

# 碳纳米管扭转引起的力学耦合效应

程承平 陈贵虎 李伟红 罗成林

(南京师范大学物理科学与技术学院 江苏 南京 210023)

[摘要] 利用经典分子动力学方法,计算分析了单壁碳纳米管、双壁碳纳米管的扭转力学行为.结果表明,相同口径的双壁碳管,在长度一致的情况下,其扭转刚度与碳管结构关联很小.以锯齿型管为外壁的双壁管扭转时的轴向力使碳管伸长,而以其他类型管为外壁的双壁碳管扭转时轴向力使碳管收缩.这些结果对相关纳米器件的设计有重要意义.

[关键词] 经典分子动力学 碳纳米管 扭转力学行为

[中图分类号]TB383.1 [文献标志码]A [文章编号]1001-4616(2012)04-0030-04

## Torsion-Induced Behaviors of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotubes

Cheng Chengping, Chen Guihu, Li Weihong, Luo Chenglin

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** We calculate and analyze the torsional mechanical behavior of single-walled and double-walled carbon nanotubes using classical molecular dynamics. It is found that the torsional stiffness is nearly independent of their structures for double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) with same diameter and length. However, if outer tube of the DWCNT is zigzag-type, its axial stress will extend the DWCNT, whereas other type of outer tube will shrink the DWCNT. These results are very important for designing of the nano-electro-mechanical systems (NEMS).

**Key words:** classical molecular dynamics, carbon nanotubes, torsional mechanical behavior

近年来,纳米电子机械系统引起了人们的极大兴趣,其中扭转纳米电子机械振荡(torsional NEMS oscillators)特性在电子传感器<sup>[1]</sup>、信号处理器、光调制器、电子钟表<sup>[2-4]</sup>以及谐振器等方面都有重要应用价值.而碳纳米管独特的力学特性、导电性和热稳定性使之有可能成为这些应用载体的最佳选择<sup>[5]</sup>.

扭转碳管的电学特性会发生改变.目前已经观察到轴向、径向、弯曲应变时的线性电学响应. Tzahi Cohen-Karni<sup>[1]</sup>等人把一个中间带踏板的多壁碳纳米管棒接在电源的两端,通过原子力显微镜的悬臂按压踏板使多壁纳米碳管棒发生扭转,他们观测到多壁碳纳米管棒发生扭转对碳管的电导率产生明显影响,并有金属——半导体特性周期转换的振荡行为. Byeong-Woo Jeong<sup>[6]</sup>运用经典分子动力学研究了空心 and 加入纳米豆荚后的碳纳米管在拉伸以及扭转双重负载下的力学行为,其扭转力矩和剪切模量都显著增加,致使扭转强度和振荡频率明显增大.显然,在设计基于碳纳米管的纳米器件如纳米谐振器(nanoscale resonators)时,必须了解碳管扭转时的切向力学行为以及扭转导致的切向——轴向力的耦合特性.

Zhao 计算了单壁碳纳米管扭转过程中的力学耦合效应<sup>[7]</sup>,发现碳管结构决定扭转时碳管轴向应力的方向,扶手型碳管扭转时轴向应力向内,碳管趋于缩短,而锯齿型管轴向引力向外,碳管趋于伸长.特别是对锯齿型碳管在扭转过程中出现扭致弯曲现象.本文采用经典分子动力学模拟方法,利用双壁管内外管类型的不同组合,细致地研究双壁碳管扭转时的力学行为,并在此基础上探讨了双壁碳管扭致弯曲的条件.

收稿日期:2012-09-05.

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2008047).

通讯联系人:罗成林,博士,教授,研究方向:凝聚态物理, E-mail: elluo@njnu.edu.cn

## 1 计算模型及方法

双壁碳管的内管和外管可以由不同手性的碳管组成,由于内管和外管扭转力学特性的差异,双壁碳管的扭转特性与单壁管相比可能有新的特点.为了研究双壁碳管的扭转力学性质,我们分别以半径约为  $2.0 \text{ \AA}$  的  $(3,3)$ 、 $(4,2)$ 、 $(5,0)$  管作为内管,半径约为  $5.4 \text{ \AA}$  的  $(8,8)$ 、 $(14,0)$ 、 $(9,7)$  管作为外管,构造如表 1 所示的 9 个双壁管,这 9 个双壁管的内外管半径之差均为  $3.4 \text{ \AA}$ ,长度在  $220 \text{ \AA}$  左右.在扭转时,把双壁碳纳米管一端的内外壁同时固定,对双壁碳管另一端的内外壁同时进行扭转,并保持碳管两端的最外两层原子在轴向上无位移,即保持碳管长度不改变.扭转负载均加载于内外管最外层 2 层原子上.

本工作使用 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) 分子模拟程序,选择 AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential) 势作为碳原子相互作用势. AIREBO<sup>[8-10]</sup> 势一共 3 项,第一项是 REBO [11] 势函数,它是一个多体势,可以很好的模拟 C-C 共价键的各种特性,包括键长、键角、键能、晶格常数和键的断裂重组等动态行为.第二项是 Lennard-Jones (LJ)<sup>[12,13]</sup> 势,是长程相互作用项.第三项是扭转项,是依赖于二面角的四体势扭转项,碳纳米管扭转后的行为主要由它来表现.

模拟在 NVT 系综中进行,采用 Nose-Hoover<sup>[14]</sup> 方法将温度控制在  $0.01 \text{ K}$ ,以避免碳原子热运动的干扰.时间步长取为  $0.8 \text{ fs}$ .模拟过程中碳管一端的最外两层原子被固定,另一端的最外两层原子施以负载,使其以  $0.125^\circ/\text{ps}$  的速度扭转.这个扭转速度已足够小,碳管在模拟过程中始终处于热平衡状态.

## 2 结果与分析

### 2.1 碳管力矩与扭转角度之间的关系

图 1 是双壁管的力矩  $T$  随扭转角度  $\theta$  变化的关系曲线,可以看出,刚开始进行扭转时,各双壁管的力矩  $T$  与扭转角度  $\theta$  之间的关系均为线性关系,与单壁管的  $T-\theta$  关系相同<sup>[7]</sup>.随着扭转角度的增加,双壁管出现第一个弹性失稳点<sup>[15]</sup> (the first buckling point) ( $T_1, \theta_1$ ),越过第一个弹性失稳点,曲线的斜率变小,碳管的扭转刚度降低.继续增加扭转角度碳管出现第二个弹性失稳点 (the second buckling point) ( $T_2, \theta_2$ ),此后曲线斜率又有所降低,碳管的扭转刚度再次变小.双壁管的力矩  $T$  随扭转角度  $\theta$  的关系曲线变化趋势与 Byeong-Woo Jeong<sup>[16]</sup> 等人对单壁管的研究结果相符.另外碳管在发生结构相变的 buckling 点以前,曲线的斜率相差很小,表明相同口径的双壁管在长度一致的情况下,其扭转刚度与碳管结构关联很小.

### 2.2 轴向应力与扭转角度的关系

双壁碳纳米管扭转时轴向应力与扭转角度之间的关系如图 2 所示,可以看出,除了  $(3,3)@(14,0)$ 、 $(4,2)@(14,0)$ 、 $(5,0)@(14,0)$  3 种类型的双壁管扭转时的轴向力存在大于零的部分以外,其他类型的双壁管的轴向应力均始终小于零.而双壁管里只有以  $(14,0)$  为外壁的碳管沿轴向有伸长的趋势.其余双壁管轴向应力均使碳管收缩.对于沿轴向为收缩趋势的 6 种类型的双壁管又可以分成两组:以扶手椅型管为外壁的双壁管  $(3,3)@(8,8)$ 、 $(4,2)@(8,8)$ 、 $(5,0)@(8,8)$  和以手性管为外壁的双壁碳管  $(3,3)@(9,7)$ 、 $(4,2)@(9,7)$ 、 $(5,0)@(9,7)$ .扭转角度相同时,各组双壁管轴向应力值相差很小,但以扶手椅型为外壁的双壁碳管的轴向应力其绝对值较大,沿轴向收缩趋势更强烈.

表 1 不同手性组合成的双壁碳纳米管

Table 1 Double-walled carbon nanotubes (DWCNTs) composed of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) with different chiral

碳管 (n, m)	(3, 3)	(4, 2)	(5, 0)
(8, 8)	(3, 3) @ (8, 8)	(4, 2) @ (8, 8)	(5, 0) @ (8, 8)
(9, 7)	(3, 3) @ (9, 7)	(4, 2) @ (9, 7)	(5, 0) @ (9, 7)
(14, 0)	(3, 3) @ (14, 0)	(4, 2) @ (14, 0)	(5, 0) @ (14, 0)

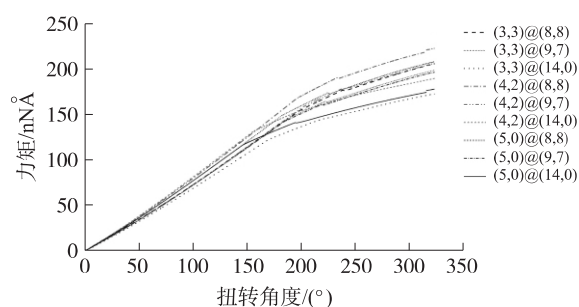


图 1 双壁碳纳米管的力矩  $T$  随扭转角度  $\theta$  变化的关系曲线

Fig. 1 Torsion-induced moment responses for various DWCNTs as a function of torsion angle

在以锯齿型为外壁的管里,以手性管为内壁的 $(4,2)@(14,0)$ 管轴向力伸长的趋势最强烈,所能达到的轴向力最大值 $F_m$ 最大,但发生 buckling 结构相变的角却最小,而以锯齿型管为内壁的 $(5,0)@(14,0)$ 管轴向应力极值最小,但发生 buckling 结构相变的角却最大。

### 2.3 双壁碳管的扭致弯曲现象

锯齿型碳管扭转时轴向应力向外,具有伸长的趋势,但是碳管两端在轴向上被束缚,无轴向位移,因此在扭转过程中,锯齿型碳管通过弯曲来释放轴向应力,从而出现扭致弯曲现象<sup>[7]</sup>,双壁碳管的扭致弯曲现象是否同样存在或有新的特点是值得探讨的问题,因此我们对上述9种双壁管在扭转时的结构图像进行了观察。图3绘出了它们扭转后的图像,可以看到只有外管为锯齿型的 $(3,3)@(14,0)$ 、 $(4,2)@(14,0)$ 、 $(5,0)@(14,0)$ 出现弯曲现象。图4是组成上述9个双管的6个单壁管的轴向应力与扭转角的关系,容易看出,在小扭转角情况下,作为内管的 $(4,2)$ 管和 $(5,0)$ 管的轴向应力大于零,碳管趋于伸长,而 $(3,3)$ 管的轴向应力小于零,碳管趋于缩短。其中对应于 $(4,2)$ 管应力曲线的振荡特性表明该长度下,管子在到达临界应变前已经开始通过弯曲效应逐步释放轴向应力,作为外管的 $(14,0)$ 管在结构应变临界点前轴向应力大于零,直到临界点达到极值后开始下降,并最终反向至小于零,碳管趋于伸长,而 $(8,8)$ 、 $(9,7)$ 管轴向应力则始终小于零,碳管趋于缩短。 $(4,2)$ 管和 $(9,7)$ 管轴向应力响应的明显差异表明:手性管在扭转时,轴向应力究竟是向外还是向内需要具体计算,这与扭转时,轴向应力对所有 $(n,0)$ 管都向外而 $(n,n)$ 管都向内的确定结论有所不同。

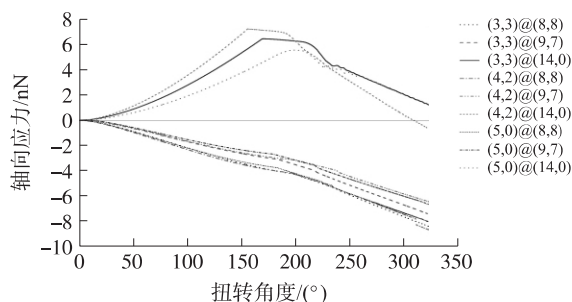


图2 双壁碳纳米管的轴向应力 $F$ 随扭转角度 $\theta$ 变化的关系曲线  
Fig. 2 Torsion-induced axial stress for various DWCNTs as a function of torsion angle

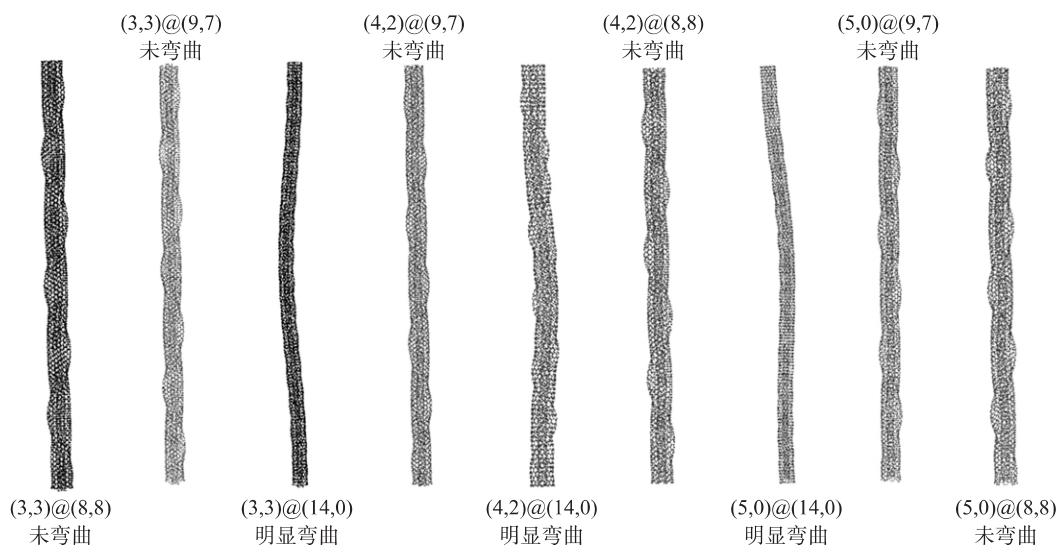


图3 各种双壁碳纳米管的扭转变形

Fig. 3 Snapshots of different DWCNTs twisted at buckling shear

双壁管的扭致弯曲现象仅出现于 $(3,3)@(14,0)$ 、 $(4,2)@(14,0)$ 、 $(5,0)@(14,0)$ 管的结果表明,无论双壁碳管的内管是什么类型的碳管,如果外管在扭转时的轴向应力向内,则双壁管在扭转时将不会弯曲;如果外管在扭转时的轴向应力向外,则双壁管才可能弯曲。即双壁管的扭致弯曲特性完全决定于外管的轴向应力性质。

在上面双壁管的计算模型中,所有管长约为 $220 \text{ \AA}$ ,可观察到 $(3,3)@(14,0)$ 、 $(4,2)@(14,0)$ 、 $(5,0)@(14,0)$ 管的扭致弯曲现象。为了比较单壁管和双壁管的扭致弯曲情况,我们计算了不同半径的锯齿型单壁管扭转时出现弯曲的最小长度,并拟合得到了锯齿型单壁管出现弯曲的最小长度 $L$ 关于碳管口径指数 $n$ 的函数 $L = -110 + 11.6n + 2.6n^2$ 。值得注意的是对 $(14,0)$ 单壁管,出现弯曲的最小长度为 $560 \text{ \AA}$ ,远

大于  $220 \text{ \AA}$ . 这表明,内管的存在促使扭致弯曲加速发生. 这种效应可按两类情况加以理解. 对于  $(3,3) @ (14,0)$  管,内管  $(3,3)$  在扭转过程中趋于缩短,而外管  $(14,0)$  趋于伸长,导致外管在内管向内的轴向应力拖曳下提前弯曲以释放应力;而对于  $(4,2) @ (14,0)$  管和  $(5,0) @ (14,0)$  管,其加速扭致弯曲的机制与  $(3,3) @ (14,0)$  管则有所不同,虽然在扭转时,它们都趋于伸长,但由于  $(4,2)$  和  $(5,0)$  管口径小,其扭致弯曲出现的长度远小于  $(14,0)$  管出现弯曲的长度. 如  $(5,0)$  管出现扭致弯曲的最小长度约为  $16 \text{ \AA}$ ,因此在  $(4,2) @ (14,0)$  管和  $(5,0) @ (14,0)$  管扭转时,内管首先弯曲释放应力,而内管的弯曲又进一步起到牵引外管使其弯曲的作用,从而导致外管提前进入弯曲状态. 总体而言,尽管机制有所不同,但内管的出现导致外管扭致弯曲加速出现的结果完全一样.

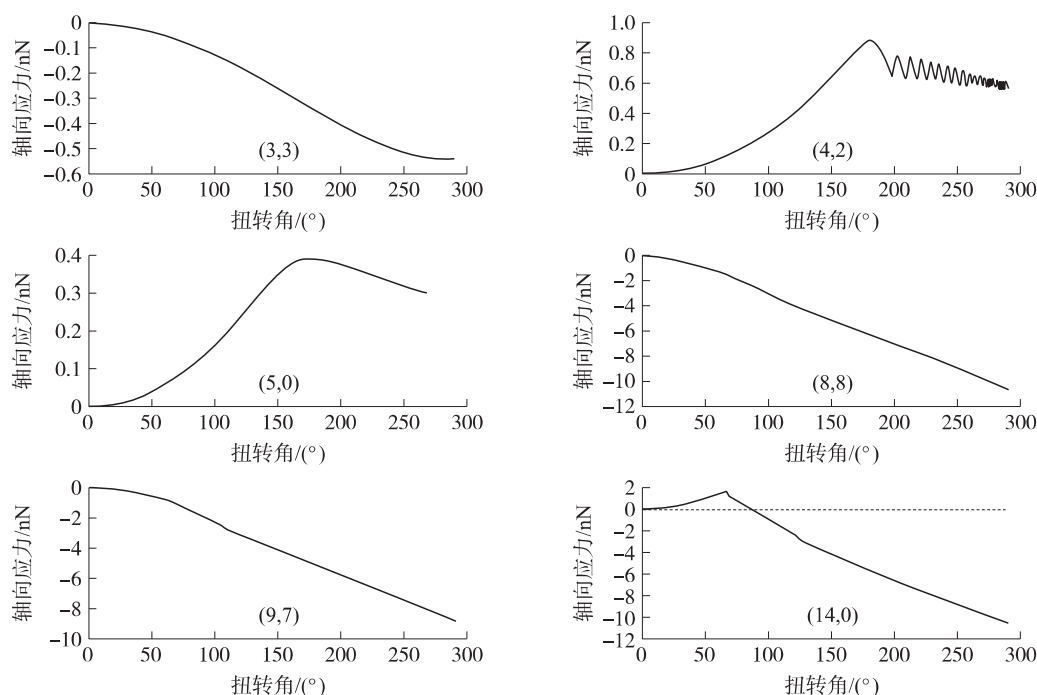


图4 几个单壁碳纳米管扭转时轴向应力  $F$  随扭转角度  $\theta$  变化的关系曲线  
Fig.4 Torsion-induced axial stress for SWCNTs as a function of torsion angle

### 3 结论

我们采用 AIREBO 势结合分子动力学方法计算了双壁碳纳米管的扭转力学行为. 计算结果表明,相同口径的双壁碳管在长度一致的情况下,其扭转刚度与碳管结构关联很小. 以锯齿型管为外壁的双壁管扭转时的轴向力存在大于零的部分,以扶手椅型管为外壁和以手性管为外壁的双壁碳管扭转时轴向力都始终小于零. 轴向只有收缩的应力,且以扶手椅型为外壁的管的收缩应力更大一些. 双壁管是否出现扭致弯曲现象完全决定于外管的轴向应力响应特性,与内管类型无关. 如果外管轴向应力方向向外,则可出现扭致弯曲现象. 相对于单壁管,双壁碳管在更短的尺度上就可以出现扭致弯曲,这种扭致弯曲加速效应完全由内管的轴向应力驱动,虽然内管轴向应力的方向可不同,但不改变双管扭致弯曲的结果.

### [参考文献]

- [1] Tzahi C K, Lior S, Onit S L, et al. Torsional electromechanical quantum oscillations in carbon nanotubes [J]. Nature Nanotechnology 1, 2006, 57: 36-41.
- [2] Smalley R E, Yakobson B I. The future of the fullerenes [J]. Solid State Commun, 1998, 107(11): 597-606.
- [3] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes—the route toward applications [J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.

(下转第 62 页)

- [4] Liang Feng, Hu Jiaxin, Zhang Lande, et al. Preparation of pyrrolo [2,1,5-*cd*]indolizine derivatives by intramolecular condensation of 3-acyl-5-methylindolizines [J]. *J Heterocyclic Chem* 2001, 38: 853-857.
- [5] Sippl W. Binding affinity prediction of novel estrogen receptor ligands using receptor-based 3-D QSAR methods [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 2002, 10: 3 741-3 755.
- [6] 沈永森, 王炳祥, 冯玉英, 等. 氨基苯基类中氮茛化合物的合成及作为质子探针的研究 [J]. *高等学校化学学报* 2006, 4 (2): 650-652.
- [7] 沈珠英, 王炳祥, 沈健, 等. 3-吡啶基中氮茛类化合物的合成和荧光性质 [J]. *高等学校化学学报* 2008, 19(68): 916-918.
- [8] 韩巧荣, 江玉亮, 王炳祥, 等. 不同 pH 下 3-吡啶取代类中氮茛化合物的荧光行为 [J]. *功能材料* 2010, 11(41): 1 927-1 928.
- [9] 王炳祥, 沈永森, 沈健, 等. 中氮茛类化合物的合成及其荧光性质的研究 [J]. *化学学报* 2004, 62(17): 1 649-1 652.
- [10] 张林群, 顾玮瑾, 陈长信, 等. N-Cycl [3,2,2]azine 甲酰胺衍生物的合成及其荧光性质研究 [J]. *化学学报* 2010, 19 (68): 1 981-1 985.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第33页)

- [4] Craighead H G. Nanoelectromechanical systems [J]. *Science* 2000, 290(5496): 1 532-1 535.
- [5] Williams P A, Papadakis S J, Patel A M, et al. Torsional response and stiffening of individual multiwalled carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett* 2002, 89(25): 255502-1-255502-4.
- [6] Jeong B W, Lim J K, Sinnott S B. Torsional stiffening of carbon nanotube systems [J]. *Applied Physics Letters* 2007, 91(9): 093102-1-093102-3.
- [7] Zhao R J, Luo C L. Torsion-induced mechanical couplings of single-walled carbon nanotubes [J]. *Appl Phys Lett* 2011, 99 (23): 231904-1-231904-3.
- [8] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions [J]. *J Chem Phys*, 2000, 112(14): 6 472-6 486.
- [9] 韩同伟, 贺鹏飞. 石墨烯弛豫性能的分子动力学模拟 [J]. *物理学报* 2010, 59(5): 3 408-3 413.
- [10] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films [J]. *Phys Rev B* 1990, 42(15): 9 458-9 471.
- [11] Brenner D W, Harrison J A, White C T, et al. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed Buckminsterfullerene [J]. *Thin Solid Films* 1991, 206(1/2): 220-223.
- [12] Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids* [M]. Clarendon, Oxford: Oxford Science Publications, 1987: 20-23.
- [13] Lennard-Jones J E. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature [J]. *Proc R Soc A* 1924, 106(738): 441-462.
- [14] 田建辉, 韩旭, 刘桂荣, 等. SiC 纳米杆的弛豫性能研究 [J]. *物理学报* 2007, 56(2): 643-648.
- [15] Chang T C. Torsional behavior of chiral single-walled carbon nanotubes is loading direction dependent [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(21): 201910-1-201910-3.
- [16] Jeong B W, Lim J K, Sinnott S B. Torsional stiffening of carbon nanotube systems [J]. *Appl Phys Lett* 2007, 91(9): 093102-1-093102-3.

[责任编辑: 顾晓天]