

# 碳纳米管的力学行为<sup>\*</sup>

## MECHANICAL BEHAVIORS OF CARBON NANOTUBES

高永刚<sup>1,2</sup> 施兴华<sup>1,2</sup> 赵亚溥<sup>1</sup>

(1. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

(2. 北京大学 力学与工程科学系, 北京 100871)

GAO Yonggang<sup>1,2</sup> SHI Xinghua<sup>1,2</sup> ZHAO Yapu<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2. Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing 100871, China)

**摘要** 着重对纳米材料中很重要的和亟待研究与应用的材料之一——碳纳米管的力学行为以及与之相关的实验和性质进行了综述。从碳纳米管的结构、实验、应用等几个方面,通过对以往的各类实验进行总结,着重评述了碳纳米管的一些奇异的力学行为。总结了一些实验结果以及相关的碳纳米管的力学性能;根据对碳纳米管结构的分析,阐述了奇异性能产生的原因;通过分子动力学模拟,对碳纳米管的一些力学和电学性质进行分析;简要的总结了碳纳米管的一些力学方面的应用以及前景。

**关键词** 碳纳米管 力学性能 实验研究 原子势 分子动力学模拟

**Abstract** The present paper overviewed the mechanical behaviors and its related experiments and properties of carbon nanotubes, one of the most important nano-materials which urgently needs research and application. From the aspects of structure, experiment and application, the paper emphatically summarized kinds of experiments and comments on some unusual mechanical behaviors of carbon nanotubes. According to the structural analysis of carbon nanotubes, the paper explained the causes of these peculiar performances. By way of molecular dynamics simulation, it also analyzed some mechanical and electronic properties of carbon nanotubes. At last, this paper summarized some future prospective applications of carbon nanotubes in mechanical realm.

**Key words** Carbon nanotubes; Mechanical performance; Experimental study; Atom potential; Molecular dynamics simulation

Correspondent: ZHAO Yapu, E-mail: yzhao@lnm.imech.ac.cn, Fax: +86-10-62561284

The project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 10072068 and No. 1992820).

Manuscript received 20010709, in revised form 20010905.

## 1 引言

纳米科学技术是在纳米尺度内,通过对物质反应、传输和转变的控制来实现创造新的材料、器件和充分利用它们的特殊的性能,并且探索在纳米尺度内物质运动的新现象和新规律。纳米是一种几何尺寸的量度单位,1 纳米约等于4~5个原子排列起来的长度。它正好处于原子、分子为代表的微观世界和以人类活动空间为代表的宏观世界的中间地带,也就是物理学、化学、材料科学、生命科学以及信息科学发展的新领域。一方面,纳米材料中包括了若干个原子、分子,使得人们可以在原子层面上进行材料和器件的设计与制备。通俗来说,纳米材料一方面可以被当作一种“超分子”,充分地展现出量子效应;而另一方面它也可以被当作一种非常小的“宏观物质”,以致于表现出前所未有的特性。同时,许多化学和生物反应的过程也发生在纳

米尺度的层面上,因此探测纳米尺度内物理、化学和生物性质的变化,将加深对生命科学的理解。

当代纳米科学技术的研究领域集中在三个方面。第一,具有特殊性能的纳米材料和纳米结构的研究,以及在改善传统材料的综合性能方面的应用,如以纳米技术为依托,开发比现有的钢的强度高十倍,而比重大大降低的新的结构材料。第二,设计、制备新型纳米结构和器件,以推动信息、能源、环境、医疗、农业及航天技术的革新和发展,如信息技术中的新型存储、显示和运算器件。第三,纳米加工和纳米探测技术的实践应用,如能探测只有几个癌变细胞的手段等。再如,微米尺度的加工技术和结构或材料是当代微电子工业的支柱,而纳米技术(包括制备和加工等)和纳米材料将成为下一代微电子器件的基础。纳米科技发展中,纳米材料是它的前导,在现阶段应给以特别的支持。因为纳米材料集中体现了小尺寸、复杂构型、高集成度和强

\* 20010709 收到初稿, 20010905 收到修改稿。国家自然科学基金资助项目(10072068, 1992820)。

相互作用以及高比表面积等现代科学技术发展的特点,其中最应该指出的是纳米材料是将量子力学效应工程化或技术化的最好场合之一,可能会产生全新的物理、化学现象<sup>[1]</sup>。

自从日本学者饭岛(Iijima)<sup>[2]</sup>在 1991 年发现第一根碳纳米管,碳纳米管很快就成为纳米材料中非常重要的成员。特别是近几年,碳纳米管成为纳米技术和纳米材料中的新星,吸引了大量的科学家和学者,当然也取得了可喜的成果。统计表明,几年来在 Nature 和 Science 上就发表了 170 多篇有关碳纳米管研究成果的报道,其中有 30 多篇与力学性能密切相关。

## 2 碳纳米管的力学性能及与其相关的实验

碳纳米管是碳异构体家族中的一个新成员,它被看成是由层状结构的石墨片卷成的无缝空心管。从第一根碳纳米管被发现到今天,不到 10 年,关于碳纳米管及其应用的研究已经广泛、深入地开展起来。从碳纳米管的生长机制,它的结构、性能,到碳纳米管大量生产及应用等方面的研究已经取得很大进展,而碳纳米管的力学行为的研究近年来成为其研究热点。碳纳米管作为一维纳米材料,重量轻,六边形结构连接完美(如图 1 所示)。碳纳米管具有许多异常的、十分优异的力学、电磁学和化学性能。在力学方面,碳纳米管的强度和韧性极高,弹性模量也极高,超过 1 TPa<sup>[3~5]</sup>,与金刚石的模量几乎相同,为已知的最高材料模量,约为钢的 5 倍;其弹性应变可达 5 %,最高 12 %<sup>[4,6]</sup>,约为钢的 60 倍;而密度只有钢的几分之一。碳纳米管无论是强度还是韧性,都远远优于任何纤维<sup>[7]</sup>。将碳纳米管作为复合材料增强体,预计可表现出良好的强度、弹性、

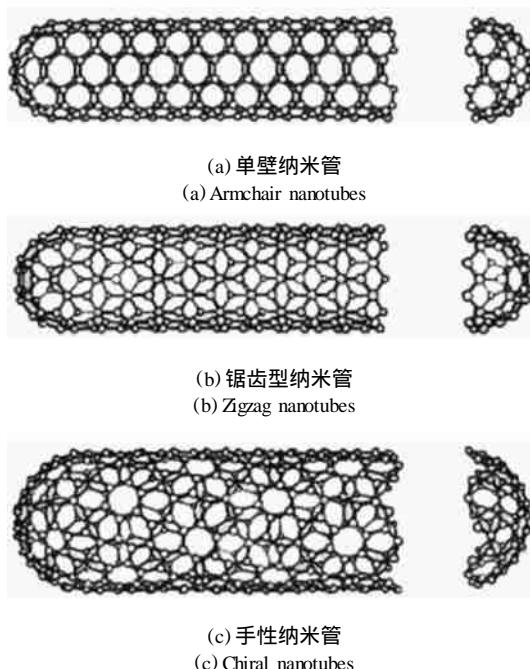


图 1 碳纳米管的分类

Fig. 1 Classification of carbon nanotubes

抗疲劳性及各向同性,可以预期碳纳米管增强复合材料可能带来复合材料性能的一次飞跃。

碳纳米管表现出的奇异的性能吸引了大量的科学家和学者,并做了很多实验。

(1) Tombler<sup>[8]</sup>在 2000 年研究了碳纳米管在外力作用下形状改变与导电性能的关系。实验是将碳纳米管(如图 2)两端固定并绝缘,用原子力显微镜探针的针尖对固定的碳纳米管施加集中力,在碳纳米管变形的过程中测量其电阻的大小。

Tombler 等人通过上述实验得到了一些很有价值的实验数据,他们根据实验数据推导出碳纳米管的电导率在受外力时的变化及其趋势,总结出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图(见图 3)。从图 3 知,碳纳米管的电导率随着应变的增大发生明显的变化,即大幅度的下降。在应变从 0.0 % ~ 3.2 % 变化的过程中,或者近似地说 角从 0 变化到 14 的过程中,碳纳米管的电导率从  $10^{-5}$  下降到  $10^{-7}$ ,整整降低了两个数量级。而且非常有趣的是,整个过程又是可逆的,当撤除外力的影响,碳纳米管的电导率又恢复到原来的数值。图 4 给出碳纳米管

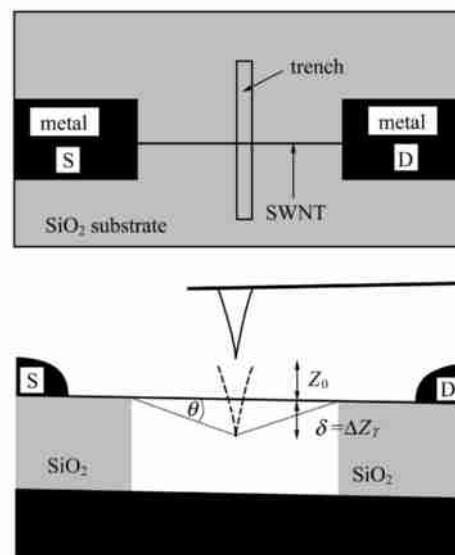


图 2 碳纳米管在外力作用下的变形  
Fig. 2 The distortion of carbon nanotubes under pressure

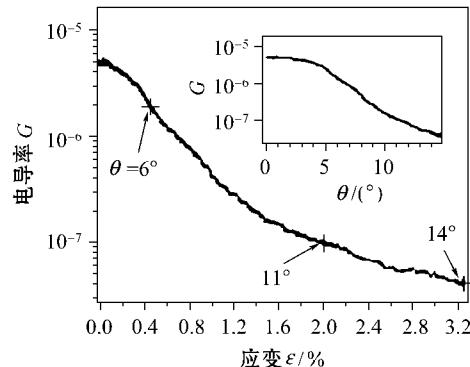


图 3 碳纳米管的电导率与其应变的关系  
Fig. 3 Relations between the conductance and strain of carbon nanotubes

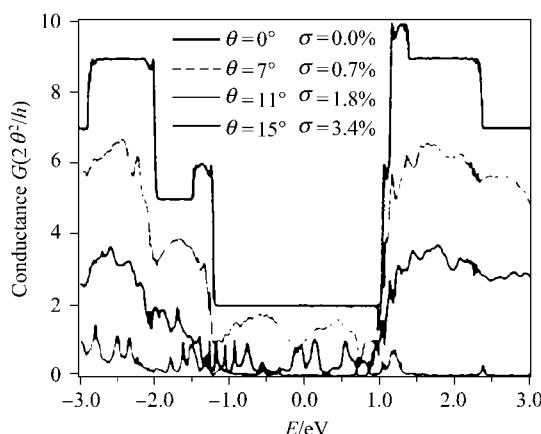


图 4 碳纳米管的电导率在不同的角(或应变)下与应变能的对应关系

Fig. 4 Corresponding relations between the conductance and strain energy at different angles

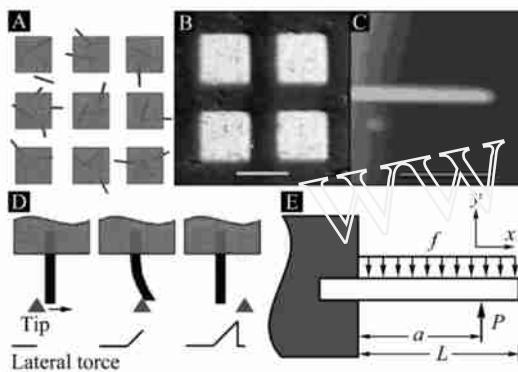


图 5 AFM 探针测量碳纳米管的弹性模量(悬臂梁模型)  
Fig. 5 Measuring the Young's modulus of carbon nanotubes with AFM probe (cantilevered nanotubes)

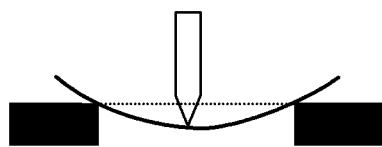


图 6 AFM 探针测量碳纳米管的弹性模量(简支梁模型)  
Fig. 6 Measuring the Young's modulus of carbon nanotubes with AFM probe (suspended nanotubes)

的电导率与应变能的关系曲线,进一步说明了电导率与其变形的密切关系。碳纳米管之所以有这样的特殊性质,与它本身的结构密不可分。有学者认为碳纳米管在变形的过程中,局部的结构发生了本质的变化,已经不再是片状的类石墨结构,在局部应力比较集中的部分转变成类金刚石的空间结构。而这种变化又是可逆的,如果撤除外力,则碳纳米管的结构又可以恢复原状。当然,这种说法还有待新的实验进一步加以验证。

(2) Wong<sup>[9]</sup>等人在 1997 年利用 AFM 探针对碳纳米管的弹性模量进行了测量。如图 5 和图 6 所示。

图 5 中为碳纳米管的悬臂梁,所以有

$$\omega_n = \frac{FL^3}{3EI} \quad (1)$$

$$I = \frac{D^4}{64} \quad (2)$$

这里假定碳纳米管为单壁实心的。

由式(1)、(2)可得出

$$E = \frac{64}{3} \frac{FL^3}{D^4} \quad (3)$$

图 6 中相当于碳纳米管的简支梁,从而有

$$\omega_n = \frac{FL^3}{12EI} \quad (4)$$

由式(2)、(4)可得出

$$E = \frac{16}{3} \frac{FL^3}{D^4} \quad (5)$$

Wong 等人利用此方法测出碳纳米管的弹性模量,然而在实验过程中碳纳米管受到 AFM 探针的作用可能发生扭转,所以会导致一些误差。

(3) 近来 Gao 等人<sup>[10]</sup>发展一个用原位 TEM 测量单根碳纳米管力学强度的新技术。像纳米纤维结构一样,碳纳米管由直径为 5~50 μm,长度 1~20 μm 的石墨层环绕而成。自从碳纳米管被发现以来,研究碳纳米管的科研人员就采用多种不同的方法对碳纳米管的各种性能进行广泛的研究。对单一纳米结构的力学性能的测量是纳米科学中的一个重要挑战<sup>[11]</sup>,根本问题是如何固定具有纳米尺度直径的碳管或碳纤维。为此专门制作了可通过外加电场来控制试样的夹具。每个单根的碳纳米管能够在 TEM 中清楚地观察到,因而能够对单根纳米管进行性能测量,同时它的微观结构可以由透射电子图像和衍射谱图来确定。如果在碳纳米管上外加一个交变电压,调制电压的频率机械共振就可以产生<sup>[12]</sup>,而且共振的频率可精确测到,利用共振的频率可以计算出碳纳米管的弯曲模量。对于悬臂梁(如图 7 所示),它的固有振动频率为<sup>[13]</sup>

$$f_0 = \frac{\omega_n}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (6)$$

这里  $\omega_n$  对应于第  $n$  次谐振波( $\omega_1 = 1.875$ ,  $\omega_2 = 4.694$ );  $E$  是弹性模量;  $I$  是梁截面的惯性矩,  $I = D^4/64$ ;  $m$  是线密度。

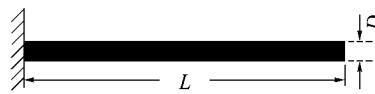


图 7 悬臂梁

Fig. 7 For a uniform solid beam with one-end fixed and the other end free

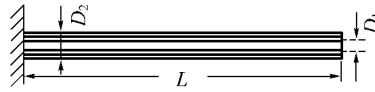


图 8 一端固支的碳纳米管悬臂梁

Fig. 8 For carbon nanotubes with one-fixed and the other free

Gao 等人将此理论引入到碳纳米管中,认为一端固定碳纳米管(如图 8)是管状的悬臂梁。图中的  $D_1$ 、 $D_2$  分别为碳纳米管的内径和外径。

$$\text{所以有 } f_0 = \frac{\omega_n}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (7)$$

这里惯性矩  $I = \frac{1}{64}(D_2^4 - D_1^4)$ , 线密度  $m = \frac{\pi}{4}(D_2^2 - D_1^2)$

$D_1^2$ )。

$$\text{所以 } f_0 = \frac{n^2}{8} \sqrt{\frac{E(D_1^2 + D_2^2)}{L^4}} \quad (8)$$

从而可得弹性模量  $E$

$$E = \frac{8f_0L^2}{D_1^2 + D_2^2} \left( \frac{n^2}{8} \right)^2 \quad (9)$$

实验过程中,将固定在夹具上的碳纳米管外加交变电压,使其达到共振(如图9所示),根据此频率得到弹性模量  $E$ 。在式(9)中,碳纳米管的弹性模量是直径的函数<sup>[14]</sup>,直径小于8 nm的碳管的弹性模量高达1.2 TPa(与金刚石一样高);当直径达到30 nm时,弹性模量降到0.2 TPa。

Gao等人用此方法对一系列的多壁碳纳米管做了实验,数据如表1。由此实验结果可知,多壁碳纳米管的弹性模量  $E$  应该在 20~35 GPa 的范围内。此结果与预测的 0.40~3.7 TPa 有很大的差距,这是因为碳纳米管在结构上存在缺陷,从而导致力学性能的降低。

表1 高温分解制造的碳纳米管的弯曲模量

Tab. 1 Bending modulus of carbon nanotubes produced by pyrolysis

碳纳米管	外径 $D/\text{nm}$ ( $\pm 1$ )	内径 $D_1/\text{nm}$ ( $\pm 1$ )	长度 $L/\mu\text{m}$ ( $\pm 0.05$ )	振动频率 $f/\text{MHz}$	弯曲模量 $E_b/\text{GPa}$
1	33	18.8	5.5	0.658	$32 \pm 3.6$
2	39	19.4	5.7	0.644	$26.5 \pm 3.1$
3	39	13.8	5	0.791	$26.3 \pm 3.1$
4	45.8	16.7	5.3	0.908	$31.8 \pm 3.5$
5	50	27.1	4.6	1.420	$32.1 \pm 3.5$
6	64	27.8	5.7	0.968	$23 \pm 2.7$

(4) Yu<sup>[15]</sup> 等设计了一个用扫描探针技术(STM/AFM)测量多壁碳纳米管受拉伸时应力应变关系的实验。实验在电子扫描显微镜(SEM)中进行,但用了两个原子力显微镜(AFM)探针。两探针都向外悬伸而相互平行,其中上面的一根是刚性且可以上下移动,下面一根则是弹性且固定的。多壁碳纳米管的两头分别固定在两个碳针的尖上,上面的探针通过  $y$  方向微马达的驱动而向上移动,下面的探针则由于碳纳米管的拉伸而向上弯伸。这样探针扮演了力传感器的角色,通过测量两个探针之间的位移,就可以知道施加了多大的拉力(如图10)。当多壁碳纳米管被拉伸断裂后,将两探针连同破裂的碳纳米管移到隧道扫描显微镜(TEM)中观测多壁碳纳米管的内外直径。

Yu等人用此方法测量了多组多壁碳纳米管,得到了如表中所示的数据,其应力应变关系如图11所示。

表2 碳纳米管的部分实验数据

Tab. 2 Some experiment data of carbon nanotubes

多壁碳管层数	长度/ $\mu\text{m}$	内径/nm	外径/nm	拉力/nN	应力/GPa
2	6.50	—	19	400	20
5	6.87	—	20	1340	63
6	10.99	9.5	33	810	21
10	1.80	10	36	920	24
15	2.92	—	13	390	28
18	6.67	4	22	810	35
19	6.04	4	22	920	39

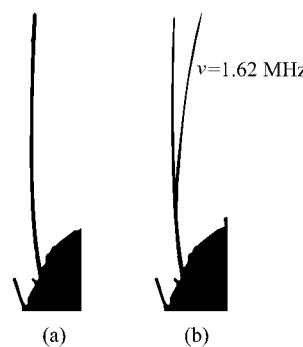
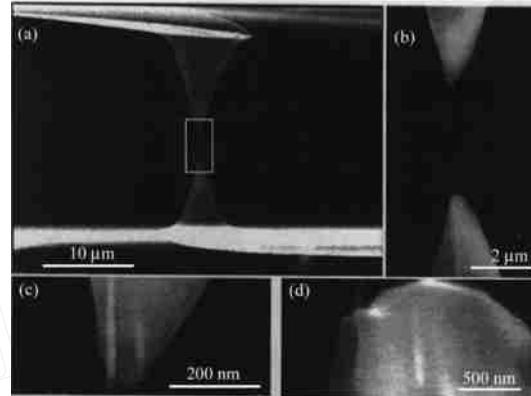


图9 碳纳米管在电场中的力学特性

Fig. 9 Mechanical properties of nanotubes in electric fields



(a) 两个探针之间的多壁碳纳米管

(a) An individual multiwalled carbon nanotubes mounted between two opposing AFM tips

(b) 高倍放大图像下的多壁碳纳米管

(b) Higher magnification SEM image of the indicated region

(c) 高倍放大图像下显示的上面 AFM 探针尖上的多壁碳纳米管

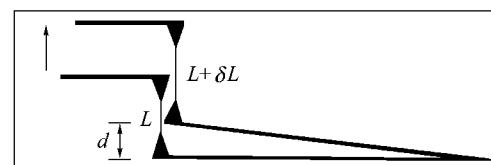
(c) Higher magnification SEM image showing the attachment of the multiwalled carbon nanotubes on the top AFM tip

(d) 高倍放大图像显示的下面 AFM 探针尖上的多壁碳纳米管

(d) Close-up SEM image showing the attachment of the multiwalled nanotubes on the lower AFM tip

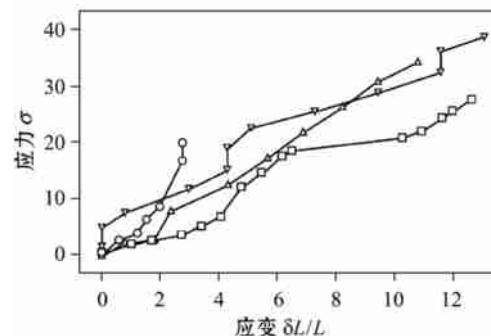
图10

Fig. 10



(a) 拉伸实验的简单示意图,应变由  $L/L$  表示

(a) Schematic showing the principle of the tensile-loading experiment. The strain of the nanotube is  $L/L$ .



(b) 多壁碳纳米管的应力应变图

(b) Plot of stress versus strain curves for individual multiwalled carbon nanotubes

图11

Fig. 11

除了上述提到的方法外,还有电子与光子束分析技术、质谱分析技术、显微分析技术和分子动力学模拟等多种方法解决碳纳米管力学性能等问题,而且已经取得了很大的进展。随着碳纳米管的进一步深入的研究,将会有越来越多的测试方法的出现,碳纳米管的各种性能也将进一步被发掘出来。

### 3 碳纳米管的结构特性

碳纳米管具有独特的性能,尤其是表现在力学性能上的高强度和高弹性模量,单壁碳纳米管最高可达 1 TPa,是由于它具有独特的空间结构和很强的碳—碳原子之间的作用力。

研究人员采用高分辨电镜技术对碳纳米管的结构研究证明<sup>[16]</sup>,多层纳米碳管一般由几个到几十个单壁碳纳米管同轴构成,管间距为 0.34 nm 左右,这相当于石墨的{0002}面间距。碳纳米管的直径为零点几纳米至几十纳米,每个单壁管侧面由碳原子六边形组成,长度一般为几十纳米至微米级,两端由碳原子的五边形封顶。单壁碳纳米管可能存在三种类型的结构,分别称为单壁纳米管、锯齿形纳米管和手性形纳米管,如图 1 所示。这些类型的碳纳米管的形成,取决于碳原子的六角点阵二维石墨片是如何“卷起来”形成圆筒形的。

不同类型可依据一个碳纳米管的单胞来进行解释。图 12 中<sup>[17]</sup>示出的 OAB B 方框为碳纳米管的一个单胞,手性矢量  $C_h = na_1 + ma_2$ ,  $a_1$  和  $a_2$  为单位矢量,  $n$  和  $m$  为整数,手性角  $\theta$  为手性矢量与  $a_1$  之间的夹角。在此图中  $n=4, m=2$  [ $(n, m) = (4, 2)$ ]。为了形成纳米管,可以想象,这个单胞 OAB B 被卷起来,使 O 与 A, B 与 B 相重合,端部用二分之一富勒烯封顶,从而形成碳纳米管,不同类型的碳纳米管具有不同的  $m, n$  值。

当石墨片卷起来形成纳米管的圆筒部分,手性矢量的端部彼此相重,手性矢量形成了纳米管圆形横截面的圆周,不同的  $m$  和  $n$  值导致不同的纳米管结构。

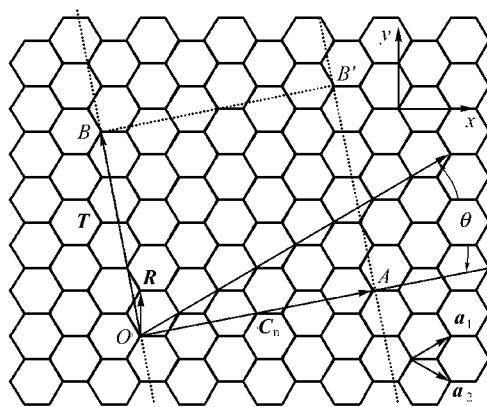


图 12 碳纳米管的单胞轴向展开图

Fig. 12 The unrolled honeycomb lattice of a nanotube

当  $n=m$ ,  $\theta=30^\circ$  时,形成单臂纳米管。当  $n$  或者  $m$  为 0,  $\theta=0^\circ$ , 则形成锯齿形纳米管。处于 0 和  $30^\circ$  之间,形成手性纳米管。

碳纳米管的性能由它们的直径和手性角  $\theta$  来确定,而这两个参数又取决于  $n$  和  $m$  值。直径  $d_t = (\sqrt{3}/4) a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2}$ ,  $a_{c-c}$  为石墨片上近邻碳原子的间距,  $\theta = \tan^{-1} [\sqrt{3}/(2m+n)]$ 。

弹性模量的物理本质表征着原子间的结合力。而碳纳米管之所以有如此好的力学性能,有极高的弹性模量,主要和它的结构以及碳原子之间的结合力有着密切的关系。

碳纳米管有着非常独特的微观结构。这种微观结构表现出非常好的稳定性,尤其是沿轴向,结构的稳定性使碳纳米管表现出良好的抗变形能力,也就是非常高的弹性模量。同时,碳纳米管这种微观结构也显现出它的各向异性,即沿轴向和径向力学性质与其他物理、化学性质有很大的不同。

碳纳米管的弹性模量如此之高,很重要的一个原因是碳原子之间的结合力。在碳纳米管中碳—碳原子之间是通过较强的共价键结合的。具体是碳原子最外层的四个电子通过  $sp^2$  杂化,产生三个能级相同的轨道与其他碳原子成键,也就是形成结合力较强的键;另外的一个电子也可以和其他碳原子成键,称为键,如图 13 所示<sup>[18]</sup>。碳纳米管中的各个碳原子完全是通过键相互结合的,形成独特、稳定的、管状的微观结构。键和键有着很大的不同,最主要的是它们的结合能有很大的差别,键的键能更大一些。列表<sup>[17]</sup>进一步说明这个问题(见表 3)。

表 3 (Tab. 3)

H	能值/eV	S	数值
$H_{ss}$	- 6.769	$S_{ss}$	0.212
$H_{sp}$	- 5.580	$S_{sp}$	0.102
H	- 5.037	S	0.146
$H_{\perp t}$	- 3.033	$S_{\perp s}$	0.129
$2s$	- 8.868		

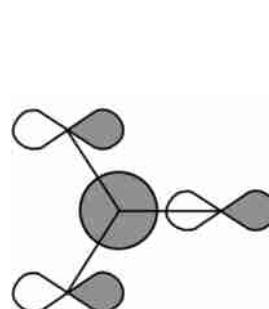


图 13 碳—碳原子成键的  $sp^2$  杂化轨道

Fig. 13 The orbits of  $sp^2$  hybridization on composing chemical bonds between carbon atoms

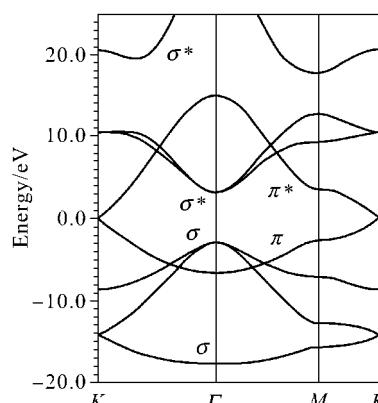


图 14 键和键的键能大小比较  
Fig. 14 The energy dispersion relations for σ and π bands of two-dimensional graphite

由此可见,碳纳米管的碳原子是由结合能较大的键结合而成。正是如此,碳纳米管具有很强的抗张能力和抗变形能力,也就是说,它具有很高的弹性模量。当然,碳纳米管的弹性模量之所以这样高,还有其他较多方面的原因<sup>[19]</sup>,还要继续通过实验来发现和总结。总之碳纳米管具有很独特的空间结构,导致了它具有很多奇异的性能。如果能够对这些性能加以利用,那么碳纳米管将会成为非常优异的材料。

#### 4 一些模拟方法在碳纳米管研究中的运用

碳纳米管研究过程中,不仅通过各种各样的实验来发现和证明碳纳米管的奇异特性,还通过一些模拟方法对碳纳米管的一些性质进行预测,其中以分子动力学模拟为最常见。材料的结构和性能的计算模型一般有两种<sup>[20]</sup>:连续体模型和原子论模型。连续体模型就是把材料看作连续的介质,采用的方法大多是有限元方法,其研究对象是有限小的单元。原子论模型把材料看作许多单个原子的聚集体,它的研究对象则是单个原子。材料的各个宏观量则由所有原子的统计量给出。目前,经常采用的原子级模拟方法有分子动力学方法(Molecular Dynamics)、蒙特卡罗方法(Monte Carlo)和晶格动力学方法(Lattice Dynamics)。

下面先用连续体模型来研究碳纳米管在受压力情况下的屈曲问题。通过实验研究发现,碳纳米管的一些不同寻常的性质与它所承受的外界压力有着紧密的联系<sup>[21]</sup>。当对碳纳米管施加一个1.5 GPa到1.9 GPa之间的临界压力时,碳纳米管的振动模态和电阻都会有一个突变,出现一个阶梯式的跳跃或下跌。这种由于压力所造成的奇异现象极大地激发了研究者们探索其内在机理的兴趣。

研究表明,直径中等或比较大的碳纳米管,由于受 van der Waals 力的影响<sup>[22]</sup>,横截面呈现出蜂窝的形状<sup>[23,24]</sup>;特别地,当碳纳米管承受较大的外加压力时,即使直径较小的碳管,横截面也会由原来的椭圆形变为蜂窝状<sup>[25,26]</sup>。基于以上的认识,Ru 在研究碳纳米管的屈曲问题时,将碳纳米管的模型横截面取为蜂窝形状(如图 15 所示)。

在模型的选择上,一些研究者<sup>[27]</sup>认为应该择取单个碳纳米管来研究,这样才反映了单个碳纳米管的力学性质。Ru 认为那样将面临几个困难,首先便是如何定出未知屈曲应力分布这一棘手的问题;另外,van der Waals 力主要依赖于中心碳管与周围六个碳管之间的间隔产生作用,而不仅仅是单根碳管的挠曲所产生的间距。所以,在研究碳纳米管的屈曲问题时,选取的模型是如图 16 所示的蜂窝群。

在讨论碳管的性质前,需要澄清一个重要的力学问题,就是碳管的厚度  $t$ 。几乎所有的早期研究者都

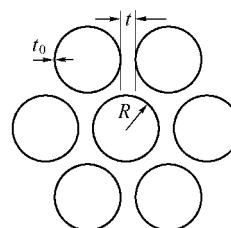


图 15 束状碳纳米管的横截面  
Fig. 15 The cross section of bunchy carbon nanotubes

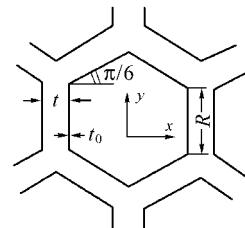


图 16 在较高压力下集束碳纳米管的理想截面  
Fig. 16 The perfect section of bunchy carbon nanotubes in higher pressure

将相邻碳管的两壁间距定义为碳管厚度  $t$ (约0.34 nm),而弹性模量则为  $E = 1.1 \text{ TPa}$ 。按照经典的公式,碳管的抗弯截面系数为  $D = Et^3/12$ ,这样算出来的结果比有效的抗弯截面系数0.85 eV大了近25倍,产生了矛盾<sup>[28,29]</sup>。Yakobson<sup>[30]</sup>、Brabec 和 Bernholc 认为,碳纳米管的厚度应该取为  $t_0 = 0.066 \text{ nm}$ ,而相应的弹性模量则取为  $E_0 = 5.5 \text{ TPa}$ ,这样就很好地解决了上述矛盾。需要强调的是,不管碳管的厚度取多少,待求的碳管临界屈曲压力是恒定不变的。

根据理论推导和实验观测,弹性蜂窝体受压时的屈曲有两种模式。第一种为  $y$  方向的单向受压,或者双向受压,但主要应力在  $y$  方向。第二种为双向受压,但主要应力在  $x$  方向。Ru 用第一种模式计算了纳米碳管屈曲的临界压力。根据 Euler 的屈曲理论,直立的碳纳米管所受的 Euler 力为

$$p = -\frac{0.44^2 (2D)}{R^2} \quad D = \frac{E_0 b t_0^3}{12} \quad (10)$$

这里  $b$  是蜂窝的深度,  $2D$  是每个碳管的截面抗弯系数,系数0.44是反映碳管基部连接情况的相关系数<sup>[31,32]</sup>。根据压应力  $\sigma_y$  与轴力  $p$  之间的关系

$$p = 2 \sigma_y R b \cos(\pi/6) = \sqrt{3} \sigma_y R b \quad (11)$$

可以得到在  $y$  方向的碳纳米管的临界屈曲压应力为

$$\sigma_y = 0.44 E_0 (t_0/R)^3 \quad (12)$$

用相似的方法<sup>[32,33]</sup>,可以得到碳纳米管双轴临界屈曲应力为  $y$  方向的0.73倍,即

$$p_{cr} = 0.32 E_0 (t_0/R)^3, t_0 = 0.066 \text{ nm}, E_0 = 5.5 \text{ TPa} \quad (13)$$

正如文献[21]所计算的,对于一根直径为1.3 nm的碳管,预期的临界压力为1.8 GPa,很好的吻合了已知的数据,从1.5 GPa到1.9 GPa。这说明,用蜂窝模型来计算碳纳米管的弹性屈曲这种方法是可靠的。

分子动力学模拟是研究复杂的凝聚态系统的有力工具。这一技术既能得到原子的运动轨迹,还能象做实验一样做各种观察<sup>[34~36]</sup>。可见数值模拟是对理论和实验的有力补充,特别是许多与原子有关的微观细节,在实际实验中无法获得,而在计算机模拟中可以方便地得到。这种优点使分子动力学在材料中显得非常有吸引力。分子动力学假定原子的运动是由牛顿运动

方程决定的,要进行分子动力学模拟需要知道原子间正确的相互作用势,从而必须知道相应的电子基态,电子基态的计算是一个非常困难的量子多体问题。密度泛函的引入使这方面的计算有了很大的简化<sup>[37]</sup>。在分子动力学模拟中一般只能采用经验势来代替原子间的作用势,有时也用 Lennard-Jones 势之类的二体作用势来代替。

对于碳纳米管,已经有很多学者利用分子动力学模拟对它的某些力学性能进行研究。Yakobson 等就利用分子动力学模拟了单层碳纳米管的在压缩、弯曲和扭转载荷作用下的屈服<sup>[37]</sup>。

研究表明,碳纳米管在很多力学性能的研究中可以看作是二维结构,即只有轴向和径向两个独立坐标。所以 Yakobson<sup>[14]</sup>认为碳纳米管是只具有独立的两个弹性常数的均匀壳体。在这个假定下,碳纳米管应变能的势函数<sup>[38,39]</sup>可由下式给出

$$Y = \frac{1}{2} \left\{ D [ (k_x + k_y)^2 - 2(1 - \nu) (k_x k_y - k_{xy}^2) ] + \frac{C}{1 - \nu} [ (k_x + k_y)^2 - 2(1 - \nu) (k_x k_y - k_{xy}^2) ] \right\} dS \quad (14)$$

这里的  $k$  表示碳纳米管在外力作用下曲率的变化,是轴向应变。对于两个弹性常数可以通过在小的应变下,考虑碳纳米管的应变能的变化得出。实际上,应变能是半径  $d$  的函数,则在上面势能函数中  $E$  是  $2D/d^2$  的函数。利用文献中的数据,可以求得两个弹性常数  $C=59 \text{ eV/atom}=360 \text{ J/m}^2$  和  $D=0.85 \text{ eV}$ 。如果设泊松比  $\nu=0.19$ ,碳纳米管的厚度为  $h$ ,弹性模量为  $E$ 。根据下面的关系

$$D = Eh^3/12(1-\nu^2) \text{ 和 } C = Eh \quad (15)$$

可以得出  $E=5.5 \text{ TPa}$  和  $h=0.066 \text{ nm}$  (16)

利用这些参数对碳纳米管进行线形稳定性分析<sup>[39,40]</sup>,可以预测在张力作用下它的一些力学行为。

现通过分子动力学模拟长度  $L=6 \text{ nm}$ 、直径  $d=1 \text{ nm}$  的碳纳米管受轴向压力的作用,观察碳纳米管的变形情况和与之相对应的应变能,如图 17 所示。压缩过程中的应变能可以由  $Y(\epsilon) = \frac{1}{2} Y^2$  计算,这里

$Y=59 \text{ eV/atom}$ 。图中的四种碳纳米管的压缩形态中,对应的应变分别为  $\epsilon_1=0.05$ 、 $\epsilon_2=0.076$ 、 $\epsilon_3=0.09$ 、 $\epsilon_4=0.13$ 。由图 17 易知,每一个压缩形态所对应的应变处都存在一小段屈服过程,也就是说在外加应力不断增大的过程中,碳纳米管表现出多个不同的屈服状态。这些屈服过程可以由 Fourier 谐函数来说明,对于谐函数中的参数  $M$  和  $N$  分别对应于碳纳米管径向和轴向的形变。如图 18 谐函数中正弦和余弦项分别为  $2My/d$  和  $Nx/L$ 。则在碳纳米管压缩过程中,临界应

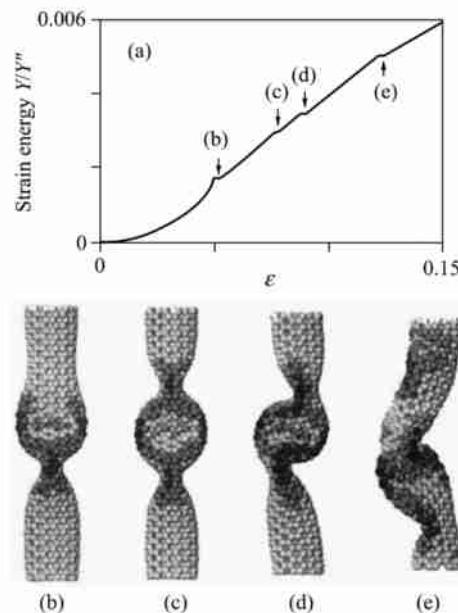


图 17 受压的碳纳米管的变形特征与相应的应变能大小

Fig. 17 The distortion characteristics of carbon nanotubes in pressure and relevant strain energy

变  $\epsilon_c$  可以表示成  $M$  和  $N$  的函数  $\epsilon_c(M, N)$ ,临界应变的变化与参数  $M, N$  的关系可以由曲线图看出,图中是直径为 1 nm 的碳管。

对于上述直径为 1 nm 的碳管,如果假定  $M=1$ , $N=1$ ,则临界应变可以表示成

$$\epsilon_c = (1/2)(d/L)^2 \quad (17)$$

而对于比较短的碳纳米管情形有些不同,如图 18 中最低的临界应变发生在  $M=2, N=1$  的情形,此时碳纳米管轴向仍旧可以认为是直的。对于这种只有局部屈曲的情况,临界应变与长度  $L$  的关系不大,故上式可以写成

$$\epsilon_c = 4\sqrt{D/C}d^{-1} = (2/\sqrt{3})(1-\nu^2)^{-1/2}hd^{-1} \quad (18)$$

所以对于碳纳米管可以得到  $\epsilon_c = (0.077 \text{ nm})d^{-1}$  (19) 特别指出,对于直径为 1 nm、长度为 6 nm 的碳管,最低的临界应变由  $M=2$  和  $N=2$  或 3 得出,其情形非常接近图 17 中 a 的数值。

在碳纳米管弯曲的过程中,也可以看到它的屈服情况和能量的变化(如图 19)。弯曲所对应的应变为

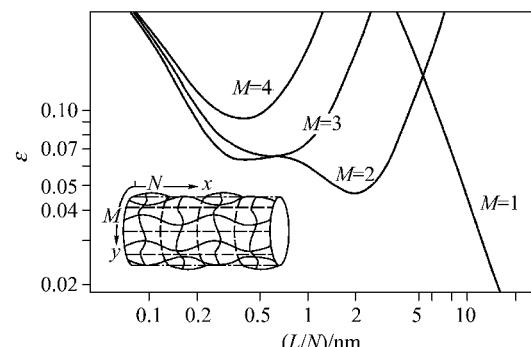


图 18 碳纳米管在压缩过程中临界应变与  $M, N$  的关系

Fig. 18 The relations between critical strain of carbon nanotubes and  $M, N$  in pressure

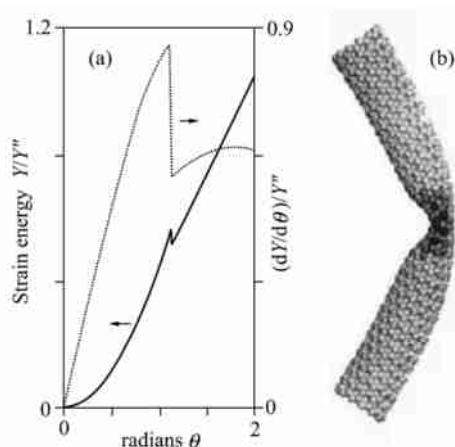


图 19 碳纳米管在外弯矩作用下的变形以及应变能的变化  
Fig. 19 The distortion and energy of carbon nanotubes under bending

$= Kd/2$ , 其中  $K$  表示该处的曲率。当屈服时, 应变很接近压缩时的  $\epsilon_c$  (见上式)。所以可以近似得到

$$K_c = (0.155 \text{ nm}) d^{-2} \quad (20)$$

Yakobson 对不同直径、不同螺旋度、不同长度的单壁碳纳米管进行了模拟计算, 结果发现  $\epsilon_c = K_c L$  对于比较长的碳纳米管的屈服是很正确的, 而对于较短的碳纳米管则总是达不到  $\epsilon_c$  就发生了屈服。

对于碳纳米管的扭转, 它的屈服情况和能量的变化与扭转角有着密切的关系, 如图 20 所示。同样可以用 Fourier 谐函数表示为  $N_x x/L \pm 2My/d$ 。

对于完整梁的弯曲  $M=1$ , 所以有

$$\phi_c = 2(1 + \dots) \quad (21)$$

而对于表面呈螺旋排列的圆柱  $M=2$ , 此时的  $\phi_c$  为

$$\phi_c = (0.055 \text{ nm}^{3/2}) L d^{-5/2} \quad (22)$$

后者要在满足  $L > 136 d^{5/2} \text{ nm}$  的条件下才可以得到。

所以说, 碳纳米管无论是在压缩、弯曲和扭转载荷作用下都表现出相似的屈服情况。

通过上述例子表明, 分子动力学模拟在碳纳米管的性能研究中起着不可低估的作用。随着研究的进一

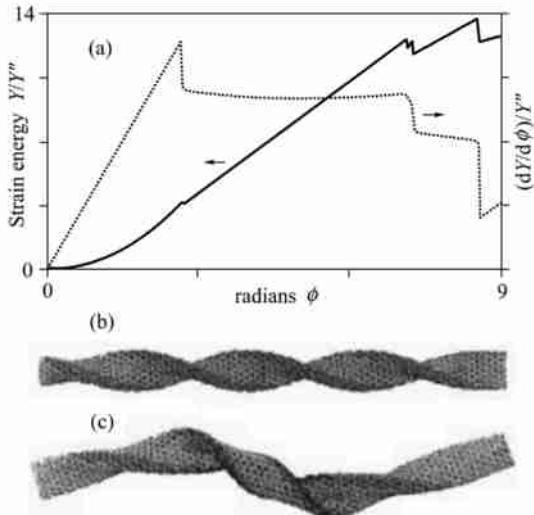


图 20 受扭矩的碳纳米管的变形及能量变化  
Fig. 20 The distortion and energy of carbon nanotubes under torsion

步展开, 碳纳米管力学性能的研究将更多的使用分子动力学模拟方法, 以此去发现和预测更多的奇特的性能<sup>[41]</sup>。

Huang 等基于原子之间作用势和连续介质力学框架对碳纳米管力学行为进行了研究, 得出了一些结果。Tersoff<sup>[42]</sup> 和 Brenner<sup>[43]</sup> 给出了碳原子  $i$  和  $j$  之间的结合能为

$$V(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij}) \quad (23)$$

这里的  $r_{ij}$  是碳原子之间的距离,  $V_R$ 、 $V_A$  由下式给出

$$V_R(r) = \frac{D^{(e)}}{S-1} e^{\sqrt{2S}(r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (24)$$

$$V_A(r) = \frac{D^{(e)} S}{S-1} e^{\sqrt{2S}(r-R^{(e)})} f_c(r) \quad (25)$$

对于碳纳米管, 这里的  $D^{(e)} = 6.325 \text{ eV}$ ,  $S = 1.29$ ,  $= 15 \text{ nm}^{-1}$ ,  $R^{(e)} = 0.1315 \text{ nm}$ , 而函数  $f_c$  表征了势函数作用的范围, 它的形式为

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{(r - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right] \right\} & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0 & r > R^{(2)} \end{cases} \quad (26)$$

对于碳纳米管, 应变能  $W$  可以由碳原子之间的作用势表示

$$W = \int_0^2 V(r) D(\phi) d\phi \quad (27)$$

其中  $\phi$  是碳—碳原子连线方向与环向的夹角。

由应变能可以导出第二类 Piola-Kirchhoff 应力张量  $T$  和 Green 应变张量  $E$

$$T = \frac{\partial W}{\partial E} = \int_0^2 \frac{V(r)}{r} R^{(e)2} n^{(0)} n^{(0)} D(\phi) d\phi \quad (28)$$

而应力  $T$  的增量与应变  $E$  的增量之间可以通过增量模量  $C$  联系起来,

$$\dot{T} = C \dot{E} \quad (29)$$

这里的增量模量  $C$  对于单壁碳纳米管可由下式给出

$$C = \frac{\partial^2 W}{\partial E^2} = \int_0^2 \left( \frac{V(r)}{r^2} - \frac{V(r)}{r^3} \right) \times R^{(e)4} n^{(0)} n^{(0)} n^{(0)} n^{(0)} D(\phi) d\phi \quad (30)$$

Huang 等人采用此种方法对一系列的碳纳米管进行了计算, 并重点对碳纳米管破坏时的应变进行了计算。在碳纳米管形变的过程中存在一个破坏应变  $\epsilon_b$ , 在

$\epsilon_b$  的拉伸是完全弹性的, 即为可逆的。当时  $\epsilon < \epsilon_b$ , 碳纳米管发生破坏, 起初是某处的碳—碳键的断裂, 然后裂缝沿环向迅速发展, 如图 21 所示, 其现象同金属材料的颈缩相似。碳纳米管在拉伸及破坏过程中的能量不是随碳纳米管的伸长均匀变化的(图 22), 在某一个特定的长度出现一个跳跃, 这时所对应的应变就是破坏应变。

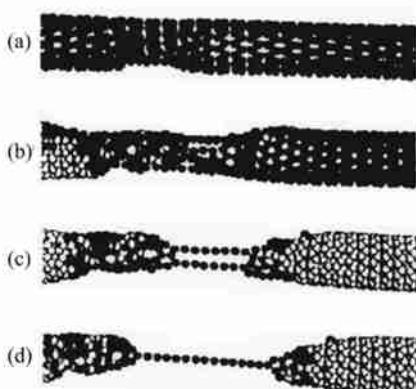


图 21 模拟碳纳米管在拉伸过程中的变形情况  
Fig. 21 Simulating distortion of carbon nanotubes under tension

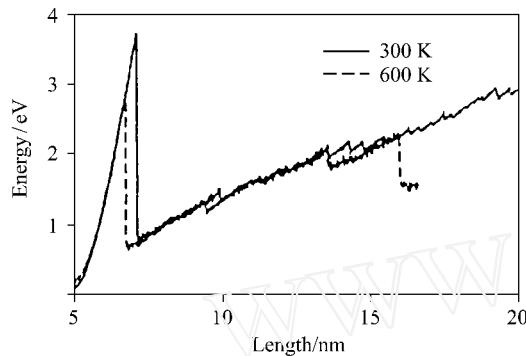


图 22 碳纳米管能量变化曲线  
Fig. 22 Energy curve of carbon nanotubes

Huang 由原子的作用势导出碳纳米管的破坏应变  
为  $E_{\text{cr}} = 52 \%$  (31)  
与分子动力学模拟的结果 55 % 非常接近。破坏应变  
随温度的不同有很大的变化。

表 4 破坏应变在不同温度下的值

Tab. 4 The value of breaking strain at different temperature

温度 $T/\text{K}$	50	100	300	600	1 200
破坏应变 $\epsilon_b / \%$	55	50	42	34	25

由上可知,利用原子间的作用势也可以推算碳纳米管的一些性质和结果。

## 5 碳纳米管力学性能的应用及其前景

现在国际上形成了碳纳米管的研究热潮,其原因在于碳纳米管所表现出来的在微电子学、化学、材料学和力学等方面奇异性能,引起了科研工作者的强烈兴趣,但归根结底是由于这些奇异的性能导致了碳纳米管有着潜在的、广泛的、难以估量的巨大应用前景,毫不夸张的说,碳纳米管将引起一场在材料、电子、计算机技术等领域的革命。

碳纳米管具有十分优良的力学性能。例如,碳纤维增强复合材料在航空航天等高技术领域早已得到广泛的应用。但碳纤维韧性不高的弱点也带来了很多制约。碳纳米管无论是强度还是韧性都远远优于碳纤维,所以将取代碳纤维而成为复合材料的优异的增强

剂。特别地,由于碳纳米管可以承受重击,所以它是很好的装甲和防弹衣的材料。碳纳米管的纳米尺度、高强度和高韧性特征,使得它可以广泛应用于微米甚至纳米机械。此外,碳纳米管还可以用于场发射、微电极和 SPM 探针显微镜的针尖等。

在纳米机械方面,已经制成了纳米秤。纳米秤与悬挂的钟摆相似,弯曲常数是已知的,通过测量振动频率,可以测出粘结在悬臂梁一端的颗粒的质量,这个原理同样适用于测量粘结在碳纳米管自由端顶部的微小质量(如图 23 所示)。加上微小质量后,试验测得的碳纳米管的共振频率降低 40 % 左右。通过一个简单的计算,颗粒的质量可由下式得出

$$m = \frac{D^2}{16 L (3 E_b / L m_{\text{eff}})^{1/2}} \quad (32)$$

图 23 中  $D = 42 \text{ nm}$ ,  $E = 90 \text{ GPa}$ , 颗粒质量是  $(22 \pm 6) \text{ fg}$ , 这是最新发现的“纳米秤”<sup>[44]</sup>,也是世界上最敏感的和最小的衡器。有专家认为,这个纳米秤将可以用来测量大生物分子的质量和生物学颗粒,例如病毒,可能导致一个纳米质谱仪的产生。

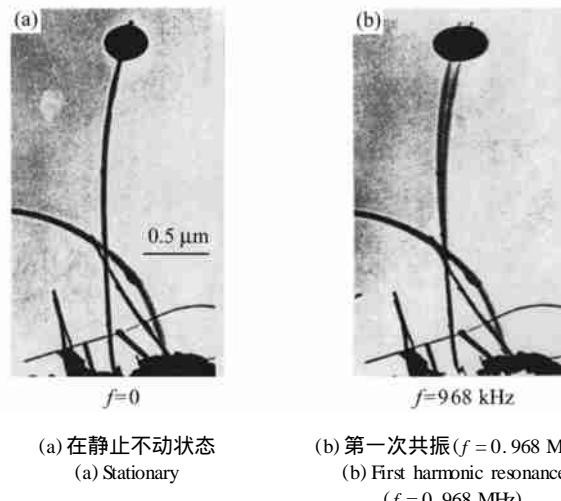


图 23 粘结在纳米碳管端部的小颗粒

Fig. 23 A small particle attached at the end of a carbon nanotube

碳纳米管还可用作模板,合成纳米尺度的复合物,例如低表面张力的液态 S、Cs、Rb、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、Se、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可进入碳纳米管的孔内形成复合纤维;通过金属熔体的压入孔中或金属硝酸盐进入孔后经还原处理可得到碳纳米管与金属丝复合丝;高温下碳纳米管与氧化物或碘化物一起焙烧可获得纳米尺度的碳化物丝,例如碳化钛、碳化铁、碳化铌等纳米丝。碳纳米管也是很好的贮氢材料。

碳纳米管形成的有序纳米孔洞厚膜有可能用于锂离子电池,在此厚膜孔内填充电催化的金属或合金后可用来催化分解和甲醇的氧化。Wu 和 Claye 等人研究了多壁碳纳米管嵌入 Li 的性能,得出 Li 的可逆容量在  $80 \sim 640 \text{ mAh/g}$ 。他们都认为锂的容量随着结构的无序化程度增加,即 Li 在多壁碳纳米管中的嵌入量

与碳纳米管结构的不完整有关。对于单壁碳纳米管,Claye等人的研究显示锂能可逆嵌入单壁碳纳米管样品的大部分管束中。它的可逆容量远高于石墨的可逆容量<sup>[45,46]</sup>,而且理论上认为石墨的管状结构要比片状结构活泼。随着碳纳米管的粒径减小,比表面积增大<sup>[47]</sup>,作为电极活性材料,表面增大会降低极化<sup>[48,49]</sup>,增大放电容量,因而有望具有良好的电化学活性<sup>[50]</sup>。

应当指出,除了碳纳米管外,人们已合成了其他材料的纳米管,如WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、BN、BxCyNz、类脂体、MCM-41管中管、肽、水铝英石、(或)环糊精纳米管聚集体,NiCl<sub>2</sub>纳米管以及定向排列的氮化碳纳米管等。

## 6 结语

本文对近年来碳纳米管的有关力学方面的研究进行了初步的总结。主要是从碳纳米管的结构、力学性能及其实验方法、分子动力学模拟、势函数的应用和碳纳米管力学性能的应用及应用前景几个方面对碳纳米管作了综述。碳纳米管作为新型一维功能材料越来越受到科学家和企业家的关注。有关碳纳米管的研究也更加深入,成为当前重要的国际前沿课题之一,我国科学家在这一领域已取得了若干重要进展。随着制备技术的日益成熟和力学性能等的进一步研究,相信在未来的几十年里,科学家对碳纳米管这种神奇的一维纳米材料的认识会更清楚,进而可望开发出一系列以碳纳米管为原料的实用化产品。

### References

- Xie S S. Carbonnanotubes and other nanometer materials. China Basic Science, 2000, (5): 4~7 (In Chinese) (解思深. 碳纳米管和其他纳米材料. 中国基础科学, 2000, (5): 4~7).
- Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, 354: 56~58.
- Young H L, Seong G K, David T. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2 393.
- Wong E W, Sheehan P E, Liebert C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science, 1997, 277: 1 971~1 973.
- Salvetat J P, Kuik A J. Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes. Advanced Materials 22, 1999, 22: 161.
- Ebbesen T W. Synthesis and characterization of carbon nanotubes. Rev. Mater. Sci., 1994, 24: 235.
- Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 1995, 381: 678~681.
- Tombler T W. Coupled electro-mechanical behavior of carbon nanotubes. Nature, 2000, 405: 769~772.
- Sheehan P E, Wong E W, Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science 277, 1997: 1971.
- Gao R P, Wang Z L, Bai Z G, Heer W A, Dai L M, Gao M. Nanomechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrays. The American Physical Society, 2000, 85 (3): 622~624.
- Wang Z L. Measures of single nano-structures' performance. Advances in Natural Science, 2000, 10 (7): 586~598 (In Chinese) (王中林. 单个纳米结构性能的测量. 自然科学进展, 2000, 10 (7): 586~598).
- Wang Z L, Poncharal P. Electrostatic deflections and electromechanical resonance of carbon nanotubes. Science, 1996, 273: 905.
- Meirovich L. Element of vibration analysis. New York: McGraw-Hill, 1986.
- Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J. Structural mechanics of carbon nanotubes: from continuum elasticity to atomistic fracture. Phys. Rev. Lett. 76, 1996, 2 511.
- Yu M F, Lourie O, Dyer M J, Moloni K, Kelly T F, Ruoff R S. Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load. Science, 2001, 287 (1).
- Zhang L D, Mou J M. Nano-materials and nano-structures. Beijing: Science Press, 2001 (In Chinese) (张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京:科学出版社,2001).
- Saito R. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press, 1998.
- Yakobson B I, Brabec C J, Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. Phys. Rev. Lett., 1996, 76, (4): 990~994.
- Christian S, Laszlo F. Physics of multi-wall carbon nanotubes. Phys. World, 2000, (4): 78~81.
- Wen Y H, Zhou F X, Liu Y W. Progress in Nanostructured materials. Advances in Mechanics, 2001, 31 (1): 47~61 (In Chinese) (文玉华,周富信,刘曰武. 纳米材料的研究进展. 力学进展, 2001, 31 (1): 47~61).
- Menon M, Rinzler A, Venkateswaran U D, Rao A M, Richter E, Smalley R E, Eklund P C. The molar fraction of carbon nanotubes in soot. Phys. Rev. B 59, 1999, 10 928~10 931.
- Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, Heer W A. Electrostatic deflections and electromechanical resonance of carbon nanotubes. Science, 1999, 283: 1 513.
- Ruoff R S, Tersoff J, Lorents D C, Subramoney S, Chan B. Role of metals in formation of encapsulates and single wall tubes, and effects of heat treatment on metal containing soot. Nature (London), 1993, 364: 514.
- Charlier J C, Lambin P, Ebbesen T W. Wetting, filling and decorating carbon nanotubes. Phys. Rev. B, 1996, 54: 8 377.
- Salvetat J P, Briggs G A D, Bonard J M, Bacsa R R, Kulik A J, Stockli T, Burnham N A, Forro L. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. Phys. Rev. Lett., 1999, 82: 944~946.
- Dresselhaus S, Dresselhaus G, Eklund P C. The science of fullerenes and carbon nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996.
- Venkateswaran U D, Rao A M, Richter E, Menon M, Rinzler A, Smalley R E, Eklund P C. The molar fraction of carbon nanotubes in soot. Phys. Rev. B, 1999, 59: 10 928.
- Iijima S, Brabec C, Maiti A, Bernholc J, Chem J. Mechanism of metal catalysts controlling formation of single-wall carbon nanotubes. Phys. 1996, 104: 2 089~2 091.
- Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, Nature 1996, 382: 54~56.
- Bernholc J, Brabec C J, Yakobson B I. Structural mechanics of carbon nanotubes: from continuum elasticity to atomistic fracture. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 2 511~2 514.
- Gibson L J, Ashby M F, Schajer G S, Robertson C I. Electronic structure

- of fullerene tubes. London , Proc. R. Soc. , Ser. A382 , 1982:25.
- 32 Gibson L J , Ashby M F. Cellular solids: structures and properties Pergamon , London : Oxford , 1988.
- 33 Gibson L J , Ashby M F , Zhang J. Field emitter arrays on nanotube carbon structure films. Int. J. Mech. Sci. , 1989 , 31 :635.
- 34 Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. Journal of Chemical Physics , 1980 , 72(14) :2 384 ~ 2 393.
- 35 Parrinello M , Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method. Journal of Applied Physics , 1981 , 52(12) : 7 182 ~ 7 190.
- 36 Heermann D W. Computer simulation methods in theoretical physics. Berlin : Springer-Verlag , 1990. 13 ~ 50.
- 37 Car R , Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Physical Review Letters , 1985 , 55 :2 471 ~ 2 474.
- 38 Landau D , Lifshitz E M. Elasticity theory. Pergamon : Oxford , 1986.
- 39 Allen H , Bulson P. Background to buckling. London : McGraw-Hill , 1980.
- 40 Timoshenko S , Gere J. Theory of elastic stability. New York : McGraw-Hill , 1998.
- 41 Saito R , Fujita M , Dresselhaus G , Dresselhaus M S. Electronic structure of chiral graphene tubules. Appl. Phys. Lett. , 1992 , 60 (18) :2 204 ~ 2 206.
- 42 Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. Physical Review B , 1988 , 37 :6 991 ~ 7 000.
- 43 Brenner D W. Empirical Potential for hydrocarbons for use in simulation the chemical vapor deposition of diamond films. Physical Review B , 1990 , 42 : 9 458 ~ 9 471.
- 44 Poncharal P , Wang ZL , Ugarte D. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. Science , 1999 , 283 :1 513.
- 45 Claye A , Fischer J E. Electrochemical doping of single wall carbon nanotubes with lithium. Molecular crystals and liquid crystals , 2000 , 340 :743 ~ 748.
- 46 Gao B , Kleinhammes A. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. Chemical Physics Letters , 1999 , 307 :153 ~ 157.
- 47 Claye A , Fischer J E , Metrot A. Kinetics of alkali insertion in single wall carbon nanotubes: an electrochemical impedance spectroscopy study. Chemical Physics Letters , 2000 , 330 :61 ~ 67.
- 48 Claye A , Rahman S. In situ raman scattering studies of alkali-doped single wall carbon nanotubes. Chemical Physics Letters , 2001 , 333 :16 ~ 22.
- 49 Gao B , Bower C. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. Chemical Physics Letters , 2000 , 327 : 69 ~ 75.
- 50 Jouguelet E , Mathis C , Petit P. Controlling the electronic properties of single-walled carbon nanotubes by chemical doping. Chemical Physics Letters , 2000 , 318 :561 ~ 565.

### 作者简介

高永刚 ,男 ,1976 年 10 月生 ,吉林省梅河口市人 ,汉族。中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室 (LNM) 在读研究生。研究方向为微系统力学。

施兴华 ,男 ,1978 年 2 月生 ,江苏省启东市人 ,汉族。中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室 (LNM) 在读研究生。研究方向为微系统力学。

赵亚溥 ,男 ,1963 年 8 月生 ,河北晋州人 ,汉族。中国科学院力学研究所研究员 ,博士生导师 ,非线性力学国家重点实验室 (LNM) 主任 ,理学博士。主要从事微系统力学和冲击动力学的研究。通讯地址 :北京市海淀区中关村路 15 号 LNM ,电话 :010-62541734 ,传真 :010-62561284 ,E-mail :yzhao @lnm.imech.ac.cn  
ZHAO Yapu , male , born in Hebei Province in August 1963. Ph. D. he is now the director of LNM , Institute of Mechanics , CAS. His main research interests include mechanical issues in MEMS and impact dynamics.