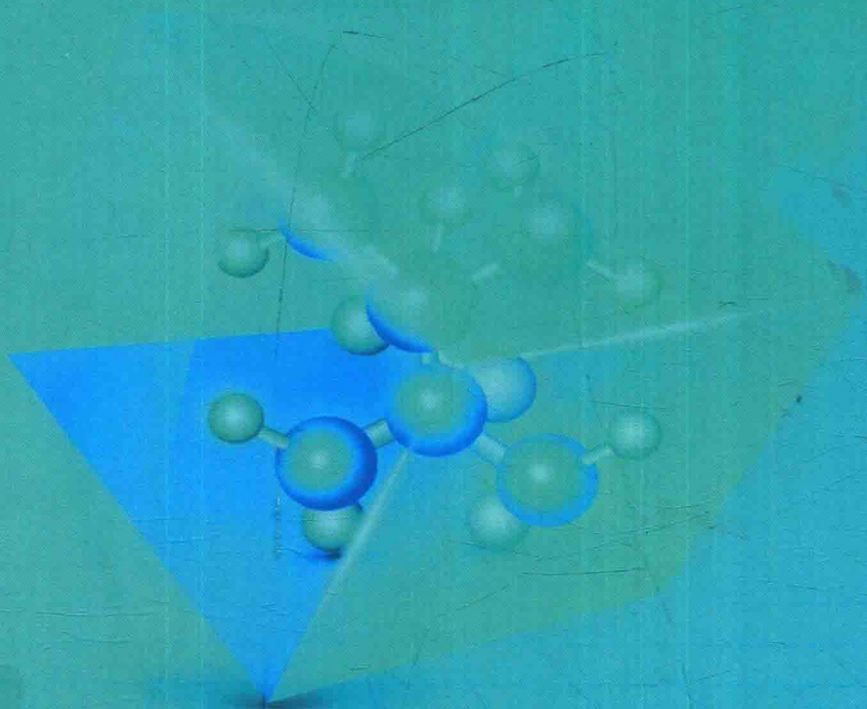


分子动力学模拟

在固体力学研究中的应用

辛 浩 李志强 © 著



中国出版集团



世界图书出版公司

国家自然科学基金项目(11402164)
广东省自然科学基金项目(S2013040016716)
中国博士后科学基金项目(2013T60806)

分子动力学模拟

在固体力学研究中的应用

辛 浩 李志强◎著

中国出版集团

世界图书出版公司

广州·上海·西安·北京

图书在版编目(CIP)数据

分子动力学模拟在固体力学研究中的应用 / 辛浩,
李志强著. — 广州:世界图书出版广东有限公司,
2015.5

ISBN 978-7-5100-9646-4

I. ①分… II. ①辛… ②李… III. ①分子-动力学
-应用-固体力学 IV. ①O34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 109241 号

分子动力学模拟在固体力学研究中的应用

责任编辑 黄利军

封面设计 高燕

出版发行 世界图书出版广东有限公司

地址 广州市新港西路大江冲 25 号

印刷 虎彩印艺股份有限公司

规格 787mm × 1092mm 1/16

印张 14.125

字数 280 千字

版次 2015 年 5 月第 1 版 2016 年 1 月第 2 次印刷

ISBN 978-7-5100-9646-4/O · 0045

定价 50.00 元

版权所有,翻印必究

目 录

1 绪 论	1
1.1 碳纳米管简介	2
1.2 碳纳米管的性质	5
1.3 碳纳米管力学性能的研究	9
1.4 分子动力学方法简介	28
1.5 纳米力学面临的挑战	33
1.6 小结	34
2 完善单层碳纳米管的轴向压缩	36
2.1 引言	36
2.2 扶手椅形单层碳纳米管的轴压变形	36
2.3 锯齿形单层碳纳米管的轴压变形	43
2.4 碳纳米管长度对屈曲性能的影响	50
2.5 单层碳纳米管的弹性模量	53
2.6 温度变化对单层碳纳米管力学性能的影响	54
2.7 小结	60
3 含缺陷碳纳米管的轴向压缩	62
3.1 引言	62
3.2 轴向压缩作用下含缺陷扶手椅形单层碳纳米管的屈曲和后屈曲	63

3.3	轴向压缩作用下含缺陷锯齿形单层碳纳米管的屈曲和后屈曲	75
3.4	不同长度含缺陷单层碳纳米管的力学性能	87
3.5	原子空位缺陷对单层碳纳米管面内刚度的影响	89
3.6	缺陷位置的影响	91
3.7	小结	98
4	双层碳纳米管的轴压屈曲	100
4.1	引言	100
4.2	双层碳纳米管的轴压屈曲	100
4.3	含缺陷双层碳纳米管的轴压屈曲	106
4.4	双层碳纳米管的特殊变形行为	113
4.5	小结	118
5	应变率对碳纳米管力学性能的影响	120
5.1	引言	120
5.2	应变率对完善单层碳纳米管力学性能的影响	120
5.3	应变率对含缺陷单层碳纳米管力学性能的影响	126
5.4	应变率对双层碳纳米管力学性能的影响	131
5.5	小结	134
6	石墨烯/碳纳米管力学性能的理论分析	136
6.1	引言	136
6.2	正交异性体系的本构方程	136
6.3	复合材料宏观力学基本原理	139
6.4	石墨晶体片层的等效模型	143
6.5	石墨晶体片层的弹性性能	149
6.6	碳纳米管弹性性能的尺度效应	154
6.7	小结	160

7 有机玻璃的力学性能	161
7.1 引言	161
7.2 有机玻璃简介	161
7.3 分子建模方法概述	165
7.4 有机玻璃分子动力学模拟应用	173
7.5 PMMA 的力学模量	178
7.6 小结	183
8 水化硅酸钙的分子动力学建模	185
8.1 引言	185
8.2 水化硅酸钙及其 CNTs 复合物的原子模拟研究进展	186
8.3 水化硅酸钙及其 CNTs 复合材料的 MD 建模	192
8.4 C-S-H 的力学性能	195
8.5 小结	199
参考文献	200

1 绪 论

自 20 世纪末以来,新型的合金、复合材料和功能材料等大量涌现,微纳尺度材料及其力学性能的研究,引起了人们的极大兴趣和广泛关注,特别是 21 世纪以来,纳米力学已经逐渐成为科学研究领域中十分重要的一个研究方向, Feynman 对纳米技术产生之初的预言已经变成了现实^[1]。

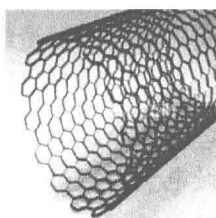
纳米(符号为 nm, 10^{-9}m)是一个较小的长度单位,在这一尺度范围内,材料表现出一系列优异的理化及力学性能,完全不同于我们现有的认知常识,这是由于纳米材料具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大等特点,以及其特有的三大效应:表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。新型纳米材料的发展需要对现有的研究方法进行改进,甚至探索全新的研究方法和技术。

分子动力学(MD)模拟技术不仅可以获得原子的运动轨迹,还可以观察到原子运动过程中各种微观细节,它是对理论计算和实验的有力补充,已被广泛应用于材料科学、生物物理和药物设计等领域。经典的分子动力学模拟,其系统规模在一般的计算机上也可达到数十万个原子,模拟时间一般为纳秒量级。在分子动力学模拟中,总是假定原子的运动服从某种确定的描述,这种描述可以是牛顿方程、拉格朗日方程或哈密顿方程所确定的描述,也就是说原子的运动和确定的轨迹联系在一起。在忽略核子的量子效应和假设电子一直处于原子结构基态的前提下,分子动力学的这种假设是可行的。原子间的相互作用势是进行分子动力学模拟的必要条件,一般采用经验势来代替原子间的相互作用势,如 Lennard-Jones 势、Mores 势、EAM 原子嵌入势、F-S 多体势或混合势等。虽然采用经验势会丢失局域电子结构之间存在的强相关作用信息,即不能得到原子动力学过程中的电子性质,但对于分子动力学模拟在固体力学研究中的应用而言,其模拟结果已经足够精确。

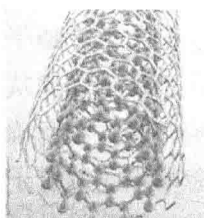
碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 是一种典型的纳米材料, 它是日本 NEC 公司的电子显微专家 Iijima^[2] 在高分辨率透射电子显微镜下检验石墨电弧设备中产生的球状碳分子时意外发现的管状同轴纳米管。碳纳米管在 21 世纪初的科研领域中可谓炙手可热, 这是由于其所具有的优异的机械、力学、电学、化学和光学性能, 它的完美结构、小尺度、低密度、高强度和高硬度使得碳纳米管可望在纳米复合材料、传感器和纳米电子等领域获得广泛的应用^[3], 对其不同性能和应用的研究曾引起了全球的广泛关注。本书将主要通过分子动力学模拟对碳纳米管力学性能进行多方面的研究。

1.1 碳纳米管简介

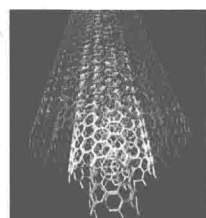
碳纳米管是 S. Iijima^[2] 在 1991 年使用电弧法做研究时意外发现的, 通常是由一层或者多层石墨片按照一定螺旋角卷曲而成的, 直径为纳米量级的圆柱壳体。根据石墨片层数的不同, 碳纳米管可分为单层碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)、双层碳纳米管 (double-walled carbon nanotubes, DWCNTs) 和多层碳纳米管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs), 图 1-1 为具有不同层数的碳纳米管的结构示意图。经过大量的科学研究和实践检验发现, 碳纳米管在材料增强、场致发射、药物传送、纳米电子和纳米器械等领域具有广阔的应用前景^[3-6]。



(a) 单层碳纳米管



(b) 双层碳纳米管



(c) 多层碳纳米管(四层)

图 1-1 不同层数碳纳米管的结构示意图

Fig. 1-1 CNTs with different number of layers

为直观起见, 碳纳米管可视为由石墨片卷曲而成, 根据石墨片卷曲方式的不同 (见图 1-2), 可分为三大类: 锯齿形、扶手椅形和螺旋形^[7, 8] (见图 1-3),

碳纳米管的手性矢量定义为 \vec{C}_h , $\vec{C}_h = n\vec{a} + m\vec{b}$, 其中 n 和 m 是整数, \vec{a} 和 \vec{b} 为石墨层六边形晶格的单位矢量。不同种类的碳纳米管可由一对参数 (n, m) 来描述。三类单层碳纳米管可以用螺旋角 θ 定义, 其中: $\theta = 0$ 为锯齿形; $0^\circ < \theta < 30^\circ$ 为螺旋形; $\theta = 30^\circ$ 为扶手椅形。据此可以得出碳纳米管的直径 d 和螺旋角 θ 分别为:

$$d = 0.783\sqrt{n^2 + nm + m^2}\text{\AA}, \quad = \sin^{-1}\left[\frac{\sqrt{3}m}{2(n^2 + nm + m^2)}\right] \quad (1-1)$$

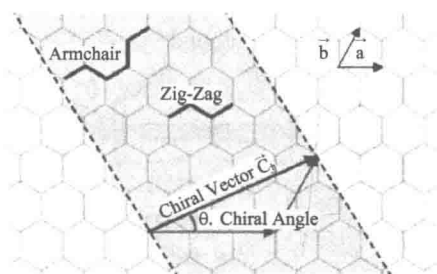


图 1-2 石墨片层卷曲为纳米管的示意图

Fig. 1-2 Curling the graphite layer to form the CNT structure

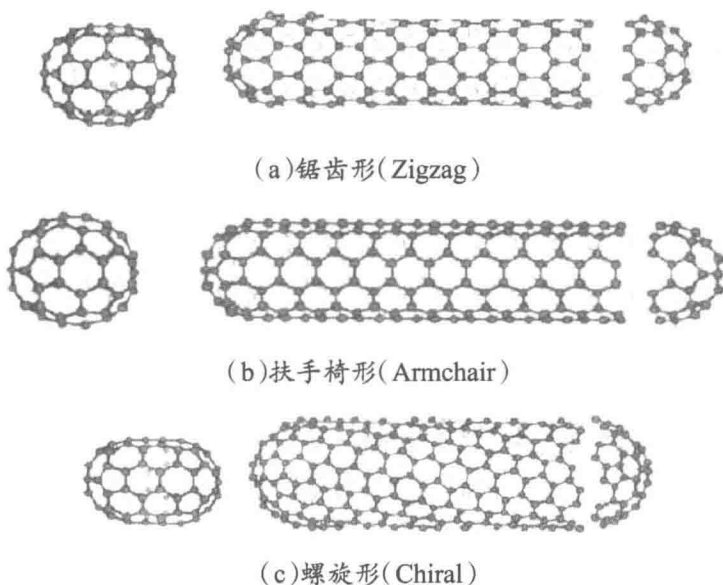


图 1-3 三种不同类型的碳纳米管结构示意图

Fig. 1-3 CNTs with different chirality

材料的原子结构决定了其宏观力学性能，碳纳米管具有优异的力学性质也是与其碳原子的键合结构密切相关的。碳原子序数为 6，其电子结构是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，当碳原子构成石墨时，出现 sp^2 杂化，在这个过程中，1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合成 3 个 sp^2 杂化轨道，它们在同一个平面内互成 120° 夹角（见图 1-4），这个面内的键称作为 σ 键，它是一个很强的共价键，因此形成了碳纳米管的高硬度和高强度。 p 轨道垂直于 σ 键所在平面，主要对层间相互作用有贡献，称为 π 键。

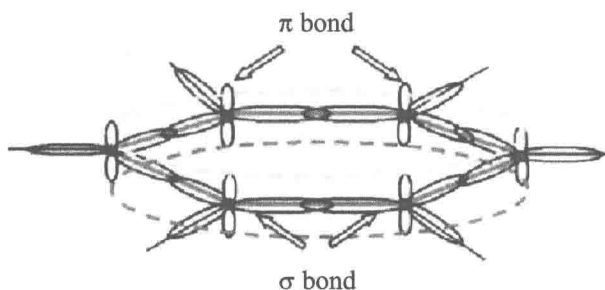


图 1-4 石墨烯片中 C-C 键形成的六边形结构

Fig. 1-4 C-C bonds in graphite molecule

双层碳纳米管 [见图 1-1 (b)] 具有独特的双层结构。其内外层间距并非固定为 0.34nm ，而是根据内外层单层碳纳米管的手性不同，可以在 0.33nm 至 0.42nm 之间变化，通常可以达到 0.38nm 以上，与最小直径的单层碳纳米管 0.4nm 相近。对于较小直径的双层碳纳米管，由于其具有较大的内外层间距，内外管之间存在相互作用会使碳纳米管的能带结构发生变化。

多层碳纳米管 [见图 1-1 (c)] 在开始形成的时候，层与层之间很容易成为陷阱中心而捕获各种缺陷，因而工业制备的多壁管的管壁上通常布满小洞样的缺陷。与多层管相比，单层管是由单层圆柱型石墨层构成的，其直径大小的分布范围小，缺陷少，具有更高的均匀一致性。

1.2 碳纳米管的性质

1.2.1 热学性能

碳纳米管的热学性能不仅取决于组成它的石墨片，而且与其独特的结构和尺寸有关。有研究发现，在 10~300K 的温度范围内，化学催化裂解法制备的直径 20~30nm 的多层碳纳米管的比热容与温度呈直线关系。碳纳米管的比热容与高度取向石墨（而不是普通石墨）的比热容相似，温度低于 100K 时，这种线性关系与计算得到的高度取向石墨的行为一致，但温度在 200~300K 时，碳纳米管的计算值偏低。由此可见，多层碳纳米管的层间结合与石墨类似，是相对较弱的。

和石墨、金刚石一样，碳纳米管也是良好的导热体，具有良好的传热性能。分子动力学模拟结果表明：由于碳纳米管导热系统具有较大的声子平均自由程，其轴向导热系数高达 $6600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，与单层石墨基的导热率相当，为自然界中已知的最好的材料之一，是电子设备中高效的散热材料。碳纳米管具有非常大的长径比，因而其沿着长度方向的热交换性能很高，相对的其垂直方向的热交换性能较低。通过合适的取向，碳纳米管可以合成高各向异性的热传导材料。另外，考虑到碳纳米管较高的热导率，只要在复合材料中掺入微量的碳纳米管，该复合材料的热导率也会得到很大改善。

1.2.2 光电性能

物质的电子结构决定其特有的发光性质（如光谱等）。物质吸收足够的能量后，其电子会在不同能级间跳迁，在此过程中同时发射光子，即产生光效应。关于碳纳米管光学性质的研究大都集中于单层碳纳米管（SWCNTs）胶囊激光激发和荧光性方面。使用远红外激光照射碳纳米管，可以产生强烈的可见光。通过改变激光波长和激发功率两种方式可以验证，这种可见光并非完全由热效应引起，而是光致发光和热效应综合所致，并且光致发光是主要贡献，热效应

只占很少部分。

由于具有可变的直径以及不同的螺旋结构,碳纳米管既具有金属的导电性,也有半导体的导电性。直径与螺旋结构主要由手性矢量所确定,当手性矢量满足一定要求时,单层碳纳米管表现为金属导电性,否则为半导体导电性。某些特殊的缺陷也可能导致同一碳纳米管既具有金属的导电性又具有半导体的导电性。研究人员通过在单个碳纳米管上引入缺陷,改变碳纳米管的手性制成了第一个碳纳米管的异质结,通过调整缺陷在碳纳米管的位置,可以在很大范围内改变碳纳米管的导电性能。

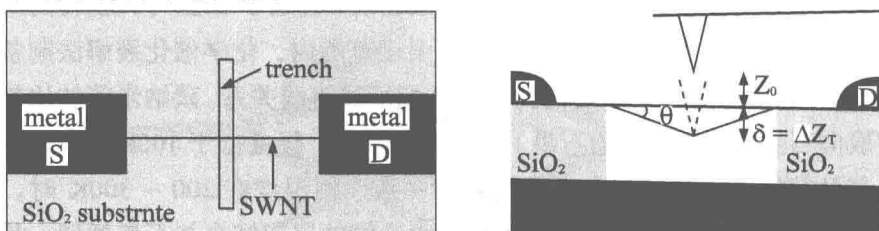


图 1-5 碳纳米管受力变形实验装置示意图

Fig. 1-5 Sketch map of CNTs under pressure

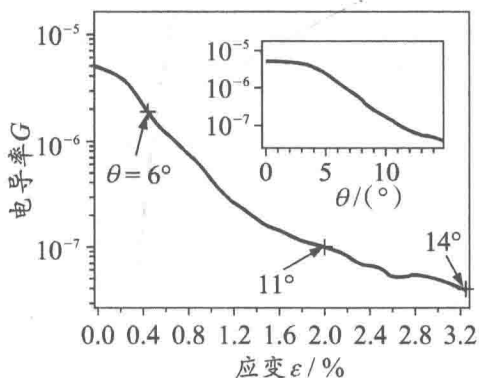


图 1-6 碳纳米管电导率与其应变的关系

Fig. 1-6 Relations between the conductance and strain of CNTs

碳纳米管在外力作用下变形后,其导电性能也会随之改变。Tomblor 等^[9]研究了碳纳米管的变形与其导电性的关系,实验示意如图 1-5。首先将碳纳米管两端固定并采取绝缘措施,然后用原子力显微镜探针在碳纳米管中部施加集中力,在碳纳米管的变形过程中,实时测量其电阻数值。通过实验,他们总结了电导率与形变的关系,并绘制出碳纳米管的电导率随应变的变化关系(见图

1-6), 从实验结果中可以看出, 碳纳米管的电导率随着应变的增大出现大幅下降, 在应变从 0~3.2%变化的过程中, 碳纳米管的电导率降低了两个数量级(从 10^{-5} 下降到 10^{-7}) 之多。同时, 实验表明, 这个过程是可逆的: 当撤除外力后, 碳纳米管的电导率会完全恢复。

1.2.3 力学性能

碳纳米管具有特殊的结构和各种优良的物理性能, 因此其基础力学行为的研究很快引起了人们的广泛关注。在开展碳纳米管力学性能的研究之前, 必须首先对单个碳纳米管的力学行为进行描述, 为此, 主要有三个表征碳纳米管性质的量需要给出清晰的定义。

首先是关于弹性常数和应变能的问题。碳纳米管弹性常数的理论计算大多利用了弹性梁模型, 主要是分析轴向拉压碳纳米管获得的实验数据。但是, 弹性模量等弹性常数是连续介质框架下的力学概念, 由于碳纳米管只是一层卷曲的石墨烯, 其厚度 t 必须采用连续介质假设后才有意义。目前, 人们对弹性模量实验和理论分析中数值的不一致性尚未能达成共识。需要指出的是, 碳纳米管在拉压和弯曲变形中应该采用不同的弹性模量, 其原因是伸缩主要是面内 σ 键的作用, 而弯曲则主要受面外 π 键的影响, 这两种不同的情况应该对应不同的弹性模量。

在不少实验和理论研究中, 研究者们假设单层碳纳米管的厚度接近石墨层间距, 为 0.34nm, 在此基础上对碳纳米管的弹性常数进行了研究。Treacy 等^[10] 指出碳纳米管弹性模量的范围为 1.5 ~ 5.0Tpa。Tibbetts^[11] 采用弹性理论对碳纳米管做了能量分析, 他指出管的应变能与 $1/R^2$ 成正比(其中 R 是纳米管的半径)。Ruoff 和 Lorents^[12] 建议直接使用石墨的弹性模量, 即忽略石墨卷曲成纳米管过程中原子结构的变化。由于单晶石墨的力学行为是相当清楚的, 用石墨的弹性模量(1.06TPa)是一个很好的近似, 但是, 半径较小的单层碳纳米管 C-C 键角与石墨层的结构有较大差别, 这种近似可能会引起较大的误差。采用分子动力学方法对碳纳米管力学性能进行研究时, 常用到 Brenner 经验势^[13], 其中, 由 Brenner 势的第二套参数拟合的弹性常数 C_{11} 与石墨很接近, 采用第一套参数拟合则导致刚度过大。Robertson 等^[14] 研究了半径小于 0.9nm 的单层碳纳米管的能量和弹性性质, 结果表明, 应变能与 $1/R^2$ 存在线性关系, 这意味着

小变形梁理论在小半径的情况下仍然有效。而 Lu^[15, 16] 认为, 碳纳米管的弹性性质对其半径和结构并不敏感。Hernandez 等^[17] 采用非正交紧束缚方法得到的弹性模量为 0.42Tpa (假设厚度为 0.34nm 时对应的弹性模量为 1.2TPa), 这个数值比前者的结果略大。Hernandez 等^[17] 还研究了与 Lu^[16] 类似的问题, 但他们认为, 碳纳米管的弹性性质对其半径和结构是敏感的。Zhou 等^[18] 根据电子能带理论估算了碳纳米管的应变能和弹性模量, 在连续介质弹性理论上得到的单层碳纳米管的弹性模量为 5.1TPa, 有效厚度为 0.74Å。这一结果与 Yakobson 等^[19] 的结果十分接近, 后者采用壳体理论也计算了卷曲和伸缩能量, 所得应变能与 $1/R^2$ 成近似线性关系, 这再次表明了某些连续介质模型的适用性。

其次, 是关于壁厚的定义, 许多研究者采用实验和理论方法研究了单层和多层碳纳米管的力学性能, 特别是对碳纳米管的变形模式和刚度进行了详细的研究。众所周知, 物理特性如横截面积和惯性矩, 以及力学特性如弹性模量 E 和泊松比 ν 在宏观尺度上很好定义, 但在纳米尺度上沿用这种定义方法时必须特别小心, 因为此时的分子或者原子体系相当于一个离散系统, 而非连续介质。

有一种直观的碳纳米管壁厚的定义方式, 即取两层或多层石墨板之间的距离 0.34nm, 即多层碳纳米管平衡位形上相邻两管的层间距, 采用这种定义方式时, 多层碳纳米管仍然可视为一个壳体 (相邻层间无间隙), 换言之, 可将多层碳纳米管视为一个单层壳体。但是, 碳纳米管弹性模量与其壁厚的定义有密切的关系, 不合理的管壁厚度将导致畸形的弹性模量值。为了避免这一问题, Hernandez 等^[17] 建议使用特定的弹性模量, 即单位厚度的弹性模量。这种定义方法只适用于研究碳纳米管的相对刚度, 而采用此法时, 碳纳米管将无法被视为一个连续体结构。显然将碳纳米管作为一个连续结构^[20, 21] 时便于进行理论研究, 但在使用连续壳体模型研究单层和多层碳纳米管时, 不同的研究者采用的弹性模量数据常常存在一定的差别, 对此, 人们尚未达成共识。

最后是关于弯曲刚度的确定。由于结构上的相似性, 碳纳米管的弯曲以及屈曲行为与石墨片层的弯曲特性有关, 而石墨片层的弯曲刚度为:

$$D = \frac{Et^3}{12(1-\nu^2)} \text{ 或 } D = EI \quad (1-2)$$

上式中, E , ν , I , t 分别是石墨片层的弹性模量、泊松比、惯性矩和厚度。Yakobson^[19] 采用分子动力学模拟方法对碳纳米管进行研究时, 得到了纳米管的弯曲刚度, 他的研究结果显示, 用式 (1-2) 得到的弯曲刚度偏大, 若取碳纳

米管的弹性模量为 5.5Tpa, 碳纳米管的有效厚度应取为 0.066nm。Ru^[22] 的研究也指出, 对碳纳米管的弯曲特性进行分析时, 如果弯曲刚度用式 (1-2) 来计算, 则纳米管的等效壁厚不能直观地取 0.34nm, 而应该是一个很小的值——0.066nm。他们的研究表明, 若碳纳米管的有效厚度取为 0.066nm, 式 (1-2) 仍成立; 若采用其他的碳纳米管厚度数值, 则不然, 此时必须将弯曲刚度定义为碳纳米管的一个独立的材料常数。Yakobson^[19] 的研究结论显示, 纳米管的弯曲刚度约为 $D = 0.85\text{eV}$ ($1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{N} \cdot \text{m}$), 其面内刚度为 $C = 59\text{eV}/\text{atom} = 360\text{J}/\text{m}^2$ 。

弹性模量等弹性常数是连续介质力学范畴中的概念, 对于碳纳米管而言, 其厚度 t 必须采用连续介质假设后才有意义, 碳纳米管的弹性模量、管壁厚度以及弯曲刚度必须采用相互协调的方式进行统一的定义。

1.3 碳纳米管力学性能的研究

碳纳米管力学性能的研究方法一般有实验研究和理论分析方法, 对其力学性能进行理论研究的基础主要是量子力学、分子动力学、连续介质力学以及它们的相互结合——多尺度模拟方法。

1.3.1 实验研究

自碳纳米管被发现以来, 其优异的性能引起了人们的广泛关注, 针对碳纳米管的实验研究也取得了一系列的研究成果。对碳纳米管性能进行研究的主要工具是透射电子显微镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM)。通过这两种实验仪器, 可以对碳纳米管进行各种原子和分子尺度的实验。目前, 对纳米管力学性能进行实验研究的手段主要有: ①利用 AFM 对纳米管施加侧向或者轴向作用, 测量力与静态位移的关系, 根据相关的力学原理得到其弹性模量和屈服强度等材料参数; ②测量碳纳米管的热致振动, 根据振动的固有频率等特征计算其弹性模量; ③对较长的碳纳米管, 可用 AFM 基础上的小型拉伸装置来测量其力学变形性能; ④将碳纳米管置于变化的电场中, 利用 TEM 测量其动力响应, 进而

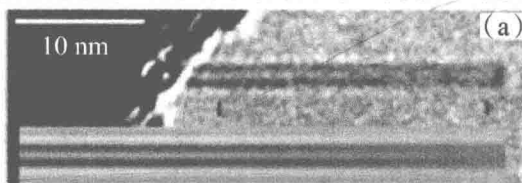
推算碳纳米管的力学性能。

虽然借助先进的科学仪器^[23]可以通过多种手段对碳纳米管进行力学性能测试,但是由于碳纳米管的尺度特性(单层和多层碳纳米管的直径为一到几十纳米,长度大多处于微米量级),对其力学性能进行实验研究仍然具有很大的困难,主要包括:①实验中碳纳米管的拾取、放置以及边界约束等;②精确加载的实现;③纳米尺度力学变形的表征与测量。

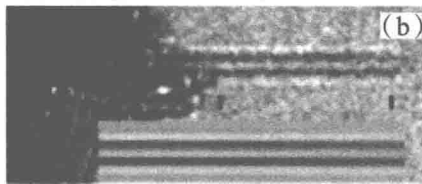
许多研究者对碳纳米管力学性能进行了实验研究,其中,Treacy等^[10]早在1996年就通过TEM测量碳纳米管自由端热致振动的振幅计算了碳纳米管的弹性模量,结果显示其值在0.4~4.15TPa的范围内,平均值为1.8Tpa。Krishman等^[24]1998年采用类似的方法得到的碳纳米管的弹性模量 E 约为0.9~1.70Tpa。如图1-7,将碳纳米管一端固定,测量另一端热致振动的振幅,采用悬臂梁理论,碳纳米管的自由端振幅为:

$$\sigma^2 = \frac{16L^3kT}{\pi E(a^4 - b^4)} \sum_n \beta_n^{-4} \approx 0.4243 \frac{L^3kT}{E(a^4 - b^4)} \quad (1-3)$$

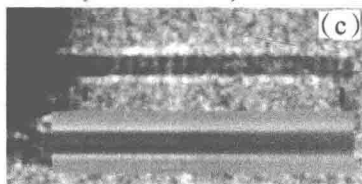
上式中, E 是纳米管等效弹性模量, a 、 b 分别表示纳米管的外径和内径, β_n 为 n 阶自由振动模态常数, L 为纳米管管长, k 为玻尔兹曼常数, T 是温度。



(a) $L = 36.8\text{nm}$, $\sigma = 0.33\text{nm}$, $E = 1.33 \pm 0.2\text{Tpa}$



(b) $L = 24.3\text{nm}$, $\sigma = 0.18\text{nm}$, $E = 1.20 \pm 0.2\text{Tpa}$

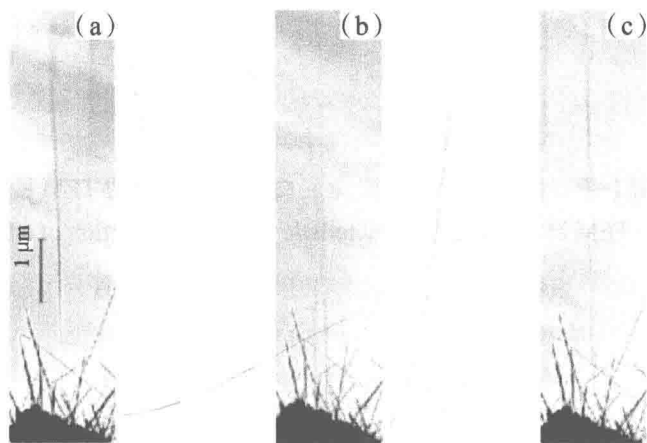


(c) $L = 24.3\text{nm}$, $\sigma = 50.30\text{nm}$, $E = 1.02 \pm 0.3\text{Tpa}$

图1-7 单层碳纳米管热致振动的TEM实验图像

Fig. 1-7 TEM images of vibrating SWCNTs

1999年, Poncharal等^[25]采用了特别设计的压电驱动和机械驱动TBM加载台, 实现了对多层碳纳米管的周期性加载(见图1-8), 利用输入交流信号频率等于多层碳纳米管共振频率可以导致多层碳纳米管共振的特点, 确定碳纳米管的共振频率, 并在此基础上展开研究。通过测量直径介于8~40nm的碳纳米管的共振频率得到了碳纳米管的弹性模量, 他们得到碳纳米管的弹性模量值介于0.1~1TPa之间, 且随管径的增大而减小。



(a)碳纳米管自由端无电势差时热效应导致微小振动
(b)基态共振($f_1 = 530\text{kHz}$) (c)二阶协调共振($f_2 = 3.01\text{MHz}$)

图 1-8 电场中多层碳纳米管的共振 ($L = 6.25\text{mm}$, $D = 14.5\text{nm}$)

Fig. 1-8 Electric field driven resonance of MWCNT ($L = 6.25\text{mm}$, $D = 14.5\text{nm}$)

Salvetat等^[26]还观察到了多层碳纳米管弯曲时的局部屈曲现象(见图1-9), 他们的研究表明, 纳米管弯曲时的屈曲波长与其半径密切相关, 多层碳纳米管中各层之间存在较强的径向范德华作用力。Falvo等^[27]也观察到了类似的碳纳米管屈曲和周期性折皱。Wong等^[28]利用AFM探针给纳米管施加作用力, 并测量纳米管变形过程中的作用力与挠度值, 由此得到了多层碳纳米管的弹性模量约为 $E = 1.28\text{Tpa}$ (实验模型示意图见图1-10)。

同年, Salvetat等^[29, 30]也采用AFM探针加载的方式对碳纳米管的力学性能进行了研究。他们将碳纳米管沉积在含有孔洞的氧化铝薄膜上(见图1-11), 利用探针对接纳米管架空部分施加作用力, 通过测量得到其“力-挠度”曲线, 对照连续梁理论, 计算了单层碳纳米管和多层碳纳米管的弹性模量, 其均值超过