

压缩致碳纳米管坍塌现象: 郎之万动力学模拟

周 泽, 段志光, 刘咏松

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用动力学模拟方法, 研究了单壁碳纳米管坍塌过程受碳纳米管直径、长度以及两条石墨烯板之间距离的影响。模拟实验结果表明: 当保持碳纳米管直径、长度不变, 而将板间距减小到一定大小时, 碳纳米管会出现坍塌现象; 然而随着板间距继续减小, 超过某个定值时, 碳纳米管坍塌现象会再次消失; 针对不同的碳纳米管直径和长度, 板间距均对应存在一个范围值, 仅仅在这范围值内碳纳米管会出现坍塌; 进一步, 发现碳纳米管直径越大, 坍塌速度越快, 同时碳纳米管长度对坍塌速度并没有明显影响。在模拟计算中也验证了碳纳米管坍塌过程是一个能量释放的过程。该研究工作为碳纳米管相关纳米器件与纳米药物的定向运输提供了理论与模型基础。

关键词: 分子动力学模拟; 碳纳米管; 坍塌; 能量释放

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

0 引 言

碳纳米管由于在纳米尺度下具有特殊结构, 自从1991年^[1]发现以来一直是科学研究的热点。近几年, 利用分子模拟方法模拟研究碳纳米管是一个热门领域。高文秀等^[2]利用分子动力学模拟方法, 研究了碳纳米管中甲醇-水混合溶液的结构与运输性质。杨成兵等^[3]利用分子动力学模拟方法, 研究了锂离子进入碳纳米管端口速度, 发现速度 V_{Li} 是影响锂离子电池性能的重要因素。Qiu 等^[4]利用分子动力学模拟方法, 发现碳纳米管可作为高效的纳米泵, 用于传输水分子等小分子。有研究表明, 碳纳米管有两种稳定形态^[5]: 一种为圆柱形, 一种为层状。在外界力的作用下, 两种稳定形态之间的相转化过程(坍塌过程)会伴随着能量的变化^[6]。利用碳纳米管两种稳定形态之间能量的变化, 在碳纳米管中加入 DNA 分子后, 观察到 DNA 分子被喷射出来^[7]。目前研究发现, 碳纳米管在纳米器件制造方面, 可以用于制造碳纳米泵^[8]; 在医药运输方面, 可

用于药物分子传输^[9]; 碳纳米管是很好的储氢材料^[10], 利用碳纳米管的坍塌可以释放氢气。因此, 研究碳纳米管的坍塌过程具有非常重要的意义。

本文将碳纳米管置于两条平行石墨烯薄板之间, 观察压缩石墨烯薄板后碳纳米管坍塌的情况。在压缩过程中, 考虑到模拟过程是用压缩石墨烯板来触发碳纳米管的坍塌, 所以改变石墨烯板压缩距离的大小来分析碳纳米管的坍塌十分重要; 同时, 改变碳纳米管的直径, 也就是改变碳纳米管初始的能量, 来分析碳纳米管的坍塌现象也很重要; 在碳纳米管发生坍塌现象后, 本文研究了碳纳米管的长度是否对坍塌速度的影响。

1 分子动力学基本理论

分子动力学主要是根据牛顿力学来模拟分子体系的运动, 以及根据经典牛顿运动定律求解原子运动轨迹, 在由分子体系的不同状态构成的系统中抽取样本, 从而计算体系的构型积分, 并以构型积分的结果为基础, 进一步计算体系的热力学量和其他宏观性质。分子动力学计算的关键之一是选取描述原

收稿日期: 2014-11-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21274132)

作者简介: 周 泽(1990-), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事超分子自组装与纳米器件方面的研究。

通信作者: 刘咏松, E-mail: yongsongliu@zstu.edu.cn

子或分子间相互作用的原子势函数。

1.1 速度算法

分子动力学模拟常用的算法^[11]有: Verlet 算法、蛙跳法、Gear 算法、Beeman 算法、速度 Verlet 算法。本文采用的模拟软件 LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 应用 Verlet 算法。

Verlet 算法由 Verlet^[12] 在 1967 年提出。Verlet 算法首先假设 t 时刻模拟体系的各原子的位置为 $r(t)$, 则在 $t+\delta t$ 时刻各原子的位置由泰勒展开式可得:

$$r(t+\delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a_i(t) + \dots \quad (1)$$

同理, $t-\delta t$ 时刻也可得:

$$r(t-\delta t) = r_i(t) - \delta t v_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a_i(t) \dots \quad (2)$$

式(1)与式(2)相加得:

$$r(t+\delta t) = 2r_i(t) - r(t-\delta t) + \delta t^2 \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (3)$$

其中, $a_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i}$ 。

根据式(3)可以得到速度的表达式:

$$v(t) = [r(t+\delta t) - r(t-\delta t)] / 2\delta t \quad (4)$$

Verlet 算法计算简单, 可同时得出速度、加速度、位置等信息, 目前应用非常广泛, 所以本文采用该算法。

1.2 势函数

分子动力学运用于碳纳米管模拟, 只要对系统势函数进行严格选择, 就可以模拟碳纳米管的物理以及力学特性。势函数的选择集中在能够描述 C-C、C-H 之间成键的势函数上。在模拟中, 本文在原子之间选择了 REBO 势函数^[13],

REBO (reactive-empirical bond order) 势函数^[14-15]描述了碳纳米管中价键的相互作用, 该势函数主要表达式如下:

$$V_b = \sum_i \sum_{j>i} [V_{ij}^R(r_{ij}) + b_{ij} \cdot V_{ij}^A(r_{ij})] \quad (5)$$

其中, $V^R(r)$ 表示两个原子之间的排斥力势能, $V^A(r)$ 表示两原子之间价键电子引起的相互作用势能, r 表示相邻两个原子之间的向量距离, b 表示键序。

2 LAMMPS 的模拟过程

2.1 模型建立

碳纳米管按结构特征可以分为三种类型^[16]: 扶手椅形纳米管 (armchair form)、锯齿形纳米管

(zigzag form) 和手性纳米管 (chiral form)。碳纳米管的手性指数 (n, m) 与其螺旋度和电学性能等有直接关系, 习惯上 $n \geq m$ 。当 $n=m$ 时, 碳纳米管称为扶手椅形纳米管, 手性角 (螺旋角) 为 30° ; 当 $n>m=0$ 时, 碳纳米管称为锯齿形纳米管, 手性角 (螺旋角) 为 0° ; 当 $n>m \neq 0$ 时, 将其称为手性碳纳米管。本文主要针对 (n, n) 扶手椅型碳纳米管进行模拟, 扶手椅型碳纳米管示意图如图 1 所示。

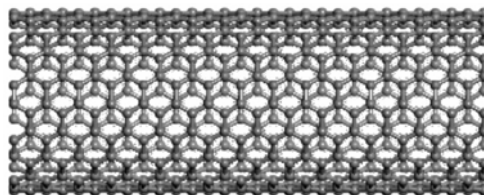


图 1 扶手椅型碳纳米管示意

首先通过 Material Studio (MS) 分子模拟软件建立了 (n, n) 扶手椅型碳纳米管。然后通过 MS 同时建立两条平行石墨烯薄板, 长 4.92 nm, 宽 6.11 nm, 共 2×1230 原子, 且板与管壁距离固定为 0.5 nm。扶手椅型碳纳米管一端夹在石墨烯薄板之间, 模拟模型如图 2 所示。

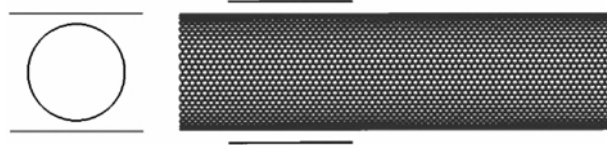


图 2 模拟模型

2.2 模拟过程

碳纳米管坍塌的模拟实验共有三组变量, 分别为碳纳米管的直径 D (即碳纳米管手性参数 n)、碳纳米管的长度 L 以及两层石墨烯板的实际压缩距离 S 。 D 、 L 、 S 是控制碳纳米管性能的三个主要参量, 通过逐一改变单一参量共进行三组模拟实验。

2.2.1 模拟实验一: 改变直径参量 D

选取手性参数 $n=28, 30, 32, 34, 36, 38$ 等值, 直径 D 分别为 3.797、4.068、4.339、4.610、4.882、5.153 nm, 长度 L 均为 31.974 nm 等扶手椅型碳纳米管。将上下两层石墨烯板以速度为 0.200 nm/ps 压缩 5000 步, 步长 $t=0.001$ ps/步, 然后固定两层平行石墨烯板。紧接着, 弛豫 60000 步, 使系统达到平衡, 每 100 步输出一组实验数据。

2.2.2 模拟实验二: 改变长度参量 L

选取手性参数 $n=34$, 长度 $L=17.217$ 、24.595、31.974、39.352、46.731、54.109 nm 等扶手椅型碳纳米管。与模拟实验一的步骤相似, 将上下

两层石墨烯板以速度 0.218 nm/ps 为压缩 5000 步,然后固定两层石墨烯板弛豫 60000 步,使系统达到平衡,每 100 步输出一组实验数据。

2.2.3 模拟实验三:改变压缩距离参数 S

选取手性参数 $n=34$,长度 $L=31.974\text{nm}$ 的扶手椅型碳纳米管。将上下两层石墨烯板分别以速度为 0.200、0.208、0.230、0.240、0.250nm/ps 压缩 5000 步,然后固定两层石墨烯板弛豫 80000 步,使系统达到平衡,观察碳纳米管坍塌情况,每 100 步输出一组实验数据。

3 模拟结果与讨论

3.1 模拟实验一

通过 VMD 视图观察模拟实验过程,不同直径的碳纳米管坍塌情况如图 3 所示。VMD 是一个分子可视化程序,该程序可对模拟系统进行可视化、动画、分析等操作。图 3(a)显示的是模拟初态,即碳纳米管处于圆形态;图 3(b)显示的是通过压缩上下两块石墨烯薄板,一定时间步长后,碳纳米管出现的不同坍塌现象。

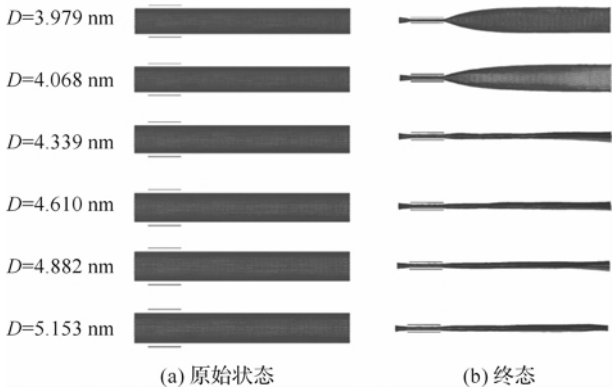


图 3 不同直径的碳纳米管坍塌情况

模拟结果发现,只有当碳纳米管直径达到一定大小的时候,通过压缩石墨烯板才能使碳纳米管发生坍塌。原因是当压缩碳纳米管一端时,直径较小的碳纳米管的能量改变不足触发相邻一圈碳原子的坍塌;当碳纳米管直径大于一个临界值时,碳纳米管坍塌能量的变化可以带动相邻碳原子的坍塌。另外,根据模拟实验得到的能量数据可以证实,碳纳米管处于圆形稳定态时,碳纳米管储存的能量保持不变;而碳纳米管从圆形稳定状态到坍塌状态时,是一个能量释放的过程^[3]。不同直径的碳纳米管坍塌过程能量变化如图 4 所示。

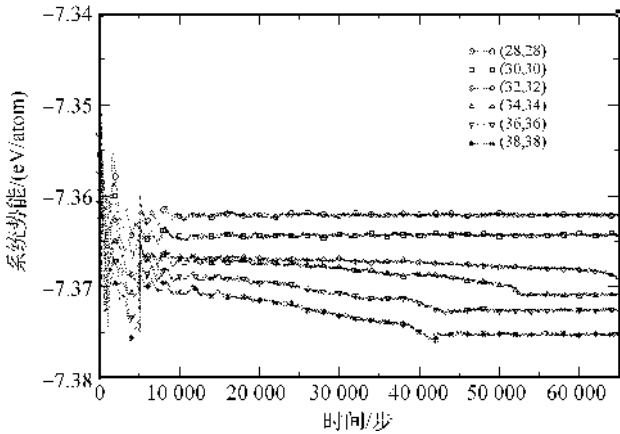


图 4 不同直径的碳纳米管坍塌过程能量变化

从图 4 中可以看出,手性参数 $n=28、30$ 时,碳纳米管能量没有变化,因此碳纳米管没有发生坍塌;当 $n=32、34、36、38$ 时,碳纳米管能量显示逐渐减小,达到一定时间后能量不变,说明碳纳米管发生坍塌且一定时间后完全坍塌。其中,每组实验坍塌速度如表 1 所示,随着碳纳米管直径的增加,坍塌速度有不同变化。碳纳米管直径 D 等于 3.979、4.068 nm 时,坍塌没有发生,因为处于圆形态的碳纳米管在直径较小时更稳定;而当碳纳米管直径 D 等于 4.339、4.610、4.882、5.153 nm 时,碳纳米管坍塌态更稳定,且坍塌速度有增加趋势。

表 1 不同直径碳纳米管坍塌速度

直径 D/nm	长度 L/nm	坍塌步数	坍塌速度/(nm/ps)
3.797	31.974	0	0
4.068	31.974	0	0
4.339	31.974	65500	0.488
4.610	31.974	53000	0.603
4.882	31.974	44500	0.719
5.153	31.974	43000	0.744

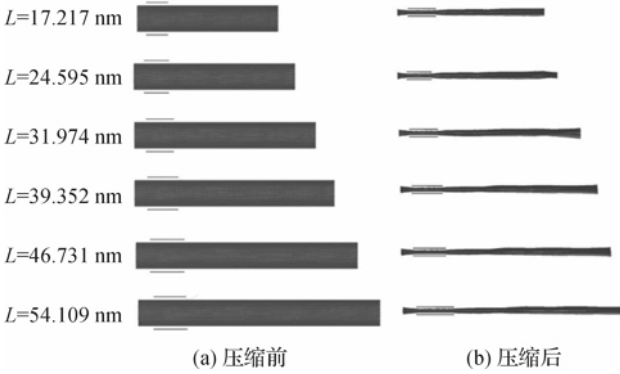


图 5 不同长度的碳纳米管坍塌情况

3.2 模拟实验二

由模拟实验一可知,(34,34)扶手椅型碳纳米管经石墨烯板压缩后会出现坍塌现象。因此,在

模拟实验二时,本文通过改变碳纳米管长度 L 来分析(34,34)扶手椅型碳纳米管坍塌过程。如图 5 所示,其中图 5(a)为压缩前初始状态,碳纳米管长度 L 逐渐增加;图 5(b)为压缩后坍塌状态,通过外加力作用压缩石墨烯薄板,上下两石墨烯薄板压缩 5000 步。

通过观察模拟结果,发现碳纳米管长度对碳纳米管坍塌现象的影响不是很大。主要是因为坍塌碳纳米管坍塌过程是一个连续的能量释放过程,一旦碳纳米管发生坍塌,其长度只能影响坍塌的速度与时间,与能否发生坍塌现象无关。同样,本文分析了每组实验能量的变化,如图 6 所示,系统能量均开始逐渐减小;之后能量保持不变表明碳纳米管已经完全坍塌。

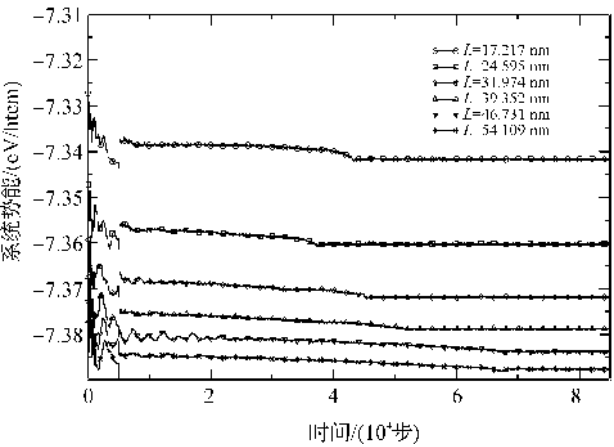


图 6 不同长度碳纳米管坍塌过程能量变化

模拟实验二发现随着碳纳米管长度的增加,平均每个碳原子能量也会随着增加,并且坍塌过程是一个能量释放的过程。其中,坍塌速度如表 2 所示,随着碳纳米管直径的增加,坍塌速度也随之波动。

表 2 不同长度碳纳米管坍塌速度

直径 D/nm	长度 L/nm	坍塌步数	坍塌速度/ (nm/ps)
4.339	17.217	42000	0.410
4.339	24.595	37500	0.656
4.339	31.974	45000	0.711
4.339	39.352	50000	0.787
4.339	46.731	67500	0.692
4.339	54.109	68000	0.796

3.3 模拟实验三

针对压缩距离,本文对(34,34)扶手椅型碳纳米管通过改变压缩距离 S 进行模拟。表 3 为压缩距离 S 不同碳纳米管出现坍塌情况。

表 3 不同压缩距离 S 下碳纳米管出现坍塌情况

直径 D/nm	压缩距离 S/nm						
	4.00	4.16	4.32	4.48	4.60	4.80	5.00
3.797	×	×	×	×	×	×	×
4.068	×	×	×	×	×	×	×
4.339	×	×	√	√	×	×	×
4.610	×	×	×	√	√	√	×
4.882	×	×	×	×	×	√	√
5.153	×	×	×	×	×	×	√

由上表可以得到,压缩距离 S 不同时,碳纳米管坍塌情况不同。当压缩距离 S 太小时,碳纳米管开始坍塌时产生的能量变化不足以影响相邻一圈碳原子发生坍塌;当压缩距离 S 过大时,石墨烯薄板使碳纳米管的键的构型发生改变;只有当压缩距离 S 相对于碳纳米管在一定数值内时,碳纳米管才会出现坍塌现象。

4 结 论

通过对三组实验数据的分析,可以得出结论如下:碳纳米管坍塌过程是一个能量释放的过程;随着碳纳米管直径的增加,碳纳米管更倾向于坍塌,坍塌现象出现的几率也就越高;坍塌现象不会因为长度的变化而变化。

根据本文的研究结果可知,利用碳纳米管坍塌过程是一个能量释放过程。因此,可以通过碳纳米管传输药物分子,给药物分子一个初速度,使药物分子运输到特定的病变细胞,达到靶向治疗的目的;另外,也可以利用碳纳米管的稳定形态储存氢气等气体,再通过压缩碳纳米管释放气体,以用作氢氧反应的载体;还可以进一步利用碳纳米管的传输作用,应用于污水处理。

参考文献:

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.

[2] 高文秀,王洪磊,李慎敏. 分子动力学模拟研究纳米碳管中甲醇-水混合溶液的结构与输运性质[J]. 物理化学学报, 2014, 30(9): 1625-1633.

[3] 杨成兵,解 辉,刘 朝. 锂离子进入碳纳米管端口速度的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2014, 63(20): 135-142.

[4] Qiu H, Shen R, Guo W. Vibrating carbon nanotubes as water pumps[J]. Nano Research, 2011, 4(3): 284-289.

[5] Tibbetts G G. Why are carbon filaments tubular? [J]. Journal of Crystal Growth, 1984, 66(3): 632-638.

- [6] Chang T. Dominoes in carbon nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(17): 175501.
- [7] Wu N, Wang Q, Arash B. Ejection of DNA molecules from carbon nanotubes[J]. Carbon, 2012, 50(13): 4945-4952.
- [8] Insepov Z, Wolf D, Hassanein A. Nanopumping using carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2006, 6(9): 1893-1895.
- [9] Chen M, Zang J, Xiao D, et al. Nanopumping molecules via a carbon nanotube[J]. Nano Research, 2009, 2(12): 938-944.
- [10] 沈超, 胡雅婷, 周硕, 等. 单壁碳纳米管低温及常温下储氢行为的模拟计算研究[J]. 物理学报, 2013, 62(3): 470-479.
- [11] 谷景华, 尚家香, 马岳. 计算材料学基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007.
- [12] Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids; I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Physical Review, 1967, 159(1): 98.
- [13] Tersoff J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon[J]. Physical Review Letters, 1988, 61(25): 2879.
- [14] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films[J]. Physical Review B, 1990, 42(15): 9458.
- [15] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(4): 783.
- [16] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Squeezing Induced Collapse of Carbon Nanotubes: Langevin Dynamics Simulation

ZHOU Ze, DUAN Zhi-guang, LIU Yong-song

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By using dynamics simulation, we studied the effects of carbon nanotube diameter D , length L and the distance S between two graphene plates on collapsing process of single-wall carbon nanotube. Our simulations show that the collapse will appear when D and L remain unchanged and S decreases to certain value; however, as S continues to decrease and exceeds a value, collapse of carbon nanotube will disappear again. Aiming at different D and L , S has corresponding range value. Only within such range, carbon nanotube will collapse; further, as D increases, collapse speed will rise; meanwhile, L has no significant effect on collapse speed. The simulation calculation also verifies collapsing process of carbon nanotube is an energy release process. This research provides theoretical and modeling basis for oriented transportation of nanometer devices related to carbon nanotube and nano-drugs.

Key words: molecular dynamics simulation; carbon nanotube; collapse; energy release

(责任编辑: 康 锋)