文章编号:1007-4708(2009)03-0307-05

单壁碳纳米管的扭转力学特性研究

王晋宝^{*1}, 田美灵¹, 谢永和¹, 张洪武², 郭 旭²

(1.浙江海洋学院 船舶与建筑工程学院,舟山 316000;

2. 大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室,工程力学系,大连 116023)

摘 要:利用基于高阶 Cauchy-Born 准则所建立的单壁碳纳米管本构模型,针对不同手性的单壁碳纳米管的扭转 力学特性进行了研究。研究发现结构呈现对称性的锯齿型和扶手型单壁碳纳米管具有完全对称的扭转特性,而 结构不对称的手性型单壁碳纳米管具有正反相异的扭转特性。同时,针对一系列手性不同的单壁碳纳米管的扭 转力学特性展开了详细的研究。研究的部分结果与采用其他方法得到的结果进行了对比,证实了所提出方法以 及预测结果的有效性和可行性。

 关键词:碳纳米管;高阶 Cauchy-Born 准则;扭转特性

 中图分类号:O34; TB383
 文献标识码:A

1 引 言

自从碳纳米管问世以来,已有大量的相关科学 研究工作就此展开。这些研究表明碳纳米管拥有 许多超乎现有材料奇特的力学、电学及光学等物理 特性。在力学特性方面,如完好的几何结构、超高 的杨氏模量和强度、较低的密度、大长细比、高基频 以及很好的力电耦合特性等。在电学特性方面,如 超强的单电子传输能力以及低温库伦阻塞效应等 特性。因此,碳纳米管被广泛地认为在众多领域具 有广阔的应用前景和使用价值。

碳纳米管通常可以看作由石墨片卷曲而成,且 根据不同的卷曲方式碳纳米管可以分为三类:锯齿 型(zigzag)、扶手型(armchair)和手性型(chiral)。 从这三种类型纳米管的几何构成上可以看出锯齿 型与扶手型碳纳米管的结构具有对称性,而手性型 碳纳米管的结构不具有对称性。纵观已有研究,大 量的工作聚集于结构对称的锯齿型和扶手型碳纳 米管的相关特性研究。然而,对于结构复杂的手性 型碳纳米管,仅有少量的研究工作。Gartestein 等^[1]利用二维连续体模型描述了手性型碳纳米管 的拉伸诱导的扭转行为。当拉伸应变较小时,预测

基金项目:国家自然科学基金(10802076)以及校级项目 (X08201)资助项目.

(E-mail: Gamswang @yahoo.com.cn).

得到对于同样半径的碳纳米管,最大扭转发生在手 性角为 = /12 的手性型碳纳米管内。之后,基于 经典的分子动力学以及 Tersoff-Brenner 二代势, Liang 等^[2]和 Zhang 等^[3]分别进行了单壁和多壁 碳纳米管的轴向应变诱导的扭转响应。Chandraseker 和 Mukherjee^[4]基于 Zhang 等^[5]发展的 准连续体方法研究了(9,6),(5,5)和(10,0)碳 纳米管的延伸和扭转耦合行为。

为进一步了解和掌握碳纳米管复杂的扭转力 学特性,本文基于高阶 Cauchy-Born 准则的广义连 续体模型^[6,7]详细分析了不同手性单壁碳纳米管 的扭转力学特性。基于高阶 Cauchy-Born 准则的 连续体模型是通过直接合并二阶变形梯度进入运 动学关系从而拓展了经典的 Cauchy-Born 准则,并 且通过合并描述原子间相互作用的势能形式进入 材料的本构关系从而直接建立了宏微观之间的联 系。与原子模拟相比,基于这种能够反映材料原子 微观信息的广义本构模型的计算不会局限于时间、 空间尺度的限制,可以大大地提高计算效率。

2 基于高阶 Cauchy-Born 准则的 纳米管本构模型

为了文章的完整性,这节将简要概括本文所采 用的基本理论^[6,7]。经典的 Cauchy-Born 准则建立 了晶格系统与宏观变形场间的联系,可以描述为

收稿日期:2008-08-08;修改稿收到日期:2008-10-23.

作者简介:王晋宝^{*}(1975-),男,博士,讲师

式中 F是变形梯度, R 是未变形构型下的晶键矢 量, r 是相应的变形构型下的晶键矢量。通常, 经典 的 Cauchy-Born 用来描述空间块状晶体的近似均 匀变形是非常合理的, 但是如果将其不加修正地直 接应用于碳纳米管的研究, 将会带来很大的误差, 即难以合理地描述变形前后晶键长度的变化⁽⁶⁻⁸⁾。 为了克服这一困难, 方法之一是在碳纳米管的运动 学描述中引入高阶变形梯度项^(6.7), 则变形后的晶 键矢量被描述为

$$\mathbf{r} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R} + \frac{1}{2} \nabla \mathbf{F} : (\mathbf{R} \otimes \mathbf{R})$$
 (2)

这也被称为高阶 Cauchy-Born 准则。值得注意的是可以通过保留更高阶项来提高近似的精度。

针对碳纳米管,这里假定等效单层原子晶格的 连续体是一单原子厚度薄膜,原子位于膜的表面, 且晶格矢量为这一薄膜上的弦。基于高阶 Cauchy-Born 准则,利用描述碳-碳原子相互作用 的势能(本文采用的是 Tersoff-Brenner 势^{(9,10/}),可 以建立适用于研究碳纳米管的超弹性本构模型,其 主要思想是建立材料构型中宏观单位体积上的连 续体应变能与相应的原子势能间的等价关系。对于 一个代表性单胞如图1所示,其应变能密度可以表 示为

 $E = \frac{1}{2} \int_{j=1}^{3} V_{ij} (r_{ij}) = \frac{1}{2} \hat{E}$ (3)

且

$$\mathbf{r}_{ij} = \sqrt{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \tag{4}$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}_{ij} + \frac{\nabla \mathbf{F} : (\mathbf{R}_{ij} \otimes \mathbf{R}_{ij})}{2}$$
(5)

式中 为代表性胞元的体积, V_{ij} 为碳原子间相互作 用势,通常表示为晶键长度和键角的函数,E是代表 性胞元的应变能。因此,第一类Piola-Kirchhoff应



图 1 代表性胞元的示意图 Fig. 1 Schematic illustration of a representative cell

力张量 P 可以表示为

$$\mathbf{P} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{F}} = \frac{1}{2} \int_{j=1}^{3} \mathbf{f}_{ij} \otimes \mathbf{R}_{ij}$$
(6)

式中 f, 为相对于广义坐标 r, 的广义力, 定义为

$$f_{ij} = \frac{\partial \hat{E}}{\partial r_{ij}}$$
(7)

同理,定义广义刚度

$$\mathbf{K}_{ijik} = \frac{\partial^2 \hat{E}}{\partial \mathbf{r}_{ij} \partial \mathbf{r}_{ik}} \tag{8}$$

式中 *i, j* 和 *k* 代表不同的原子而并不表示张量的 指标。

碳纳米管是复杂的布拉维格晶格结构,如 Tadmor⁽¹¹⁾所指出的,为了保证布拉维格晶格结构 的内平衡,需要引入附加的内位移 。为了便于数 值实现,通常定义内位移于初始(或者参考)构型 上。那么,考虑内位移后的变形晶键矢量可以表示 为

$$\mathbf{r} = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{)} + \frac{\nabla \mathbf{F} \cdot \mathbf{i} (\mathbf{R} + \mathbf{)} \otimes (\mathbf{R} + \mathbf{)} \mathbf{i}}{2}$$
(9)

应变能密度表示为

$$E = E(\mathbf{F}, \nabla \mathbf{F},) \tag{10}$$

对于给定的宏观变形,首先需要放松内位移,即通 过能量极小化:

$$\frac{\partial E}{\partial} = 0 \Rightarrow = (F, \nabla F)$$
(11)

因此,考虑放松内位移后的应变能密度进一步可表 示为

$$E = E(\mathbf{F}, \nabla \mathbf{F}, (\mathbf{F}, \nabla \mathbf{F}))$$
(12)

3 单壁碳纳米管的扭转力学 特性研究

为了模拟单壁碳纳米管的扭转行为,建立了



图 2 单壁碳纳米管的剪切模量 Fig. 2 Shear modulus of single walled carbon nanotubes

如下的卷曲石墨片成碳纳米管的映射。

$$x_{1} = {}_{1} X_{1}$$

$$x_{2} = {}_{2} R_{0} \sin \left(\frac{X_{2}}{R_{0}} + {}_{1} X_{1} \right)$$

$$x_{3} = {}_{2} R_{0} \left(\cos \left(\frac{X_{2}}{R_{0}} + {}_{1} X_{1} \right) - 1 \right)$$
(13)

式中 $X_i(i = 1,2)$ 以描述初始石墨片构型的拉格 朗日坐标, $x_i(i = 1,2,3)$ 用来描述当前构型的欧 拉坐标; 表示单位长度的扭转角, 1和 2分别表 示控制轴向和环向均匀变形的参数。在模拟中, 通 过控制 的变化来描述碳纳米管的受扭工况。同 时,在考察碳纳米管受扭的过程中, 系统的应变能 密度对 1和 2进行放松, 从而可以获得随着扭转 变形的增大, 单壁碳纳米管轴向和径向尺寸的变化 规律。

图 2 给出了不同手性单壁碳纳米管(包括锯齿型(n,0)、扶手型(n, n)以及手性型(2n, n), (3n, n),(4n, n),(5n, n)和(8n, n)(n = 2 ~ 11)的剪切模量随着管半径的变化。单壁碳纳米管 的剪切模量可以通过所获得的应变能密度 U 与单 位长度扭转角 来确定。从图中可以看出:单壁碳 纳米管的剪切模量随着管半径增大而增大,且当管









半径较大时,它们的值均趋于目前所预测的石墨片 的剪切模量值0.24 TPa。单壁碳纳米管的剪切模量 总体上表现出明显的尺度效应(即当管半径较小的 时候剪切模量明显地依赖于管半径),然而对手性 几乎是不敏感的。目前所预测的结果在趋势上与 Li和 Chou⁽²⁷⁾基于分子结构力学所得到的结果一 致,这表明了所建立的本构模型和映射是合理的。

图 3 展示了(10,10) 单壁碳纳米管应变能随着 单位长度扭转角 的变化。图中(+)和(-)分别代 表正、负扭转,对应于扭转角的增加和减少。从图中 可以发现,对于结构对称的(10,10) 扶手型碳纳米 管,不论是正向扭转还是负向扭转,其应变能表现 出完全对称的特性。随着扭转角数值的增大,(10, 10) 单壁碳纳米管的单位原子应变能也在单调地 增加。类似的情况也在图 4 中出现,该图展示了 (10,0) 锯齿型单壁碳纳米管的应变能随着单位长 度扭转角 的变化。这表明结构同样是对称的锯齿 型单壁碳纳米管具有正、负对称的扭转特性。图 5 和图 6 分别描述了(10,10)和(10,0) 单壁碳纳米 管在受到正向扭转时轴向、径向变形参数 1 和 2





Fig. 4 The axial and radial deformation vs. the rotational angle per unit length for (10,10) SWCNT



图 6 (10,0) 单壁碳纳米管的轴向、径向变形 参数随单位长度扭转角的变化





第26卷





参数的大小可以直观地反映出纳米管的轴向和径 向尺寸的增加和减小。从图 5 中可以发现,随着扭 转角 的增大,(10,10)单壁碳纳米管的轴向长度 先是小幅增加,当单位长度扭转角增大到约 0.6 rad/nm时,其长度逐渐减小;而径向尺寸则是从始 至终在减小。对于锯齿型(10,0)单壁碳纳米管,从 图6中可以观察到,随着 的增大,其轴向尺寸单调 地减小,而径向尺寸在单调地增加。

图 7 和图 8 分别描述了手性型单壁碳纳米管 (11,17)应变能和轴向、径向变形参数随着纳米管 受扭过程的变化关系。从图 7 中可以清晰地发现手 性型单壁碳纳米管(11,17)的应变能随着正、负扭 转呈现出不同的变化特征。这也表明结构不对称的 手性型碳纳米管具有正、负扭转不对称的特性。这 一特点启发研究者利用手性型单壁碳纳米管扭转 不对称特性来制作微纳米尺度下的传感器。此外, 从图 7 中也可以观察到,无论是正向还是负向扭 转,应变能的总体变化趋势是一致的。图 8 表明随 着单位长度扭转角 的增加,(11,17)手性型纳米 管的轴向和径向尺寸均在单调地减小。

4 结 论

利用高阶 Cauchy-Born 准则描述的单壁碳纳 米管的本构模型,以及所构造的映射关系,本文详 细地研究了不同手性型单壁碳纳米管的扭转特性。 研究结果表明:

(1)不同手性的单壁碳纳米管的剪切模量随 着管半径增大而增大,且最终趋于 0.24 TPa。单 壁碳纳米管的剪切模量总体上表现出明显的尺度 效应,然而对手性几乎是不敏感的。

(2) 结构对称的锯齿型和扶手型单壁碳纳米 管具有正、负对称的扭转特性,而结构不对称的手







性型单壁碳纳米管则具有正、负相异的扭转特性。 手性型碳纳米管的这一特性可以启发研究者利用 这一原理来制造微纳米传感器。

(3)对扭转过程中单壁碳纳米管轴向和径向 变形的研究表明,单壁碳纳米管的轴向、径向变形 以及扭转之间存在着不可忽略的耦合效应。

参考文献(References):

- GARTSTEIN Y N, ZAKHIDOV A A, BAUGH-MAN R H. Mechanical and electromechanical coupling in carbon nantoube distorsions [J]. *Physical Reivew B*, 2003, 68:115415.
- [2] LIANG H Y, UPMANYU M. Axial-strain-induced torsion in single-walled carbon nantoubes[J]. *Physical Review Letters*, 2006, **96**:165501.
- [3] ZHANG H W, WANGL, WANGJ B, et al. Torsion induced by axial strain of double-walled carbon nanotubes[J]. *Physics Letters A*, 2008, 372:3488-3492.
- [4] CHANDRASEKER K, MUKHERJEE S. Coupling of extension and twist in single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Applied Mechanics, 2006,73: 315-326.
- [5] ZHANG P, HUANG Y, GEUBELLE P H, et al. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: A continuum analysis incorporating interatomic potentials [J]. International Journal of Solids and Structures, 2002, 39:3893-3906.
- [6] GUO X, WANG J B, ZHANG H W. Mechanical properties of single-walled carbon nanotubes based on higher order Cauchy-Born rule[J]. International Journal of Solids and Structures, 2006,43:1276-1290.

- [7] WANGJB, GUOX, ZHANGHW. Energy and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes predicted using the higher order Cauchy-Born rule[J]. *Physical Review B*, 2006, 73:115428-1-9.
- [8] ARRO YO M. Finite crystal elasticity for curved single layer lattices: applications of carbon nanotubes
 [D]. U. S: Northwestern University, 2003.
- [9] TERSOFF J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems [J]. *Physical*

Review B, 1988, 37:6991-7000.

- [10] BRENNER D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulation the chemical vapor deposition of diamond films[J]. *Physical Review B*, 1990, 42:9458-9471.
- [11] TADMOR E B, SMITH G S, BERNSTEIN N, et al. Mixed finite element and atomistic formulation for complex crystals[J]. *Physical Review B*, 1996, 59:235-245.

Study of the torsional properties of single-walled carbon nanotubes

 $WANG Jin-bao^{*1}, \quad TIAN Mei-ling^{1}, \quad XIE Yong-he^{1}, \quad ZHANG Hong-wu^{2}, \quad GUO Xu^{2}$

(1. School of Naval Architecture & Civil Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China;

2. Department of Engineering Mechanics, State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract : In this contribution we study the torsional properties for the different chiral single-walled carbon nanotube (SWCNT) based on the constitutive model established by the higher-order Cauchy-Born rule. The present investigation shows that the symmetric torsional properties existed in armchair and zigzag SWCNTs which are symmetric in structure. However, it is not the case for chiral SWCNTs which are non-symmetric in structure. Also, the shear modulus is investigated for a serial of different chiral SWCNTs in detail. The good comparison between part of the present results and that from literatures verifies the availability of the present model and the obtained results.

Key words: carbon nanotube; higher-order Cauchy-Born rule; torsional properties