

# 纳米碳管的若干动力学问题\*

胡海岩 王立峰

(南京航空航天大学智能材料与结构航空科技重点实验室, 南京 210016)

**摘要** 以单壁纳米碳管为例,建立了其分子动力学模型,并对(5,5)和(10,10)扶手椅型纳米碳管与刚性壁的正碰撞过程和简谐纵波传播过程进行了模拟.在此基础上,探讨如何用弹性杆模型来研究纳米碳管的动力学问题.研究表明,弹性杆模型可以描述单壁扶手椅型纳米碳管与刚性壁高速碰撞的动力学行为,对于纵波传播中的色散描述,则需在弹性杆模型中计入纳米碳管微结构引起的非局部弹性效应.

**关键词** 纳米碳管,冲击,波,色散,分子动力学模拟

## 引言

近年来,纳米尺度的力学问题日益受到人们关注<sup>[1,2]</sup>,纳米动力学方面的研究也开始起步.例如, Han 等探讨了基于纳米碳管的纳米齿轮原理<sup>[3]</sup>. Zheng 等探讨了用多层纳米碳管实现 10<sup>9</sup>Hz 量级的振荡器<sup>[4]</sup>.目前,计算纳米尺度动力学问题最有效的方法是分子动力学模拟.例如, Yao 等利用分子动力学计算纳米碳管的固有频率,间接确定了纳米碳管的弹性模量<sup>[5]</sup>. Zhigilei 等用分子动力学方法研究了亚微米粒子的碰撞过程,分析了碰撞过程中能量的变化<sup>[6]</sup>.实践中,分子动力学模拟方法仍受到势函数假设、计算规模等限制.在未来纳米器件的分析和设计中能否沿用连续介质力学方法呢? 纳米科技界非常关心这一问题,已有一些学者研究了相关的静力学问题<sup>[1,2]</sup>.

本文以单壁纳米碳管为例,在对其冲击和应力波传播过程进行了分子动力学模拟的基础上,探讨如何用连续介质模型来处理纳米碳管的动力学问题.

## 1 纳米碳管的分子动力学模型

以单壁纳米碳管作为研究对象,设其包含  $N$  个原子,对其任意原子  $i$  的位置向量  $r_i$  建立 Newton 运动微分方程

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = - \frac{\partial}{\partial r_i} V(r_1, \dots, r_N), i = 1, \dots, N \quad (1)$$

其中  $m_i$  是原子质量,  $V(r_1, \dots, r_N)$  是碳管的势能.为了简化模型,通常忽略量子效应和相距较远的原子

间相互作用,采用下述 Tersoff-Brenner 多体势函数<sup>[7]</sup>描述原子  $i$  与  $j$  之间的相互作用

$$V(r_{ij}) \equiv \sum_i \sum_{j(i \neq i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2)$$

其中  $r_{ij}$  表示原子  $i$  与  $j$  之间的距离,  $V_R$  和  $V_A$  分别表示对势的排斥项和吸引项

$$\begin{aligned} V_R(r_{ij}) &\equiv f(r_{ij}) \frac{D_{ij}}{S_{ij} - 1} \exp[\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r_{ij} - r_0)], \\ V_A(r_{ij}) &\equiv f(r_{ij}) \frac{D_{ij}S_{ij}}{S_{ij} - 1} \exp[-\sqrt{2/S_{ij}} \cdot \\ &\quad \beta_{ij}(r_{ij} - r_0)], \end{aligned} \quad (3)$$

式中常数  $D_{ij} = 6.325 \text{ eV}$ ,  $S_{ij} = 1.29$ ,  $\beta_{ij} = 15 \text{ nm}^{-1}$ ,  $r_0 = 0.1315 \text{ nm}$ ,  $f_{ij}$  是使作用势在有限距离内光滑地趋于零的截断函数,具体形式为

$$f_{ij}(r_{ij}) \equiv \begin{cases} 1, & r_{ij} < r_1 \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{\pi(r_{ij} - r_1)}{r_2 - r_1} \right] \right\}, & r_1 \leq r_{ij} \leq r_2 \\ 0, & r_{ij} > r_2 \end{cases} \quad (4)$$

针对此问题,选择  $r_1 = 1.7 \text{ \AA}$ ,  $r_2 = 2.0 \text{ \AA}$ . 式(1)中的  $\bar{B}_{ij}$  表征化学键  $i-j$  与原子  $i$  周围环境的多体耦合作用,其具体形式如下

$$\begin{aligned} \bar{B}_{ij} &\equiv \frac{1}{2}(b_{ij} + b_{ji}), \\ b_{ij} &\equiv \left[ 1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{jk}) f_{ik}(r_{jk}) \right]^{-\delta}, \\ b_{ji} &\equiv \left[ 1 + \sum_{k \neq i, j} G(\theta_{jk}) f_{jk}(r_{jk}) \right]^{-\delta} \quad (5) \\ G(\theta_{jk}) &\equiv a_0 \left[ 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta_{jk})^2} \right] \quad (6) \end{aligned}$$

2003-09-01 收到第一稿,2003-10-15 收到修改稿.

\* 国家自然科学基金重点资助项目(50135030).

其中  $\theta_{jk}$  表示化学键  $j-i$  和  $i-k$  的夹角, 常数  $\delta = 0.804\ 69, a_0 = 0.011\ 304, c_0 = 19, d_0 = 2.5$ .

进行数值模拟前, 先将碳纳米管的温度弛豫到 0.1K 以下, 所用算法如下

$$\begin{aligned} r_i(t + \Delta t) &= \bar{r}_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2, \\ v_i(t + \Delta t) &= (1 - \zeta)v_i(t) + \\ &\frac{1}{2}[a_i(t) + a_i(t + \Delta t)]\Delta t^2 \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $v_i$  和  $a_i$  是对应于原子位置向量  $r_i$  的速度和加速度,  $\Delta t$  是时间步长, 取为 4 fs,  $\zeta$  取作 0.01. 由上述参数可得, 碳纳米管中最近邻原子平衡间距为 1.42 Å. 然后用 Verlet 算法的速度形式进行分子动力学模拟<sup>[8]</sup>, 时间步长取为 1 fs.

选择长为 29.5 nm 的 (5,5) 和 (10,10) 扶手椅型单壁纳米碳管为研究对象, 二者的壁厚均为  $h = 0.34$  nm. 固定碳管的一端, 对另一端施加准静态位移, 由式 (1) 和 (2) 计算出所需施加的力. 当碳管的压缩量小于 0.3 nm 时, 其变形与力之间呈线性关系. 将纳米碳管视作均匀弹性材料制成的杆, 则两种纳米碳管的弹性模量均为  $E = 0.44$  TPa ~ 0.52 TPa, 其中间值为  $E = 0.48$  TPa. 相应的泊松比为  $\nu \approx 0.19$ .

## 2 纳米碳管与刚性壁正碰撞

在分子动力学模拟中, 采用 Van der Waals 力模型<sup>[9]</sup>描述碳管端部与刚性壁之间的相互作用, 相应的势函数为

$$V_v(r) \equiv 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\beta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\beta}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

其中  $r$  代表碳管端部原子中心与刚性壁间的距离, 常数  $\epsilon_0 = 37$  K,  $\beta = 3.345$  Å.

记纳米碳管的密度为  $\rho$ , 由碳原子质量可计算出  $\rho = 2\ 237$  kg/m<sup>3</sup>. 根据弹性杆的波速公式  $c_r = \sqrt{E/\rho}$ <sup>[10]</sup>, 预测 (5,5) 型纳米碳管中的应力波速为  $c_r = 1.465 \times 10^4$  m/s, 这与分子动力学模拟得到的应力波传播速度  $c_r = 1.47 \times 10^4$  m/s 相当吻合.

弹性杆与刚性壁碰撞的接触时间  $T_c$  正比于杆的长度  $L$ , 即  $T_c = 2L/c_r$ <sup>[10]</sup>. 在分子动力学模拟中, 定义碳管端部原子受力由吸引变为排斥的时刻为碰撞开始时刻, 而由排斥变为吸引的时刻为碰撞结束时刻, 两者的间隔为碰撞接触时间. 以 (5,5) 型纳米碳管为例, 图 1 是在不同碰撞初速度  $v_0$  下, 分子动力

学模拟与弹性杆与弹性杆模型 (CM) 的碰撞接触时间比较. 分子动力学模拟的碰撞接触时间  $T_c$  与碰撞初速度  $v_0$  相关.  $v_0$  越大  $T_c$  越短, 也越接近弹性杆的碰撞接触时间. 当然, 过高的碰撞初速度 (例如  $v_0 > 1200$  m/s) 会使碳管在碰撞中屈曲, 从而增加碰撞接触时间. 图 1 表明, 在相当宽的碰撞初速度范围内, 碰撞接触时间与纳米碳管长度之间的关系曲线平行于弹性杆的结果, 从而可以表示为

$$T_c = \frac{2L}{c_r} + T_0 \quad (9)$$

式中  $T_0$  与碰撞初速度  $v_0$  有关,  $v_0$  越小  $T_0$  越长; 而碳管长度  $L$  对  $T_0$  的影响可以忽略.

弹性杆与刚性壁碰撞的接触时间与杆的截面尺寸无关. 但分子动力学模拟表明, 该结论对纳米碳管只是近似成立. 例如, 当初速度  $v_0 = 402$  m/s 时, (10,10) 型纳米碳管的碰撞接触时间略长于 (5,5) 型纳米碳管, 即  $T_c$  还弱相关于管径.

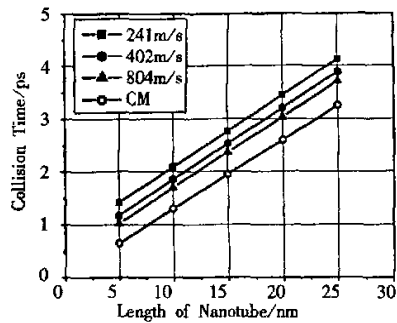


图 1 (5,5) 型纳米碳管的碰撞时间与管长关系

Fig. 1 Collision time versus tube length for a (5,5) nanotube

以 10 nm 长的 (5,5) 纳米碳管在初速度  $v_0 = 804$  m/s 下与刚性壁正碰撞为例, 考察碰撞过程中

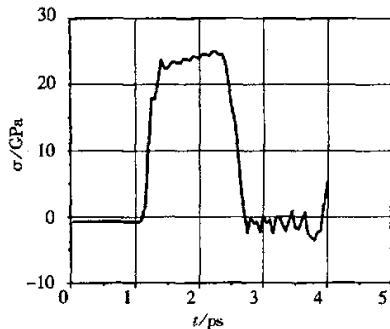


图 2 (5,5) 型纳米碳管在碰撞过程中的端部应力

Fig. 2 End stress of a (5,5) nanotube during an impact

的管端部应力. 根据弹性杆碰撞的杆端应力公式  $\sigma = -v_0 \sqrt{\rho E}^{[10]}$ , 得到  $\sigma = -25.041$  GPa. 图 2 给出了分子动力学模拟的纳米碳管端部应力. 虽然它不是定值, 但其均值在  $-25$  GPa 左右, 与弹性杆模型所预测的应力很接近.

计算出垂直于纳米碳管轴线的各原子层受力并绘图, 则可以观察到类似与弹性杆与刚性壁正碰撞时应力波的产生、传播和反射过程. 纳米碳管和刚性壁分离后, 应力波保持着来回传播.

随着初碰撞速度  $v_0$  降低, 纳米碳管与刚性壁之间的范德华力在碰撞中起的作用愈来愈大, 从而会导致弹性杆碰撞模型失效. 例如, 当  $v_0 < 8$  m/s 时, 纳米碳管在碰撞前后均会受到范德华力引起的拉应力, 碳管内的应力波不再清晰地呈现由碰撞端到自由端的传播及反射过程, 碰撞接触时间  $T_c$  与碳管长

度  $L$  间的关系也不再是平行于图 1 计算结果的直线.

### 3 纵波在纳米碳管中的传播

以  $29.5$  nm 长的  $(5,5)$  型纳米碳管为例, 考察纵波在纳米碳管中的传播. 对纳米碳管端部原子层施加一周期为  $T=50$  fs 的简谐波位移, 其对应的圆频率是  $\omega = 2\pi/T \approx 1.257 \times 10^{14}$  rad/s. 用分子动力学模拟来计算纳米碳管中位于纵向坐标  $x_1 = 2.46$  nm 的  $x_2 = 4.92$  nm 处两个原子层的纵向振动, 结果如图 3 所示. 略去前 7 个周期的瞬态响应, 纵波从原子层  $x_1$  到原子层  $x_2$  的传播时间  $T_{12}$  可近似为

$$T_{12} \approx \frac{(t_{82} - t_{81}) + (t_{92} - t_{91}) + \dots + (t_{n2} - t_{n1})}{n - 7} \quad (10)$$

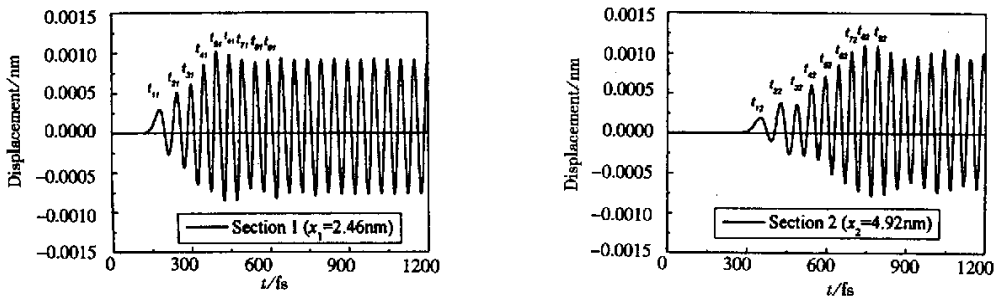


图 3  $(5,5)$  型纳米碳管中两原子层的纵向振动  
Fig. 3 Longitudinal vibration of two layers of atoms in a  $(5,5)$  carbon nanotube

其中  $t_{ij}$  代表原子层  $x_j$  达到第  $i$  个波峰所需要的时间. 由此可得到相应的相速度  $c$  和波数  $k$

$$c = \frac{x_2 - x_1}{T_{12}}, k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega T}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \quad (11)$$

其中  $\lambda$  为波长.

图 4 是周期分别为  $T=100$  fs 和  $T=40$  fs 的简

谐纵波传播到第 955 fs 时  $(5,5)$  型纳米碳管中各层原子的纵向振动情况. 该图表明, 高频纵波在纳米碳管中传播时会发生严重的色散.

事实上, 高频纵波在弹性杆中传播时也会由于横向惯性效应等因素发生色散. 弹性杆的初等波动理论不能描述色散现象, 可描述色散现象的精确理

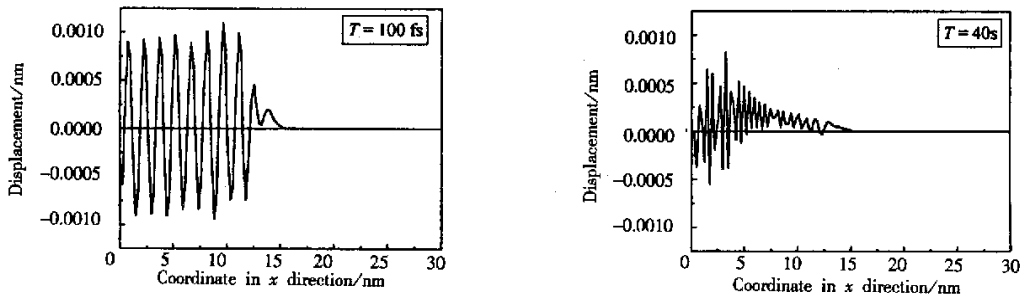


图 4 简谐纵波在  $(5,5)$  型纳米碳管中的传播  
Fig. 4 Propagation of two harmonic longitudinal waves in a  $(5,5)$  armchair carbon nanotube

论求解则非常困难. 通常, 人们采用计入弹性杆横向惯性效应的 Love 理论<sup>[11]</sup>来近似描述弹性杆中纵波的色散. 对于纳米碳管而言, 产生色散的因素不仅有横向惯性效应, 还有碳管内部的微结构. 以下考虑如何用弹性杆模型来预测纳米碳管中纵波的色散.

在弹性变形范围内, 采用非局部弹性本构关系来描述有均匀微结构的材料较为恰当. 记碳管的轴向为  $x$ , 横截面上的正交坐标为  $y$  和  $z$ . 再记碳管的轴向应力和应变为  $\sigma$  和  $\epsilon$ , 计入应变二阶梯度效应的一维本构关系为<sup>[12]</sup>

$$\sigma = E \left( \epsilon + \frac{d^2}{12} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial x^2} \right) \quad (12)$$

其中  $d$  为垂直于碳管轴线的两相邻原子层间的距离. 类似建立 Love 理论的过程<sup>[11]</sup>, 可以得到描述碳管纵向波动  $u(x, t)$  的偏微分方程

$$E \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{Ed^2}{12} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \rho \gamma^2 v^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2 \partial x^2} + \frac{d^2}{6} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4 \partial x^2} + \frac{d^4}{144} \frac{\partial^6 u}{\partial x^6 \partial x^2} \right) - \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (13)$$

其中

$$\gamma^2 \equiv \frac{1}{A} \int_A (y^2 + z^2) dydz \quad (14)$$

刻划了横向惯性效应. 若记  $\bar{r}$  为碳管直径,  $h$  为碳管壁厚, 由于单壁碳纳米管仅由一层分布在管壁上的碳原子组成, 故

$$\gamma^2 = \frac{\pi[(\bar{r} + h)^4 - (\bar{r} - h)^4]/32}{\pi[(\bar{r} + h)^2 - (\bar{r} - h)^2]/4} = \frac{(\bar{r} + h)^2 + (\bar{r} - h)^2}{8} \approx \frac{\bar{r}^2}{4} \quad (15)$$

记纵向波动为  $u(x, t) = \bar{u}e^{i(kx - \omega t)}$ , 其中  $k$  是波数,  $c$  是相速度. 将其代入式(13), 得到相速度  $c$  与波数  $k$  间的色散关系

$$\frac{c}{c_r} = \sqrt{\frac{1 - \frac{d^2 k^2}{12}}{1 + v^2 \gamma^2 k^2 \left( 1 - \frac{d^2 k^2}{6} + \frac{d^4 k^4}{144} \right)}} \quad (16)$$

在上式中取  $d=0$ , 则有计入 Love 理论所预测横向惯性的色散关系

$$\frac{c}{c_r} = \sqrt{\frac{1}{1 + v^2 \gamma^2 k^2}} \quad (17)$$

在式(16)中取  $\gamma=0$ , 即略去横向惯性效应, 得到仅计入纳米碳管微结构非局部弹性的色散关系

$$\frac{c}{c_r} = \sqrt{1 - \frac{d^2 k^2}{12}} \quad (18)$$

上式隐含了碳管相邻原子层距离  $d$  对临界波数  $k_c$  或临界波长  $\lambda_c$  的下述限制

$$k < k_c = \frac{\sqrt{12}}{d}, \lambda > \lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} = \frac{\pi d}{\sqrt{3}} \approx 1.814d \quad (19)$$

即波长过短的纵波在纳米碳管中无法传播. 这与图 4 中分子动力学模拟结果的趋势相一致, 表明纳米碳管有别于普通弹性杆, 其微结构会导致高频纵波严重色散.

对于 (5, 5) 和 (10, 10) 型纳米碳管, 均有  $d=0.123 \text{ nm}$ , 并分别有  $\bar{r}=6.779 \times 10^{-10} \text{ m}$  和  $\bar{r}=1.356 \times 10^{-9}$ , 相应地有  $\gamma^2 \approx 1.149 \times 10^{-19} \text{ m}^2$  和  $\gamma^2 \approx 4.5960 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ . 图 5 和图 6 分别给出了对 (5, 5) 和 (10, 10) 型纳米碳管进行数值研究的结果, 其中 E 代表弹性杆初等波动理论预测的无色散结果, 即  $c/c_r=1$ , L 代表计入 Love 理论预测的横向惯性的色散关系式

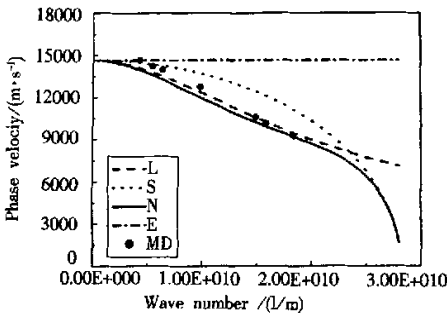


图 5 纵波在 (5, 5) 型纳米碳管中传播的色散关系  
Fig. 5 Dispersion relation of waves in a (5, 5) nanotube

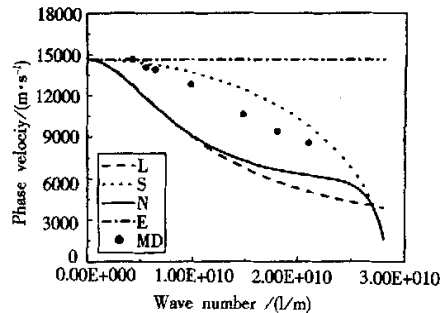


图 6 纵波在 (10, 10) 型纳米碳管中传播的色散关系  
Fig. 6 Dispersion relation of waves in a (10, 10) nanotube

(17), S 代表计入微结构引起的非局部弹性的色散

关系式(18), N 代表同时计入横向惯性和非局部弹

性的色散关系式(16),MD代表分子动力学模拟的结果.显然,由式(16)预测的色散关系最接近于分子动力学模拟结果.

#### 4 结束语

在准静态加载和小变形前提下,单壁扶手椅型纳米碳管呈现与普通线弹性材料杆件相类似的力学性质,从而可以用线弹性杆模型预测纳米碳管的线弹性静力学性质.例如,将纳米碳管用于构造纳米秤一类的动力学系统时,采用线弹性杆来建立纳米碳的动力学模型具有足够的精度.线弹性杆模型还可用于预测单壁纳米碳管的一些宏观动力学特性.例如,对于单壁扶手椅型纳米碳管与刚性壁高速正碰撞问题,线弹性杆模型预测的碰撞接触时间、碳管端部应力等与分子动力学模拟结果非常吻合.

对于纵波传播的色散等涉及纳米碳管内部微结构的问题,线弹性杆模型会失效.例如,与纳米碳管轴线相垂直的原子层间距离会限制可传播高频纵波的波长,而线弹性杆模型无法预测这一现象.通过与分子动力学模拟结果对比,如果在线弹性杆模型中计入纳米碳管微结构引起的非局部弹性效应,则有助于线弹性杆模型预测单壁扶手椅型纳米碳管中纵波的色散.

如果纳米碳管具有更加复杂的微结构,预测纵波传播的色散无疑会更加困难.例如,锯齿型纳米碳管中相邻两层原子的距离是周期变化的,尚未发现类似于式(12)这样的非局部弹性本构关系来建立锯齿型纳米碳管的弹性杆模型,进而获得类似于式(16)的简单色散关系.

目前,对纳米器件动力学问题的研究尚处于起步阶段,涉及到的基本问题是:如何对连续介质力学唯象模型进行必要改造,使其能继续发挥作用.研究中遇到的主要困难如下:一是缺乏必要的实验观测数据来检验理论和数值分析结果;二是纳米尺度下的力学行为与热、电、磁等物理过程强烈耦合.例如,本文的分子动力学模拟结果是在极低温度下所得.在通常的室温下,碳管应力波会淹没在分子热运动之中,其动力学是一个富有挑战的问题.

#### 参考文献

1 杨卫,马新玲,王宏涛,等.纳米力学进展.力学进展,

- 2002, 32(2): 161~174 (Yang Wei, Ma Xinling, Wang Hongtao, et al. *Advances in Nano-mechanics. Advances in Mechanics*, 2002, 32(2): 161~174 (in Chinese))
- 2 张田忠,郭万林.纳米力学的数值模拟方法.力学进展, 2002, 32(2): 175~187 (Zhang Tianzhong, Guo Wanlin. Numerical simulations for Nano-mechanics. *Advances in Mechanics*, 2002, 32(2): 175~187 (in Chinese))
- 3 Han J, Globus A, Jaffe R, et al. Molecular dynamics simulations of carbon nanotube-based gears. *Nanotechnology*, 1997, 8(3): 95~102
- 4 Zheng QS, Jiang Q. Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators. *Physical Review Letters*, 2002, 88: 045503/1~3
- 5 Yao N, Lordi V. Young's modulus of singled-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(4): 1939~1943
- 6 Zhigilei L, Aksyonov S, Williams P, et al. Impact disintegration of sub-micron cluster-molecular dynamics simulation. *Proceedings of the 49th ASME Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. Chicago, Illinois, 2001
- 7 Brenner DW. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 1990, 42(15): 9458~9471
- 8 Leach AR. *Molecular Modeling*. London: Addison Wesley Longman Limited, 1996
- 9 Rafizadeh HA. An analytical-potential approach to the lattice dynamics of graphite. *Physica*, 1974, 74(1): 135~150
- 10 胡海岩.机械振动与冲击.北京:航空工业出版社,1999 (Hu Haiyan. *Mechanical Vibration and Shock*. Beijing: Aviation Industry Press, 1999 (in Chinese))
- 11 Graff KF. *Wave Motion in Elastic Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1975
- 12 Askes H, Suiker A S J, Sluys LJ. A classification of higher-order strain-gradient models-linear analysis. *Archive of Applied Mechanics*, 2002, 72(2-3): 171~188

## DYNAMIC PROBLEMS OF CARBON NANOTUBES\*

Hu Haiyan Wang Lifeng

*(Aeronautical Science Key Lab of Smart Materials and Structures,  
Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)*

**Abstract** This paper addresses a few dynamic problems of carbon nanotubes through the illustrative examples of (5, 5) and (10, 10) armchair single-walled carbon nanotubes. It presents the results of molecular dynamics simulation for the normal impact of the carbon nanotubes with a rigid wall, and the simulation results of the propagation of harmonic longitudinal waves in the carbon nanotubes. It also demonstrates the validity of dynamic model of an elastic rod for those dynamic problems. The elastic rod model enables one to study the high-speed impact of an armchair single-walled carbon nanotube with a rigid wall, but the model should include the effect of microstructures in those carbon nanotubes when the wave dispersion is under study.

**Key words** carbon nanotube, impact, wave, dispersion, molecular dynamics simulation

---

Received 01 September 2003, revised 15 October 2003.

\* The project supported by the key project of the National Natural Science Foundation of China(50135030).