

含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚静动力特性模拟研究

王磊 张冉冉 方炜

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects

Wang Lei Zhang Ran-Ran Fang Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 166101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190594

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190594>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

(n, n)-(2n, 0)碳纳米管异质结的扭转力学特性

Torsional mechanical properties of (n, n)-(2n, 0) carbon nanotubes heterojunction

物理学报. 2015, 64(10): 106102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.106102>

石墨烯碳纳米管复合结构渗透特性的分子动力学研究

Molecular dynamics study on permeability of water in graphene-carbon nanotube hybrid structure

物理学报. 2018, 67(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172424>

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.046101>

碳纳米管包裹的硅纳米线复合结构的热稳定性研究

Thermal stability of compound structure of silicon nanowire encapsulated in carbon nanotubes

物理学报. 2016, 65(11): 116501 <https://doi.org/10.7498/aps.65.116501>

锯齿型碳纳米管的结构衍生及电子特性

Structural derivative and electronic properties of zigzag carbon nanotubes

物理学报. 2017, 66(9): 093601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.093601>

碳纳米管光学天线的有效波长和谐振特性

Effective wavelength and resonance characteristics of carbon nanotube optical antenna

物理学报. 2016, 65(9): 097801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.097801>

含缺陷碳纳米管及碳纳米豆荚 静动力特性模拟研究*

王磊[†] 张冉冉 方炜

(河海大学力学与材料学院, 南京 211100)

(2019年4月23日收到; 2019年6月10日收到修改稿)

采用分子动力学方法, 对含双空位及多空位缺陷碳纳米管进行静动力特性模拟研究. 首先讨论了双原子空位缺陷以及多原子空位缺陷对碳纳米管的准静态力学性质的影响, 然后讨论了缺陷以及轴向预应力对碳纳米豆荚内 C60 分子振荡动力学的影响. 研究表明, 相对于无缺陷碳纳米管, 含不同类型双原子空位缺陷碳纳米管的极限应力、极限应变和弹性模量都大幅下降; 当碳纳米管缺陷原子较多, 缺陷连接在一起形成类似裂纹之后, 使得碳纳米管轴向抗压性能大幅降低, 裂纹沿周向发展相比于裂纹沿轴向发展, 其抗压能力下降得更多, 这类似于含裂纹的壳体模型结构抗压性能的下降; 缺陷碳纳米豆荚中 C60 分子的振荡频率受到缺失的碳原子数的影响, 单原子空位缺陷使得 C60 分子的振荡频率增大, 但随着空位数的增多, C60 分子的振荡频率会逐渐减小; 当缺陷碳纳米豆荚存在轴向预应力时, C60 分子的振荡不仅受到缺陷影响, 同时还受到轴向预应力的影响, 这使得 C60 分子振荡变得更为复杂.

关键词: 碳纳米管, 碳纳米豆荚, 缺陷, 静动力特性

PACS: 61.48.-c, 61.48.De, 61.72.J-, 45.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20190594

1 引言

自 1991 年日本科学家饭岛发现碳纳米管以来^[1], 其已受到广泛研究和关注. 碳纳米管具有高杨氏模量、高导电性、结构完善和化学稳定性等优异的性质^[2,3], 近年来已被广泛地应用于复合材料、电子技术、生物工程、环境保护等诸多领域^[4,5].

在碳纳米管的实际制备过程中, 完美的碳纳米管总是难以得到, 利用各种方法制得的碳纳米管存在着各种缺陷^[6], 如原子空位缺陷、五-七环缺陷, 以及其他非拓扑结构缺陷^[7-9]等. 缺陷的存在难以避免, 同时缺陷的存在又严重影响了碳纳米管的力学、电学等性能, 故对含缺陷碳纳米管进行模拟研究显得尤为重要. 2008 年, 辛浩等^[10]对含单、双原

子空位缺陷的扶手椅型单壁碳纳米管进行了轴向压缩模拟, 研究结果表明, 管壁缺陷大大降低了碳纳米管的承载能力. 2009 年, 袁剑辉等^[11]探讨了单原子空位缺陷比率以及两个单原子空位缺陷分布位置对碳纳米管弹性性能的影响. 同年, Zhang 等^[12]运用分子动力学方法, 研究了在轴向压缩作用下, 单原子空位缺陷以及双原子空位缺陷对不同手性的单壁碳纳米管稳定性的影响. 2010 年, Kulathunga 等^[13]进一步研究了对称空位缺陷以及不对称空位缺陷对单壁碳纳米管屈曲性能的影响. 可见, 研究者们已经对含原子空位缺陷碳纳米管进行了广泛的研究, 但对同一个六元环缺失任意两个碳原子的双原子空位缺陷和多原子空位缺陷连接在一起形成类似裂纹的研究则较少.

在碳纳米管内部的空腔中填充富勒烯 C60, 将

* 国家自然科学基金 (批准号: 11472098) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2018B57814) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wangl@hhu.edu.cn

构成一种新型纳米材料-碳纳米豆荚. 2002年, 王锋等^[14]利用分子动力学方法, 发现了C60分子进入单壁碳纳米管形成的碳纳米豆荚的吸入和俘获机理, 并且揭示了吸入和俘获势垒只存在于管口区, 而在管内区, C60分子沿轴向运动几乎不受力. 2005年, Liu等^[15]运用分子动力学方法, 研究了C60分子在范德瓦耳斯力的作用下, 在碳管中做衰减振荡运动, 这种衰减行为受到碳管直径及螺旋角的影响. 2009年, Song和Zha^[16]研究了单原子空位缺陷和双原子空位缺陷对碳纳米豆荚振荡行为的影响, 结果表明缺陷的存在使得碳纳米豆荚的振荡稳定性变差, 并且会造成碳纳米豆荚的能量损耗. 2015年, 崔柳等^[17]研究了碳纳米豆荚内C60分子的振荡行为, 结果表明C60分子的振荡行为受环境温度和碳管管壁层数的影响, 而C60分子填充个数的增加将会导致振荡不再发生. 2018年, 方炜和王磊^[18]研究了轴向预应力对碳纳米豆荚中C60振荡行为的影响, 研究结果表明C60分子的振荡频率随轴向拉伸预应力的增加而单调减小; C60分子的振荡频率在压缩预应力的作用下, 呈分段线性衰减模式. 尽管国内外学者已开始关注碳纳米豆荚的振荡行为, 但大多集中于无缺陷碳纳米豆荚的研究, 针对含缺陷碳纳米豆荚的研究仍很不充分. 由于制备的碳纳米管不可避免地含有缺陷, 其与C60构成的碳纳米豆荚也会存在缺陷. 因此, 对含缺陷碳纳米豆荚的研究非常有必要, 并且研究缺陷碳纳米豆荚在不同工况下的振荡行为, 将对高频振荡器的制造提供理论参考.

本文采用分子动力学方法, 模拟了含缺陷扶手椅型碳纳米管在单轴压缩下的力学行为, 以及含缺陷碳纳米豆荚中C60分子的振荡行为. 重点讨论了双原子空位缺陷和多原子空位缺陷对扶手椅型碳纳米管力学性能的影响, 以及缺失原子数和轴向预应力对碳纳米豆荚中C60分子振荡行为的影响.

2 模型构建

2.1 含缺陷碳纳米管模型

建立若干正常模态的扶手椅型碳纳米管, 如图1(a)所示. 碳纳米管的手性为(10 10), 直径和长度分别为1.356 nm, 6 nm. 删去该碳纳米管管壁上的部分原子, 形成含缺陷碳纳米管.

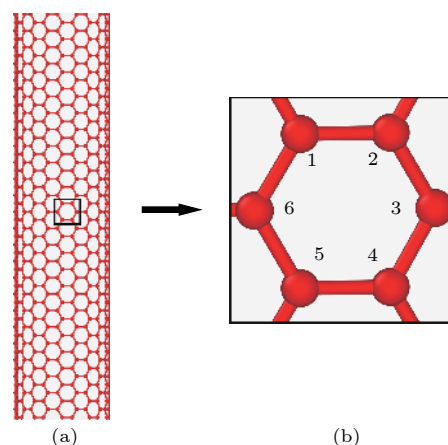


图1 (a) (10 10) 无缺陷扶手椅型碳纳米管; (b) 六元环中碳原子编号

Fig. 1. (a) (10 10) Non-defective armchair carbon nanotube; (b) numbering of carbon atoms in six-membered ring.

图1(b)为在图1(a)中黑色方框中的一个六元环. 本文定义当一个六元环中缺失两个碳原子时, 则称为双原子空位缺陷. 从该六元环的六个碳原子位置中任取两个碳原子位置形成空缺, 以确立双原子空位缺陷类型. 考虑到(10 10)扶手椅型碳纳米管具有高度的对称性, 在轴压状态下, 15种双原子空位缺陷中部分缺陷类型受力情况相同, 故缺陷类型简化为6种, 如表1所列. 表1中, 编号1—5的双原子空位缺陷类型以1号位为起点, 另一点为终点, 编号6的缺陷类型以3号位为起点, 6号位为终点. 表1中编号1—6所对应的含双原子空位缺陷碳纳米管的局部原子构型图如图2所示.

表1 含双原子空位缺陷碳纳米管
Table 1. Carbon nanotubes containing diatomic vacancy defects.

编号	缺陷类型	间隔碳原子数
1	缺失1, 2位置原子	0
2	缺失1, 3位置原子	1
3	缺失1, 4位置原子	2
4	缺失1, 5位置原子	1
5	缺失1, 6位置原子	0
6	缺失3, 6位置原子	2

在图1(a)所示的碳纳米管的中心附近区域, 分别沿轴向和沿周向方向去掉一定数目的碳原子, 这些空位缺陷连接在一起形成裂纹, 最终表现为沿轴向分布和沿周向分布的含多原子空位缺陷碳纳米管, 如图3所示.

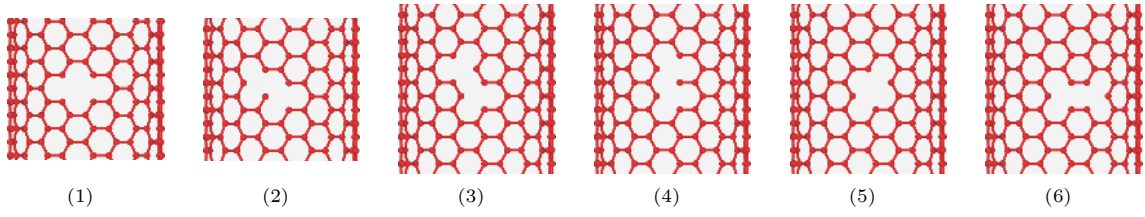


图 2 表 1 中编号 1—6 所对应的含双原子空位缺陷碳纳米管的局部原子构型图

Fig. 2. Local atomic configuration of carbon nanotubes containing diatomic vacancy defects corresponding to numbers 1–6 in Table 1.

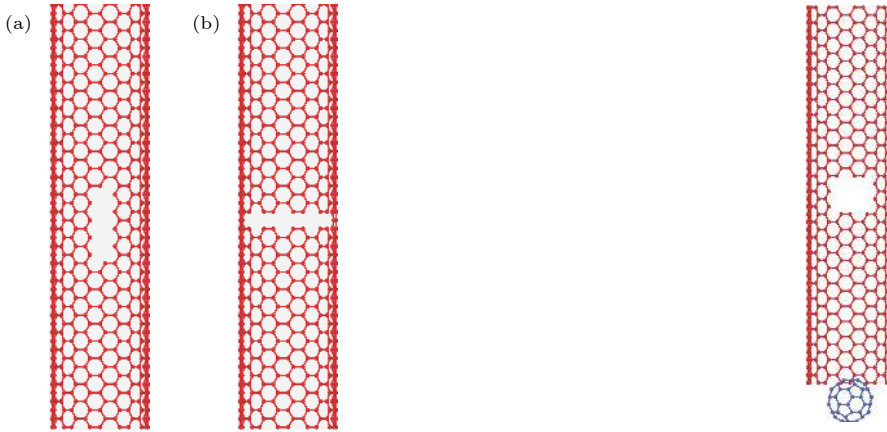


图 3 含多原子空位缺陷碳纳米管模型 (a) 沿轴向分布的多原子空位缺陷; (b) 沿周向分布的多原子空位缺陷

Fig. 3. Carbon nanotubes with polyatomic vacancy defects: (a) Polyatomic vacancy defects distributed along the axial direction; (b) polyatomic vacancy defects distributed along the circumferential direction.

2.2 含缺陷碳纳米豆荚模型

本文所研究的无缺陷碳纳米豆荚是由图 1(a) 所示的扶手椅型碳纳米管和一个 C60 分子构成, 如图 4 所示. C60 分子的直径为 0.72 nm. 在该碳纳米豆荚的中心附近区域去掉一定数目的碳原子, 形成含缺陷碳纳米豆荚, 如图 5 所示.

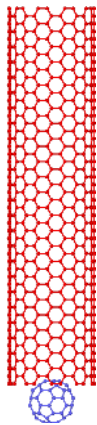


图 4 无缺陷碳纳米豆荚模型

Fig. 4. Non-defective carbon nano-peapod.

图 5 含缺陷碳纳米豆荚模型

Fig. 5. Defective carbon nano-peapod.

3 模拟方法

本文采用开源并行模拟软件 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)^[19] 进行分子动力学模拟计算; 选用 AIREBO (adaptive intermolecular reactive empirical bond order)^[20, 21] 势能函数来表述碳纳米管和 C60 分子中的 C—C 键的相互作用. 在分子动力学模拟中碳-碳原子或碳-氢原子间的相互作用可以被该势能函数准确地描述, 其表达式如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \left[E_{ij}^{\text{REBO}} + E_{ij}^{\text{LJ}} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kijl}^{\text{TORSION}} \right], \quad (1)$$

其中 E_{ij}^{REBO} 为 REBO 势能函数项, E_{ij}^{LJ} 为长程相互作用项, $E_{kijl}^{\text{TORSION}}$ 为依赖于二面角的四体势扭转项.

选用 Lennard Jones (L-J) 势能函数^[22] 来表述碳管与 C60 分子的碳原子间的长程非键作用, 即范德瓦耳斯力, 其表达式如下:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

其中, r_{ij} 是相邻的成键原子 i 与原子 j 之间的间距;

ε 和 σ 为势能参数, 能量参数 $\varepsilon = 0.00239$ eV^[23], 长度参数 $\sigma = 0.3345$ nm^[24].

在微正则系综 (NVE) 下进行整个模拟, 时间步长为 0.001 ps. 模拟过程中, 先对缺陷碳纳米管或缺陷碳纳米豆荚进行无约束弛豫, 以保证其结构的能量最小化, 达到初始平衡态. 然后, 在研究双原子空位缺陷和多原子空位缺陷对碳纳米管力学行为的影响时, 在弛豫过的缺陷碳纳米管的底部和顶部各定义一部分边界原子. 底部边界中的碳原子在轴向方向固定, 其他方向不加约束. 对顶部边界中的碳原子施加轴向预应力, 加载方式为位移加载. 在研究轴向预应力对缺陷碳纳米豆荚中 C60 分子的振荡行为的影响时, 先对缺陷碳纳米豆荚中的缺陷碳纳米管进行相同的加载, 加载过程中, C60 分子固定不动. 当碳纳米管加载完成后, 把 C60 分子从碳纳米管的底部管口处自由释放.

4 结果分析与讨论

4.1 轴压下双原子空位缺陷对碳纳米管的影响

采用分子动力学方法, 模拟在轴压下双原子空位缺陷对扶手椅型碳纳米管极限应力、极限应变以及弹性模量的影响, 并与无缺陷扶手椅型碳纳米管进行对比分析. 这里我们通过对轴压作用下缺陷碳纳米管应力应变曲线的分析得到缺陷碳纳米管的弹性模量. 在缺陷碳纳米管应力应变曲线呈线性变化阶段, 其应力与应变的比值可以看作是缺陷碳纳米管的弹性模量.

对表 1 中编号 1—6 的碳纳米管模型进行轴向压缩模拟, 结果如表 2 中编号 1—6 所示. 表 2 中编号 7 为图 1(a) 所示的无缺陷扶手椅型碳纳米管在轴压作用下模拟的结果. 从表 2 可以看出, 在轴压下, 双原子空位缺陷的出现使得碳纳米管的极限应力下降了 24%—32% 不等, 使得极限应变下降了 11%—22% 不等, 使得弹性模量下降了 12%—19% 不等. 空位的出现使得碳纳米管原本完美的六元环结构遭到破坏, 在承受轴向荷载时缺陷处会产生应力集中现象, 从而导致了碳纳米管在抗轴向压缩方面的能力的下降.

从表 2 可以看出编号 1 和 5 缺陷碳纳米管的弹性模量明显大于编号 2, 3, 4, 6 的弹性模量. 一方面, 编号 1 和 5 缺陷碳纳米管中缺失的两个碳原

子是相邻的, 产生了 4 个悬挂键; 编号 2, 4 中缺失的两个碳原子间相隔了 1 个碳原子, 产生了 6 个悬挂键; 编号 3 和 6 中缺失的两个碳原子之间相隔了 2 个碳原子, 也产生了 6 个悬挂键. 悬挂键的产生将引起碳纳米管结构的松弛, 从而导致碳纳米管弹性模量的下降. 另一方面, 从图 2 可以看出编号 1 和 5 缺陷碳纳米管的缺陷面积为 4 个六元环的面积之和, 而编号 2, 3, 4, 6 缺陷碳纳米管的缺陷面积为 5 个六元环的面积之和. 而缺陷面积的增大势必会使得碳纳米管弹性模量减小.

表 2 轴压下双原子空位缺陷对碳纳米管力学性能影响

Table 2. Effect of diatomic vacancy defects on mechanical properties of carbon nanotubes under axial compression.

编号	极限应力/GPa	极限应变/%	弹性模量/GPa
1	27.96	3.76	743.6
2	28.26	4.00	706.5
3	28.28	4.00	707.0
4	29.06	4.24	685.4
5	31.21	4.20	743.1
6	30.34	4.30	705.6
7	40.86	4.85	842.5

4.2 多原子空位缺陷对碳纳米管弹性模量的影响

多原子空位缺陷类型主要分为沿轴向分布和沿周向分布两种类型, 图 3(a) 为沿轴向分布的含多原子空位缺陷管, 图 3(b) 为沿周向分布的含多原子空位缺陷管. 通过改变缺失碳原子的个数来控制碳纳米管沿轴向分布或沿周向分布的裂纹长度, 从而探究多原子空位缺陷对碳纳米管弹性模量的影响.

图 6 给出了沿轴向分布和沿周向分布的含多原子空位缺陷碳纳米管在轴向荷载作用下屈曲失稳的构型. 图 7 为含多原子空位缺陷碳纳米管的弹性模量随原子缺失数的变化曲线. 从图 7 可以看出, 无论缺失原子是沿轴向分布还是沿周向分布, 碳纳米管的弹性模量都随着缺失原子数的增加而减小. 当碳纳米管在沿轴向方向或沿周向方向缺失 3 个碳原子时, 其弹性模量较无缺陷碳纳米管的弹性模量分别下降了 14% 和 17%, 当缺失原子数达到 7 个时, 其弹性模量分别下降了 28% 和 44%.

可见当缺失相同的原子个数时,沿周向分布比沿轴向分布对碳纳米管的弹性模量影响要大得多.随着缺失原子数的增多(从3—7),沿轴向分布的碳管的弹性模量下降了14%,而沿周向分布的却下降了26%.碳纳米管在轴向荷载作用下屈曲失稳时,会在碳管轴线中心附近产生凹陷变形,凹陷处出现应力集中现象,让原结构遭到破坏,使得碳管难以承受轴向压力而失稳.而凹陷变形总是沿着周向,所以对比二者的弹性模量,在缺失相同原子数目时,缺陷沿周向分布的碳管的弹性模量总是低于缺

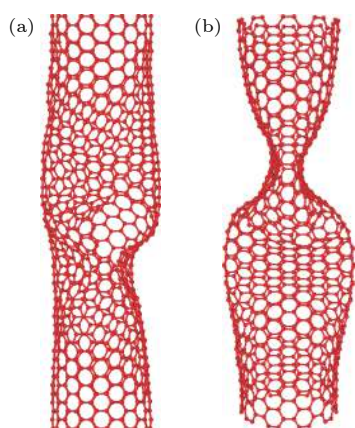


图6 含多原子空位缺陷碳纳米管在轴向荷载作用下屈曲失稳构型 (a) 沿轴向分布的含多原子空位缺陷管; (b) 沿周向分布的含多原子空位缺陷管

Fig. 6. Buckling instability configuration of carbon nanotubes with polyatomic vacancy defects under axial loading: (a) Carbon nanotubes with polyatomic vacancy defects distributed along the axial direction; (b) carbon nanotubes with polyatomic vacancy defects distributed along the circumferential direction.

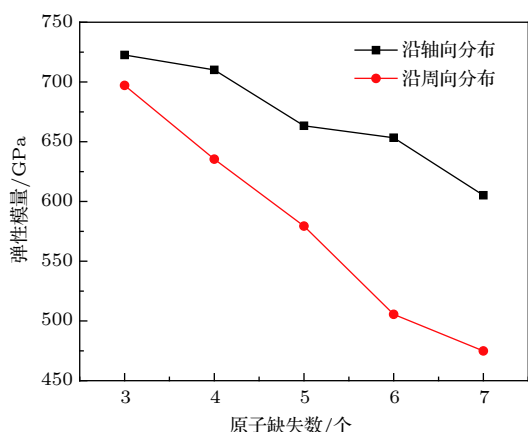


图7 含多原子空位缺陷碳纳米管的弹性模量随原子缺失数的变化

Fig. 7. Variation of elastic modulus of carbon nanotubes with the number of missing atoms when polyatomic vacancy defects occurs.

陷沿轴向分布的碳管,且随着缺失原子数目的增加,缺陷沿周向分布碳管的弹性模量的下降速率也大于缺陷沿轴向分布的碳管.

4.3 缺失原子数对碳纳米豆荚内 C60 分子振荡的影响

首先采用分子动力学方法,模拟如图4所示的单根完好的碳纳米豆荚内 C60 分子的振荡.结果表明长 6 nm 的 (10 10) 扶手椅型碳纳米豆荚内 C60 分子的振荡频率为 32.73 GHz,该结果与 Cox 等^[25,26]利用机械原理建立方程求得的 36.13 GHz 的频率结果较为接近.

以碳纳米豆荚为基础的高频振荡装置,可能会因为各种原因出现管壁缺陷的情况,而管壁的缺陷势必会对碳纳米豆荚内 C60 分子的振荡产生一定的影响.本文建立了若干个中部缺失不同原子数的碳纳米豆荚模型,并对其进行了分子动力学模拟,从而探究缺失原子个数对 C60 分子振荡的影响.

图8给出了图4所示的无缺陷碳纳米豆荚和图5所示的含十二原子空位缺陷碳纳米豆荚中 C60 分子在一个运动周期(C60从碳管的底部运动到顶部,再由顶部运动到底部)的受力情况,取竖直向上为正.从图8可以看出,当 C60 分子在无缺陷管的底部由静止状态释放后,会受到一个竖直向上的力,这是由于受到管口碳原子的范德瓦耳斯力, C60 分子开始由静止做加速运动.大约在距管口六分之一位置时, C60 分子所受的合力约为零,这是由于 C60 分子所受的范德瓦耳斯力与滑动摩擦力几乎平衡,此时 C60 分子速度达到最大,并几乎保持不变,开始做匀速运动.当 C60 分子运动到碳管的另一管口时, C60 分子受到竖直向下的作用力,该力同样是管口碳原子的范德瓦耳斯力,但方向相反,将阻止 C60 分子离开碳管, C60 分子开始做减速运动,直至速度减为零,随后又做反向加速运动,返回到碳管中,最终在管内做周期性振荡.而缺陷的引入使得碳纳米管中 C60 分子在缺陷附近的范德瓦耳斯力和摩擦力都发生了改变.当 C60 分子进入缺陷位置时,因为碳管管壁缺失,其所受摩擦力和范德瓦耳斯力均减小,原本的平衡状态遭到破坏.但相较于摩擦力来说,范德瓦耳斯力减小得多,此时,摩擦力大于范德瓦耳斯力, C60 开始做减速运动.当 C60 分子离开缺陷位置时,因为碳管缺陷消失,其所受摩擦力和范德瓦耳斯力均

增大. 但范德瓦耳斯力增大得多, 此时, 范德瓦耳斯力大于摩擦力, C60 做加速运动. 离开缺陷位置后, C60 经过短暂的速度调整, 又以某一速度匀速运动. 在 C60 分子通过缺陷的整个过程中, 其振荡频率主要受摩擦力和范德瓦耳斯力二者的共同影响, 碳纳米管与 C60 分子之间的摩擦力的减小使得 C60 分子的振荡频率增加, 而碳纳米管与 C60 分子之间的范德瓦耳斯力的减小使得 C60 分子的振荡频率降低.

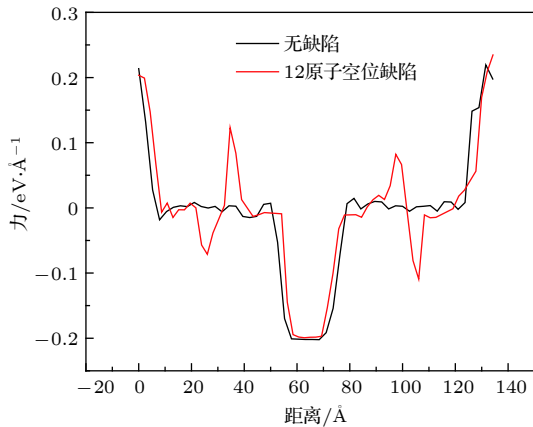


图 8 C60 在一个运动周期内的受力随运动距离的变化
Fig. 8. The variation of force on C60 molecule with the distance of its motion in a cycle.

图 9 给出了 C60 分子的振荡频率随碳管原子缺失数的变化曲线. 可见, 缺陷对碳纳米豆荚中 C60 分子的振荡有很大影响, 随着碳管缺失原子数的增多, C60 分子的振荡频率先增大后减小. 当缺失原子数为 1 个时, 范德瓦耳斯力对 C60 分子振荡频率的影响小于摩擦力对 C60 分子的影响, C60 分子的振荡频率明显高于无缺陷管的. 但随着缺失原子数的增加, 范德瓦耳斯力对 C60 分子的振荡频率的影响越来越大, 其振荡频率也基本呈线性减小. 当缺失原子数增加到 6 个时, 缺陷豆荚内的 C60 分子的振荡频率与无缺陷的振荡频率基本持平. 当缺失原子超过 6 个时, 范德瓦耳斯力对 C60 分子振荡频率的影响大于摩擦力对 C60 分子的影响, 缺陷豆荚内 C60 分子的振荡频率低于无缺陷管内 C60 分子的振荡频率.

4.4 轴向预应力对缺陷碳纳米豆荚内 C60 分子振荡的影响

若将缺陷碳纳米豆荚运用到高频率运行的纳米器件中, 缺陷碳纳米豆荚难免会受到温度梯度或

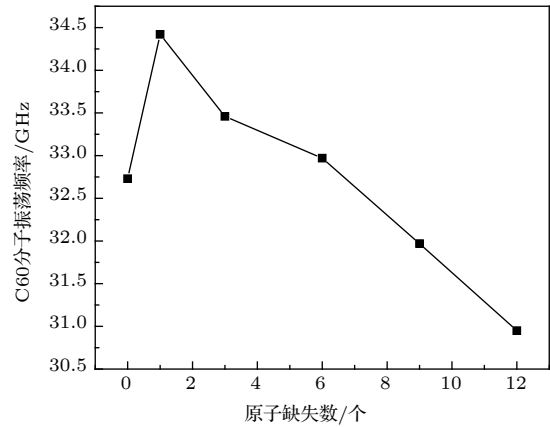


图 9 C60 分子的振荡频率随碳管中原子缺失数的变化
Fig. 9. Variation of the oscillation frequency of C60 molecule with the number of missing atoms in carbon tubes.

周围其他纳米器件对其的作用, 这样缺陷碳纳米豆荚将会被视为施加了作用力. 因此, 研究轴向预应力对缺陷碳纳米豆荚内 C60 分子的振荡的影响是非常有必要的. 本文通过模拟缺陷碳纳米豆荚在轴向预应力作用下内部 C60 分子的振荡, 从而探究轴向预应力对缺陷碳纳米豆荚内 C60 分子振荡的影响.

缺陷碳纳米豆荚内 C60 分子振荡频率随轴向预应力的变化如图 10 所示, 其中正的预应力代表碳纳米管受拉, 而负的预应力代表碳纳米管受压. 由图 10 可以看出, 缺陷碳纳米豆荚内的 C60 分子的振荡频率随着轴向拉伸预应力的增大呈指数型减小. 首先, 在碳纳米管的顶部施加轴向拉伸预应力使得碳纳米管的长度增加, 当 C60 分子的运动

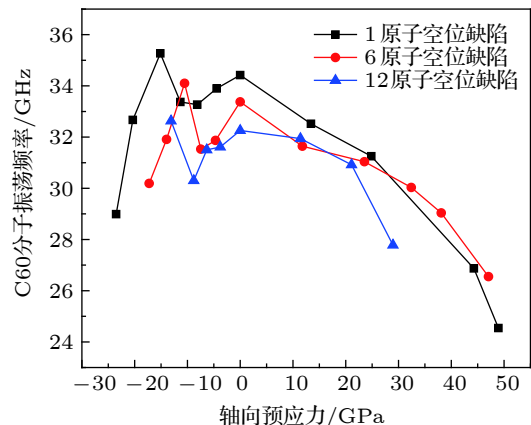


图 10 缺陷碳纳米豆荚内 C60 分子的振荡频率随轴向预应力的变化

Fig. 10. Variation of the oscillation frequency of C60 molecules in the defective carbon nano-peapods with axial pre-stress.

速度不变时, C60 分子的振荡频率必定会降低; 其次, 轴向拉伸应力使得 C60 分子在经过缺陷时所受的范德瓦耳斯力和摩擦力的改变, 导致了 C60 分子振荡频率的改变; 再者, 泊松效应将导致碳纳米管径向向变形, 改变了碳纳米管与 C60 分子之间的范德瓦耳斯力, 最终使得 C60 分子的振荡频率改变. 而轴向压缩预应力对于缺陷碳纳米管的影响不像轴向拉伸预应力那样单调变化. 当轴向压缩预应力较小时, C60 分子的振荡频率先单调减小后单调增大; 随着轴向压缩预应力的增大, 越过某一临界值后, C60 分子的振荡频率迅速呈线性单调减小.

分析可知, 在较小的轴向压缩预应力下, 轴向压缩预应力使得碳管发生了变形从而导致碳管与 C60 分子间范德瓦耳斯力发生改变, 与此同时轴向预应力同样改变了碳管的长度, 缺陷的出现使得 C60 分子的振荡频率先减小后增大; 但当轴向压缩预应力增大到一定程度后, 影响 C60 分子振荡频率的主要因素变为泊松效应引起的管口碳原子与 C60 分子间范德瓦耳斯力的改变, 管长和缺陷的影响相比之下, 对其影响甚小, 故此时无论缺陷存在与否, C60 分子的振荡频率都急速下降.

5 结 论

本文利用分子动力学方法模拟了含几种类型缺陷的碳纳米管的准静态力学性质及缺陷碳纳米管中 C60 分子的振荡动力学行为. 研究表明: 1) 相对于无缺陷碳纳米管, 含各类型双原子空位缺陷的碳纳米管的极限应力、极限应变以及弹性模量均大幅度降低; 2) 多原子空位缺陷有沿轴向分布和沿周向分布两种类型, 但无论缺失原子沿轴向分布还是沿周向分布, 碳纳米管的弹性模量均随缺失原子数的增加而减小, 缺失原子数相同的前提下, 周向缺陷导致的模量减小更明显; 3) 碳纳米管中 C60 分子的振荡频率主要由摩擦力和范德瓦耳斯力共同决定. 在有缺陷的碳纳米管中, C60 分子的振荡频率随着缺失原子数的增多先增大后减小; 4) 缺陷和轴向预应力均会对碳纳米管内 C60 分子的振荡产生影响, 随着轴向拉伸预

应力的增加, 缺陷碳纳米管中 C60 分子的振荡频率呈指数型减小; 而当轴向压缩预应力较小时, C60 分子的振荡频率先减小后增大; 随着轴向预应力的增大, 越过某一临界点后, C60 分子的振荡频率呈线性单调减小.

参考文献

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W 1998 *Phys. Rev. B* **58** 14013
- [3] Berber S, Kwon Y K, Tomanek D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4613
- [4] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, Lou L, Kim S G, Tomanek D, Nordlander P, Colbert D T, Smalley R E 1995 *Science* **269** 1550
- [5] Popov V N 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **43** 61
- [6] Harris P J F, Hernandez E, Yakobson B I 2004 *Am. J. Phys.* **72** 413
- [7] Stone A J, Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [8] Nardelli M B, Yakobson B I, Bernholc J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4277
- [9] Hirai Y, Nishimaki S, Mori H, Kimoto Y, Akita S, Nakayama Y, Tanaka Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 4120
- [10] Xin H, Han Q, Yao X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4391 (in Chinese) [辛浩, 韩强, 姚小虎 2008 物理学报 **57** 4391]
- [11] Yuan J H, Cheng Y M, Zhang Z H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2578 (in Chinese) [袁剑辉, 程玉民, 张振华 2009 物理学报 **58** 2578]
- [12] Zhang Y Y, Xiang Y, Wang C M 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113503
- [13] Kulathunga D D T K, Ang K K, Reddy J N 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 345301
- [14] Wang F, Zeng X H, Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1778 (in Chinese) [王锋, 曾祥华, 徐秀莲 2002 物理学报 **51** 1778]
- [15] Liu P, Zhang Y W, Lu C 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094313
- [16] Song H Y, Zha X W 2009 *Phys. Lett. A* **373** 1058
- [17] Cui L, Feng Y H, Tan P, Zhang X X 2015 *Chin. Sci. Bull.* **60** 1414 (in Chinese) [崔柳, 冯妍卉, 檀鹏, 张欣欣 2015 科学通报 **60** 1414]
- [18] Fang W, Wang L 2018 *Mater. Rev.* **32** 164 (in Chinese) [方炜, 王磊 2018 材料导报 **32** 164]
- [19] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [20] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Ni B, Sinnott S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 783
- [21] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [22] Lennard-Jones J E, Dent B M 1926 *Proc. R. Soc. A* **112** 230
- [23] Girifalco L A, Hodak M, Lee R S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13104
- [24] Rafizadeh H A 1974 *Physica* **74** 135
- [25] Cox B J, Thamwattana N, Hill J M 2007 *Proc. R. Soc. A* **463** 461
- [26] Cox B J, Thamwattana N, Hill J M 2007 *Proc. R. Soc. A* **463** 477

Simulation of static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes and carbon nano-peapods with defects^{*}

Wang Lei[†] Zhang Ran-Ran Fang Wei

(College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China)

(Received 23 April 2019; revised manuscript received 10 June 2019)

Abstract

The static and dynamic mechanical characteristics of carbon nanotubes with double and multiple vacancy defects are simulated by the molecular dynamics method. Firstly, the effects of diatomic and polyatomic vacancy defects on the quasi-static mechanical properties of carbon nanotubes are discussed. Then, the effects of defects and axial pre-stress on the dynamics of C60 molecular oscillation in carbon nano-peapods are discussed. The results show that the ultimate stress, ultimate strain and elastic modulus of carbon nanotube containing different types of diatomic vacancies are significantly reduced as compared with those of non-defective carbon nanotubes. When the carbon nanotubes have many defective atoms and the defects are connected together to form a crack, the axial compressive properties of the carbon nanotubes are greatly reduced. Compared with the circumferential development of cracks, the cracks along the axis greatly reduce the compressive capacity of carbon nanotubes, which is similar to that of shell models with cracks. The oscillation frequency of C60 molecular in defective carbon nano-peapods is affected by the number of missing atoms. The single vacancy defect increases the oscillation frequency of C60 molecule, while with the further increase of vacancy number, the oscillation frequency of C60 molecule decreases gradually. When the defective carbon nano-peapod has axial tensile or compressive pre-stress, the oscillation of the C60 molecule is affected not only by the defects, but also by the axial pre-stress, which makes the oscillation of C60 molecule more complicated.

Keywords: carbon nanotubes, carbon nano-peapods, defects, static and dynamic mechanical characteristics

PACS: 61.48.-c, 61.48.De, 61.72.J-, 45.50.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20190594

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11472098) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2018B57814).

[†] Corresponding author. E-mail: wangL@hhu.edu.cn