

# 基于金属型碳纳米管在电场中变形的柱壳理论\*

洪文亮, 郭兴明

(上海大学 上海市应用数学和力学研究所,上海 200072)

(我刊编委郭兴明来稿)

**摘要:** 提出了关于金属型碳纳米管在电场中变形的柱壳理论.借助于半球模型,得到了金属型碳纳米管在电场中的电荷与电场分布的解析解.将带电碳原子所受的电场力看作是碳纳米管的内力,根据柱壳理论碳纳米管在电场中的变形被解析地给出.结果表明:碳纳米管的长径比对碳纳米管在电场中的变形有重大影响,长径比越大,碳纳米管的变形越明显;碳纳米管的径向变形沿轴向是不均匀的,最大的径向变形出现于碳纳米管的端部;更为有意义的是,即使外加电场不够大,对于长径比很大的碳纳米管仍然可以表现出明显的变形.

**关键词:** 手性碳纳米管; 电致变形; 解析解

**中图分类号:** O343;TB383 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.3879/j.issn.1000-0887.2010.03.001

## 引言

由于碳纳米管具有非常优异的力学与电学性质,其在纳米机电系统方面表现出了巨大的应用前景<sup>[1-6]</sup>,因此研究碳纳米管的机电性质具有重要的意义.外电场,特别是强电场作用下的碳纳米管不但可以激化,在碳管上产生诱导电荷,而且可作为高效的场发射器件,而诱导的电荷又能导致碳纳米管的变形,这一有趣的性质更可以为寻找碳纳米管作为新型纳米机电系统的元件提供了重要的理论依据<sup>[7-9]</sup>.Kebrinski等<sup>[10]</sup>用密度泛函理论与经典静电学理论,研究了单壁碳纳米管在外电场中由于力学变形而产生的不稳定性.他们的结果表明,当给碳纳米管施加一外电场,碳纳米管内部的电荷会发生重新分布,同时伴随着新电荷的产生.正是由于这些新电荷产生的排斥的Coulomb作用,碳纳米管会发生变形,由于端部的新电荷比碳纳米管其他部位的电荷多,碳纳米管的端部会表现出更大的排斥作用,因此带电碳纳米管将从端部开始变得不稳定(C-C键断裂).Sun等<sup>[11]</sup>的研究以密度泛函为理论基础,研究了在注入外部电荷的物理环境下,单壁碳纳米管的力学变形问题.他们的研究表明,外部电荷的注入会促使碳纳

\* 收稿日期: 2009-09-26; 修订日期: 2010-02-04

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(10972128;10472061);教育部博士点基金资助项目(20060280015);上海市重点学科建设基金资助项目(S30106)

**作者简介:** 洪文亮(1983—),男,江西九江人,硕士(E-mail:hong246094@163.com);

郭兴明(1964—),男,湖南常德人,教授(联系人.E-mail:xmguo@shu.edu.cn).

米管发生力学变形,单壁碳纳米管的电致变形依赖碳管的手性. Guo 等<sup>[12-13]</sup>通过量子力学理论和密度泛函为依据的量子力学理论框架,深入研究了单壁碳纳米管在外加电场下的力学变形. 他们的结果显示,当外电场足够大时(  $10^9$  V/m),碳纳米管会产生足够的新电荷,以至于碳纳米管的电致变形可以达到 10% 以上. Li 等<sup>[14]</sup>利用 Coulomb 相互作用原理,研究了单壁碳纳米管的电致变形问题. Chun 等<sup>[15]</sup>在经典理论框架,探讨了碳纳米管的这一性质,结果发现,碳纳米管的电致变形同样可以由经典静电学理论计算得出,而且所得到的结果与量子力学的结果相当的吻合. Chun 等根据经典理论还得出碳纳米管在外电场中可以达到 18% 的应变.

从以上所涉及的研究单壁碳纳米管在电场中的力学变形的理论方法和结论中可以发现,对于碳纳米管的电致变形,关键之一是确定碳纳米管在外电场下的新电荷分布. 对于计算碳纳米管的新电荷分布,经典静电学理论与量子理论都是可行的<sup>[10,14-15]</sup>.

本文以经典静电学理论为框架,提出了一套关于金属性碳纳米管电致变形的壳理论. 根据经典静电学理论与量子力学理论的修正模型,计算出了碳纳米管在外电场中的新电荷分布与碳纳米管长度与半径的量的关系,并由电荷分布得到了碳纳米管内部由新电荷所产生的电场力. 根据经典壳理论,以碳原子之间的电场力为内力,得到了关于碳纳米管电致变形的轴向与径向应变的解析解. 我们的结果显示,即使长度很长半径很大的碳纳米管也可以计算出其在外电场中的电致变形,同时对于长径比很大的碳纳米管即使外场不是很大,其也会产生明显的力学变形.

## 1 碳纳米管在电场中产生的电荷与电场

在本文中所研究的单壁碳纳米管的物理简要模型由图 1 给出,一个两端开口长度为  $h$ ,半径为  $R$  的金属性单壁碳纳米管垂直地放置在接地的负极板上. 当向碳纳米管所在的两极板之间施加一强度足够的电场时,碳纳米管将会被极化,管内的电荷将会重新分布,同时伴有新的电荷产生. 正是由于这些新产生的电荷才导致了带电碳纳米管一系列有趣的物理现象与应用. 根据 Zheng 等<sup>[9]</sup>的研究结果,在图 1 所示的物理环境下,碳纳米管上新产生的电荷在负极板附近接近于 0,而在碳纳米管端部则达到最大,而且纳米管沿轴向的电荷分布可以表示为

$$\lambda(x) = \lambda_0(e^{(x-h)/h} - e^{-1}), \quad (1)$$

其中,  $\lambda(x)$  是碳纳米管沿轴向的电荷分布的线密度,  $\lambda_0$  表示端部的电荷密度. 根据这一电荷分布,则碳纳米管在外电场中的电荷总量为

$$Q = \int_0^h \lambda(x) dx = \frac{\lambda_0 h (e - 2)}{e}.$$

从上面两个方程可以看出,要确定碳纳米管在外电场的电荷分布,一个关键的问题就是求出碳纳米管端部的电荷密度. 为此,我们引进了半浮球模型,如图 1 所示. 在这个模型中,我们假设碳纳米管的长径比很大(事实上碳纳米管的长径比本来就很大,因此这一假设是合理的). 在长径比很大的情况下,按照如图 1(c)所示的对应关系,单壁碳纳米管表面上的各点可以被近似等价到半球表面上,从而碳纳米管上各点的物理性质可以被认为与半球上相对应点的性质是一致的,则半球表面可以被认为有一与碳纳米管表面电荷密度相同的电荷分布,则半球的电荷总量可以表示为

$$Q' = \frac{S_H}{S_S} Q = \frac{R}{H} Q = \frac{R \lambda_0 (e - 2)}{e}, \quad (2)$$

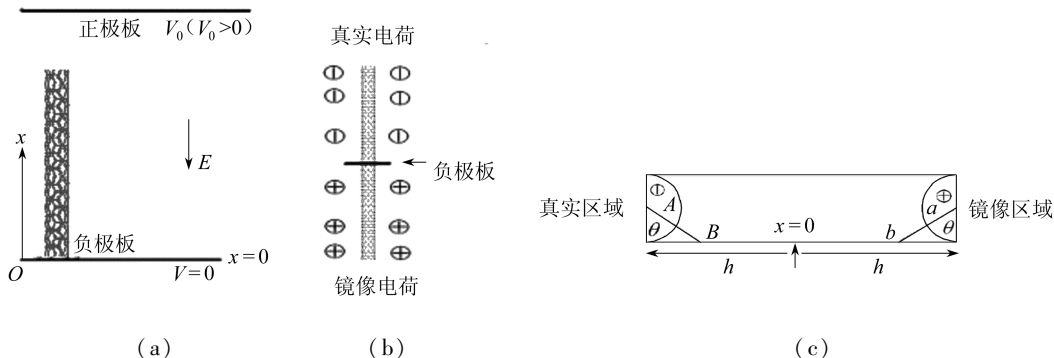


图1 单壁碳纳米管的物理简要模型

(a) 单壁碳纳米管的物理模型(负极板接地); (b) 镜像电荷模型(由于负极板接地,在碳纳米管关于负极板对称的区域存在对称分布的符号相反的镜像电荷); (c) 半浮球模型(单壁碳纳米管表面上的点A被等价到半浮球的表面上的点B;在 $x = 0$ 的右边区域是镜像区域)。

这里  $S_H, S_S$  分别是半球与碳纳米管的表面积。根据静电理论,既然负极板的电势为0,那么单壁碳纳米管的电势也为0,又由于管上的电荷为同种电荷,由此可以知道在碳纳米管关于负极板对称的区域(图1(b))存在对称分布的符号相反的镜像电荷,则半球底部顶点的电势可以用以下方程表示:

$$U = -\frac{Q'}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{Q'}{4\pi\epsilon_0(2h - R)} + E(h - R). \tag{3}$$

由于半球与碳纳米管的等价关系,半球底部顶点的电势与碳纳米管在 $x = 0$ 这一区域的电势是等价的,即 $U = 0$ 。然而对于纳米尺度的结构,经典理论还是不能完全准确地表述纳米结构在外电场下的电势分布。基于这一点,Kebinski 等<sup>[10]</sup>在密泛函理论的修正下,提出了一个在经典理论框架下的关于碳纳米管在电场中的电势分布模型(原子单位):

$$U_i = \alpha q_i + U_0,$$

这里,  $U_i$  是总电势,  $U_0$  是经典电势,  $\alpha q_i$  是由密泛函修正所得到的值,而且他们的研究表明  $\alpha$  的最佳值为  $\alpha = 0.078 \text{ nm}$ 。根据这一模型,我们得到

$$U = U_0 + \frac{\alpha q_0}{4\pi\epsilon_0}.$$

又因为碳纳米管在当前环境下的经典电势为0,即 $U_0 = 0$ ,且碳纳米管在 $x = 0$ 的电荷分布近似为0,于是有

$$U = -\frac{Q'}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{Q'}{4\pi\epsilon_0(2h - R)} + E(h - R) = \frac{\alpha q_0}{4\pi\epsilon_0}. \tag{4}$$

由此得到

$$\lambda_0 = \frac{2(2h - R)E\pi\epsilon_0}{e - 2}, \tag{5}$$

则相应的面电荷密度为

$$\lambda_0 = \frac{(2h - R)Ee\epsilon_0}{(e - 2)R} \left( e^{x/h-1} - \frac{1}{e} \right). \tag{6}$$

根据图2所示的碳纳米管中碳原子的有效面积,碳纳米管沿轴向每个原子的平均带电量可以为

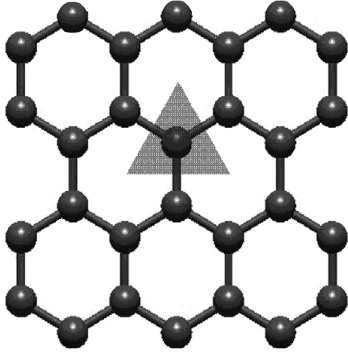
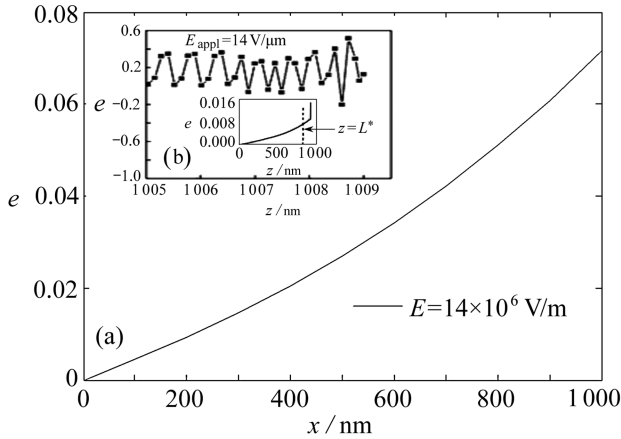


图2 碳纳米管中每个碳原子的有效面积<sup>[14]</sup>

管壁上的电荷就显得比较开口型碳纳米管的少<sup>[9-10]</sup>。由此可见,本文所得到关于碳纳米管在电场中的电荷分布情况与已有的理论是吻合的。

$$q_x = 3\sqrt{3}r_0^2\lambda_s/4,$$

$r_0$  是 C-C 键长。如图 3 所示,我们得到了(5,5)型碳纳米管沿轴向的电荷分布图。为了很好的比较我们的结果,我们引用了文献[9]在相同物理环境下的关于量子理论的闭口型碳纳米管电荷分布情况,如图 3 的内插图(a)所示。从两幅图的对比可以发现,本文所得到的开口型碳纳米管的沿轴向的电荷密度要大于闭口型碳纳米管沿轴向的电荷分布(如图 3 的内嵌图(b))。根据以往对碳纳米管在电场中的电荷分布理论,开口型的碳纳米管管壁的电荷一般都要高于闭口型碳纳米管管壁上的电荷,这是因为对于闭口型碳纳米管,有相当一部分电荷集中在碳纳米管的尖帽上,从而



(内插图(a)中的图(b)是有盖帽的碳纳米管管壁上的电荷分布)

图3 两端开口的(5,5)单壁碳纳米管在电场中的电荷分布

这些新产生的电荷对于碳纳米管的物理性质与应用有着非常重大的意义。正是由于这些电荷,碳纳米管表面上才会形成更强的电场,从而促使碳纳米管产生力学变形。由前文所述,碳纳米管表面上的各点可以被近似等价到半浮球的表面上,则两者的电场分布应该是等价的。从以往的研究结果看<sup>[16]</sup>,碳纳米管表面上由于新电荷而产生的电场分别分布在碳纳米管的轴向与径向,则由半球模型得到半球沿轴向( $E_x$ )与径向的电场( $E_r$ )分布为

$$E_x = \frac{Q'}{4\pi R^2 \epsilon_0} \sin\theta - E, E_r = \frac{Q'}{4\pi R^2 \epsilon_0} \cos\theta,$$

即为碳纳米管表面上的沿轴向与径向的电场分布,同时注意到

$$\cos\theta = \frac{R}{\sqrt{(h-x)^2 + R^2}}, \sin\theta = \frac{h-x}{\sqrt{(h-x)^2 + R^2}}.$$

正是由于新产生的强电场分布,碳原子之间才会产生很强的 Coulomb 作用,从而使得 C-C 键被拉长。由电场分布和电荷密度分布,可以得到相应碳原子轴向( $f_x$ )与径向( $f_r$ )的电场力分布:

$$f_x = \left( \frac{Q'}{4\pi R^2 \epsilon_0} \sin\theta - E \right) \lambda_s, f_r = \frac{Q'}{4\pi R^2 \epsilon_0} \cos\theta \lambda_s.$$

## 2 关于碳纳米管电致变形的柱壳理论

将碳纳米管看作一壳体模型是多年来研究纳米管在外载荷下力学变形的最主要手段之一。在柱壳理论下,主要是考察柱壳中面在外力或内力作用下的变形情况。在这里,碳纳米管的电致变形主要是由于键长被拉长,与力学加载下的变形是不同的,因而一般不会出现屈曲等不稳定现象,而是出现 C-C 键断裂等现象,因而无需考虑中面由于屈曲而产生的位移。为此,我们建立如下方程:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{N_x - \mu N_\theta}{Y\delta}, \quad \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{w}{R} = \frac{N_\theta - \mu N_x}{Y\delta}, \quad \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad N_\theta = RN_r,$$

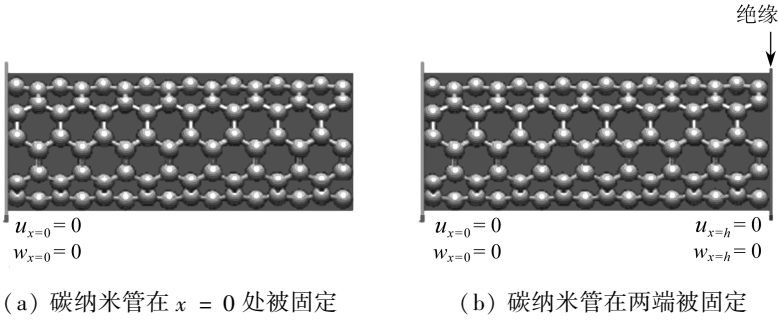


图4 单壁碳纳米管在电场中的边界条件

其中  $u, v, w$  分别表示轴向、环向和径向位移,  $N_x, N_\theta, N_r$  分别表示轴向内力、环向内力以及径向荷载,  $\mu, \delta, Y$  分别表示 Poisson 比、碳纳米管的厚度、弹性模量。由于碳原子所受的电场力是带电碳原子相互作用的结果,故而碳原子所受的电场力可以看做是碳纳米管内部的作用力,即为柱体的内力,从而有  $N_x = f_x, N_r = f_r$ 。为了解析地求解碳纳米管的变形情况,本文讨论了碳纳米管在两种不同边界条件下的电致变形的解析解,图4所示,并用如下方程表示轴向与径向应变:

$$\varepsilon_x = \frac{u_h - u_0}{h}, \quad \varepsilon_r = \frac{w}{R}.$$

首先,我们考虑在图4(a)的边界条件。在这种边界条件下,我们得到了如下的结果:

$$\varepsilon_x = \frac{\lambda_0^2(e-2)}{4\pi^2 R^2 e \varepsilon_0 Y \delta h} \left[ \frac{1}{e} (h-1-R^2\mu) + 1 - \frac{R}{e} \ln \frac{h + \sqrt{h^2 + R^2}}{R} \right] + \frac{\lambda_0 E(1-h-e)}{2\pi R Y e \delta h},$$

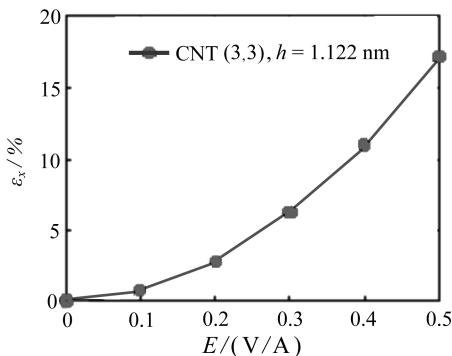
$$\varepsilon_r = \left[ \frac{\lambda_0^2(e-2)R^2 - \mu(h-x)}{4\pi^2 R^2 Y \delta e \varepsilon_0 \sqrt{(h-x)^2 + R^2}} + \frac{E\lambda_0\mu}{2Y\delta\pi R} \right] \left( e^{x/h-1} - \frac{1}{e} \right).$$

对于第二种边界条件,由于碳纳米管沿轴向被固定,如量子导线<sup>[17]</sup>、化学容器<sup>[18]</sup>,因而在这里我们只讨论了径向应变:

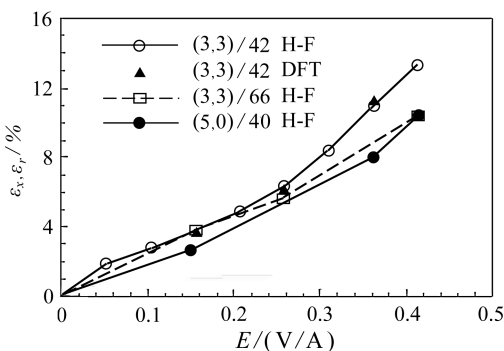
$$\varepsilon_r = \left[ \frac{\lambda_0^2(e-2)R^2 - \mu(h-x)}{4\pi^2 R^2 Y \delta e \varepsilon_0 \sqrt{(h-x)^2 + R^2}} + \frac{E\lambda_0\mu}{2Y\delta\pi R} \right] \left( e^{x/h-1} - \frac{1}{e} \right) - \left( \frac{\lambda_0^2(e-2)}{4e\pi^2 Y \delta R \varepsilon_0} + \frac{E\mu\lambda_0}{2Y\delta\pi R} \right) \left( 1 - \frac{1}{e} \right) \frac{x}{h}.$$

### 3 结果与讨论

根据以上关于带电碳纳米管的变形理论,我们得到了(3,3)型单壁碳纳米管的电致变形情况,如图5所示.可以发现,本文所得到的结果与Guo等<sup>[13]</sup>的计算结果在数量上是一致的,



(a) 本文计算所得到的结果



(b) 由文献[13]量子力学计算所得到的结果

图5 (3,3)单壁碳纳米管轴向变形与外电场的关系

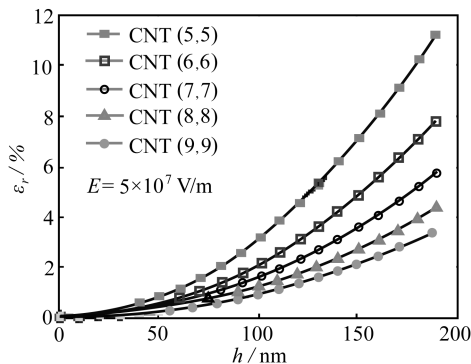


图6 电场中单壁碳纳米管轴向变形与长度的关系

同时我们还可以从数量上得到其它文献难以得到的结果.如图6所示,我们的结果还表明,长径比越大的碳纳米管的电致变形更为明显.更为有趣的是,我们的结果还表明,当碳纳米管的长径比很大时(大约300左右),当外电场的强度不是很强时(小于 $10^9$  V/m,比如 $5 \times 10^7$  V/m时),碳纳米管仍可以表现出较为明显的轴向变形(12%左右).这一结果一直以来只是被预言过,但并没有被相关计算所证实,这是由于以往的方法体系很难计算出原子数目庞大的碳纳米管系统.对于这一结果从理论上是很容易解释的,当碳纳米管的长径比很大时,

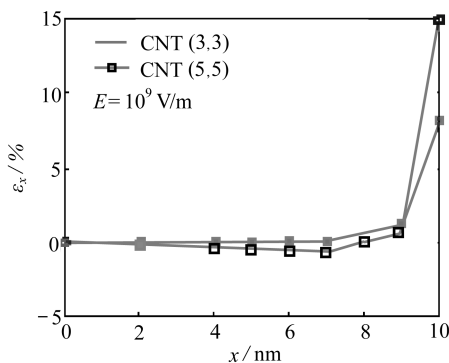


图7 单壁碳纳米管(3,3)与(5,5)在电场中沿轴向的径向变形

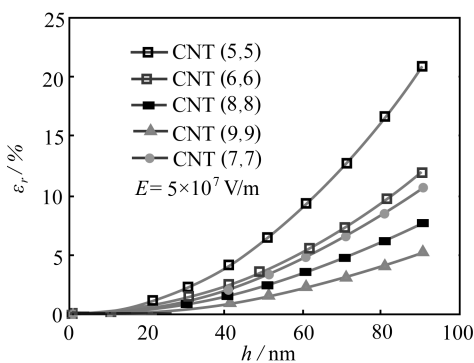


图8 单壁碳纳米管端部径向变形与半径的关系

即使外电场不是很强,碳纳米管表面还是会产生足够的电荷,形成强度很大的电场,从而使得碳纳米管也可以表现出较为明显的应变.在图7和图8中,我们描述了碳纳米管在电场的径向变形情况.对于径向应变而言,由于碳纳米管沿轴向的电荷呈指数递增,因而径向应变沿轴向

是不均匀的,而且在碳纳米管的端部会出现最大应变,这同时也说明了碳纳米管将从这里开始变得不稳定.对于第二种边界条件,我们的结果如图9所示.结果表明,在这种条件下,碳纳米管沿轴向的径向应变都是负的,也就是说碳纳米管沿轴向半径都是变小的.毫无疑问,本文所得到的结果可以从理论上为我们设计碳纳米管机电系统提供帮助和指南.比如,对于设计以碳纳米管为单元的纳米应变驱动器,应该选择长径比较大的,而对于设计以碳纳米管为单元的发射器等电子装备,如果碳纳米管长径比较小,所施加的外电场应该要大一点,而对于长径比很大的纳米管,所选电场应该稍微小一点,这样有利于保持碳纳米管结构的完整性.

## 4 结 论

本文在柱壳理论的框架下,研究了金属性碳纳米管在外电场作用下的变形性质.将电场力作为碳纳米管的内力,碳纳米管在电场中的应变被解析地给出.本文结果表明长径比对碳纳米管的变形有着重要影响,即使外电场不大,只要碳纳米管的长径比够大,碳纳米管的变形同样很明显.本文还研究了在不同边界条件下的碳纳米管的变形情况,边界条件的不同,碳纳米管的变形是不同的.由于半导体型碳纳米管在外电场中同样会产生变形<sup>[17-18]</sup>,因此我们相信本文的结果对半导体型碳纳米管的电致变形同样有指导意义.随着碳纳米管成为越来越重要的纳米机电和纳米电子设备的元件,本文的结果毫无疑问的给出了开发新的纳米机电系统的重要理论基础和设计纳米电子结构和半导体元件的理论指导.

## 参考文献:

- [1] Treacy M M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptional high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1996, **381**(20): 678-680.
- [2] Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes[J]. *Physical Review Letters*, 1997, **79**(7): 1297-1300.
- [3] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **68**(10): 1579-1581.
- [4] White C T, Robertson D H, Mintmire J W. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes[C]//Jena P, Behera S. *Clusters and Nanostructured Materials*. New York: Nova, 1996: 231-237.
- [5] Blase X, Benedict L X, Shirley E L, et al. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, **72**(21): 1878-1881.
- [6] Kane C L, Mele E J. Size, shape and low energy electronic structure of carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, **78**(10): 1932-1935.
- [7] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. Carbon nanotubes—the route toward applications[J]. *Science*, 2002, **297**(5582): 787-792.
- [8] Bonard J M, Dean K A, Coll B F, et al. Field emission of individual carbon nanotubes in the

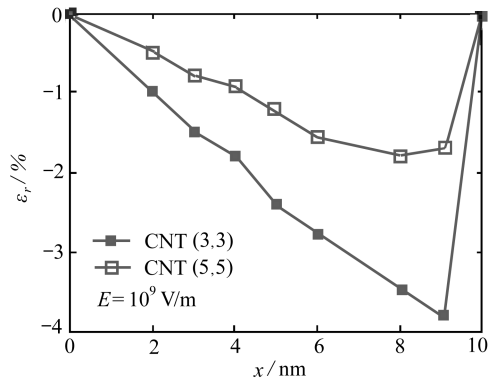


图9 在第二种边界条件下,单壁碳纳米管(3,3)与(5,5)在电场中沿轴向的径向变形

- scanning electron microscope[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, **89**(19): 197602.
- [9] ZHENG Xiao, Chen G H, Deng S Z, *et al.* Quantum-mechanical investigation of field-emission mechanism of a micrometer-long single-walled carbon nanotube[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, **92**(10): 106803. 1-106803. 4.
- [10] Koblinski P, Nayak S K, Zapol P, *et al.* Charge distribution and stability of charged carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, **89**(25): 255503. 1-255503. 4.
- [11] Sun G Y, Kurti J, Kertesz M, *et al.* Dimensional changes as a function of charge injection in single-walled carbon nanotubes[J]. *JACS*, 2002, **124**(50): 15076-15080.
- [12] Guo Y F, Guo W L. Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes under tensile loading and electric field[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, **36**(7): 805-811.
- [13] Guo W L, Guo Y F. Giant axial electrostrictive deformation in carbon nanotubes[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, **91**(11): 115501. 1-115501. 4.
- [14] Li C Y, Chou T W. Charge-induced strains in single-walled carbon nanotubes[J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(18): 4624-4628.
- [15] CHUN Yu-li, CHOU Tsu-wei. Theoretical studies on the charge-induced failure of single-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, **45**(5): 922-930.
- [16] Kokkrakis G C, Modinos A, Xanthakis J P. Local electric field at the emitting surface of a carbon nanotube[J]. *J Appl Phys*, 2001, **91**(7): 4580-4584.
- [17] Tans S J, Devoret M H, Dai H J, *et al.* Individual single wall carbon nanotubes as quantum wires[J]. *Nature*, 1997, **386**(6624): 474-477.
- [18] Snow E S, Perkins F K, Houser E J, *et al.* Chemical detection with a single-walled carbon nanotubes capacitor[J]. *Science*, 2005, **307**(5717): 1942-1945.

## Deformation of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in the Electric Field Based on Elastic Theory

HONG Wen-liang, GUO Xing-ming

(*Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics,  
Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China*)

**Abstract:** The electromechanical properties of metallic single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) in the electric field are demonstrated via a column shell model. A model of hemisphere was introduced to determine the charge distribution and local electric field on SWCNTs. It is shown that, regarding the SWCNT's as an elastic column shell, the analytical solutions of charged SWCNT's axial strain and radial strain are obtained. Single-walled carbon nanotubes with higher aspect ratio can show greater deformation and the greatest radial deformation appears at the end of the tube, and significant axial strain can be induced in CNTs with long length (around 100 nm) even though the applied electric field is not strong enough; when the SWCNTs are fixed at both ends the radius of SWCNTs become smaller along axial position. These results re-round to our understanding of metallic SWCNTs' electromechanical properties in the electric field and SWCNTs' applications on nanoelectronic device and nanoelectromechanical systems.

**Key words:** single-walled carbon nanotubes; charged deformation; analytis solution