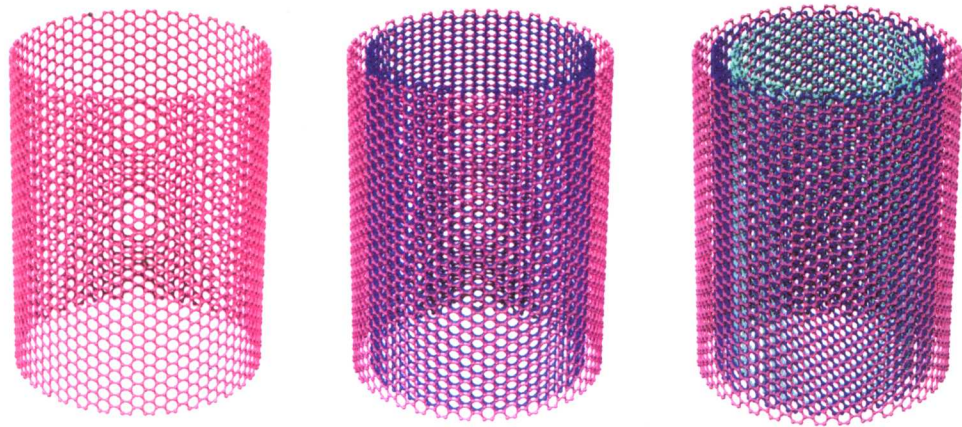


碳纳米管的原子模拟 和连续体描述

韩 强 姚小虎 著



碳纳米管的原子模拟 和连续体描述

韩 强 姚小虎 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书对碳纳米管的研究方法进行了详细叙述,系统介绍了碳纳米管屈曲、后屈曲以及动力屈曲问题的研究方法。内容包括:碳纳米管的结构、性质,纳米力学的研究方法,碳纳米管的屈曲,碳纳米管的非线性后屈曲,改进的有限元方法,碳纳米管的动力屈曲,分子结构力学模拟,分子动力学模拟等。

本书适合于从事纳米科技的专业人员、研究生以及具有一定力学基础知识的研究人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

碳纳米管的原子模拟和连续体描述/韩强,姚小虎著. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-019739-9

I. 碳… II. ①韩…②姚… III. 碳-纳米材料-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 130398 号

责任编辑:胡 凯 刘凤娟/责任校对:张小霞

责任印制:赵德静/封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 9 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007 年 9 月第一次印刷 印张:16 3/4

印数:1—3 000 字数:316 000

定价:42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

纳米科学是指在纳米尺度上研究物质特性和相互作用,以及利用这些特性的科学,它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到了原子和分子。纳米材料在 21 世纪对人类的文明和社会的进步发挥了巨大的作用,碳纳米管作为纳米材料的典型代表,其性能越来越受到人们的广泛关注。

1991 年日本 NEC 公司的 S. Iijima 使用电弧法意外地发现了碳纳米管,掀起了研究碳纳米管的热潮。1997 年单壁碳纳米管的研究成果与克隆羊和火星探路者一起被列为当年世界十大科学成就。碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状结构,相邻层间距与石墨的层间间距相当,约为 0.34nm,碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米,长度一般为几十纳米至微米级,也有超长碳纳米管,长度达 2mm。根据构成管壁碳原子的层数不同,将其分为单层碳纳米管和多层碳纳米管,又可根据其螺旋角的不同分为螺旋型和非螺旋型碳纳米管,其物理、化学性质与结构有关。由于碳纳米管具有许多优异而独特的机械、力学、电学、化学和光学性能,如它的完美结构、小尺度、低密度、高硬度和高强度,使得碳纳米管可望在材料增强、场发射平板显示器、传感器和纳米电子等领域获得广泛的应用。

碳纳米管力学问题的研究具有重要的理论意义和应用前景。目前,碳纳米管力学行为的研究方法主要有实验研究、理论分析和数值模拟方法。由于受到纳米尺度的限制,碳纳米管力学行为的实验研究显得非常困难,因此理论和数值模拟方法被广泛用来研究碳纳米管的力学行为。随着更精确的力场和完善的数值计算方法的提出,分子动力学模拟方法在揭示碳纳米管的力学行为方面起到了重要的作用。随着人们对纳观世界认识的不断深入,研究对象将更加复杂,对计算精度的要求将越来越高,分子动力学的计算量将越来越大,因此,进一步发展新的纳米力学分析方法显得更具现实意义。

连续介质力学是一门相对完善的学科,利用纳米结构与宏观结构的某些相似性,采用连续介质力学理论进行唯象模拟,是一种非常有效的分析手段。基于连续介质力学基本理论的连续体模型已经成为连接原子运动和连续介质力学性质如弹性模量、屈服和断裂强度的理想模型。

关于碳纳米管理论分析和实验研究的论文浩如烟海,迫切需要这样一本书,它既能阐述碳纳米管力学问题的理论分析方法,又能反映当今碳纳米管力学研究的最新成果,作者力图使这本书具有这样的特色,成为一本理论与应用并重的书。作

者希望本书能够帮助初次涉足这一领域的研究者在较短的时间内站在较高的起点上开展碳纳米力学问题的研究工作。

作者感谢国家自然科学基金、广东省自然科学基金、华南理工大学优秀博士论文创新基金以及暨南大学重点实验室开放基金对本书出版的资助。博士生辛浩参与了本书第7章部分内容的编写工作,在此表示感谢。

最后作者还要感谢华南理工大学交通学院的领导,他们对本书的出版给予了多方面的支持。

由于作者水平所限,时间仓促,本书一定存在不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

作 者

2007年5月于广州华南理工大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 碳纳米管的结构	1
1.2 碳纳米管的分类	3
1.2.1 按石墨层数分类	3
1.2.2 按手性分类	3
1.2.3 按导电性能分类	4
1.2.4 按排列状况分类	4
1.3 碳纳米管的性质	5
1.3.1 热学性能	5
1.3.2 电学性能	5
1.3.3 光学性能	6
1.3.4 力学性能	7
1.3.5 其他性能	9
1.4 碳纳米管力学性能的实验研究	9
1.5 纳米力学的研究方法	18
1.5.1 分子动力学方法	18
1.5.2 基于连续介质理论的分析方法	22
1.6 纳米力学面临的挑战	30
1.6.1 实验研究	30
1.6.2 连续介质力学在碳纳米管研究中的应用	30
1.6.3 数值仿真	31
1.6.4 其他方面	31
1.7 小结	32
第 2 章 碳纳米管的屈曲	33
2.1 引言	33
2.2 圆柱壳屈曲问题的基本方程	35
2.2.1 圆柱壳屈曲问题的控制方程	35
2.2.2 圆柱壳的线性屈曲控制方程	38
2.3 层间范德华力	40

2.4	双壁碳纳米管的扭转屈曲	42
2.4.1	临界屈曲条件	42
2.4.2	简化和讨论	44
2.5	双壁碳纳米管的纯弯屈曲	47
2.5.1	临界屈曲条件	47
2.5.2	简化和讨论	51
2.6	热力耦合作用下双壁碳纳米管的轴压屈曲	55
2.6.1	临界屈曲条件	55
2.6.2	简化和讨论	58
2.6.3	数值计算结果与分析	60
2.7	热力耦合作用下多层碳纳米管的轴压屈曲	64
2.7.1	临界屈曲条件	64
2.7.2	数值计算结果与分析	68
2.8	弹性介质中多层碳纳米管扭转屈曲的近似分析	73
2.8.1	临界屈曲条件	73
2.8.2	Winkler 型弹性常数	75
2.8.3	近似分析方法	76
2.8.4	数值计算	78
2.9	非局部弹性理论的应用	79
2.9.1	基于非局部梁模型的碳纳米管屈曲	80
2.9.2	基于非局部壳模型的碳纳米管屈曲	84
2.10	小结	87
第3章	碳纳米管的非线性后屈曲	88
3.1	引言	88
3.2	单壁碳纳米管在扭矩作用下的后屈曲分析	88
3.2.1	控制方程	88
3.2.2	方程的求解	90
3.2.3	数值计算结果与分析	98
3.3	双壁碳纳米管在扭矩作用下的后屈曲分析	100
3.3.1	控制方程	100
3.3.2	方程的求解	103
3.3.3	数值计算结果与分析	115
3.4	双壁碳纳米管在轴压作用下的后屈曲分析	117
3.4.1	控制方程	117
3.4.2	方程的求解	119

3.4.3 数值计算结果与分析	131
3.5 关于碳纳米管弹性模量和厚度选取的讨论	133
3.6 小结	134
第4章 碳纳米管非线性力学行为的数值模拟	136
4.1 引言	136
4.2 改进的有限元方法	136
4.2.1 连续壳体理论的应用	136
4.2.2 特殊接触单元的构建	138
4.2.3 初始内应力状态和碳纳米管层间剪切变形的影响	139
4.2.4 单壁碳纳米管基本变形的数值模拟	140
4.3 轴向载荷作用下单壁和多壁碳纳米管的大变形分析	145
4.3.1 单壁碳纳米管的轴压屈曲	146
4.3.2 多壁碳纳米管的轴压屈曲	149
4.3.3 小结	157
4.4 弯曲载荷作用下单壁和多壁碳纳米管的大变形分析	158
4.4.1 单壁碳纳米管的纯弯屈曲	159
4.4.2 多壁碳纳米管的纯弯屈曲	163
4.4.3 小结	171
4.5 扭转载荷作用下多壁碳纳米管的大变形分析	172
4.5.1 多壁碳纳米管的扭转屈曲	172
4.5.2 小结	178
第5章 碳纳米管的动力屈曲	180
5.1 引言	180
5.2 动力屈曲问题的特点及其特征量	180
5.3 动态屈曲判别准则	181
5.3.1 Movchan-Lyapunov 第二方法	181
5.3.2 B-R 运动准则	182
5.3.3 Hsu 能量准则	182
5.3.4 Simitses 总势能原理	183
5.3.5 时间冻结法	183
5.3.6 王仁能量准则	183
5.3.7 放大函数法	184
5.3.8 准分叉理论	184
5.3.9 朱兆祥应力波准则	185
5.4 壳-非线性弹簧模型	185

5.4.1 壳体理论的应用	185
5.4.2 壳-非线性弹簧模型	185
5.5 动力屈曲有限元模型	188
5.6 轴向冲击载荷作用下碳纳米管动力屈曲	189
5.6.1 载荷幅值 N_0 对动力屈曲的影响	189
5.6.2 临界动力屈曲载荷的判定	202
5.6.3 载荷持续时间 Δt 对动力屈曲的影响	203
5.6.4 应力波对碳纳米管动力屈曲的影响	204
5.6.5 碳纳米管的长度对动力屈曲的影响	205
5.7 小结	208
第6章 分子结构力学模拟	209
6.1 引言	209
6.2 分子结构力学方法	209
6.2.1 空间框架的结构力学原理	209
6.2.2 碳纳米管的分子结构力学方法	210
6.2.3 多壁碳纳米管层间范德华力的模拟	212
6.3 弹性模量	214
6.3.1 石墨片的杨氏模量	215
6.3.2 单壁碳纳米管的弹性模量	215
6.3.3 石墨的杨氏模量	217
6.3.4 多壁碳纳米管的弹性模量	218
6.4 弹性屈曲	221
6.4.1 临界载荷的计算	222
6.4.2 结果和讨论	224
6.5 小结	227
第7章 分子动力学模拟	228
7.1 引言	228
7.2 分子动力学方法	228
7.2.1 分子动力学方法基本原理	228
7.2.2 碳纳米管势函数的选取及模拟步骤	230
7.3 轴向压缩下碳纳米管的屈曲和后屈曲	233
7.4 碳纳米管的弹性模量	237
7.5 碳纳米管力学性能的温度依赖性	238
7.5.1 不同温度时扶手椅形和锯齿形单壁碳纳米管的力学性能	238
7.5.2 不同长度单壁碳纳米管力学性能的温度依赖性	240

7.6 缺陷对碳纳米管大变形力学行为的影响	242
7.6.1 缺陷对扶手椅形和锯齿形单壁碳纳米管力学性能的影响	242
7.6.2 缺陷对不同长度单壁碳纳米管力学性能的影响	245
7.7 小结	248
参考文献	249

第1章 绪 论

纳米科学是指在纳米尺度上研究物质特性和相互作用,以及利用这些特性的学科。它使人类认识和改造物质世界的手段和能力延伸到了原子和分子。

1991年日本 NEC 公司的 S. Iijima^[1]使用电弧法意外地发现了碳纳米管。碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)是由一层或者多层石墨层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。根据石墨层片的不同,碳纳米管可分为单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNT)、双壁碳纳米管(double-walled carbon nanotubes, DWCNT)和多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)。碳纳米管具有许多优异而独特的机械、力学、电学、化学和光学性能,如它的完美结构、小尺度、低密度、高硬度和高强度,使得碳纳米管可望在材料增强、场发射平板显示器、传感器和纳米电子等领域获得广阔的应用。特别是近年来,大量的科学家和学者投身于碳纳米管领域的研究工作,取得了可喜的研究成果^[2~7]。

1.1 碳纳米管的结构

碳纳米管是富勒碳家族中的一个重要成员,是晶形碳的另一种同素异形体。从石墨、金刚石到富勒碳,再到碳纳米管,晶形碳的结构日趋完美(从零维到三维)。碳纳米管是由单层或多层石墨片卷曲而成的无缝纳米管状结构,相邻层间距与石墨的层间间距相当,约为 0.34nm,碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米,长度一般为几十纳米至微米级,也有超长碳纳米管,长度达 2mm^[8]。根据构成管壁碳原子的层数不同,将其分为单层碳纳米管和多层碳纳米管,又可根据其螺旋角不同分为螺旋和非螺旋碳纳米管^[9],其物理、化学性质与结构有关。

碳纳米管的力学性质与碳原子之间的化学键密切相关。由于碳纳米管可以看作石墨烯片卷曲而成,因此碳纳米管中键的结构和石墨相似。碳原子序数是 6,其电子结构用原子物理符号表示是 $1s^2 2s^2 2p^2$,当碳原子连接构成石墨时,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 1-1),这个面内的键称作为 σ 键,它是一个很强的共价键,使原子束缚在同一个平面内,并形成碳纳米管的高硬度和高强度。剩下的 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。这些面外离位的 π 键与相邻层内的 π 键相互作用,这种相邻层间原子对的相互作用远远小于

一个 σ 键,如在研究层间滑移的实验中^[10],根据两根不同的多层碳纳米管的实验研究发现,最外层管和相邻内管的剪切模量分别是 0.08MPa 和 0.3MPa。石墨烯片的键结构如图 1-1 所示。

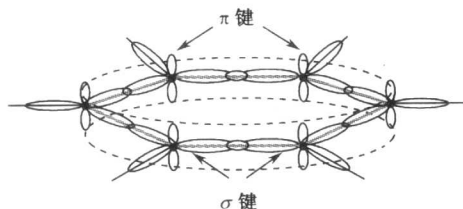


图 1-1 石墨烯片的六边形键结构

实心圆表示碳原子,面外的 π 键表示成离开原位(点划线), σ 键在面内连接碳原子

最早发现的碳纳米管是多层碳纳米管^[1],研究人员采用高分辨电镜技术对碳纳米管的结构进行了研究^[13],多层碳纳米管一般由几个到几十个单层碳纳米管同轴构成,层间距为 0.34nm 左右,这与石墨层间距 0.335nm 非常接近^[14,15]。Kiang 等^[16]的研究也表明多层碳纳米管层间距离在 0.342~0.375nm 的范围内,层间距离与多层碳纳米管的直径和嵌套的层数相关,随着碳纳米管直径的减少,层间距离将增加。

实际制备的碳纳米管并不完全是直径均匀、平直的,有时会出现不同的结构,如 L, T, Y 型等。特别是催化裂解法制备的碳纳米管,多数是不平直的。研究认为,这些结构的出现多是由于碳六边形网格中引入了碳五边形和碳七边形所致,碳五边形引起正弯曲,碳七边形引起负弯曲;在碳纳米管的弯曲或者直径变化处,内外分别引入碳五边形和碳七边形才能使整个结构得到延续,故在这些地方,碳五边形和碳七边形总是成对出现的,它们的分布决定了碳纳米管的形状。

由于碳纳米管制造工艺的限制,完美的碳纳米管在实际制备中几乎无法获得,管壁中不可避免地含有缺陷(如图 1-2),例如原子空位缺陷(包括单原子空位缺陷和双原子空位缺陷等)、SW 缺陷(由于碳纳米管表面的一个“碳-碳”键绕其中点旋转 90°,致使局部出现 2 个五边形环和 2 个七边形环的结构,也称为“5-7-5 缺

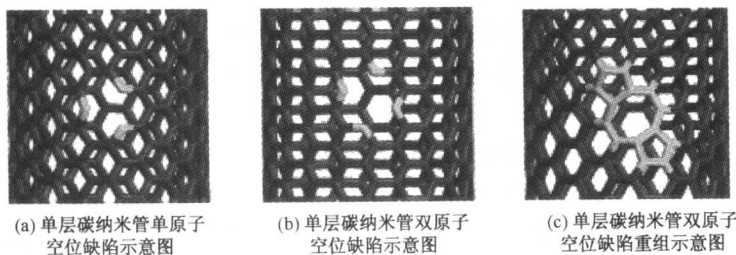


图 1-2

陷”)和其他非拓扑结构缺陷等。研究表明,缺陷的存在对碳纳米管的性能有较大影响。

1.2 碳纳米管的分类

1.2.1 按石墨层数分类

碳纳米管按其构成石墨的层数分类,可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。单壁碳纳米管仅由一层石墨层片卷曲而成,而多壁碳纳米管的石墨层片数则大于等于2。图1-3为具有不同层数的碳纳米管的结构示意图。单壁碳纳米管由于其结构简单、性能优异而引起人们的广泛关注。

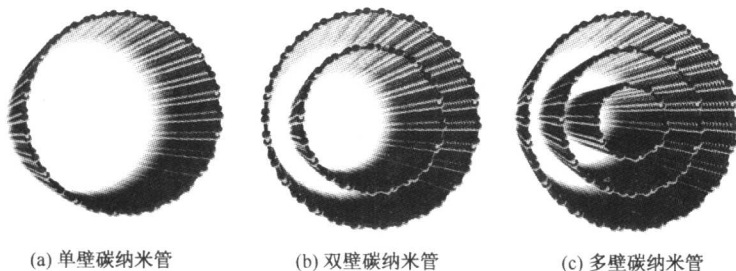


图1-3 不同层数碳纳米管的结构示意图

双壁碳纳米管具有独特的结构。其内外层间距并非固定为0.34nm,而是根据内外层单壁碳纳米管的手性不同,可以在0.33nm和0.42nm之间变化,通常可以达到0.38nm以上,与最小直径的单壁碳纳米管0.4nm相近。对于较小直径的双壁碳纳米管由于具有较大的内外层间距,内外管之间存在相互作用而使得碳纳米管的能带结构发生变化。由此可以预期,双壁碳纳米管与单壁碳纳米管相比,可能具有一些特殊的性能。因此也可将碳纳米管分为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管。

1.2.2 按手性分类

单壁碳纳米管是基于碳原子六边形网格排列的壳状结构(图1-4),根据石墨层卷绕方式的不同可以将碳纳米管分为三类:扶手椅型、锯齿型和螺旋型^[11,12],碳纳米管的手性矢量定义为 $\mathbf{r}$, $\mathbf{r} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$,其中 n 和 m 是整数, $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 为二维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。

三类单壁碳纳米管可以用螺旋角 θ (图1-5)定义,其中: $\theta = 0^\circ$,锯齿型; $0^\circ < \theta < 30^\circ$,螺旋型; $\theta = 30^\circ$,扶手椅型。根据简单的几何关系,可以给出碳纳米管的直径 d 和螺旋角 θ 分别为: $d = 0.783\sqrt{n^2 + nm + m^2} \text{ \AA}$, $\theta = \arcsin\left[\frac{\sqrt{3}m}{2(n^2 + nm + m^2)}\right]$ 。

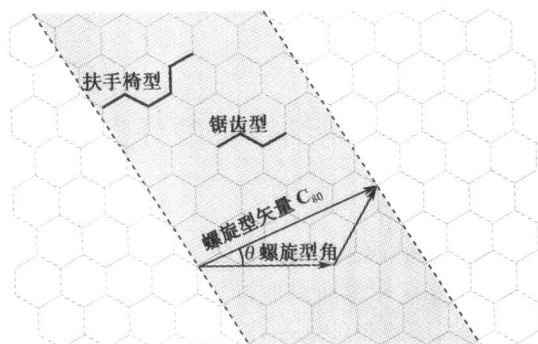


图 1-4 碳纳米管的基本结构

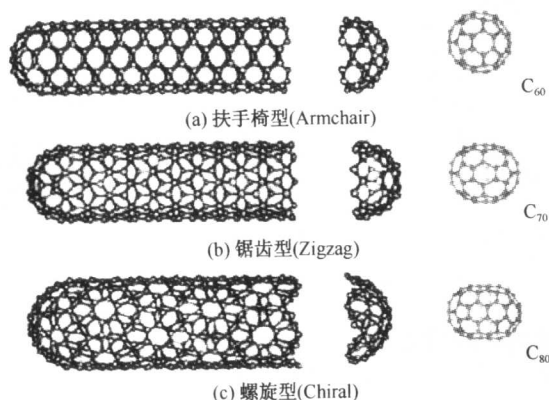


图 1-5 碳纳米管的分类

1.2.3 按导电性能分类

按照碳纳米管的导电性能,可分为定向的和无序的碳纳米管^[6]。单壁碳纳米管的导电性能介于导体和半导体之间,其导电性能取决于碳纳米管的直径 d 和螺旋角 θ 。对于半导体单壁碳纳米管,其能隙宽度与其直径呈反比关系。小直径的碳纳米管可以表现出量子效应。碳纳米管中的结构缺陷可以改变碳纳米管的电学性能,如通过将单壁碳纳米管进行折弯,从而使碳纳米管在折弯处具有与本体不同的电学性能,由此可以获得最小的二极管。而导体性的单壁碳纳米管可以作为纳米器件中的导线,将在微电子和纳电子器件中得到应用。

1.2.4 按排列状况分类

按碳纳米管的排列状况分类,碳纳米管可分为定向的和无序的碳纳米管^[6]。

图 1-6(a)和 1-6(b)分别为定向和无序碳纳米管的扫描电镜照片。由于碳纳米管长径比很大(通常大于 10^4),而且具有良好的柔韧性,使得制备出来的碳纳米管易于发生弯曲而相互缠绕,影响碳纳米管的性能。因此,获得大面积的、定向排列的多壁碳纳米管,甚至是定向的单壁碳纳米管阵列具有重要的意义。人们通过一定的后处理工艺可以获得一定程度的定向碳纳米管,而通过催化裂解法和等离子增强催化裂解法则可得到面积较大的定向碳纳米管阵列。这些定向排列的碳纳米管阵列将在场发射显示器上得到应用。

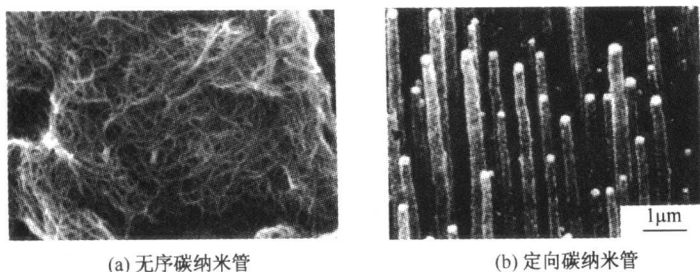


图 1-6 催化裂解法制备的碳纳米管扫描电镜照片

1.3 碳纳米管的性质

1.3.1 热学性能

碳纳米管的热学性能不仅与组成它的石墨片本质有关,而且与其独特的结构和尺寸有关,Yi 采用自加热技术测量了化学催化裂解法制备的直径 $20\sim 30\text{nm}$ 的多壁碳纳米管的比热容,发现从 $10\sim 300\text{K}$ 比热容与温度呈直线关系,这种线性关系低于 100K 时计算得到的高度取向石墨的行为一致,但比 $200\sim 300\text{K}$ 时计算值要低。碳纳米管的比热容与高度取向石墨、而不是与普通石墨的比热容相似,说明碳纳米管层间结合相对较弱^[7]。

碳纳米管和石墨、金刚石一样,都是良好的导热体。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平均声子自由程,其轴向导热系数高达 $6600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与单层石墨基面的导热率相当,为自然界已知材料中最好,是电子设备中高效的散热材料。

1.3.2 电学性能

碳纳米管既具有金属导电性,也有半导体的导电性,这主要与它的直径及螺旋结构有关。直径与螺旋结构主要由手性矢量所决定,当手性矢量符合一定数时,单壁碳纳米管为金属导电性,否则为半导体导电性^[7]。当然,由于某些特别的缺陷也

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。Zettl 发现一种杂合的碳纳米管,其一端具有金属导电性,而另一端具有半导体的导电性。这种碳纳米管是一种实际意义上的分子二极管,电流可以沿管由半导体一端向金属一端的方向移动,而反方向则没有电流。Saito 对两个相连的碳纳米管的测量与计算表明,两个相连的碳纳米管之间存在明显的隧道效应,其特征由它们的手性因子所决定,同时这种装置可以用作纳米尺寸半导体的异质结。Chico 继而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电性能。如果在碳纳米管内邻近异质结的地方引入第三电极,则能形成栅极控制的导电沟道。据此原理,Dekker 采用两碳针与四碳针相比较的方法测量了栅极电压对异质结碳纳米管的电流传输性质。采用相似的结构,他们进一步制成了第一个碳纳米管的晶体管。这种晶体管可以在室温下进行操作且具有很高的开关速度,调节栅极电压,这种晶体管的电阻可以从导体到绝缘体这样一个很宽的范围内变动。这种三电极的单分子晶体管的发现是分子电子学的一个重大进步。

1.3.3 光学性能

物质发光的性质是由其电子结构决定的。物质吸收能量后引起电子在不同能级间跳迁的同时发射光子,产生光效应^[6]。关于碳纳米管光学性质的潜在应用研究趋势都集中在对个体单壁碳纳米管(SWNT) 胶囊激光激发和荧光性方面。Zhang 等使用远红外激发碳纳米管产生了强烈的可见光。他们使用 CVD 法,以二茂铁作为催化剂,溶解在浓度为 0.20mg/mL 的二甲苯溶液中,并将恒定的 H_2 与 Ar 混合气通入石英反应器中,在 850℃ 条件下反应 2.5h,制备出了厚度大约为 3.5mm、干净整齐的高定向多壁碳纳米管膜(AMWNT)。然后将薄膜在真空中放在铝矩阵上,用波长为 10.6 μm 、1.06 μm 的两种激光分不同功率对纳米管进行激发,纳米管发出了强烈耀眼的可见光。为了证实发出的可见光并非完全由热效应所致,使用改变激发波长和激发功率两种方式进行验证。在使用波长为 10.6 μm 、1.06 μm 两种激光进行激发后发现:碳纳米管(AMWNT) 都产生了强烈的可见光,其发射光谱在短波长范围内(<650nm) 几乎完全一样,而在长波长范围内有所偏移。激发波长为 1016 μm 的光谱曲线上升较快,但是很难明显看出激发波长与发射光谱的联系。还进行了使用不同功率的 CO_2 激光激发与发射光谱规律的研究,不同曲线之间只有微小偏离,20W 时的强度比 10W 时稍微强一点,30W 时强度却最低,但 30W 时的上升趋势比其他两条曲线更快。这说明尽管不同波长和功率下激光的热效应不相同,但它只是非常微弱地影响了发射光谱曲线,没有一条曲线符合黑体辐射规律。因此这种散射光不能简单地看成是热效应所致,它可能是光致发光和 AMWNT 以及无定型碳的热效应综合所致。并且光致

发光是主要贡献,热效应只占少部分。曲线之间的偏离可以归咎于热效应。

1.3.4 力学性能

1991年 S. Iijima^[1]得到了碳纳米管的显微图像,从此在纳米技术领域中碳纳米管基础力学行为的研究引起了人们的极大兴趣,人们首先面临的困难是如何对单个碳纳米管的力学行为进行描述。

弹性常数和应变能

碳纳米管弹性常数的理论计算大多利用了弹性梁模型,实验方法主要是通过轴向载荷下碳纳米管的变形来获得其实验值。

应该指出的是,弹性模量等弹性常数是属于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,在上节提到的实验研究中,人们一般均假设单层碳纳米管的厚度接近石墨层间距,为 0.34nm。

Overney 等^[35]最早在理论上预测了碳纳米管的弹性模量,Treacy 等^[18]指出碳纳米管弹性模量的范围为 1.5~5.0TPa。Tibbetts^[36]采用弹性理论对碳纳米管作了能量分析,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^[37]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,这种近似对半径较小的单层碳纳米管是否适用尚不得而知。

Robertson 等^[38]研究了半径小于 0.9nm 的单层碳纳米管的能量和弹性性质。他们的结果表明应变能与 $1/R^2$ 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。Brenner 经验势^[39]的第二套参数拟合的弹性常数 C_{11} 与石墨的很接近,然而采用第一套参数拟合则导致过大的刚度。Hernandez 等^[40]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 12TPa,这个数值比 Lu^[41,135]的结果略大。Lu^[135]认为,碳纳米管的弹性性质对其半径和结构并不敏感,Hernandez 等^[40]研究了与 Lu^[135]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^[42]根据电子能带理论估算了碳纳米管的应变能和弹性模量,计算考虑了所有能带电子的总能量,他将总能量分解为卷曲能、压缩或伸缩能和弯曲能,在连续介质弹性理论基础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。注意这一结果与 Yakobson 等^[43]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,这再次表明了连续介质模型的适用性。