

# 单、双原子空位缺陷对扶手椅型单层碳纳米管 屈曲性能的不同影响\*

辛 浩 韩 强<sup>†</sup> 姚小虎

(华南理工大学土木与交通学院工程力学系, 广州 510640)

(2007 年 7 月 31 日收到, 2007 年 8 月 11 日收到修改稿)

采用分子动力学方法,对完善和含缺陷扶手椅型单层碳纳米管进行轴向压缩的数值模拟,对比研究三种不同的温度环境下单、双原子空位缺陷对碳纳米管轴压变形性能的特殊影响. 研究结果表明管壁缺陷显著降低了纳米管低温时的承载能力,由于单原子空位缺陷造成的特殊应力集中效应会引发纳米管过早发生局部屈曲,单原子缺陷管的屈曲强度反而小于双原子管的屈曲强度.

关键词: 分子动力学, 碳纳米管, 屈曲, 缺陷

PACC: 6185, 6148, 4630L, 6170B

## 1. 引 言

自 1991 年发现碳纳米管以来<sup>[1]</sup>,碳纳米管很快成为纳米材料中重要的成员之一. 它在纳米器械及复合材料领域的潜在应用引起了人们的广泛关注.

碳纳米管的许多物理性质容易受到其结构屈曲变形的影响<sup>[2]</sup>,因此,单层碳纳米管在轴向压缩载荷作用下的力学变形行为成为碳纳米管在纳米机械中应用的基础. 由于受到纳米尺度的限制,除了少部分实验研究外,目前主要有两种理论分析方法被广泛应用于研究碳纳米管的屈曲变形:分子动力学方法<sup>[3-7]</sup>和连续介质力学方法<sup>[8-12]</sup>. Yakobso 等<sup>[4]</sup>采用 MD 方法对单层碳纳米管进行了模拟,提出单层碳纳米管的壁厚应为 0.066 nm,弹性模量为 5.5TPa; Jin 等<sup>[5]</sup>采用分子动力学和力常数方法得到单层碳纳米管的弹性模量约为  $1236 \pm 7$  GPa; Cornwell 和 Wille 等<sup>[6]</sup>采用分子动力学方法,应用 Tersoff-Brenner 势函数(B-T 势)<sup>[13]</sup>,研究了单层碳纳米管的弹性性质; Zhou 等<sup>[7]</sup>用第一原理方法得到单层碳纳米管的弹性模量约为 0.76 TPa. Vodenitcharova 等<sup>[9]</sup>采用连续体力学模型得到单层碳纳米管的弹性模量约为 4.88 TPa; Ru<sup>[10]</sup>研究了弹性介质中双壁碳纳米管的轴压屈曲问题. 采用相似的理论, Han 等<sup>[11,12]</sup>研究了

双壁碳纳米管的扭转屈曲和弯曲不稳定性; Yao 等<sup>[8]</sup>研究了双壁碳纳米管的轴压后屈曲行为. Wang 等<sup>[14]</sup>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; 谢根全等<sup>[15]</sup>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<sup>[16]</sup>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. 另有学者对碳纳米管的热力学问题进行了研究<sup>[17,18]</sup>, Treacy 等<sup>[19]</sup>利用透射电子显微镜测量了多层碳纳米管的热振动.

然而,由于制造工艺的限制,实际制备中几乎无法获得完美的碳纳米管,纳米管壁中不可避免地含有缺陷,例如原子空位缺陷(包括单原子空位缺陷和双原子空位缺陷等,见图 1)、SW 缺陷(由于纳米管表面的一个“碳-碳”键绕其中点旋转 90°,致使局部出现 2 个五边形环和 2 个七边形环的结构,也称为“5-7-5 缺陷”)和其他非拓扑结构缺陷<sup>[20]</sup>等. 这些缺陷对碳纳米管的力学变形具有一定程度的影响,所以对含缺陷碳纳米管基础力学性能的研究具有重要的理论意义.

本文利用分子动力学方法,对完善和含缺陷碳纳米管的轴压变形进行了数值模拟,对比研究了三种不同的温度环境下单、双原子空位缺陷对扶手椅型单层碳纳米管轴压变形性能的特殊影响,并对产

\* 国家自然科学基金(批准号:10672059)和广东省自然科学基金(批准号:06025689)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: emqhan@scut.edu.cn

生影响的原因进行了探讨。

## 2. 分子动力学模型

分子动力学模拟的关键是原子间相互作用势函数的选取,目前对碳纳米管的模拟有几种可选的势函数及不同的参数<sup>[13,21-23]</sup>。通常认为 Morse 势可以精确地描述碳纳米管分子中共价键的作用,在拉应变小于 20% 及受压时,B-T 势与 Morse 势的作用几乎相同<sup>[24]</sup>。

本文采用 Morse 势描述碳原子间共价键的作用,采用 Harmonic 势函数描述碳键夹角的作用,采用固有二面角的变化描述碳原子键的扭转作用。因此,碳纳米管结构变形引起的短程作用势能可表示为

$$\begin{aligned} U(r_{ij}, \theta_{ijk}, \phi_{ijkl}) = & U_r + U_\theta + U_\phi \\ = & K_r(1 - e^{-\beta(r_{ij} - r_0)})^2 \\ & + \frac{1}{2} K_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \\ & + \frac{1}{2} K_\phi[1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \phi_0)](1) \end{aligned}$$

其中,  $U_r$ ,  $U_\theta$  和  $U_\phi$  分别表示“碳—碳”键的轴向变形能、键角弯曲能和键的扭转能;  $K_r$ ,  $K_\theta$  和  $K_\phi$  分别为上述三种变形的力场常数;  $r_{ij}$ ,  $\theta_{ijk}$  和  $\phi_{ijkl}$  分别表示键长、键角和键的相对扭转角,  $r_0$ ,  $\theta_0$  和  $\phi_0$  分别是其对应的结构参考值(即自由稳定状态下石墨层的原始结构尺寸);  $\beta$  是 Morse 势的作用强度参数。各参数值<sup>[21,25,26]</sup>在表 1 中列出。

此外,采用 Lennard-Jones(L-J)势描述碳原子间的长程非键作用,即范德华力:

$$U_{vdw}(r'_{ij}) = 4\omega \left[ \left( \frac{\sigma}{r'_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r'_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

上式中,  $r'_{ij}$  为非键作用的碳原子间距,参数  $\epsilon$ ,  $\sigma$  值<sup>[27]</sup>见表 1。

表 1 碳纳米管原子间的相互作用参数

作用类型	参数取值
共价键轴向作用	$K_r = 478.9 \text{ kJ/mol}$ , $\beta = 21.867 \text{ nm}^{-1}$ , $r_0 = 0.1418 \text{ nm}$
键角弯曲作用	$K_\theta = 562.2 \text{ kJ/mol}$ , $\theta_0 = 120.00^\circ$
共价键扭转作用	$K_\phi = 25.12 \text{ kJ/mol}$ , $n = 2$ , $\phi_0 = 180^\circ$
非键作用	$\epsilon = 0.4396 \text{ kJ/mol}$ , $\sigma = 0.3851 \text{ nm}$

进行分子动力学模拟时,首先采用最速下降法进行碳纳米管能量最小化运算,得到其初始最优构

型,其次,采用 leap-frog 算法进行系统平衡过程,步长选取为 2 fs,最后进行碳纳米管轴向压缩的数值模拟。将碳纳米管一端原子固定,在另一端施加轴向恒速压缩位移,压缩形变速率为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ nm/ps}$ ,运算步长选取为 2 fs。模拟过程中,采用 Berendsen 热浴法对系统的温度进行控制。

## 3. 数值模拟

本文采用分子动力学方法,分别模拟三种不同的温度环境( $T_1 = 100 \text{ K}$ ,  $T_2 = 300 \text{ K}$  和  $T_3 = 700 \text{ K}$ )下完善和含缺陷(7,7)碳纳米管受轴向压缩荷载作用时的变形行为,其中缺陷的轴向相对位置相同,均位于距固定端约 1/3 管长处。图 1 为纳米管中单、双原子空位初始缺陷结构示意图,各管的轴向荷载与其轴向压缩应变的关系见图 2 和图 3,荷载和应变值均以受压为正,表 2 是碳纳米管的临界轴压屈曲荷载。

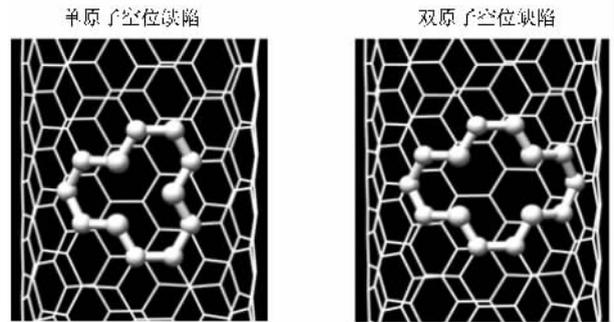


图 1 含单、双原子空位缺陷的(7,7)单层碳纳米管

表 2 不同温度条件下各型单层碳纳米管的临界轴压屈曲荷载  $P_{cr}/\text{nN}$

纳米管结构	$T_1 = 100 \text{ K}$	$T_2 = 300 \text{ K}$	$T_3 = 700 \text{ K}$
Perfect <sup>1)</sup>	49.15	35.22	29.90
Atom <sup>2)</sup>	27.11	26.18	26.08
Bond <sup>3)</sup>	31.92	30.22	28.80

1) 2) 3) 分别表示完善的、含单原子缺陷的和含双原子缺陷的单层碳纳米管,全文同。

从图 2 中可以看出,温度变化对完善(7,7)单层碳纳米管的临界轴压屈曲荷载有显著的影响。温度升高时,纳米管的临界荷载降低,这与其他研究者的结论相一致<sup>[28]</sup>。由表 2 数据对比可知,与温度由 300 K 升高到 700 K 相比,由 100 K 升温到 300 K 时,该单层碳纳米管临界轴压屈曲荷载的降幅明显较大。

若分别定义单层碳纳米管临界轴压屈曲荷载的

单位温差平均影响率  $R_{ij}$  与相对单位温差平均影响率  $R'_{ij}$  为

$$R_{ij} = \frac{\Delta P_{ij}}{\Delta T_{ij}} = \frac{P_i - P_j}{T_i - T_j}, \quad (3)$$

$$R'_{ij} = \frac{R_{ij}}{P_i}, \quad (4)$$

其中,  $i$  和  $j$  分别表示碳纳米管的温度条件,  $P$  和  $T$  取值见表 2.

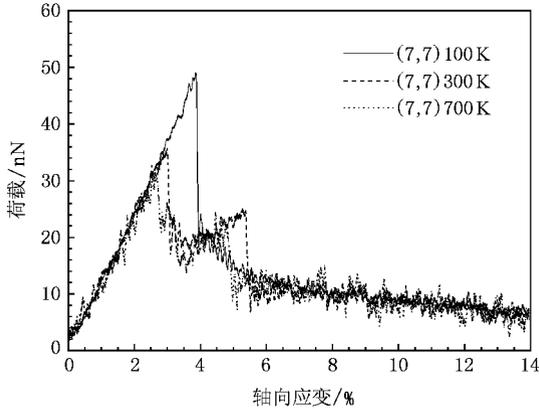


图 2 完善(7,7)单层碳纳米管的轴向荷载随压应变的变化曲线

由图 2 及表 2 中数据易得知,对于完善(7,7)单层碳纳米管而言,温度在(100 K, 300 K)区间变化时,其临界轴压屈曲荷载单位温差平均影响率约为(300 K, 700 K)区间时的 5.2 倍.可见,完善单层碳纳米管临界轴压屈曲荷载受温度变化的影响程度与温度变化区间有密切关系.对于本文所研究的完善(7,7)单层碳纳米管而言,在低于 300 K 的范围内,温度变化的平均影响明显较大.

从图 3 与图 2 的对比中可以看出,与完善的单层碳纳米管不同,含缺陷(7,7)单层碳纳米管的临界轴压屈曲荷载对温度变化并不敏感.由表 2 中的数据很容易得知,不同温度条件下,含单原子缺陷管的临界轴压屈曲荷载值波动较小,约为 3.8%,含双原子缺陷管的临界轴压屈曲荷载值波动较大,约为 9.8%.

在(100 K, 700 K)温度变化区间内,含缺陷单层碳纳米管临界轴压屈曲荷载的单位温差平均影响率以及相对单位温差平均影响率均可由表 2 中数据得到,将所得数据与完善管的数据做相应对比,不难发现,在(100 K, 700 K)温度变化区间内,各含缺陷单层碳纳米管的临界轴压屈曲荷载对温度的敏感度相对较低,仅约为其相应完善结构的 8.99%—

14.22%.可见,与完善单层碳纳米管不同,由于含缺陷单层碳纳米管管壁中单、双原子缺陷的存在,其承载能力不会随着温度的变化而出现骤变,其轴压屈曲性能在不同温度环境中变得更加稳定.这是因为温度越高,纳米管内碳原子的热运动越剧烈,系统的总动能越大,达到系统稳定的能量临界值时需要的轴压形变势能越小,即温度越高完善纳米管的临界应变越小.当纳米管产生结构缺陷时,纳米管分子的稳定结构被局部破坏,系统稳定的能量临界值急剧降低,而且纳米管中缺陷部位会产生严重的应力集中,因此纳米管的承载能力大幅降低.同时,空位原子的缺失使得与其组成“碳—碳”键的相邻原子的键相互作用减弱,缺陷处原子的自由度增大,纳米管分子中系统热运动的能量可以通过缺陷部位原子的剧烈运动而容易得到释放.所以,当纳米管产生结构缺陷时,缺陷纳米管的屈曲强度严重下降,但此时的强度值与温度的影响关系较小.

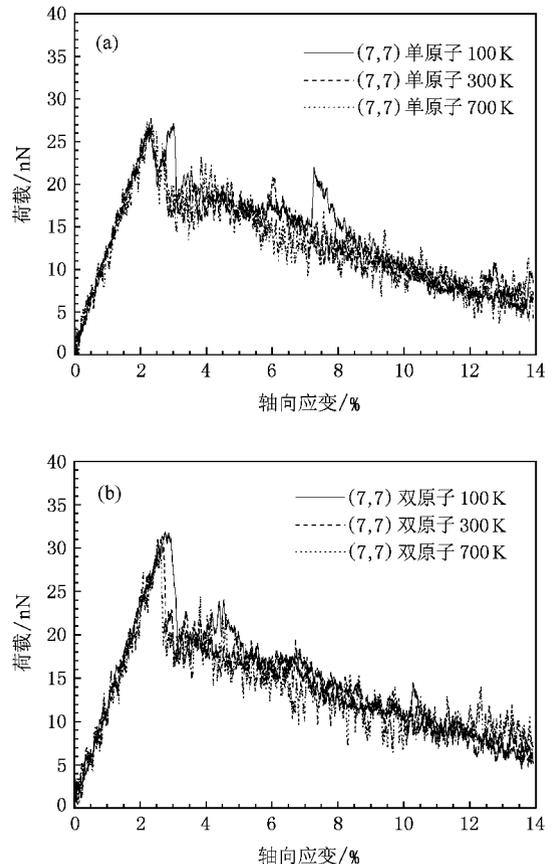


图 3 含单(a)双(b)原子缺陷(7,7)单层碳纳米管的轴向荷载随压应变的变化曲线

如图 4,在给定的温度条件下,将完善纳米管与含缺陷纳米管的轴向承载力进行对比会发现,单层

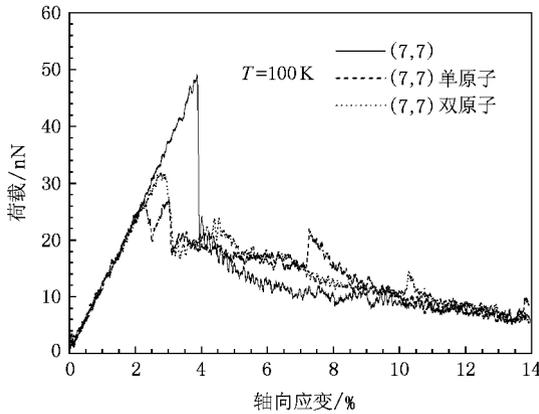


图4 温度为 100 K 时完善与含缺陷(7,7)单层碳纳米管的轴向荷载随压应变的变化曲线

碳纳米管管壁缺陷的出现对其承载能力造成严重的不利影响,尤其是在低温的情况下,这种损害非常大.结合表2中的有关数值,以及通过图4中曲线对比,我们不难发现,在100 K的温度条件下,单、双原子空位缺陷的出现使得单层碳纳米管的承载能力急剧降低,其中,管壁单原子空位缺陷可导致单层碳纳米管承载能力降低约44%,同一位置的双原子空位缺陷则导致单层碳纳米管承载能力降低约35%,两者均与管长关系较小.

值得注意的一个现象是,尽管双原子空位缺陷导致单层碳纳米管管壁的缺陷面积较单原子空位缺陷大,但是,数值模拟表明含双原子空位缺陷单层碳纳米管的承载能力却较高,显示了单层碳纳米管独特的力学性能.图5、6所示分别为含单、双原子空位缺陷(7,7)单层碳纳米管100 K时的轴压变形图.对比分析图4、图5和图6,我们可以从固体力学中应力集中效应的角度对这种现象进行分析.

从图5并结合图4中的曲线可以看出,当 $\epsilon_{cr} = 2.33$ 时,含单原子空位缺陷的碳纳米管在缺陷处发生单侧局部屈曲,承载力突降;当达到 $\epsilon = 2.57$ 时,在缺陷所在截面发生对称构型的变形模式,在对称凹陷处,两侧原子之间受到范德华力作用,导致凹陷处的继续变形得到抑制,故而承载力回升;当轴向压缩变形达到 $\epsilon = 3.08$ 时,纳米管轴向的另一位置出现第二处凹陷变形,承载力再次突降.从图6并结合图4中的曲线可以看出,当 $\epsilon_{cr} = 2.78$ 时,含双原子空位缺陷碳纳米管在缺陷处发生单侧局部屈曲,承载力降低;紧接着分别在轴压变形达到 $\epsilon = 3.00$ 、 $\epsilon = 3.11$ 和 $\epsilon = 3.15$ 时,产生类似于单原子空位缺陷管

的变形模式,并最终导致承载力突降.对比两种缺陷管的变形模式,可以发现两种缺陷纳米管结构完全失效的应变十分接近.所不同的是,单原子空位这种不对称的结构缺陷所导致的缺陷效应更加明显,使得纳米管在管壁缺陷处过早发生单侧局部屈曲(图5(a)),此后,要经过较大的变形纳米管结构才完全失效(图5(c)),所以其临界应变明显小于其失效应变,而双原子空位是对称的结构缺陷,它所引起的应力集中效应相对较小,其临界屈曲应变与纳米管的完全失效应变较为接近.这就导致含双原子空位缺陷单层碳纳米管的临界应变大于含单原子缺陷纳米管的,同样地,前者的承载能力也较后者高.

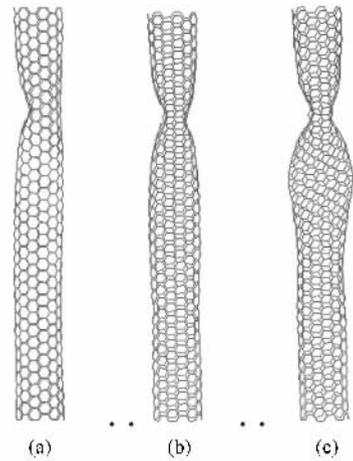


图5 含单原子空位缺陷(7,7)单层碳纳米管100 K时的轴压变形图 (a)  $\epsilon_{cr} = 2.33$ ; (b)  $\epsilon = 2.57$ ; (c)  $\epsilon = 3.08$

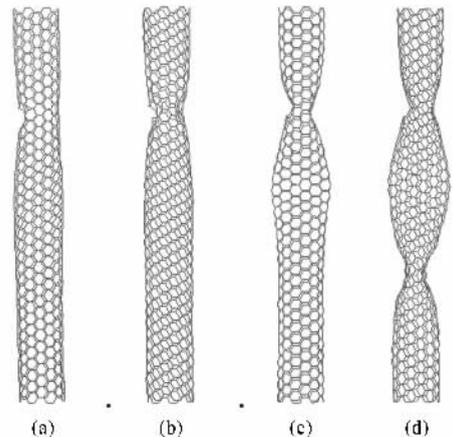


图6 含双原子空位缺陷(7,7)单层碳纳米管100 K时的轴压变形图 (a)  $\epsilon_{cr} = 2.78$ ; (b)  $\epsilon = 3.00$ ; (c)  $\epsilon = 3.11$ ; (d)  $\epsilon = 3.15$

可见,单原子空位缺陷导致在缺陷处纳米管结构不对称,这种不对称的缺陷结构所导致的缺陷效应更加明显.而在双原子空位缺陷处,纳米管的结构

仍然保持对称,有利于其变形和承载性能。

缺陷对单层碳纳米管弹性模量的影响方面,虽然管壁原子空位缺陷可导致单层碳纳米管承载能力降低超过三分之一,但是本文模拟结果表明,所模拟的两类缺陷并不会导致单层碳纳米管弹性模量明显减小。如图 4 所示,各曲线前端的直线段部分代表单层碳纳米管的线弹性阶段,直线段的斜率与单层碳纳米管的弹性模量成正比。在含缺陷单层碳纳米管受压的前期,其荷载曲线中直线段的斜率与完善单层碳纳米管的一致,只有当其即将达到屈服极限前,直线段的斜率才有所减小,即屈曲前出现一个短暂的非线性阶段。

## 4. 结 论

本文利用分子动力学模拟的方法,对扶手椅型单层碳纳米管轴压变形性能受管壁单、双原子空位缺陷的影响规律进行了研究,并考虑了三种不同的温度条件:100 K, 300 K 和 700 K。通过对模拟所得数据结果进行对比和分析,发现:1)完善单层碳纳米管临界轴

压屈曲荷载随着温度升高而显著降低,它受温度变化的影响程度与温度变化区间有关,温度越低,所受影响越大。2)单层碳纳米管管壁缺陷的出现对其承载能力造成严重的不利影响,尤其是在低温的情况下,这种损害非常大。但含缺陷单层碳纳米管的承载能力不会随着温度的变化而出现骤变,这与完善单层碳纳米管明显不同。虽然管壁原子空位缺陷可导致单层碳纳米管承载能力降低 35%—44%,但含缺陷单层碳纳米管弹性模量并不会明显减小。3)单原子空位缺陷这种不对称的缺陷结构导致更加明显的缺陷效应。而在双原子空位缺陷处,纳米管的结构仍然保持对称,有利于其变形和承载性能。因此,在一定条件下,双原子空位缺陷单层碳纳米管的承载能力较单原子缺陷管的高。综上所述,本文对不同温度下的完善和含缺陷扶手椅型单层碳纳米管的轴压屈曲变形进行了分子动力学模拟,探讨了两类原子空位缺陷对单层碳纳米管力学性能的不同影响。鉴于缺陷在碳纳米管结构中十分常见,而且缺陷种类非常多,对不同的缺陷带来的各种影响进行深入的研究无疑有助于对碳纳米管力学性能的进一步了解。

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Postma HW, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C 2001 *Science* **292** 76
- [ 3 ] 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]
- [ 4 ] Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2511
- [ 5 ] Jin Y, Yuan F G 2003 *Compos. Sci. Technol.* **63** 1507
- [ 6 ] Cornwell C F, Wille L T 1997 *Solid. State. Commun.* **101** 555
- [ 7 ] Zhou X, Zhou J, Ou-Yang Z C 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13692
- [ 8 ] Yao X H, Han Q 2007 *Euro. J. of Mech. A-solids* **26** 20
- [ 9 ] Vodenitcharova T, Zhang L C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 165401
- [ 10 ] Ru C Q 2001 *J. Mech. Phys. Solids.* **49** 1265
- [ 11 ] Han Q, Lu G X 2003 *Euro. J. of Mech. A-solids* **22** 875
- [ 12 ] Han Q, Lu G X, Dai L M 2005 *Compos. Sci. Technol.* **65** 1337
- [ 13 ] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [ 14 ] Wang M, Zhang X, Lu M W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205403
- [ 15 ] 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]
- [ 16 ] Pantano A, Parks D M, Boyce M C 2004 *J. Mech. Phys. Solids.* **52** 789
- [ 17 ] Yao X H, Han Q 2007 *Compos. Sci. Technol.* **67** 125
- [ 18 ] Yao X H, Han Q 2006 *J. Eng. Mat. Tech.* **128** 419
- [ 19 ] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M 1996 *Nature (London)* **381** 678
- [ 20 ] Stone A J and Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [ 21 ] Guo Y, Karasawa N, Goddard III W A 1991 *Nature* **351** 464
- [ 22 ] Belytschko T, Xiao S P, Schatz G C, Ruoff R S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 1
- [ 23 ] Mayo S L, Olafson B D, Goddard III W A 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 8897
- [ 24 ] Sears A, Batra R C 2004 *Phys. Rev. B* **69** Art. no. 235406.
- [ 25 ] Tuzun R E, Noid D W, Sumpter B G, Merkle R C 1996 *Nanotech.* **7** 241
- [ 26 ] Walther J H, Jaffe R, Halicioglu T, Koumoutsakos P J 2001 *Phys. Chem. B* **105** 9980
- [ 27 ] Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, Goddard III W A, Skiff W M 1992 *J. Am. Chem. Soc.* **114** 10024
- [ 28 ] Zhang C L, Shen H S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 081904

# Influences of atom vacancies on buckling properties of armchair single-walled carbon nanotubes shown by molecular dynamics simulation<sup>\*</sup>

Xin Hao Han Qiang<sup>†</sup> Yao Xiao-Hu

( Department of Engineering Mechanics , School of Civil Engineering and Transportation , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China )

( Received 31 July 2007 ; revised manuscript received 11 August 2007 )

## Abstract

Molecular dynamics simulations are employed to simulate the axial compression of both perfect and defective armchair single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). Three temperature conditions are considered. It is revealed that the vacancy defects in SWCNTs have remarkable influences on their buckling properties, especially at low temperature. It is noticed that the single vacancy defect leads to excessive stress concentration, as a result of which the local buckling occurs easily at the defective position. Thus, the (7, 7) tube with single vacancies seems inferior to that with double vacancies.

**Keywords** : molecular dynamics , single-walled carbon nanotube , buckling , defect

**PACC** : 6185 , 6148 , 4630L , 6170B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10672059 ) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China ( Grant No. 06025689 ).

<sup>†</sup> E-mail : emqhan@scut.edu.cn