

# 有限元方法的小管径单壁碳纳米管杨氏模量预测

孙振锋<sup>1</sup>, 齐乐华<sup>1</sup>, 舒扬<sup>1</sup>, 李贺军<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学机电学院, 710072, 西安; 2. 西北工业大学材料学院, 710072, 西安)

**摘要:** 针对小管径单壁碳纳米管性能参数在实验中测量困难, 以及现有计算机模拟方法时间长的问题, 采用分子结构力学理论结合有限元方法, 对小管径单壁碳纳米管的杨氏模量进行了研究. 基于 ANSYS 软件平台, 利用参数化设计语言建立了扶手椅形、锯齿形、螺旋形单壁碳纳米管分子三维有限元模型. 在纯轴力作用下, 对单壁碳纳米管分子模型进行加载, 并考虑管径厚度和手性, 得出了单壁碳纳米管的杨氏模量值. 模拟结果表明, 单壁碳纳米管的杨氏模量值在 0.9~1.14 TPa 之间, 具有随管径和螺旋角增加而增大的趋势, 且在小管径范围内具有尺度效应.

**关键词:** 单壁碳纳米管; 有限元; 杨氏模量; 分子结构力学

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)09-1066-04

## Prediction of Young's Modulus of Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotube with Finite Element Method

Sun Zhenfeng<sup>1</sup>, Qi Lehua<sup>1</sup>, Shu Yang<sup>1</sup>, Li Hejun<sup>2</sup>

(1. School of Mechatronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Aiming at the difficulties of measurement and simulation for small diameter single-wall carbon nanotube(SWCNT), molecular-mechanics theory associated with finite element analysis is adopted to investigate the Young's modulus, 3-D finite element models of armchair, zigzag and chiral nanotubes are established on the ANSYS software platform. With the pure axis loading on the molecular of SWCNT, the Young's modulus is obtained considering the tube diameter and chirality. The influence of the diameter and chirality on the Young's modulus of the SWCNT is discussed. The value of the Young's modulus is found to vary from 0.9 to 1.14 TPa showing a trend of increasing with tube diameter and chirality, and the size effect in small diameter.

**Keywords:** single-wall carbon nanotube; finite element; Young's modulus; molecular-mechanics

由于碳纳米管的本身结构以及目前微观实验手段和实验条件的局限性, 直接对小管径( $d_{\text{nt}} < 2 \text{ nm}$ )碳纳米管力学参数进行测量具有一定的难度, 因此分子结构力学方法、分子力学方法、融入原子作用势的连续介质力学方法等数值算法正日益受到人们的关注. Paras 等<sup>[1]</sup>用分子动力学方法给出了碳纳米管杨氏模量随直径变化的规律, Li 等<sup>[2]</sup>采用分子力学的方法对扶手椅形和锯齿形碳纳米管的杨氏模量和剪切模量进行了分析, Xiao 等<sup>[3]</sup>采用融入原

子作用势的有限元模型对扶手椅形缺陷碳纳米管模型进行了研究. 这些研究多集中在对扶手椅形和锯齿形特殊结构碳纳米管性能的模拟研究, 仅分析了单壁碳纳米管受其管径或手性的影响规律.

本文采用连续介质理论与分子结构力学相结合的方法, 建立了任意类型的单壁碳纳米管分子三维有限元模型, 得到了不同手性小管径碳纳米管杨氏模量随直径和螺旋角的变化规律, 为深入研究碳纳米管及其增强复合材料性能奠定了基础.

## 1 数学模型的建立

单壁碳纳米管可以看成由石墨片卷成的封闭管状结构,通常分为扶手椅形( $n, n$ )、锯齿形( $n, 0$ )和螺旋形( $n, m$ )三种类型. 根据分子力学的观点,碳纳米管中碳原子的核运动由电子和原子核之间的相互作用以及核-核相互作用引起的力场所决定,一般以体积势能的形式表示. 在不考虑静电相互作用的情况下,总势能可表示为由键相互作用和非键相互作用引起的势能之和的形式.

分子结构的数学模型与结构力学中的框架结构具有相似性,运用分子结构力学有限元方法<sup>[2]</sup>将分子结构中的化学键等效为框架结构中的梁单元,把已知的 C—C 键参数转化为梁单元的参数,建立碳纳米管结构的数学模型. 在碳纳米管分子结构模型中,原子间通过强相互作用的化学键和弱相互作用的范德华力相联系,空间位能表示原子间的电子与原子核,而原子核与原子核间的相互作用形成的力场与原子的空间位置有关. 对于碳原子结构,当忽略电子间和层间范德华力的作用时,总空间位能可近似表达为

$$E_F = E_s + E_b + E_t \quad (1)$$

式中: $E_s$  表示键的伸缩能; $E_b$  表示键角的弯曲能; $E_t$  表示围绕单键的扭转能.

采用分子结构力学方法中简单的协函数将式(1)右端的三项分别表述为<sup>[4]</sup>

$$E_s = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (2)$$

$$E_b = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta \theta)^2 \quad (3)$$

$$E_t = \frac{1}{2} k_\tau (\phi - \phi_0)^2 = \frac{1}{2} k_\tau (\Delta \phi)^2 \quad (4)$$

式中: $k_r$  为化学键拉伸常数; $k_\theta$  为化学键弯曲常数; $k_\tau$  为化学键扭转常数; $\Delta r$ 、 $\Delta \theta$  和  $\Delta \phi$  分别表示化学键的拉伸增量、键角转动增量和键扭转增量.

根据经典结构力学,梁单元受纯拉伸、扭转、弯曲作用时,其应变能分别表示为

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dL = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2 \quad (5)$$

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dL = \frac{2EI}{L} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2 \quad (6)$$

$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta \beta)^2 \quad (7)$$

式中: $L$  为梁的长度,即碳原子的间距; $\alpha$  表示梁单元端点的转角; $\Delta \beta$  表示梁单元端点的扭转角; $E$  为杨氏模量; $G$  为梁的切变模量; $A$ 、 $I$ 、 $J$  分别为梁的横截面积、惯性矩和截面二次极矩. 梁的应变能与分子化学键能的等效性有如下近似关系

$$E_s = U_A; E_b = U_M; E_t = U_T \quad (8)$$

由式(2)~式(8)可以得到

$$\frac{EA}{L} = k_r; \frac{EI}{L} = k_\theta; \frac{GJ}{L} = k_\tau \quad (9)$$

式(9)建立了碳纳米管和碳相关纳米材料的微观分子结构与宏观梁结构之间的等效关系.

## 2 有限元模型的建立

在原子尺度范围内,碳原子以正六边形阵列通过共价键结合成为单壁碳纳米管,分子结构与结构力学中的框架结构很相似,上述数学模型利用有限元中的梁单元来等效碳纳米管中的共价键,梁单元的结构参数可由化学键与结构梁之间的关系来确定. 利用 ANSYS 软件的二次开发语言 APDL,实现碳纳米管有限元模型的建模和分析. 对于( $n, m$ )型碳纳米管,其手性矢量<sup>[5]</sup>为  $C_h = n a_1 + m a_2$ ,其中  $n$ 、 $m$  为整数,表示沿着六边形晶格的 C—C 键的步长值, $a_1$ 、 $a_2$  为石墨层基本晶格矢量,将手性矢量  $C_h$  和  $a_1$  之间的夹角定义为螺旋角. 因此,在建模过程中,通过建立球面坐标系来确定碳原子的节点,搜索并连接相邻节点定义模型中的梁单元,从而建立不同手性矢量的碳纳米管的有限元模型.

描述共价键相互作用的三维梁单元是可承受拉、压、弯、扭的单轴受力单元,在每个节点有 6 个自由度,即  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的线位移和绕  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的角位移. 假设梁单元的弹性性质为各向同性,将化学键参数和梁单元参数联系起来,由已知的键参数确定单元的实常数. 假设圆形梁单元的直径为  $d$ ,且

$$A = \frac{\pi d^2}{4}; I = \frac{\pi d^4}{64}; G = \frac{\pi d^4}{32}$$

由(9)式可以得到

$$d = 4 \left( \frac{k_\theta}{k_r} \right)^{1/2}; E = \frac{k_r^2}{4\pi k_\theta}; G = \frac{k_r^2 k_\tau L}{8\pi k_\theta^2} \quad (10)$$

分别取碳纳米管的键常数<sup>[4]</sup>值为  $k_r = 339 \text{ MJ/mol} \cdot (\text{nm})^{-2}$ ,  $k_\theta = 529 \text{ kJ/mol} \cdot (\text{rad})^{-2}$  和  $k_\tau = 168 \text{ kJ/mol} \cdot (\text{rad})^{-2}$ .

等效后的碳纳米管分子结构中梁的单元刚度和属性由 C—C 键参数得出,并基于 ANSYS 软件平台,建立单壁碳纳米管分子结构的有限元模型(见图

1). 在建立的碳纳米管三维有限元模型上施加轴向载荷, 梁单位受轴力产生变形, 碳纳米管整体亦产生变形, 由此变形可求得碳纳米管的杨氏模量. 在轴向力的作用下, 对于单壁碳纳米管, 杨氏模量定义为

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F}{(\pi d \delta)(\Delta L_{\text{cnt}}/L_{\text{cnt}})} \quad (11)$$

由于碳纳米管的管壁厚度  $\delta$  没有很明确的定义, 在进行有限元计算中定义弹性系数为

$$Y_s = E\delta = \frac{\sigma}{\epsilon} \delta = \frac{F}{(\pi d)(\Delta L_{\text{cnt}}/L_{\text{cnt}})} \quad (12)$$

式中:  $F$  为单壁碳纳米管受到的轴向力;  $L_{\text{cnt}}$  为碳纳米管的长度.

在 ANSYS 软件中, 定义单壁碳纳米管为悬臂梁结构, 在自由端施加轴向载荷, 加载后的受力变形如图 2 所示.



图1 单壁碳纳米管有限元模型(坐标)

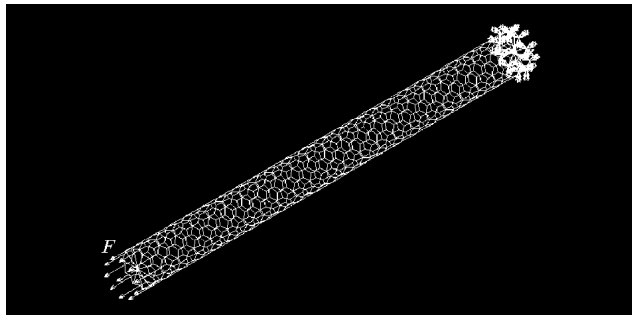
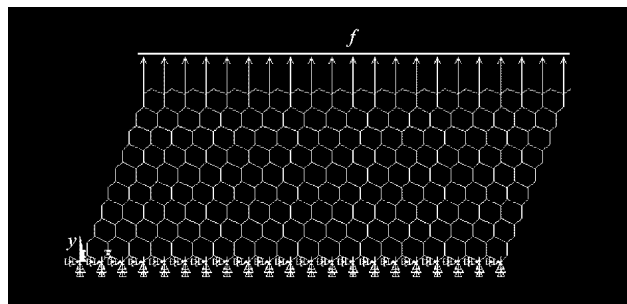


图2 单壁碳纳米管有限元加载简支梁模型

### 3 计算结果与分析

为验证建模过程的合理性, 利用基于分子结构力学的有限元理论建立了石墨片分子力学有限元模型(见图3), 通过轴向加载模拟得出石墨片的杨氏模量为 1.025 TPa, 这与国际上公认的石墨片杨氏模量值(1.0 TPa)非常接近, 并由此得出了碳纳米管的弹性系数. 式(11)表明, 单壁碳纳米管的  $E$  与  $\delta$  有关, 国内外文献对该值有不同的定义<sup>[3]</sup>, 在此取石墨片的  $\delta=0.34$  nm 作为单壁碳纳米管的厚度. 由式(12)和碳纳米管的厚度值可以得到单壁碳纳米管的杨氏模量, 而且计算结果也表明, 单壁碳纳米管的杨氏模量受碳纳米管直径和手性矢量的影响.

由图4可以看出, 直径范围在 0.4~1.5 nm 之间的单壁碳纳米管的  $E$  值在 0.9~1.14 TPa 之间. 单壁碳纳米管同石墨片具有类似的分子结构, 从与



$f$ : 均匀分布的轴向载荷

图3 石墨片加载有限元模型

石墨的杨氏模量相比较中可以看出, 单壁碳纳米管具有较高的杨氏模量, 这是因为碳纳米管中的 C—C 键受到卷曲效应的影响所致. 从以上数据中还可以看到, 碳纳米管的杨氏模量有随直径增大而增大的趋势, 从图4中还可以看出手性矢量对单壁碳纳米管杨氏模量的影响, 在相同直径的单壁碳纳米管杨氏模量中, 螺旋形碳纳米管的值最大, 锯齿形碳纳米管的值次之, 而扶手椅形碳纳米管的值最小. 在小管径条件下(见图4), 不同手性的单壁碳纳米管表现出不同的尺寸效应, 在直径小于 1 nm 的范围内, 锯齿形碳纳米管的杨氏模量受直径影响较大, 杨氏模量的变化值为 21.4%. 扶手椅形单壁碳纳米管受直径影响较小, 杨氏模量的变化值为 10.1%, 螺旋形单壁碳纳米管受直径影响最小, 杨氏模量的变化值为 1.94%. 随着碳纳米管直径的增加( $d_{\text{cnt}} > 1$  nm), 杨氏模量的变化趋于平缓, 其值稳定在 1.12 TPa 左右.

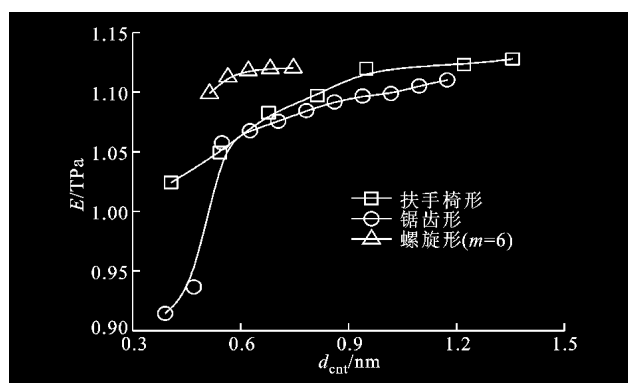


图4 碳纳米管杨氏模量随直径的变化曲线

如图5所示, 碳纳米管的杨氏模量具有随着螺旋角和直径的增大而增大的趋势, 在相同的螺旋角条件下, 碳纳米管的杨氏模量随着直径的增大而增大, 且螺旋角越大碳纳米管的杨氏模量随直径的变化曲线越平缓. 在相同直径的条件下, 碳纳米管的杨氏模量具有随直径增大而增大的趋势, 但中间略有

变化,这和图4给出的模拟结果相吻合,即在小直径范围内螺旋形碳纳米管的杨氏模量较其他类碳纳米管的杨氏模量偏大,这对碳纳米管原子力显微镜的针尖选择有一定的指导意义。

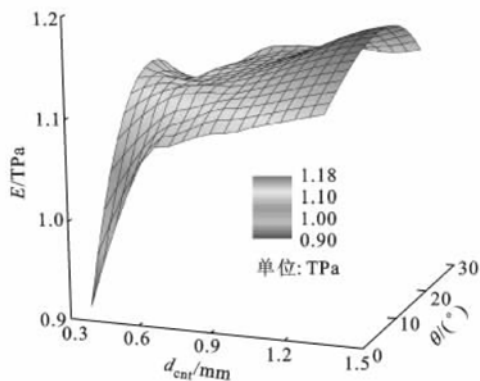


图5 单壁碳纳米管杨氏模量随直径和螺旋角的变化

图6比较了本文的计算结果和文献报道的模拟结果,从图中可以看出,本文计算值与采用融入原子作用势的分子力学模型<sup>[3]</sup>得到的杨氏模量计算值具有相同的变化趋势,误差均在 $\pm 7\%$ 之内。另外,由Michele等<sup>[6]</sup>采用非线性弹簧单元建立的有限元模型得到的杨氏模量值在0.899~1.133 TPa内,朱长纯等<sup>[7]</sup>采用分子动力学方法得到的杨氏模量值为 $(929.87 \pm 11.5) \text{ GPa}$ 。在实验研究方面,Yu等<sup>[8]</sup>采用透射电子显微镜和原子力显微镜对15根单壁碳纳米管绳进行轴向加载实验,通过计算得到单根单壁碳纳米管杨氏模量的平均值为1.002 TPa,本文方法得到的平均值为1.048 TPa,与之相比较,误差在 $\pm 5\%$ 之内。这些比较都说明了本文采用的计算方法是可行的。

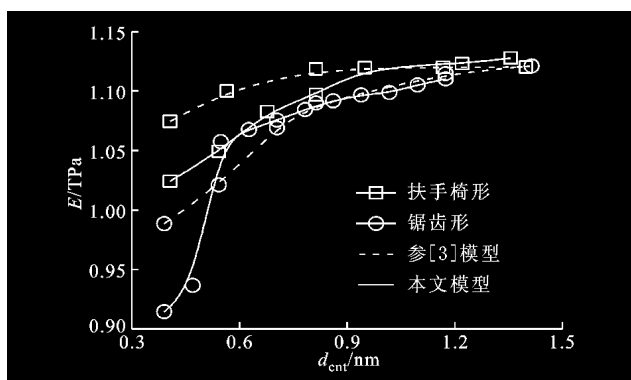


图6 不同有限元方法得出的杨氏模量

## 4 结 论

针对碳纳米管材料的特殊结构,本文分别对扶

手椅形、锯齿形、螺旋形小管径单壁碳纳米管的杨氏模量进行了模拟计算,并得出了如下的结论。

(1)管径在0.4~1.5 nm范围内的小管径单壁碳纳米管的杨氏模量为0.9~1.14 TPa,与现有的实验结果吻合良好。

(2)单壁碳纳米管和石墨具有相似的分子结构,但杨氏模量值比石墨的大。

(3)小管径单壁碳纳米管( $d_{\text{cnt}} < 2 \text{ nm}$ )的杨氏模量值由于受到螺旋角和直径的影响,因此具有随直径和螺旋角的增大而增大的趋势,并且在直径变化范围内具有尺寸效应,其中锯齿形单壁碳纳米管受管径的影响最大。

## 参考文献:

- [1] Paras M, Agrawal A, Bala S, et al. A comparison of different methods of Young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) using molecular dynamics (MD) simulations[J]. Computational Materials Science, 2006, 38(2): 271-281.
- [2] Li Chunyu, Chou Tsuwei. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes[J]. International Journal of Solids and Structures, 2003, 40(10): 2487-2499.
- [3] Xiao J R, Gama B A, Gillespie J W. An analytical molecular structural mechanics model for the mechanical properties of carbon nanotubes[J]. International Journal of Solids and Structures, 2005, 42(12): 3075-3092.
- [4] Cornell W D, Cieplak P, Bayly C I, et al. A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules[J]. Journal of American Chemical Society, 1995, 117: 5179-5197.
- [5] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R. Physics of carbon nanotubes[J]. Carbon, 1995, 37(7): 883-891.
- [6] Michele M, Marco R. Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(11): 1597-1605.
- [7] Bao Wenxing, Zhu Changchun, Cui Wanzhao. Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics[J]. Physica: B, 2004, 352: 156-163.
- [8] Yu Minfeng, Files B S, Arepalli S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. Physics Review Letters, 2000, A84(24): 5552-5555.

(编辑 管咏梅)