

1003-7713/2005/02-187-6

单壁碳纳米管拉伸变形的原子尺度模拟*

王 宇, 王秀喜**, 倪向贵, 成 琴

(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: 采用分子动力学方法对单壁碳纳米管的拉伸变形行为进行了模拟, 结果表明, 碳纳米管具有较高的断裂应变. 在结构产生缺陷之前, 碳纳米管表现出弹性变形的特征. 通过对能量变化的分析可以看出, 能量分布的不均匀是导致结构失稳产生缺陷的主要因素. 通过对含初始结构缺陷的碳纳米管在拉伸变形过程中的构型变化进行分析, 发现在缺陷附近原来相邻的两个六边形蜂窝结构, 随着拉伸变形的发展转变成 5-7 结构 (Stone-Wales 转变), 能量产生突变, 应变能的释放使系统能量降低. 分析也表明, 较少数目的初始缺陷对碳纳米管的力学性质并不会产生太大影响.

关键词: 单壁碳纳米管; 拉伸变形; 结构缺陷

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Atomic Simulation on the Tension Deformation of Single-Walled Carbon Nanotubes*

Wang Yu, Wang Xiuxi**, Ni Xianggui, Cheng Qin

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

Abstract The molecular dynamics method was adopted to investigate the tension deformation for SWCNTs with different chiralities and radius. The results show that nanotubes have an extremely large breaking strain. Carbon nanotubes are completely ductile before their structural defects appear. Through tracing the evolution of the spacial configuration of a micro-structural cell of SWCNTs, it is found that the torsion deformation results in the change of structural symmetry. Thus the load is no longer well-distributed. The structural defects will occur with further loading. The systematic energy change of SWCNTs is observed. It can be seen that there is a structural transformation around the initial vacancy defects when the axial tension strain reaches a certain value. The two adjacent hexagons change to one pentagon and one heptagon (also called the Stone-Wales transformation). The 5-7 configuration makes strain energy release, and the systematic energy falls. This configuration is more preferable from the viewpoint of the energy. The results also show that fewer defects have weak influence on the mechanical properties of SWCNTs under the present initial vacancy defect condition.

Keywords Single-walled carbon nanotube, Tension deformation, Vacancy defect

1 引 言

材料科学作为各行各业发展的基础, 推动着世

界科技向前发展. 20 世纪 90 年代初, 碳纳米管的发现^[1]更是引起了纳米材料研究者广泛的兴趣, 其独特的力学、电学和磁学等物理性能迅速使之成为材

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10172081).

** Corresponding author, Email: xxwang@ustc.edu.cn Received 31 October 2003; in final form 31 May 2004.

料科学研究的热点^[2-7]. 碳纳米管因其质轻, 结构尺寸小, 同时又表现出高模量、高强度等力学特性, 在纳米电子器件和纳米复合材料等方面有着广阔的应用前景, 所以对其材料性质以及变形机理的深入研究成了目前研究的一个重要方向. 但是由于碳纳米管尺度小, 结构独特, 现代的实验技术很难对其基本力学性能进行直接测试, 因此, 计算机模拟便成为一种重要研究手段. 通过原子尺度模拟对碳纳米管变形情况进行分析, 有助于我们了解碳纳米管变形的微观特征和机理, 对于设计纳米电子器件以及纳米复合材料的制备研究都有重要意义. 分子动力学方法可提供材料变形过程中原子运动的细节, 深入揭示复杂机制, 发现本质上崭新的现象, 并可定量地再现真实固体中所发生的动态过程, 因而在纳米尺度下物理过程数值模拟中得到广泛的应用^[4-8].

近年来, Yakobson 等人利用紧束缚算法以及量子力学第一原理等对碳纳米管的拉伸变形过程进行了模拟^[9-12], 发现并分析了碳纳米管 5-7 结构缺陷的形成. 本工作利用分子动力学方法对碳纳米管拉伸变形微观特征以及变形过程中系统能量演化规律进行研究, 并分析结构缺陷对碳纳米管拉伸性能的影响.

2 碳纳米管拉伸性能的研究

本工作采用自行编制的 WMD 分子动力学程序对不同管径和不同螺旋性的单壁碳纳米管拉伸变形进行模拟. 计算中使用修正的 Tersoff-Brenner 多体势函数描述原子间相互作用^[13], 分子动力学算法采用 Gear 预言—修正算法形式^[14], 采用 Nose-Hoover 方法^[15]进行等温调节, 温度控制在 0.01 K, 以避免热激活的复杂影响. 首先对初始构型进行无约束弛豫, 使系统达到稳定的自由初态, 弛豫后固定下端的五层原子不动, 对上端五层每个原子施加轴向拉伸位移载荷, 每步位移载荷为 1 pm, 弛豫时间为 3 ps, 每个模型施加 3000 个载荷增量步, 其它表面原子为自由(无约束)边界.

模拟不同半径和不同螺旋性的碳纳米管的拉伸变形, 发现其演化过程具有相似之处. 图 1 是 (12, 12) 单壁型碳纳米管在轴向拉伸过程中构型的变化过程, 从图中可以看出, 碳纳米管结构在小应变状态下(图 1b), 微观的六边形蜂窝结构排列规则, 所有六边形结构沿轴向被拉长. 轴向应变为 36.04% 时(图 1c), 轴线及与其垂直方向的碳—碳共价键发生扭转,

剪切作用导致六边形结构不再对称, 此时若卸去外部载荷, 结构还可以恢复至初始形态, 从图中看不到任何键的断裂或者缺陷产生. 当轴向应变继续增加, 结构将产生缺陷(图 1d). 随着应变的进一步增加, 无序的原子区域迅速沿周向和轴向不断扩展, 而碳纳米管中间部分产生明显的颈缩现象. 继续加载并不能使碳纳米管完全断裂成两部分, 而是由几串甚至只有一串链状碳原子连接着(图 1f、g), 而碳原子链两端的碳纳米管则自动形成闭合结构. 计算表明, 轴向应变甚至达到 57.27% 也不能使碳链发生断裂, 碳链像从两端结构中抽出一样, 继续变长. Yakobson 等采用早期的 Tersoff-Brenner 多体势函数模拟时曾经看到过类似的现象^[4].

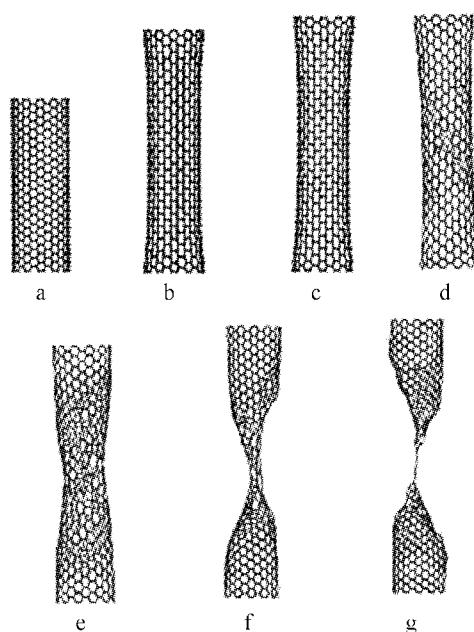


图1 (12,12)单壁碳纳米管在轴向拉伸变形下构型的变化过程
应变分别为: a. 0%, b. 35.57%, c. 36.04%,
d. 36.06%, e. 36.59%, f. 50.82%, g. 57.27%

Fig. 1 The configuration in different strains for the SWCNTs (12,12)
The strain is: a. 0%, b. 35.57%, c. 36.04%,
d. 36.06%, e. 36.59%, f. 50.82%, g. 57.27%

图 2 是 (12, 12) 单壁型碳纳米管系统势能随应变的变化情况, 从图中可以看出, 随着应变的增加势能是与应变成二次关系递增的, 当应变达到 36% 左右, 系统能量有了一个突降. 从构型的变化过程的分析中可以知道, 此时结构产生缺陷, 积累的应变能以释放, 能量急剧下降. 而随着变形的进一步发展, 随着结构缺陷的增多, 系统能量继续下降.

对缺陷产生前后的碳纳米管的构型分析发现,

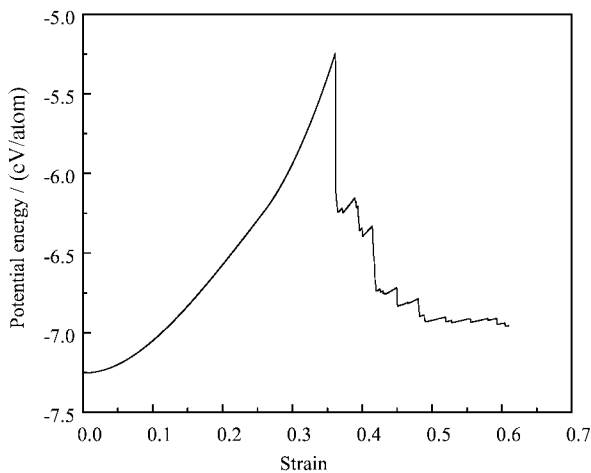


图 2 (12,12)单壁碳纳米管在轴向拉伸变形过程中势能~应变关系

Fig.2 The potential energy vs strain for the SWCNTs (12,12) under axial tension

在缺陷产生之前,将外部载荷移去,使系统弛豫足够长时间后,系统重新恢复到初始构型;而缺陷产生以后,移去外部载荷,弛豫并不能使结构恢复初始形态.这说明缺陷产生以前,结构发生弹性变形,而缺陷的产生使得结构产生了不可恢复的形变.

为了更清楚地揭示碳纳米管微观变形特征,我们选取碳纳米管中部一环向单元,观察加载过程中微观结构单元的空间构型变化,如图 3 所示.从图 3 中可以明显地看出,在拉伸变形弹性变形阶段,六边形单元的键长都有增长,只是增长的幅度不同,当应

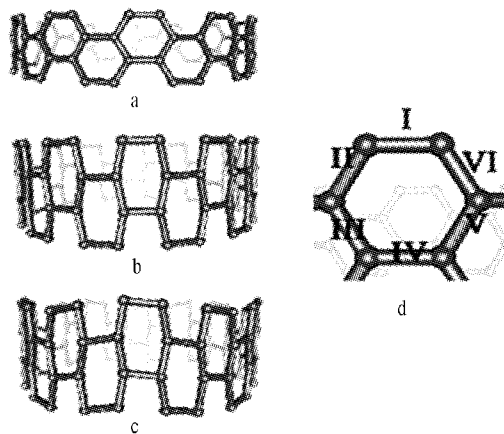


图 3 (12,12)单壁碳纳米管拉伸变形过程中环向单元的构型变化

a. 0%, b. 35.57%, c. 36.04%, d. 微观六边形单元.
Fig.3 The configuration of the circle unit for the SWCNTs (12,12) under different strains
a. 0%, b. 35.57%, c. 36.04%, d. Micro hexagon unit.

变为 35.57% 时, I、IV 键伸长 10.13%, II、III、V 和 VI 键伸长 23.36%; II 键与 III 键之间夹角增大 33.93%, I 键与 II 键之间夹角减小 16.87%. 尽管单元变形较大,但是结构中未出现缺陷,仍然保持对称. 而当应变为 36.04% 时,剪切作用使得碳纳米管六边形结构单元不再对称, II 键缩短, III 键继续增长,而 I、II 键之间夹角减小, III、IV 键之间夹角增大,六边形结构发生扭曲变形,如图 3c 所示. 扭转变形导致结构对称性改变,载荷分布不再均匀,在进一步载荷作用下结构产生缺陷.

在纳米尺度下,材料微观结构变形是与原子能量变化紧密联系的,图 4 是(12,12)单壁碳纳米管系统原子势能随变形的演变过程. 其中深颜色代表该区域原子具有较高势能;浅颜色代表该区域原子具有较低势能. 从图 4 中可以清楚地看出,轴向拉伸变形使得原子之间距离增大,系统势能增加,当结构规则、对称性良好时,系统能量变化也比较均匀,而当应变达到 36.04% 时,剪切作用使得碳纳米管结构变得不再对称,能量分布也变得不再均匀,而是按照剪切方向周期性分布. 这种能量的不均匀分布使得系统变得不稳定. 继续加载,系统中产生结构缺陷,积累的应变能得以释放,结构的重新调整使得能量重新分布. 此时碳纳米管的中部颈缩加剧,应变增大,因此高能量区域主要集中在中部. 随着变形的发展,碳纳米管两端形成闭合结构,能量达到稳定,而外部载荷所做的功主要作用于中段碳链部位,此区

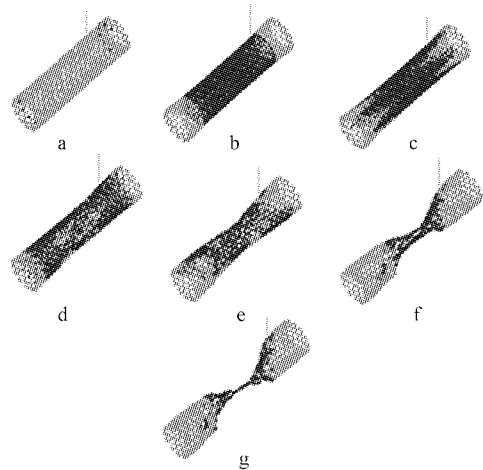


图 4 (12,12)单壁碳纳米管系统原子势能随变形发展过程

Fig.4 The potential energy distribution for the SWCNTs (12,12) under different strains
a. 0%, b. 35.57%, c. 36.04%, d. 36.06%, e. 36.59%, f. 50.82%, g. 57.27%.

域中的能量明显高于其他部分.

为了更清楚地了解系统能量分布的情况,将碳纳米管展开成石墨片,将碳纳米管原子的能量分布对应地映像到石墨片上.图5给出应变为36.04%

时系统动能和势能分布情况.可以清楚地看出,在剪切作用下能量的周期性,同时也可以看出,结构中心区域原子动能要高于其他区域,这说明此区域原子活动能力更强.

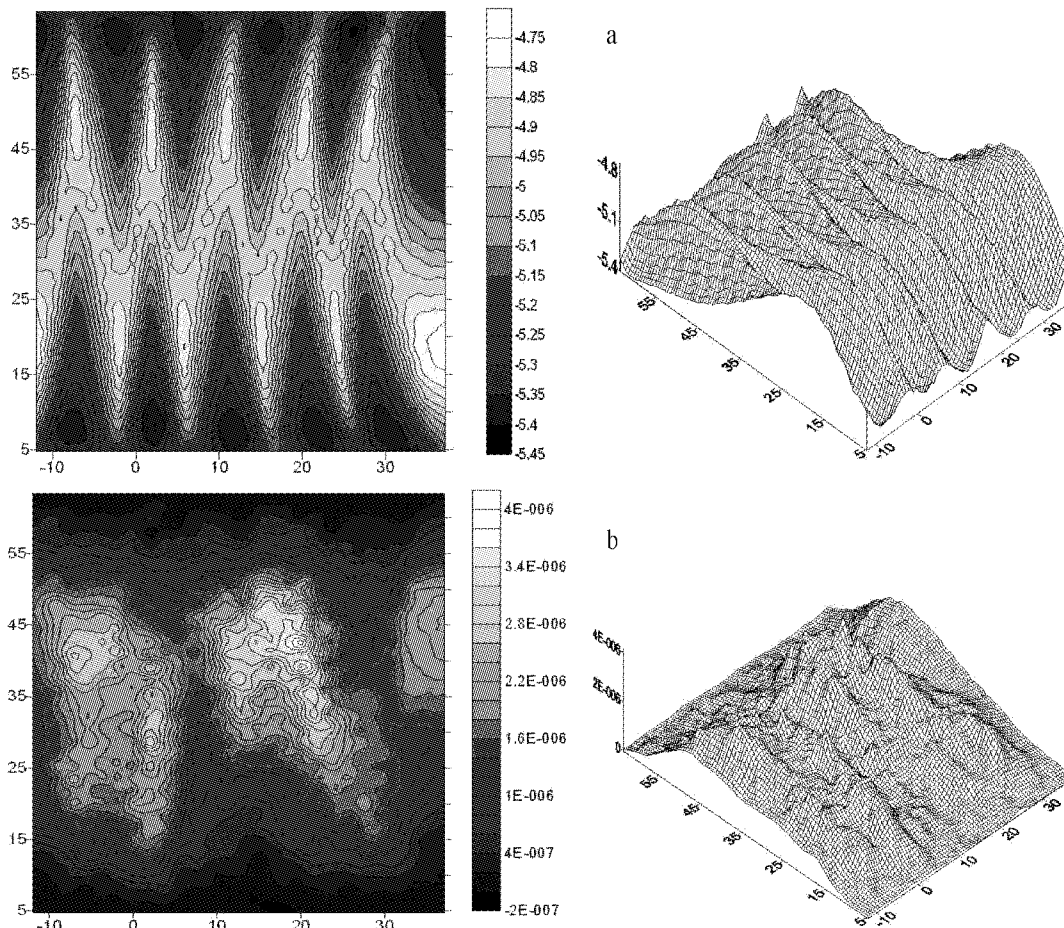


图5 应变36.04%时(12,12)单壁碳纳米管的原子势能和动能分布映像

a. 势能分布; b. 动能分布.

Fig. 5 The potential energy and kinetic energy distribution image for the SWCNTs (12,12) when the strain is 36.04%

a. Potential energy, b. Kinetic energy.

通过对能量变化的分析可以清楚地认识到,能量分布的不均匀是导致结构失稳产生缺陷的主要因素.碳纳米管在外载荷作用下发生变形,结构的改变使得规则的六边形网格被拉长,应变能的积累导致系统势能的增加,当势能增加到一定程度时,系统变得不稳定,结构中高能区域的原子活动能力增强,该区域的原子动能增加,原子具有了足够的能量偏离平衡位置,使得碳-碳共价键产生扭转变形,随着变形的进一步发展,碳原子可以脱离原有共价键结构束缚,与原配位原子之间的共价键断裂,形成结构缺陷,通过局部结构的重新调整,产生新的共价键,

降低系统能量,使系统在一定外载情况下重新达到平衡.

3 结构缺陷对碳纳米管力学性质的影响

早先在对石墨结构的研究中,人们发现石墨中通常存在两种形式的空位缺陷:单点空位缺陷和双空位缺陷^[16].由于碳纳米管可以被理解是由石墨片卷曲而成,这里讨论这两种初始的结构空位缺陷对碳纳米管力学性能的影响.

图6示出碳纳米管中两种不同的结构缺陷形式.本节的计算模型采用的是(10,10)单壁碳纳米

管,包括无缺陷、含单点缺陷、含双缺陷,原子数目分别为 720、719 和 718 个. 计算的方法和参数与前面拉伸性能模拟相同.

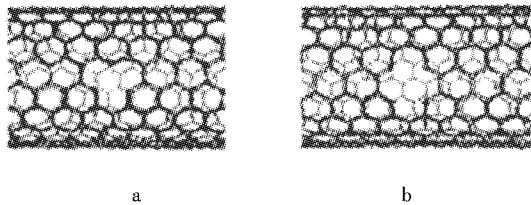


图 6 碳纳米管中两种不同形式的空位缺陷
a. 单点空位缺陷; b. 双空位缺陷.

Fig. 6 The different vacancy defects in CNTs
a. Single vacancy defect, b. Di-vacancy defect.

从图 7 中可以看出,初始形态时,无缺陷系统势能低于含缺陷的系统势能,这是因为空位的出现暴露了多余的边界,使得系统能量略有增加. 但由于空位数目较少,因此对能量的影响较小. 在变形初始阶段,含缺陷系统能量-应变关系呈现二次曲线形式,在能量出现大的突降之前,能量曲线已经出现了小幅度振荡. 但是,无缺陷系统在整个弹性变形过程中,能量随应变变化曲线是连续的.

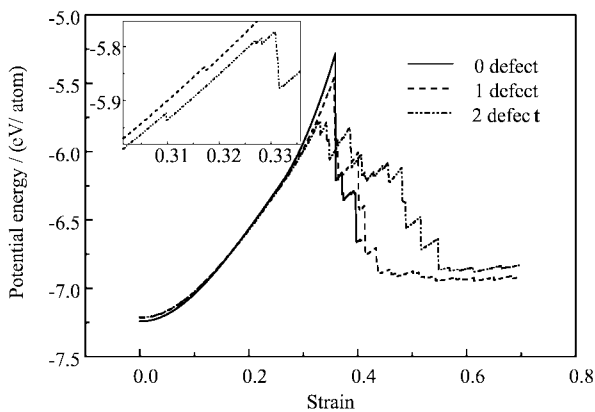


图 7 含不同缺陷数目的(10,10)单壁碳纳米管势能~应变关系
Fig. 7 The potential vs. strain for the SWCNTs (10,10) with different defects

分析含缺陷碳纳米管变形过程的构型发现,能量的突变与变形过程中结构的改变是相对应的. 从图 8 和图 9 可以清楚地看出,在拉伸变形过程中,由于缺陷的存在,拉伸变形到了一定程度,结构发生了转变,在缺陷附近,原来相邻的两个六边形的蜂窝结构转变成一个五边形和一个七边形结构. 进一步分析发现,卸去外部载荷,这种结构转变并不能恢复. 从能量上看,这种 5-7 构型的产生有利于系统释放

多余的应变能. 早先人们在对石墨以及富勒烯的研究中也发现了这种形式的结构转变^[17-19],被称为 Stone-Wales 转变. 随着加载的进一步发展,这种缺陷迅速扩展,最后导致碳纳米管结构出现大量缺陷,系统能量大幅降低.

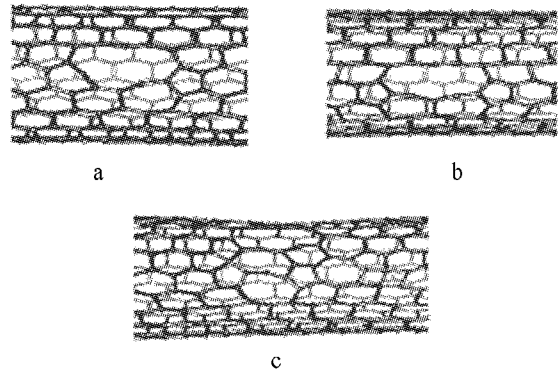


图 8 含单点缺陷的(10,10)单壁碳纳米管结构变形过程
Fig. 8 The configuration for the SWCNTs (10,10) with single defect under different strains
a. 31.7%, b. 34.6%, c. 35.68%.

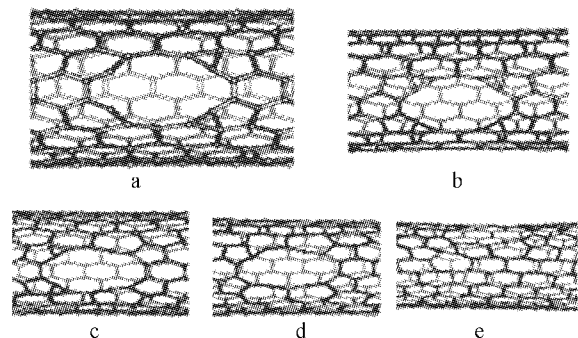


图 9 含双空位的(10,10)单壁碳纳米管拉伸变形过程
Fig. 9 The configuration for the SWCNTs (10,10) with di-vacancy defects under different strains
a. 29.6%; b. 30.09%; c. 30.97%; d. 32.1%; e. 32.8%.

利用紧束缚算法以及量子力学第一原理等对碳纳米管拉伸变形过程分析也发现^[9-12],在高温的情况下,相邻的两个六边形蜂窝结构中间的碳-碳键旋转 90°,形成 5-7 结构缺陷,从而有助于应变能的释放,使系统能量降低.

如果选取碳纳米管结构出现大量缺陷时的应变为临界应变,可以得到表 1 所列出的不同情况下碳纳米管的一些相关性质. 可以看出,结构缺陷的存在对碳纳米管性质有影响,如使得碳纳米管的杨氏模量有所降低,临界应变有所减小,但是缺陷数目较少时,这种影响并不明显.

表1 不同缺陷状况下的(10,10)单壁碳纳米管拉伸性质

Table 1 The tension properties for (10,10) the CNTs under different conditions

Vacancy defects	Young's modulus/GPa	Critical strain
0	761.44	36.4%
1	758.25	35.6%
2	749.31	32.8%

4 结 论

对单壁碳纳米管拉伸变形整体结构以及微观结构变形过程的研究表明,碳纳米管初始结构和能量都均匀分布;随着应变的增加,剪切作用使得结构产生扭转,此时系统能量沿周向周期性分布;继续加载,结构产生缺陷,缺陷沿周向和轴向迅速扩展,管体中部颈缩加剧,而此时高能量原子也都集中在碳纳米管中部大变形区域;随着变形的发展,最后整个结构形成由碳链连接的两段闭合结构的碳纳米管.对含单点缺陷和双空位缺陷的碳纳米管的拉伸变形的模拟结果表明,缺陷的存在使得结构变形过程中势能-应变变化表现出不同的特点.随着变形的发展,在缺陷周围首先产生了 Stone-Wales 转变,原来相邻的两个六边形的蜂窝结构转变成一个五边形和一个七边形结构,这种转变使得系统的能量曲线产生小的扰动,随着变形的发展,缺陷迅速扩展,最后导致碳纳米管结构出现大量缺陷,系统能量大幅降低.同时计算结果表明,结构缺陷的存在对碳纳米管性质有影响,但是如果缺陷数目较少,这种影响并不明显.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, **354**: 56
- [2] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: Imperial College Press, 1998.
- [3] Huang W Z (黄宛真), Zhang X B (张孝彬), Kong F Z (孔凡志), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 51
- [4] Yakobson B I, Campbell M P, Brabec C J, Bernholc J. *Comp. Mater. Sci.*, 1997, **8**: 341
- [5] Yakobson B I, Avouris P. *Top. Appl. Phys.*, 2001, **80**: 287
- [6] Belytschko T, Xiao S P, Schatz G C, Ruoff R S. *Phys. Rev. B*, 2002, **65**: 235430
- [7] Wang Yu, Ni Xiangui, Wang Xiuxi, Wu Heng'an. *Chin. Phys.*, 2003, **12**: 1007
- [8] Wu H A, Soh A K. *Int. J. Nonlinear Sci.*, 2003, **4**: 233
- [9] Nardelli M B, Yakobson B I, Bernholc J. *Phys. Rev. B*, 1997, **57**: 4277
- [10] Nardelli M B, Yakobson B I, Bernholc J. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**: 4656
- [11] Zhang P, Lammert P E, Crespi V H. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **81**: 5346
- [12] Yakobson B I. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 918
- [13] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, *et al. J. Phys: Condensed Matter*, 2002, **14**: 783
- [14] Haile J M. *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods*, New York: Wiley Inter Science, 1997. 159
- [15] Hoover W G. *Phys. Rev. A*, 1985, **31**: 1695
- [16] Kelly B T. *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, London and New Jersey, 1981.
- [17] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, New York: Academic Press, 1996.
- [18] Terrones M, Terrones H. *Fullerene Sci. Technol.*, 1996, **4**: 517
- [19] <http://newton.ex.ac.uk/people/latham/papers/1995/C/c1.html>, Latham C D, Heggie M I, Jones R, Briddon P R, Local Density Functional Modelling of the Stone-Wales Transformation in Fullerenes, 1995.