

多壁碳纳米管弯曲导致的扭转*

李晓雁 杨卫†

(清华大学工程力学系 北京 100084)

摘要 文章介绍了多壁碳纳米管弯曲的分子动力学模拟,从原子尺度上解释了由于屈曲失稳而导致的起皱现象,并发现多壁碳纳米管弯曲时会呈现出非线性的力学响应。同时,在模拟过程中,观察到了弯曲诱发扭转的现象,并揭示出扭转变形的内在起因是曲率诱导的晶格错配。

关键词 多壁碳纳米管 起皱 扭转 分子动力学

Twisting induced by bending of multiwalled carbon nanotubes

LI Xiao-Yan YANG Wei†

(Department of Engineering Mechanics of Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract We present recent molecular dynamics simulations for bending of multiwalled carbon nanotubes. The rippling caused by the buckling is described at the atomistic level. It is demonstrated that such nanotubes exhibit nonlinear mechanical responses when subjected to bending deformations. Notably, a twisting mode arising from curvature-induced lattice mismatch emerges with the rippling in the bent nanotubes.

Keywords multiwalled carbon nanotubes, rippling, twisting, molecular dynamics

碳纳米管自从被发现以来,由于其优良的力学和电学性能,已得到了世界各国科学家的广泛关注和深入研究。碳纳米管具有良好的柔韧性,能够承受反复的弯曲或扭转^[1],因而非常适用于制造纳米器件。1998年,Kuzumaki等^[2]利用透射电子显微镜原位观察多壁碳纳米管的弯曲时,发现多壁碳纳米管受压一侧会出现波纹状呈周期分布的褶皱,并提出五七对旋错模型来解释这种奇异的起皱现象。随后,Proncharal等^[3]发现起皱会降低纳米管的弯曲刚度,进而会降低其弯曲模量。同时,他们也强调这种起皱不是通常意义下的弹性屈曲。Zheng研究组^[4]首先采用二维有限元方法模拟了碳纳米管的弯曲起皱,并解释了起皱是材料高度各向异性的一种特殊效应。最近,Arroyo等^[5]运用广义的局域准连续方法,模拟了34层碳纳米管的弯曲,并指出起皱现象来源于以应变能松弛和层间相互作用为主导的非线性效应。目前,对于多壁碳纳米管弯曲起皱的研究,多数方法处于连续介质的理论框架中,无法反映出

碳纳米管在弯曲过程中起皱的内在物理本质。为了进一步从原子层次上理解碳纳米管弯曲起皱的微观机制,我们采用分子动力学方法对多壁碳纳米管的弯曲进行了大规模模拟。

在模拟过程中,可以观察到碳纳米管的一些几何变化,如曲率的增加,截面形状的改变和褶皱的出现。从图1中可以清楚地看到碳纳米管弯曲时的三维拓扑形态。从原子尺度上看,这些几何变化可以由曲率诱导的晶格错配模型^[6]来解释。图2给出了多壁碳纳米管的弯矩随曲率的变化关系^[7]。对于较厚的多壁碳纳米管,在其弯曲变形曲线中存在一个突然的下降。这个奇异特征表明纳米管发生了由局域应变松弛诱导的弹性屈曲。图3展示了多壁碳纳米管的应变能与变形曲率之间的关系^[7]。从图中可

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2004CB619304)、国家自然科学基金(批准号:10332020,10121202)资助项目
2007-07-02 收到

† 通讯联系人。Email: yw-dem@tsinghua.edu.cn

以看出,系统储存的应变能随着多壁碳纳米管直径的增大而增大。此外,我们发现多壁碳纳米管弯曲时的应变能 E_{strain} 与曲率 κ 符合 $E_{strain} \propto \kappa^n$ ($1 < n < 2$) 的关系式。正是基于上述的分析,可以看出多壁碳纳米管在弯曲变形时会表现出非线性的力学响应。



图1 十壁碳纳米管弯曲时的三维拓扑形态

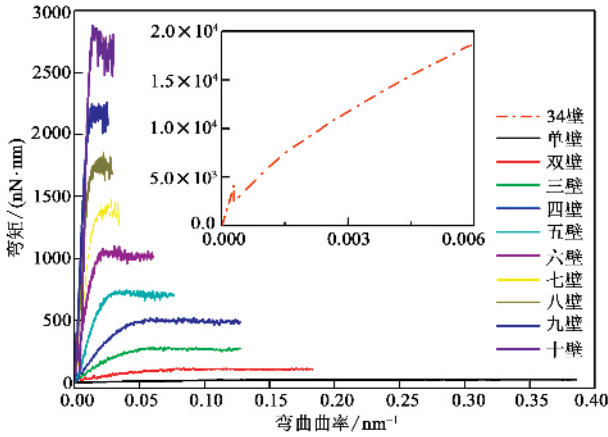


图2 多壁碳纳米管弯曲时弯矩随曲率的变化(图中橙色的曲线来自于 Arroyo 等的模拟结果^[5])

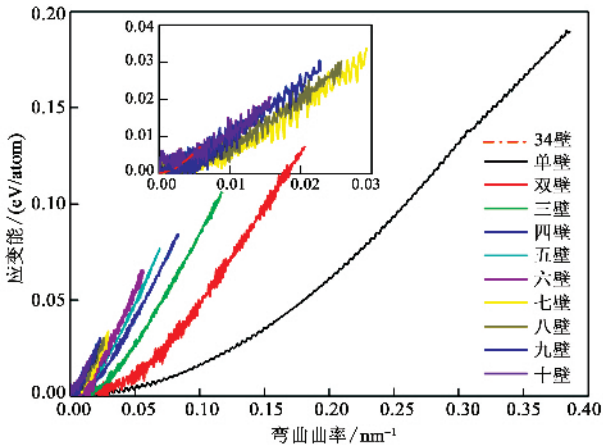


图3 多壁碳纳米管弯曲时应变能随曲率的变化(图中橙色的曲线来自于 Arroyo 等的模拟结果^[5])

通过全原子模拟,我们观察到实验中无法看到的纳米管弯曲变形时的微观细节。当第一个褶皱由于应变累积在纳米管中部形成时,纳米管发生屈曲失稳,表现为其所承受的弯矩出现突然下降。在弹性失稳之后,整个系统进入强化和屈服阶段。在屈服阶段中,共价键的转变会引发不可逆的塑性变形^[7]。在弯曲载荷作用下,褶皱会逐渐形成并对称

地分布于管壁受压的一侧,最终形成如图1所示的复杂的褶皱排列^[8]。在十壁碳纳米管弯曲的过程中,最内层的纳米管会呈现出局部扭曲的带状形态,如图4所示^[8]。这表明该纳米管受到了相邻层间的扭转作用。在变形过程中,不断的起皱使得管壁受拉一侧的表面积增加,而受压一侧面内的共价键发生扭曲。这些变化都会在相邻层壳之间引入晶格错配,从而导致一种内在层间作用力的出现。而这种层间作用力是为了恢复层间晶格不匹配,使得系统的能量趋于减小而自发产生的,它将使得纳米管发生扭转变形。同时,一些缺陷由于局域应变累积而在端部附近形核,进一步弱化了纳米管结构,从而导致细小纳米管在弯曲和扭转的共同作用下出现颈缩,直至发生失效。此外,在一些纳米管颈缩细化过程中,由于共价键的转换,一种特殊的拓扑形态——单原子链形成,如图5所示^[8]。这种奇特的形态正是纳米管发生塑性变形的体现,它非常类似于实验和模拟所观察到的单壁或多壁碳纳米管在单向拉伸过程中出现的单原子链^[9]。图6展示了十壁碳纳米管弯曲过程中弯矩和扭矩随曲率的变化关系^[8]。从图中可以看出,当褶皱没有出现时,平均扭矩和最大扭矩保持为零;一旦起皱发生,弯矩将会由于屈曲失稳而出现突然下降,并引起多壁碳纳米管的几何变化,导致曲率诱导的晶格错配。当晶格错配出现之后,相邻纳米管为了达到较高的匹配程度,以降低系统的势能,必然依赖于层间的范德华瓦尔斯相互作用,从而产生恢复层间错配的内在作用力,使得纳米管发生扭转变形^[8]。

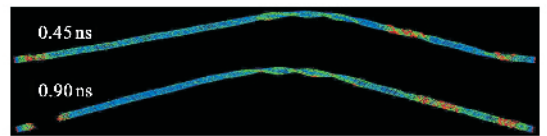


图4 十壁碳纳米管中最内层管在不同时刻的形态

上面提到的弯曲诱发扭转的现象恰恰说明,变形石墨层间的相互作用具有手性引导的特定低能量相邻层间取向。同时,该现象对于多壁碳纳米管在纳米器件中的应用有着重要的指导意义。当多壁碳纳米管受到较大的弯曲载荷时,最外面的纳米管由于承担了大部分的载荷而表现出较为剧烈的变形,看起来是多壁纳米结构最危险的部分。但是,分子动力学模拟却展示出纤细的内管会领先于外管的破坏而发生失效。另外,在模拟中观察到的单原子链是在弯扭组合的条件下形成的,与文献所报道的在

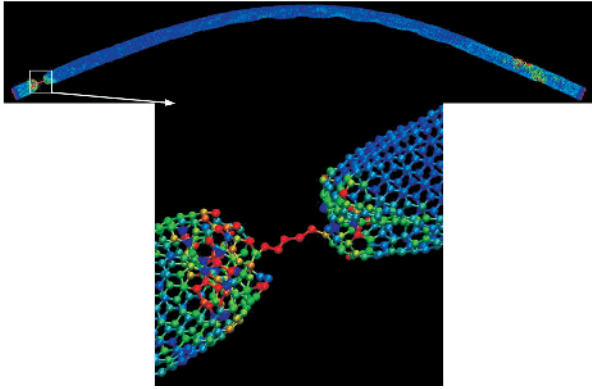


图5 十壁碳纳米管中倒数第二层管呈现出的单原子链形态

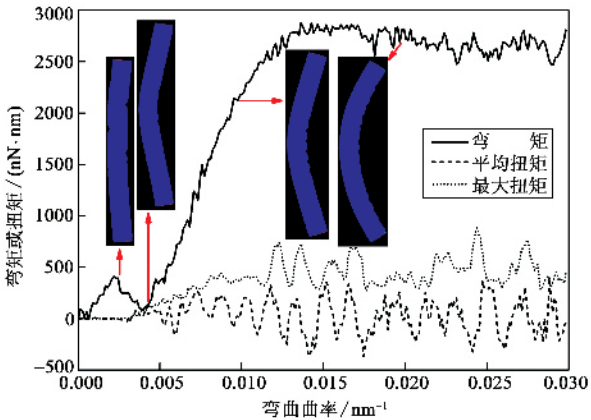


图6 十壁碳纳米管弯曲时弯矩及扭矩随曲率的变化

特殊的塑性变形行为可以应用到一些诸如探针、发射器或连接器等纳米器件的研究中。

参考文献

- [1] Falvo M R , Clary G J , Taylor R M *et al.* Nature , 1997 , 389 : 582 ; Fennimore A M , Yuzvinsky T D , Han W Q *et al.* Nature , 2003 , 424 : 408
- [2] Kuzumaki T , Hayashi T , Ichinose H *et al.* Philos. Mag. A , 1998 , 77 : 1461
- [3] Poncharal P , Wang Z L , Ugarte D *et al.* Science , 1999 , 283 : 1513
- [4] Liu J Z , Zheng Q , Jiang Q. Phys. Rev. Lett. 2001 , 86 : 4843 ; Liu J Z , Zheng Q , Jiang Q. Phys. Rev. B , 2003 , 67 : 075414
- [5] Arroyo M , Belytschko T. Phys. Rev. Lett. , 2003 , 91 : 215505
- [6] Cohen A E , Mahadevan L. Proc. Natl. Acad. Sci. USA , 2003 , 100 : 12141
- [7] 李晓雁. 纳晶金属和低维结构的多尺度模拟(博士学位论文). 北京:清华大学工程力学系,2007[Li X Y. Multiscale Simulations for Nanocrystalline Metals and Low Dimensional Structures(Ph. D. Dissertation). Beijing : Department of Engineering Mechanics at Tsinghua University , 2007]
- [8] Li X , Yang W , Liu B. Phys. Rev. Lett. , 2007 , 98 : 205502
- [9] Yakobson B I , Campbell M P , Brabec C J *et al.* Comp. Mater. Sci. , 1997 , 8 : 341 ; Marques M A L , Troiani H E , Miki-Yoshida M *et al.* Nano Lett. , 2004 , 4 : 311 ; Asaka K , Kizuka T. Phys. Rev. B , 2005 , 72 : 115431

单向拉伸条件下出现的单原子链^[9]是不同的。这种

· 物理新闻和动态 ·

在遥远的行星上发现水的存在

天文学家们探测了太阳系以外的行星将近 250 个,这类行星一般称为“外行星”,以区别于太阳系的行星。这些外行星大多数是类似于太阳系的土星型的巨大气态星球。科学家们希望能在这类星球上发现水的存在。

最近欧洲航天局与伦敦大学的 Tintti G 教授及其在法国、台湾、西班牙以及美国的同行们,利用美国国家航天和航空管理局(NASA)的 Spitzer 空间望远镜,研究了外行星 HD189733b,该行星每隔 2.2 天要穿越地球与它的卫星一次,从而使卫星变得暗淡。研究组对三组不同波长的红外光波进行了研究,这三组波长分别是 3.6、5.8 和 8.0 μm 。实验结果显示,外行星大气层对 3.6 μm 光波的吸收要比对另外两个波长的光波的吸收要少很多,这个测量结果只能用外行星大气层存在着大量水蒸汽才能解释。因此 Tintti G 教授认为,这是 HD189733b 外行星上存在着水的有力证明,但另一方面,这个行星是不可能存在生物的,因为大气层的表面温度高达 1200 K。

现在天文学家们初步认定,在太阳系以外可能会存在着一些外行星,它们的表面存在着水,但如要想寻找到有生命体存在的这类行星,则其大小要和地球差不多。要搜索到这样的目标,在近期是有一定的困难,因为目前的空间望远镜还不具备对只有地球大小的外行星进行观测的能力,所以科学家们都寄希望于 NASA 将在 2013 年投入使用的 James Webb 空间望远镜。

(云中客 摘自 Nature, 2007, 448:169)