函数的一阶导数. 势函数的准确性决定了分子动力学模拟结果的准确程度.

在碳纳米管的分子动力学模拟中, 常用 Tersoff-Brenne(TB)势函数^[9]计算其原子间作用势能. TB 势函数对原子间的多体作用描述较弱, REBO 势^[10]对 TB 势函数作了修正, 在对势中引入多体势效应和原子局部环境效应, 可以准确反映原子间的化学键作用. REBO 势函数的准确性和可靠性已在碳纳米管的力学性质计算中得到验证^[5]. REBO 势表达的原子间作用的总势能为

* 国家自然科学基金(批准号: 60036010, 60476037)资助的课题.

$$e_{nb} = \sum_i^{NP} \sum_{j=i+1}^{NP} [e_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij}e_A(r_{ij})], \quad (1)$$

式中 NP 为原子数; r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离; \bar{b}_{ij} 是依赖于键角和原子局部环境的多体势函数; $e_R(r_{ij})$ 、 $e_A(r_{ij})$ 分别是成键原子对的排斥势和引力势,

$$e_R(r) = f_c(r) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{-ar}, \quad (2)$$

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

R_{\min} 和 R_{\max} 为两个截断半径. 截断函数的值由 1 衰减到 0. 它把原子间相互作用限定在最近邻原子之间. 多体势函数 \bar{b}_{ij} 的具体形式在文献 [10] 中有详细描述.

REBO 势缺乏对长程相互作用势的描述; 如分子间的范德瓦耳斯力就没有在 REBO 势中反映出来. 范德瓦耳斯力对碳纳米管的结构和性能有一定影响. 根据本文的计算表明, 在单壁碳纳米管中, 长程作用势占到了总势能的 2% 左右; 在石墨和多壁碳纳米管中, 长程作用势占到了总势能的 5% 左右; 同时实验和模拟也表明, 碳纳米管与衬底之间由于范德瓦耳斯力的作用, 大直径的碳纳米管结构会出现变形^[2]. 因此, 在分子动力学模拟中, 为了准确分析碳纳米管及石墨的原子间的相互作用势, 以及其他分子与碳原子的作用, 在势能计算中应该考虑长程作用.

伦纳德-琼斯(Lennard-Jones, LJ) 势是一种经验势函数, 主要描述分子(或原子)间的长程相互作用, 常用 12-6 形式^[11]

$$e_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right], \quad (5)$$

式中 $E_{LJ}(r)$ 为势能; ϵ 为势阱深, 值为 4.204×10^{-3} eV; σ 为长度参数, 值为 0.337 nm.

对于非键原子, 常用 LJ 势来计算其相互作用. 因此, 系统总的势函数表达形式为 $e_u = e_{nb} + e_{LJ}$.

3. 热导率的计算

3.1. 热导率计算的理论基础

在碳纳米管中, 热传导的形式主要以原子的热

$$e_A(r) = f_c(r) \sum_{n=1}^3 B_n e^{-\beta_n r} \quad (3)$$

式中系数 $Q, A, \alpha, B_n, \beta_n$ 为拟合参数^[10]. $f_c(r)$ 是截断(cut-off)函数, 它用来限制共价键相互作用的距离; 截断函数形式为

振动为主, 因此也称为晶格热振动. 宏观的热传导系数可由系统微观热流的时间相关得到. 碳纳米管的热传导系数采用 Green-Kubo^[12]法计算.

$$\lambda = \frac{1}{3Vk_B T^2} \int_0^\infty \mathcal{J}(t) \cdot \mathcal{J}(0) dt, \quad (6)$$

式中 V 为模拟区域的容积, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为模拟温度, $\mathcal{J}(0)$ 、 $\mathcal{J}(t)$ 分别为 t_0 和 $t_0 + t$ 时刻的热流密度, 即单位时间内通过单位面积的热量. 用分子动力学计算热传导系数时, 主要是计算热流时间自相关函数的值. 若用 $\mathcal{C}(t)$ 表示热流时间自相关函数, 则有 $\mathcal{C}(t) = \mathcal{J}(t) \cdot \mathcal{J}(0)$, 其中热流密度 $\mathcal{J}(t)$ 可表示为

$$\mathcal{J}(t) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{NP} r_i e_i, \quad (7)$$

式中 r_i 为原子的位置矢量, e_i 为由动能和势能组成的原子 i 的能量,

$$e_i = e_k + e_u = \frac{1}{2} m v_i^2 + e_u \quad (8)$$

因此 (7) 式可表示为

$$\mathcal{J}(t) = \sum_{i=1}^{NP} v_i e_i - \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j>i}^{NP} r_{ij} (f_{ij} \cdot v_i). \quad (9)$$

将 (8) 式代入, 则热流密度 $\mathcal{J}(t)$ 可用三部分表示, 即

$$\mathcal{J} = J_k + J_p + J_w, \quad (10)$$

其中 J_k, J_p, J_w 分别为原子间动能项、原子间势能项和原子间维里函数项(原子间相互作用做功)引起的热流. 可表示为

$$J_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NP} m v_i^2 v_i, \quad (11)$$

$$J_p = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j>i}^{NP} E_u(r_{ij}) v_i, \quad (12)$$

$$J_w = \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j>i}^{NP} u(r_{ij}) \cdot v_i, \quad (13)$$

其中 $u(r_{ij})$ 为原子间维里(作用于粒子上的合力与粒子矢径的标积)函数项

$$u(r_{ij}) = -r_{ij} \frac{dE_u(r_{ij})}{dr_{ij}}. \quad (14)$$

使用分子动力学统计热流自相关函数时,其表达式为

$$\mathcal{J}(t) \cdot \mathcal{J}(0) = \frac{1}{N-M} \sum_{n=1}^{N-M} \mathcal{J}(m+n) \cdot \mathcal{J}(n). \quad (15)$$

热导率为

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\Delta t}{3Vk_B T^2} \sum_{m=1}^M \mathcal{J}(t) \cdot \mathcal{J}(0) \\ &= \frac{\Delta t}{3Vk_B T^2} \sum_{m=1}^M \frac{1}{N-m} \sum_{n=1}^{N-m} \mathcal{J}(m+n) \cdot \mathcal{J}(n), \end{aligned} \quad (16)$$

式中 N 为分子动力学达到平衡后的模拟步数; M 为平均计算次数; $\mathcal{J}(m+n)$ 为第 $m+n$ 步的热流密度值; Δt 为步长; V 为系统体积; T 为模拟温度.

3.2. 热流自相关函数的计算方法

分子动力学模拟可分为平衡态分子动力学(EMD)模拟和非平衡态分子动力学(NEMD)模拟. EMD 模拟通常在微正则或正则系综下进行. 由于微观热流时间相关的收敛过程是一个指数曲线,因此 EMD 模拟的时间步通常很长. 常用直接积分法和指数法来计算微观热流的时间相关函数. 直接积分法收敛时间长,但计算结果可靠;指数法是建立在热流自相关函数以指数形式收敛这一假设的基础上,因而在应用上有限制.

由于热流时间相关函数的收敛过程是一个指数收敛过程,因此相应的计算步数也很长. 在模拟中,为了加快计算速度,本文采用了重叠步长计算方法^[13]. 如图 1 所示,第 $m+1$ 段的计算是在第 m 段进行 h 步后开始的,相邻段之间有重叠. 在计算时,如果采用重叠步长计算方法,每段步数为 3000 步,相邻段间隔 h 为 60 步,积分 500 次所需的步数约为 3 万步;若采用连续步长计算方法,则相同条件下积分 500 次所需的步数为 150 万步,两者计算总步数比值为 1:50. 可见,采用重叠步长计算方法,可以大大缩短总的计算步数.

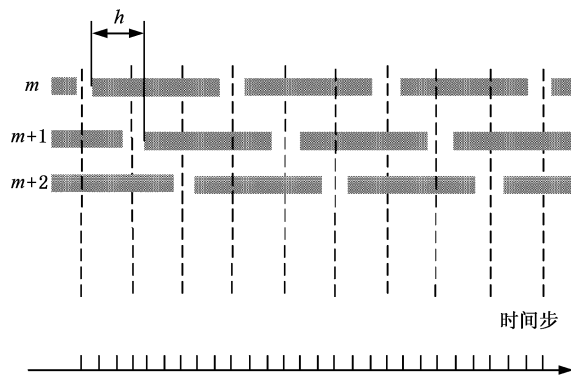


图 1 重叠数据计算示意图

4. 计算与讨论

4.1. 热流相关函数的计算分析

模拟的单壁碳纳米管结构为(10,10),原子数为 3200,晶格周期数为 80,在碳纳米管轴向应用了周期性边界条件,采用 EMD 和直接积分法来计算碳管轴向热流时间相关函数. 模拟计算的热流时间相关函数值及各成分的值见图 2. 图 2(a) 给出了热流时间相关系数和原子间维里项的收敛曲线;(b) 给出了动能项和势能项对热流密度贡献的收敛情况;热流时间相关函数初始收敛很快,然后逐渐变慢,最后收敛到定值. 对比图 2 中两个图可以看出,原子间维里项是构成热流密度的主要部分. 计算表明,原子间维里项占到了总热流密度项的 90%,而动能项和势能项对热流密度的贡献很小.

4.2. 石墨的热导率计算

为了验证本文的计算方法和模型的可靠性,在温度为 300K 时,分别计算了不同层数的石墨的热导率,每层原子数为 400. 表 1 给出了计算数据. 计算的石墨热导率平均值为 340.53W/mK,文献^[14]给出的实验值为 25—470W/mK. 本文模拟计算的结果在实验值范围内,说明这种模拟方法是可行的.

表 1 石墨的热导率计算

原子数	400	800	1200	1600
层数	1	2	3	4
λ (W/mK)	422.17	375.73	291.08	273.15

4.3. 碳管长度对碳纳米管热导率的影响

为了研究碳管长度对碳纳米管热导率的影响,以避免计算模型的不合适所导致的计算数据误差,本文以结构为(10,10)的碳纳米管作为研究对象,其

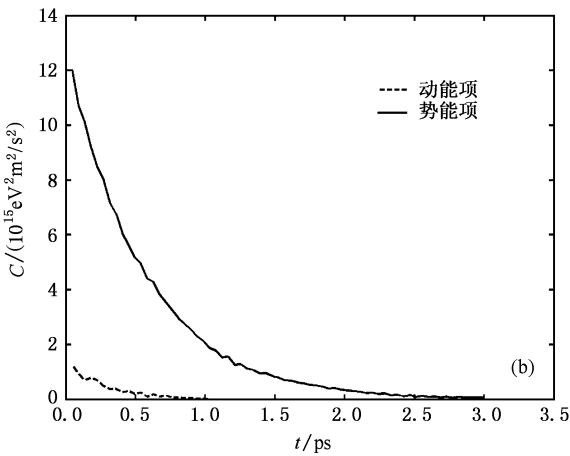
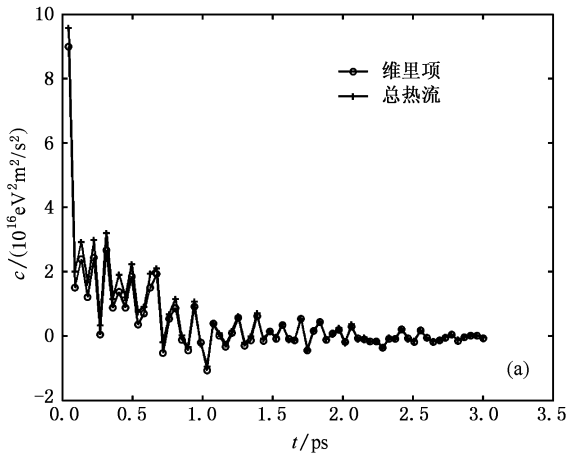


图2 热流时间相关函数及各成分的值分布图 (a) 总热流时间相关量与占主要成分的维里项收敛图 (b) 占次要成分的动能项及势能项

晶格原子数为 40, 晶格长度为 0.246nm, 各碳纳米管的晶格数分别为 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80. 模拟平均温度为 300K. 热导率随长度变化的关系见图 3. 从图 3 给出的曲线可以看出, 长度小于 12nm(约 48 个晶格)时, 热导率的值随着碳管长度的变化而变化; 长度为 12nm 以上, 热导率的值随碳管长度的值变化不大. 说明碳纳米管的热导率有尺寸效应, 究其原因, 碳管长度小于 12nm 时, 由于声子平均自由程超过了碳管长度的限制, 因而限制了热导率的值, 热导率的值随长度线性变化, 当碳管长度大于声子平均自由程时, 热导率的值逐渐趋于稳定. 在模拟时, 为了限制尺寸效应, 即声子平均自由程超过模型长度的情况, 一般应取晶格数为 50 个以上的碳纳米管.

4.4. 不同直径的碳纳米管的热导率计算

在温度为 300K 时, 使用分子动力学模拟方法,

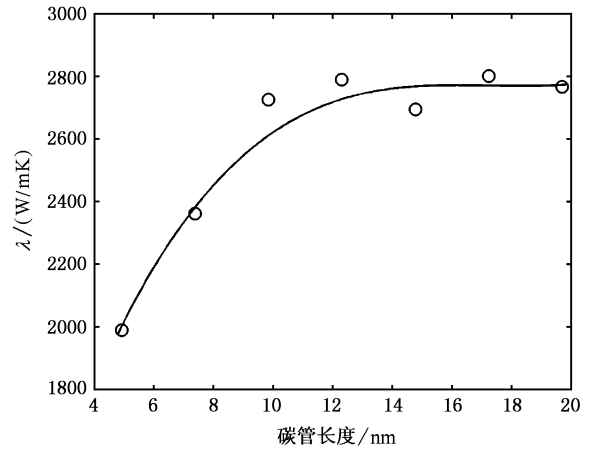


图3 碳纳米管热导率随碳管长度变化示意图

计算了 $n = (5, 8, 10, 12, 14, 20)$ 的扶手椅型碳纳米管 (n, n) 和 $n = (9, 14, 17, 21, 24, 35)$ 的锯齿型碳纳米管 $(n, 0)$ 的热传导系数. 其中原子数从 1600—4000. 图 4 给出了热导率随碳管直径的变化关系. 图 4 的结果说明, 热导率随着碳纳米管直径的增加而逐渐减小. 由于单壁碳纳米管的壁厚是固定的, 因此随着直径的增加, 单位面积增加, 通过的热流并没有显著增加, 因而热导率反而下降.

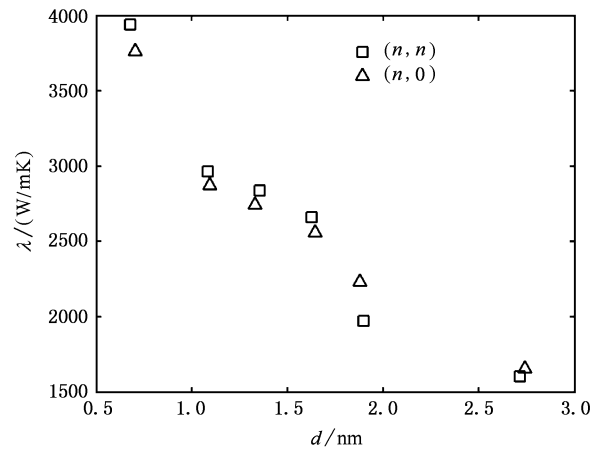


图4 碳纳米管热导率随碳管直径变化示意图

4.5. 不同温度下碳纳米管的热导率计算

对 4.1 给出的结构为 $(10, 10)$ 的单壁碳纳米管, 分别计算了温度在 10K 到 600K 范围内的热导率. 热导率随温度变化的关系见图 5. 可以看出, 在室温下, 随着温度的升高, 热导率也逐渐增大, 初始情况增长速率快, 以后逐渐缓慢. 温度超过 300K 时, 热导率逐渐趋向收敛到一定值. 说明随着温度的升高, 原子运动速度加快, 原子变得更活跃, 漂移的声子数增

多, 热量传递速度变快, 从而热导率也增大. 达到室温以后, 声子散射趋于稳定, 热量传递速度逐渐稳定, 热导率也趋于定值.

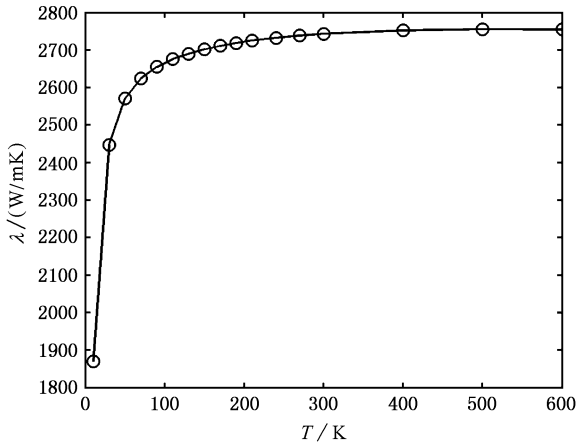


图 5 碳纳米管热导率随温度变化示意图

从上述对计算数据的分析可以看出, 单壁碳纳米管具有很好的热传导特性, 其热导率很高, 值在 1000—4000 W/mK 之间, 比金属铜高出一个数量级. 文献 [15] 用纳米传感器实验给出的碳纳米管热导率

值在室温下约为 2000 W/mK. 本文的计算结果与实验结果基本符合. 计算说明碳纳米管的热导率高于石墨, 主要是由于石墨的层间耦合降低了其热传导特性, 因而其热导率比碳纳米管低.

5. 结 论

碳纳米管具有优良的热传导性质, 其热导率很高, 但由于尺寸原因, 实验测试热导率难以进行. 本文采用分子动力学方法, 使用改进的 REBO 势和 Green-Kubo 函数, 计算了碳纳米管和石墨的热导率. 计算的石墨的热导率值与实验值基本符合, 说明本文的计算方法是可行的. 采用的重叠计算的方法可以大大缩短系统的计算时间, 使单机可以完成计算任务. 在温度一定的情况下, 对不同直径的碳纳米管的热导率的计算说明, 碳纳米管的热导率随直径的增加而逐渐变小. 不同温度下的计算结果说明, 在室温下, 碳纳米管的热导率随温度的升高而变大, 到达室温后, 热导率逐渐趋于定值. 本文提出的热导率计算方法也可应用到其他与碳原子结构相近的固体材料上.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Rafii-Tabar H 2004 *Physics Report* **390** 235
- [3] Wang Y, Ni X G, Wang X X, Wu H A 2003 *Chin. Phys.* **12** 1007
- [4] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥、侯士敏、赵兴钰 2002 *物理学报* **51** 434]
- [5] Bao W X, Zhu C C, Cui W Z 2004 *Physica B* **352** 156
- [6] Yao Z H, Wang J S, Li W B, Liu G R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085417
- [7] Berber S, Kwon Y K, Tománek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613
- [8] Oligschleger C, Schön J C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4125
- [9] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [10] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S B 2002 *J. Phys-Condens. Mat.* **14** 783
- [11] Girifalco L A, Hodak M, Lee R S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13104
- [12] de Andrade J, Stassen H 2004 *J. Mol. Liq.* **110** 169
- [13] Rapaport D C 2004 *The art of molecular dynamics simulation* (New York : Cambridge University Press) p120
- [14] Klein H P, Groll M 2004 *Int. J. Hydrogen Energ.* **29** 1503
- [15] Fujii M, Zhang X, Xie H Q *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 065502

Study of thermal conduction of carbon nanotube by molecular dynamics *

Bao Wen-Xing^{1,2)} Zhu Chang-Chun¹⁾

1) (*School of Electronics and Information Engineering , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 ,China*)

2) (*Department of Computer Science , the Second North-West University for Minorities , Yinchuan 750021 ,China*)

(Received 24 October 2005 ; revised manuscript received 13 January 2006)

Abstract

Based on the molecular dynamics method and improved reactive empirical bond order potential , Green-Kubo function is used to calculate the thermal conductivity of carbon nanotube . The overlapping method is used which shortens the simulation time greatly . The result shows that the most significant contribution to the thermal conductivity is presented by the auto correlation of interactive force of atoms . The thermal conductivity decreases as the tube diameter increases . The thermal conductivity increases as the temperature increases for temperature lower than 300K and converges to a constant when the temperature rises above 300K . The thermal conductivity of the single-walled carbon nanotube ranges from 1000W/mK to 4000W/mK , and the results are in good agreement with the experimental data .

Keywords : molecular dynamics , carbon nanotube , thermal conductivity

PACC : 6185 , 6148

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60036010 , 60476037) .