

单壁碳纳米管受压屈曲行为的数值模拟*

倪向贵** , 王 宇 , 王秀喜

(中国科学技术大学, 中科院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 采用以 Tersoff-Brenner 势函数来描述碳纳米管中碳原子间的相互作用的分子动力学方法, 模拟了单壁碳纳米管(SWCNTs)的受压屈曲行为. 计算结果表明, 单壁碳纳米管的杨氏模量随着管径的增大而减小, 碳纳米管屈曲的临界应力和临界应变与碳纳米管细长比有关, 不同的细长比决定了碳纳米管结构不同的屈曲模式, 碳纳米管的受压屈曲机理和连续介质力学中柱体壳的受压屈曲理论随细长比的不同而存在一些异同.

关键词: 单壁碳纳米管; 分子动力学; 屈曲; 细长比; 压缩

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Numerical Simulation on Buckling Behavior of Single-Wall Carbon Nanotubes under Compression*

Ni Xianggui** , Wang Yu , Wang Xiuxi

(CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026)

Abstract The buckling behavior of single-wall carbon nanotubes(SWCNTs) under compression is simulated by using the molecular dynamics method with Tersoff-Brenner potential to describe the interactions between atoms in SWCNT. The results show that the Young's modulus of SWCNTs decreases as the radius of SWCNTs increases , and critical stress and critical strain when the buckling of SWCNTs occurs are related to the slender ratio of SWCNTs. The difference of slender ratio determines two different buckling modes. The global buckling first happens for SWCNTs with the smaller slender ratio , while the local buckling first occurs for those with the larger slender ratio. The critical stress in the global buckling is proportional to the inverse of length of SWCNTs , while the critical stress in the local buckling is inversely proportional to the radius and the square of length of SWCNTs , which shows that the buckling theory of circular cylindrical shell in continuum mechanics can not be directly applied to the buckling of SWCNTs.

Keywords Single-wall carbon nanotube , Molecular dynamics , Buckling , Slender ratio , Compression

1 引 言

1991 年, Iijima 首次发现了结构对称的一维碳纳米管状纤维^[1], 由此引起了人们对碳纳米管、碳

纳米管复合材料研究的兴趣, 并在碳纳米管的制备、碳纳米管的各种性能测试以及碳纳米管复合材料等方面的研究都取得了一定的进展. Treacy 最早实验测量碳纳米管杨氏模量, 在透射电子显微镜(TEM)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10172081) and the Youth Foundation of University of Science and Technology of China.

** Corresponding author , Email : xianggui@ustc.edu.cn Received 4 September 2003 ; in final form 26 November 2003.

下测量碳纳米管的热振动振幅,得出碳纳米管的杨氏模量为 (1.28 ± 0.59) TPa,管径越小,其杨氏模量越高^[2]; Krishnan 将激光蒸发法制得的碳纳米管分散在乙醇中,将其悬浮液滴在碳膜上,并于空气中晾干,在 TEM 下看到有分散的单壁碳纳米管一端从碳膜孔中伸出,可看作是一端固定的悬臂梁。测量室温下碳纳米管自由端的振动,通过计算 27 根直径在 1.0~1.5 nm 的纳米管的杨氏模量,得到其平均值为 1.25 TPa^[3]; Osakabe 等也通过各种实验手段对碳纳米管的力学性质进行了研究^[4-7],得出类似的结果。

由于碳纳米管本身尺度小以及易缠绕的特点,利用传统实验方法测量其力学性能难以得出碳纳米管结构变形的微观特征,分子动力学方法能通过原子运动描述来了解结构变形的演化细节,因而在纳米尺度的物理过程数值模拟中得到广泛应用^[8-10]。本工作采用分子动力学方法模拟了单壁碳纳米管在轴向压缩过程中的结构屈曲行为,以期发现碳纳米管结构屈曲变形的一些规律,用于指导纳米管复合材料的设计和纳米管器件的应用。

2 计算方法和模型

分子动力学模拟结果是否失真的一个关键是原子势函数的选取,简单的对势不能有效模拟碳纳米管的力学行为,必须使用多体势才能反映原子的多体作用本质。人们提出了多种用于碳纳米管研究的多体势,目前较为常用的多体势函数都是基于量子力学键级观念发展起来的,经过 Brenner 等人的修正^[11-18],逐渐发展到本工作采用的 Tersoff-Brenner 势函数^[18],它考虑了碳元素材料所成共价键特点、原子局部环境以及键角等因素对键级的影响,能准确反映碳纳米管内部原子间相互作用,并且可以模拟碳原子共价键的成键与键破坏。分子动力学算法采用 Gear 预言—修正算法形式^[19],其优点是计算精度高,并且只需要存储一个时刻的变量。

根据碳纳米管空间结构特点,得到碳纳米管初始构型的空间排列。由于模拟的单壁碳纳米管(SWCNT)长度是有限的,故计算中不采用周期性边界条件。采用 Nose-Hoover 方法进行等温调节^[20],温度控制在 0.01 K,以避免热激活的复杂影响。模拟了相同长度(均为 10.1 nm)的螺旋指数 (n, m) 为 $(6, 6)$ ~ $(25, 25)$ 和不同长度的 $(10, 10)$ 单壁碳纳米管的受压屈曲变形。模拟过程的步骤如下:首先对

初始构型进行无约束弛豫,系统原子将发生弛豫运动使得系统能量降低,达到稳定的自由初态,弛豫后固定下端的五层原子不动,对上端五层原子施加轴向位移载荷,如图 1,每步位移载荷大小为 1 pm,每步弛豫 10^4 次,弛豫时间为 0.3 ps,每个模型施加 2000 个载荷增量步;其它表面原子边界条件为自由(无约束)边界。

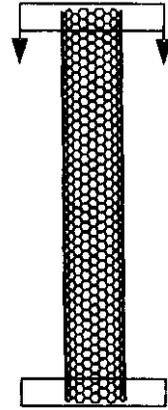


图 1 单壁碳纳米管计算模型

Fig. 1 Computational model of SWCNTs

3 计算结果分析

所用的计算模型类似于连续介质力学中的壳体模型,一端固支,一端受轴向压缩。图 2 表示不同管径的单壁碳纳米管结构在端部压缩应变为 0.063 时的失稳构型,可以看出细长比小的碳纳米管失稳构型更加复杂。

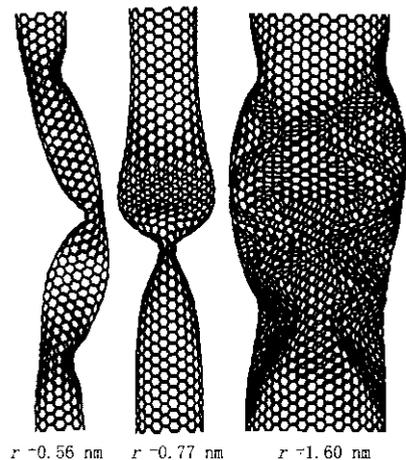


图 2 不同半径的单壁碳纳米管在应变为 0.063 时的失稳构型

Fig. 2 Buckled SWCNTs with different radii when the strain reaches 0.063

从图 3 的曲线可以看出,不同管径的碳纳米管,

在弹性阶段其应变能与应变成二次关系,而应变到达某一个临界值时,结构发生失稳.研究碳纳米管受压弹性阶段的构型变化情况可以发现,在弹性受压阶段,碳纳米管的截面始终保持圆截面,直到结构局部失稳产生,管壁出现塌陷,截面不再保持圆形.

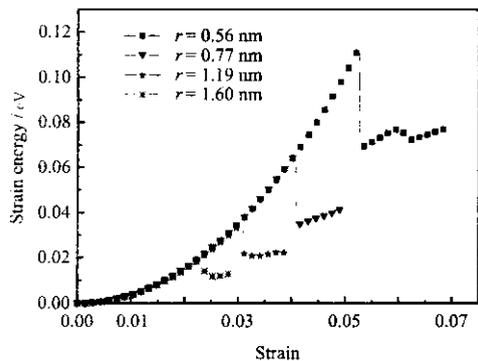


图 3 不同管径的单壁碳纳米管受压过程的应变能-应变曲线
Fig. 3 Strain energy vs. strain for SWCNTs with different radii

在弹性阶段,假设碳纳米管截面应力为均匀分布,定义碳纳米管截面应力为:

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

其中, A 为管截面面积 $2\pi r t$, r 为碳纳米管半径; t 为碳纳米管壁厚,取石墨层间间距 0.34 nm ; F 为维持结构变形所需的外加作用力.定义轴向应变为:

$$\varepsilon = (L - L_0)/L_0 \quad (2)$$

其中, L_0 为初始弛豫后构型的碳纳米管长度; L 为碳纳米管变形后长度.根据定义可以得到碳纳米管受压变形的应力-应变关系(图 4).定义碳纳米管的杨氏模量 $Y = \sigma/\varepsilon$,则根据碳纳米管的应力应变关系可以得出不同管径的碳纳米管的杨氏模量,结果列在表

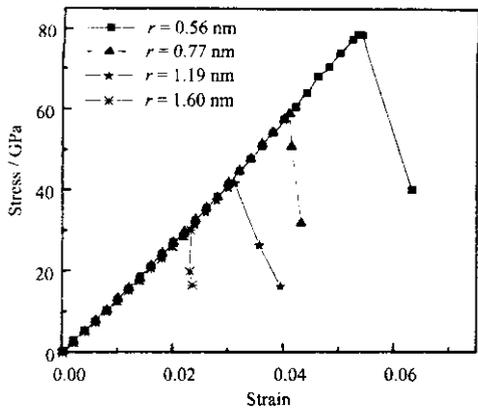


图 4 不同管径的碳纳米管受压过程的应力-应变曲线
Fig. 4 Stress vs strain for SWCNTs with different radii

1 中,碳纳米管的杨氏模量随着管径的增加而减小,为 $1.3 \sim 1.5 \text{ TPa}$. Wong 和 Treacy 等实验测量得到碳纳米管的杨氏模量为 $(1.28 \pm 0.59) \text{ TPa}^{[2,21]}$,显然本结果与实验吻合较好.

表 1 不同管径单壁碳纳米管的杨氏模量

Table1 The Young's modulus for SWCNTs with different radii

(n, m)	r/nm	Y/TPa
(8, 8)	0.56	1.53
(11, 11)	0.77	1.48
(17, 17)	1.19	1.39
(23, 23)	1.60	1.37

从图 3、图 4 可以发现,碳纳米管的临界应变随着管径的增大而减小.在连续介质力学中,受轴向压缩的薄壁柱壳的屈曲临界应力 σ_{cr} 与杨氏模量 Y 和壁厚 t 成正比,而与管径 r 成反比^[22]:

$$\sigma_{cr} = \frac{Yt}{r\sqrt{3(1-\nu^2)}} \quad (3)$$

其中 ν 为泊松比.从图 5 中可以看出,碳纳米管压缩屈曲的临界应力 σ_{cr} 与 Yt/r 成正比.还可以发现,对于较大管径的碳纳米管,较小的应力就可以使结构发生局部屈曲. Poncharal 利用热震颤测量碳纳米管模量时就发现较大的管体局部在振动过程中容易产生起皱现象,而导致测量出来的弹性模量急剧下降^[5],本结论也证实了这一实验现象.

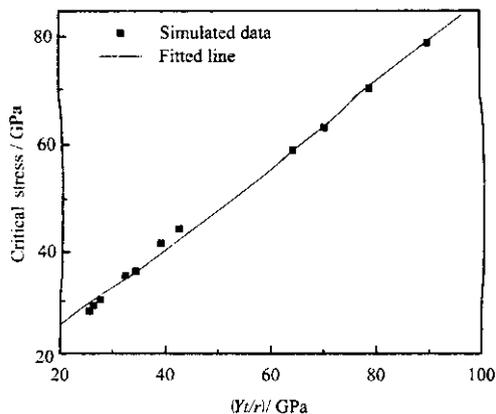


图 5 相同长度的碳纳米管 $\sigma_{cr} \sim Yt/r$ 的关系

Fig. 5 $\sigma_{cr} \sim Yt/r$ for SWCNTs with different radii and same length

图 6 显示,碳纳米管的临界应力随管长的变化

有个突变. 经过对变形细节的进一步研究发现, 碳纳米管的结构失稳模态有两种. 对于较长的碳纳米管, 随着轴向应变增加, 结构首先发生整体失稳, 此时截面仍然保持圆形, 而随着应变继续增加, 管壁出现翘曲、塌陷; 而对于较短的碳纳米管, 轴向应变达到一定程度后, 首先局部管壁产生塌陷, 随着变形的发展, 整体结构才产生失稳. 图 7 描述的就是碳纳米管失稳的两种不同模态. 这一结论与宏观柱壳的受压屈曲变形相似^[22], 不同的细长比决定了结构不同的屈曲模态. 对于较细长的柱壳, 其抗弯刚度较小, 因此, 其产生整体失稳的临界应力较小, 随着载荷的增加, 达到了整体失稳的临界载荷, 结构首先发生整体失稳, 随着进一步加载, 才产生局部的屈曲失稳; 而对于细长比较大的柱壳, 其抗弯刚度较大, 故引起结构整体失稳的所需的临界应力要大于壳体局部屈曲所需的应力, 故随着载荷的增加, 首先发生的是结构的局部屈曲, 随着加载的进行, 才产生结构整体失稳.

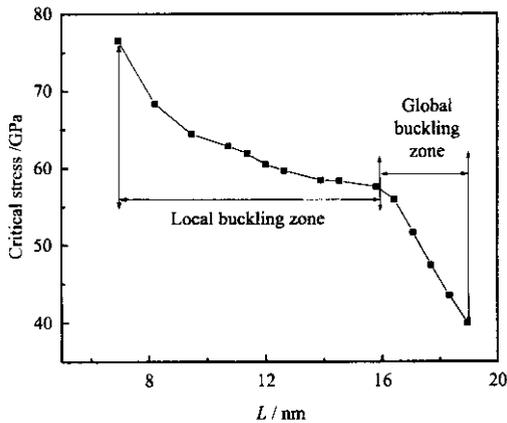


图 6 (10, 10) 单壁碳纳米管的临界应力-管长关系
Fig. 6 Critical stress vs. length for (10, 10) SWCNTs

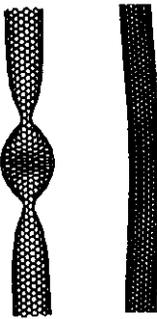


图 7 单壁碳纳米管失稳的两种模态

Fig. 7 Two categories of buckling modes for (10, 10) SWCNTs

在连续介质力学中, 细长柱体壳整体失稳时临

界应力可以近似表示为^[22]:

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 YI}{4AL^2} \quad (4)$$

其中 A 、 I 为与截面半径相关的参数. 式(4)表明对于半径相同的宏观细长柱体壳, 临界应力与柱体壳长度的平方成反比. 图 8 清楚地反映了碳纳米管整体失稳时临界应力与管长的倒数成正比的关系, 这是与连续介质力学不同的.

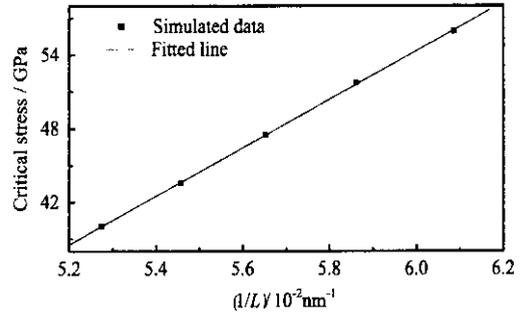


图 8 整体失稳时, 临界应力与管长倒数的关系

Fig. 8 Critical stress vs. $1/L$ when the global buckling happened

在连续介质力学中^[22], 当柱体壳的长度非常短时, 满足:

$$\left(\frac{\pi r}{L}\right)^2 > \frac{2r}{t} \sqrt{3(1-v^2)} \quad (5)$$

其局部失稳的临界应力为:

$$\sigma_{cr} = \frac{\pi^2 Yt^2}{12(1-v^2)L^2} \quad (6)$$

即柱壳的临界应力与长度的平方成反比. 如果取 $t = r/2$, $v = 0.3$, 则可以得出 $r/L > 0.6$, 即柱壳的长度不足一个直径, 此时关系式(6)才成立, 但是当关系式(5)不满足时, 其局部失稳的临界应力满足(3)式, 与长度无关.

从图 6 中提取 (10, 10) 碳纳米管局部失稳时的

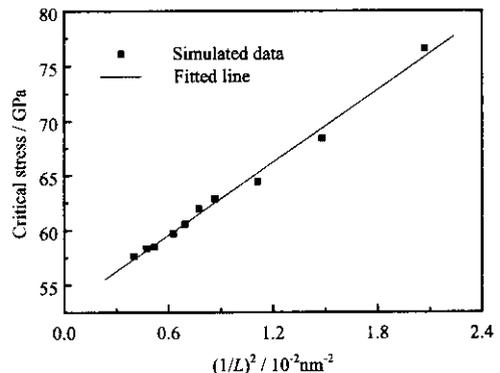


图 9 局部失稳时, 临界应力与管长平方倒数的关系

Fig. 9 Critical stress vs. $(1/L)^2$ when local buckling happened

数据进行分析发现(图 9),碳纳米管发生局部失稳时,其临界应力与管长平方成反比.而并不像连续介质力学中,只有管长非常短时才存在这种关系.

4 结 论

数值模拟结果表明,单壁碳纳米管的弹性模量随着管径的增加相应减小,与相关文献的实验结果相吻合.在轴向压缩过程中,随着细长比的不同,碳纳米管存在两种屈曲失稳模态,细长比较小的碳纳米管首先表现出整体失稳,而细长比较大的碳纳米管则首先表现出局部失稳现象.碳纳米管受压失稳时,整体失稳的临界应力与管长成反比,局部失稳的临界应力与管径成反比,而与管长的平方成反比.碳纳米管的变形行为,有些与宏观结构相类似,有些却与宏观结构存在着差异.因此,连续介质理论对于碳纳米管的研究有着可取之处,但要对其进行适当的修正,才能应用于碳纳米管结构性能的研究.

参 考 文 献

- [1] Ijima S. *Nature*, 1991, **354** : 56
- [2] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. *Nature*, 1996, **381** : 678
- [3] Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W, *et al. Phys. Rev. B*, 1998, **58** : 14013
- [4] Osakabe N, Harada K, Lutwyche M I, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** : 940
- [5] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, *et al. Science*, 1999, **283** : 1513
- [6] Salvétat J P, Briggs G A D, Bonard J M, *et al. Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82** : 944
- [7] Pan Z W, Xie S S, Lu L, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74** : 3152
- [8] Wang Y, Ni X G, Wang X X, *et al. Chin. Phys.*, 2003, **12** : 1007
- [9] Wang Yu (王宇), Wang Xiuxi (王秀喜), Ni Xianggui (倪向贵), *et al. Acta Phys. Sin.*(物理学报), 2003, **52** : 3120
- [10] Goze C, Vaccarini L, Henrard L, *et al. Synthetic Met.*, 1999, **103** : 2500
- [11] Abell G C. *Phys. Rev. B*, 1985, **31** : 6184
- [12] Tersoff J. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56** : 632
- [13] Tersoff J. *Phys. Rev. B*, 1988, **37** : 6991
- [14] Tersoff J. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, **61** : 2879
- [15] Tersoff J. *Phys. Rev. B*, 1989, **39** : 5566
- [16] Robertson D H, Brenner D W, Mintmire J W. *Phys. Rev. B*, 1992, **45** : 12592
- [17] Brenner D W. *Phys. Rev. B*, 1990, **42** : 9458
- [18] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, *et al. J. Phys. Condens. Mat.*, 2002, **14** : 783
- [19] Haile J M. *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods*, New York : Wiley Inter Science, 1997.
- [20] Hoover W G. *Phys. Rev. A*, 1985, **31** : 1695
- [21] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science*, 1997, **277** : 1971
- [22] Timoshenko S P, Gere J M. *Theory of Elastic Stability* (Second Edition), New York : McGraw-Hill, 1961.