

单壁纳米碳管的声子谱研究*

肖 杨^{1)†} 颜晓红¹⁾ 曹觉先^{1)‡} 丁建文^{1)‡}

¹⁾ 湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭 411105)

²⁾ 湘潭大学力学与材料工程研究所, 湘潭 411105)

(2002 年 9 月 16 日收到, 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

通过五步旋转操作方便地得到了不同位置原子间的力常数矩阵, 从而可以使对各种不同类型管的声子谱的计算变得简便. 计算表明, 非螺旋的扶手椅型(n, n)管与锯齿型($n, 0$)管的非简并和二重简并模式数分别为 12 和 $6(n-1)$, 这与从群论等方法所得结果相符.

关键词: 纳米碳管, 声子谱, 振动模式密度, 动力学矩阵

PACC: 6320D, 6322

1. 引 言

自从纳米碳管被成功制备以来^[1], 纳米碳管及其阵列的研究已成为当前的前沿课题之一^{—[2-11]}. 由于晶格振动对物质的力、热、光、电等物理性质有重要影响, 研究纳米碳管的声子谱性质可以帮助人们更好地理解其物理实质^[12]. 采用布里渊区折叠法(ZF), Jishi 等人^[12]研究了纳米碳管的晶格振动特征, 虽然难以得到呼吸模式, 但其首次从理论上得到了纳米碳管的声子谱结构. 之后, 人们发展了共价力场(VFF) De Launay 模型等^[13, 14]研究各种管型的声子谱性质, 得到了一些有趣的结论, 但有些与实验不太相符^[15].

1998 年, Saito 等人^[16]采用力常数模型计算了纳米碳管的声子谱. 引入力常数矩阵, 通过一系列旋转操作可以得到任意两原子间的力常数矩阵, 由此可较完整地得到其振动模式, 包括呼吸模式^[16]. 所得结果也与采用 Raman 光谱所测得的实验结果^[17]比较符合, 但其复杂的旋转操作使构造动力学矩阵不够简便. 本文采用一套简便而有效的旋转操作, 大大简化了动力学矩阵的计算. 应用该动力学矩阵, 可以方便地计算不同类型纳米碳管的声子谱和振动模式密度.

2. 单壁纳米碳管的晶格动力学

考虑(n, m)纳米碳管管壁上原子 i [$i = 1, 2, \dots, N = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}$, 其中 d_R 为 $(2n + m)$ 和 $(n + 2m)$ 的最大公约数], 其运动方程可写成

$$M_i \ddot{u}_i = \sum_j K^{(i,j)} (u_j - u_i), \quad (1)$$

其中 M_i , u_i 分别为原子 i 的质量、位移矢量, $K^{(i,j)}$ 为原子 i 和原子 j 之间的力常数矩阵, \sum_j 为对原子 i 在管壁上的所有近邻原子 j 求和. 设位移矢量 u_i 具有格波形式:

$$u_i = U_i \exp[-i(k \cdot R_i - \omega t)], \quad (2)$$

则(1)式可化为

$$\left(\sum_j K^{(i,j)} - M_i \omega^2 I \right) U_i = \sum_j K^{(i,j)} \exp(iK \cdot \Delta R_{ij}) U_j, \quad (3)$$

其中 I 为 3×3 单位矩阵, $\Delta R_{ij} = R_i - R_j$. 记 $U = (U_{1x}, U_{1y}, U_{1z}, \dots, U_{Nx}, U_{Ny}, U_{Nz})^T$, 则方程(3)可写成矩阵形式:

$$D(k)U = \begin{pmatrix} D^{1,1} & D^{1,2} & \dots & D^{1,N} \\ D^{2,1} & D^{2,2} & \dots & D^{2,N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D^{N,1} & D^{N,2} & \dots & D^{N,N} \end{pmatrix} U = 0. \quad (4)$$

* 湖南省优秀中青年基金(批准号 00JZY2138)和湖南省教育厅科学研究项目(批准号 02C572)资助的课题.

† E-mail: xiao_yang_3@163.com

显然, $D(\mathbf{k})$ 为 $3N \times 3N$ 维动力学矩阵, 其中 D^{ij} 为 3×3 分块矩阵, 可表示为

$$D^{(ij)}(\mathbf{k}) = \left(\sum_{j''} K^{(ij'')} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K^{(ij')} \exp(i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij'}), \quad (5)$$

其中 $\sum_{j''}$ 为对 i 原子的所有四近邻距离以内的原子求和, $\sum_{j'}$ 为对 j 原子的所有等价原子求和. (4) 式对应的久期方程为

$$|D(\mathbf{k})| = 0. \quad (6)$$

根据(5)式, 需要确定管壁上任意两原子 p, q 之间的力常数矩阵 $K^{(pq)}$. 假定原子 p, q 在 xy 平面内且均位于 x 轴上, 如图 1 所示, 两原子间的力常数矩阵 $K_0^{(pq)}$ 为

$$K_0^{(pq)} = \begin{pmatrix} \phi_r & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ii} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{i0} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

其中 $\phi_r, \phi_{ii}, \phi_{i0}$ 分别代表沿径向方向、平面内垂直于径向方向和 xy 平面法线方向上的力常数, 其参数见表 1^[18].

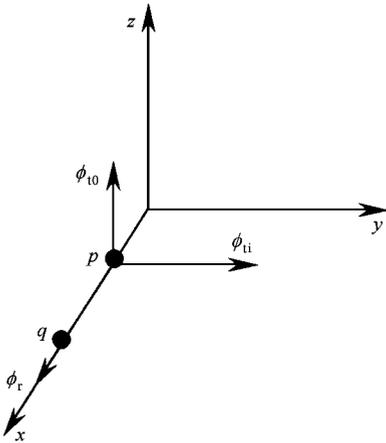


图 1 原子 p, q 之间的作用力

表 1 力常数参数 (10^{-1}N/cm)

径向	切向	
$\phi_r^{(1)} = 36.50$	$\phi_{ii}^{(1)} = 24.50$	$\phi_{i0}^{(1)} = 9.82$
$\phi_r^{(2)} = 8.80$	$\phi_{ii}^{(2)} = -3.23$	$\phi_{i0}^{(2)} = -0.40$
$\phi_r^{(3)} = 3.00$	$\phi_{ii}^{(3)} = -5.25$	$\phi_{i0}^{(3)} = 0.15$
$\phi_r^{(4)} = -1.92$	$\phi_{ii}^{(4)} = 2.29$	$\phi_{i0}^{(4)} = -0.58$

p, q 从 x 轴旋转到管壁上, 如图 2 所示. T_a, T_b, T_c, T_d, T_e 分别代表绕 z 轴旋转 $\pi/2$ 、绕 y 轴旋转 $\pi/2$ 、绕 x 轴旋转 α 角、绕 z 轴旋转 φ 角、绕 z 轴旋转 ψ 角, 其中

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{z_q - z_p}{l_n}\right), \quad (8)$$

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{\sqrt{(x_q - x_p)^2 + (y_q - y_p)^2}}{d}\right), \quad (9)$$

$$\psi = \arctan\left(\frac{y_p}{x_p}\right), \quad (10)$$

其中 x_p, y_p, z_p 为 p 原子的直角坐标分量, l_n 为石墨平面上第 n 近邻原子间的距离:

$$l_1 = d_{C-C}, \quad (11)$$

$$l_2 = \sqrt{3} d_{C-C}, \quad (12)$$

$$l_3 = 2d_{C-C}, \quad (13)$$

$$l_4 = \sqrt{7} d_{C-C}, \quad (14)$$

其中 $d_{C-C} = 0.142 \text{nm}$ 为碳—碳原子间的距离. 由于旋转操作对应于力常数矩阵的么正变换, 原子 p, q 之间的力常数矩阵有如下形式:

$$K^{(pq)} = U^{-1} K_0^{(pq)} U, \quad U = S_{T_a} S_{T_b} S_{T_c} S_{T_d} S_{T_e}, \quad (15)$$

其中 S_{T_a}, \dots, S_{T_e} 为 T_a, \dots, T_e 操作的么正变换矩阵. 例如, T_a 操作(绕 x 轴旋转 $\pi/2$)对应的么正矩阵 S_{T_a} 为

$$S_{T_a} = \begin{pmatrix} \cos\pi/2 & \sin\pi/2 & 0 \\ -\sin\pi/2 & \sin\pi/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

根据(8)(9)和(10)式, 仅利用管壁上两原子的位置坐标即可确定旋转角, 从而可确定么正矩阵. 这样将大大地简化动力学矩阵的构造, 使得考察纳米碳管特别是手性纳米碳管的动力学行为变得简单而方便. 将所求得的力常数矩阵代入久期方程(6), 即可得到不同类型纳米碳管的声子谱和振动模式密度.

3. 计算结果与讨论

图 3 计算了二维石墨片的声子谱和振动模式密度. 从图 3(a)可以看出, 二维石墨片的声子谱有 6 支振动模式, 包括 3 支声学模式和 3 支光学模式. 这 3 支声学模式按频率增加的顺序依次为: out-of-

引入五步旋转操作 T_a, T_b, T_c, T_d, T_e , 可将原子

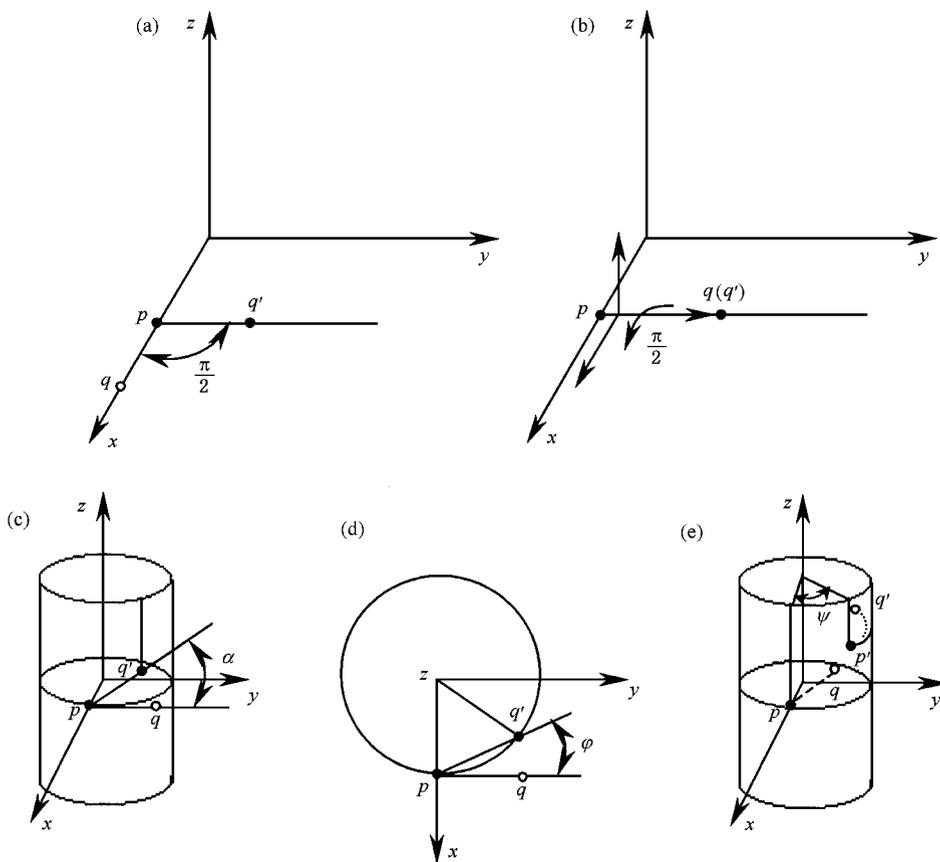


图2 原子 p, q 由 x 轴到碳管管壁的五步旋转操作 (a)为 T_a : pq 矢量绕 z 轴旋转 $\pi/2$; (b)为 T_b 绕 y 轴旋转 $\pi/2$; (c)为 T_c 绕 x 轴旋转 α 角 (d)为 T_d 绕 z 轴旋转 φ 角 (e)为 T_e 绕 z 轴旋转 ψ 角

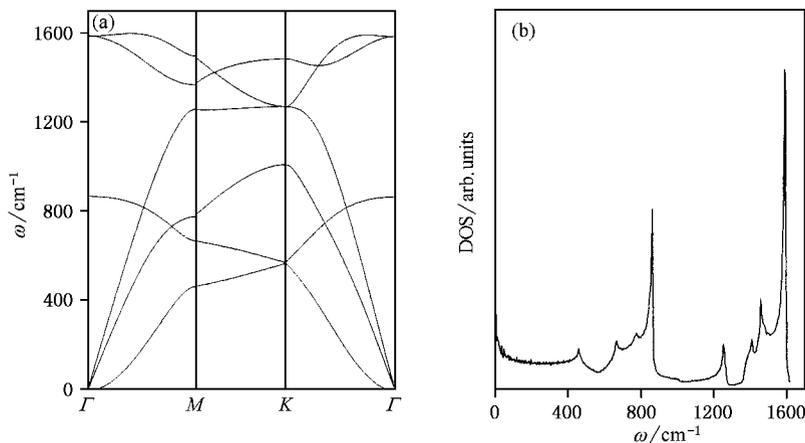


图3 石墨片的(a)声子谱和(b)振动模式密度

plane 模式 ,in-plane tangential 模式 ,in-plane stretching 模式. 在 Γ 点附近 ,out-of-plane 模式的曲线呈现抛物线关系 ,而另两支声学模式均呈线性关系. 图 3 (b) 给出石墨片的振动模式密度. 从图 3(b) 可以看出 ,振动模式密度曲线呈现许多 van Hove 奇异峰.

不过 ,低频段振动模式密度曲线比较平坦 ,这主要是由于 out-of-plane 模式曲线呈抛物线关系所致^[19]. 我们所计算石墨片的声子谱与实验结果符合甚好^[20].

作为示例 ,图 4 给出扶手椅型(6,6)纳米碳管和锯齿型(6,0)纳米碳管的声子谱. 从图 4 可以看

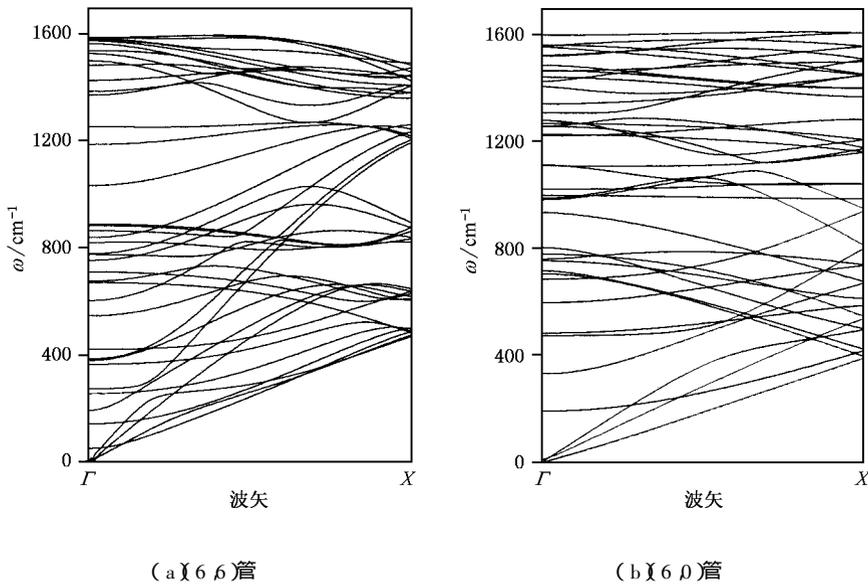


图 4 纳米碳管的声子谱

出(6,6)纳米碳管与(6,0)纳米碳管均包含42支独立的振动模式,且在 Γ 点附近3支为声学模式,其中包括一支二重简并横声学波模式、一支纵声学波模式和一支扭波模式.与石墨片的声子谱不同,这3支声学波模式均呈线性关系.此外,扶手椅型(n,n)管和锯齿型($n,0$)管的独立振动模式数目均为 $12 + \alpha(n-1)$,其中12支为非简并, $\alpha(n-1)$ 支为二重简并.这一结论与Alon^[21]利用群的不可约表示所分析得到的纳米碳管的振动模式数一致.从图4(a)所示的声子谱可以看出(6,6)纳米碳管振动模式在 X 点形成一些有一定展宽的振动模式群.随着波矢 k 增加,1600 cm^{-1} 附近的曲线呈现下降趋势.然而,与扶手椅型管不同,锯齿型管的振动模式在 X 点比较散乱,且1600 cm^{-1} 附近的曲线显得比较平坦.

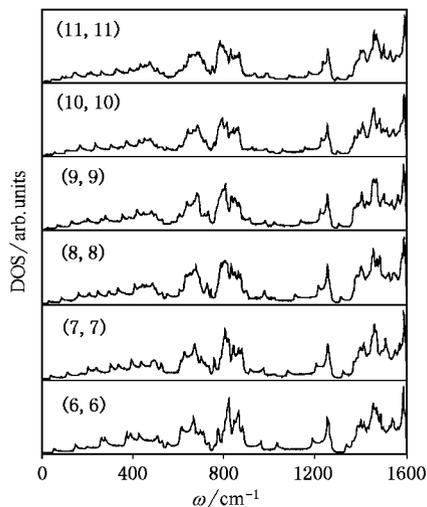
图5分别给出扶手椅型、锯齿型、手性管的振动模式密度.从图5可看出,在 $\omega=0$ 点,所有纳米碳管的振动模式密度值均趋近于零,而石墨片为一有限值,这与Saito等人^[16]所得计算结果一致.但是,与Saito等人所得计算结果不同的是在低频段($0 < \omega < 600\text{cm}^{-1}$)纳米碳管的振动模式密度呈现量子化特征,出现了许多van Hove奇异峰.这主要是由于二维石墨片卷成纳米碳管后,碳管的量子尺寸效应所致^[22].随着管径增大,低频段van Hove奇异峰逐渐向低频移动,这使得大管径的纳米管在较低温度下可实现声子激发^[23,24].此外,我们研究了声子在纳米碳管管轴方向上的输运性质,发现声子的均方

根速率在低频段呈现量子化特征,这可能与低频段量子化的声子谱有关.如图5(a)所示,扶手椅型管的振动模式密度曲线在 $600 < \omega < 1000\text{cm}^{-1}$ 频段呈现两个明显的峰群,1000 $< \omega < 1200\text{cm}^{-1}$ 频段曲线却与石墨片相似,显得比较平坦.而锯齿型管却不同,其振动模式密度曲线在1000 $< \omega < 1200\text{cm}^{-1}$ 频段呈现尖而高的峰(如图5(b)所示).对于手性管,其振动模式密度曲线在该频段,则随着螺旋角的增大,逐渐由锯齿型管的尖而高特征过渡到扶手椅型管的平坦特征(如图5(c)所示).其计算结果与Rols等人^[25]通过非弹性中子散射谱测量的单壁纳米碳管的振动模式密度基本一致.在高频段($1200 < \omega < 1600\text{cm}^{-1}$)所有纳米碳管的振动模式密度已不敏感于其管径,该结果与纳米碳管的拉曼光谱实验相符,这可能是由于高频光学模式更多决定于碳原子的局域运动.

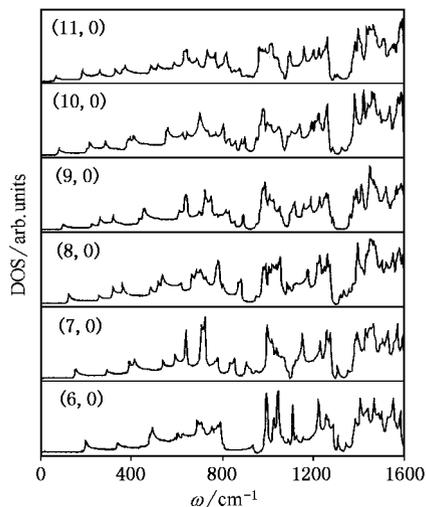
图6示出纳米碳管振动模式中前两个移动的van Hove奇异峰与管径的关系.可以看出,纳米碳管van Hove奇异峰的位置与管径满足 $\omega \propto d^{-x}$ 关系,其中对于锯齿型管、扶手椅型管和手性管 x 的值分别为1.71, 0.97; 2.28, 1.92; 1.98, 1.84.从 $\omega \propto d^{-x}$ 关系可以看出,无论管种如何,当管径 $d \rightarrow \infty$ 时,前两个峰位将趋于一致.该结果与Saito对低频段的光谱模式分析^[16]一致.

4. 结 论

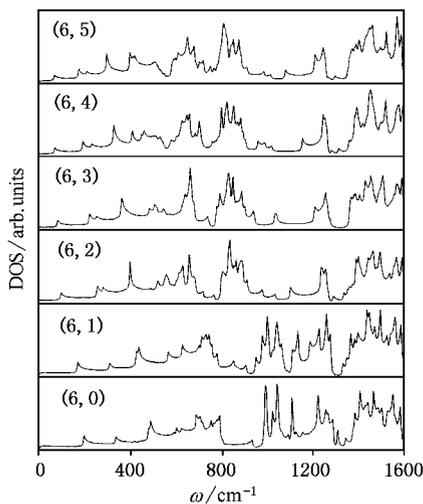
本文采用晶格动力学理论,基于力常数模型详



(a) 扶手椅型管



(b) 锯齿型管



(c) 手性管

图 5 纳米碳管的振动模式密度

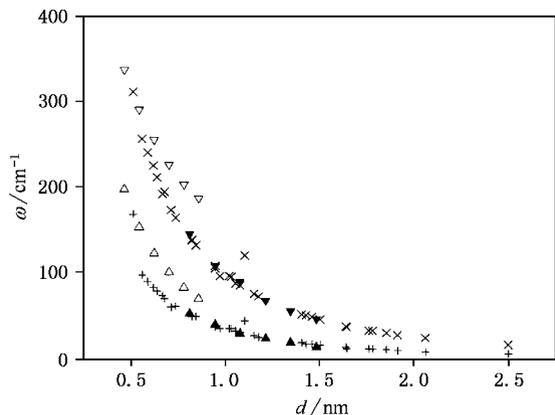


图 6 振动模式密度前两个 van Hove 奇点峰的频率与管径的关系 + 为第 1 峰(n, m)管, \times 为第 2 峰(n, m)管, \triangle 为第 1 峰($n, 0$)管, ∇ 为第 2 峰($n, 0$)管, \blacktriangle 为第 1 峰(n, n)管, \blacktriangledown 为第 2 峰(n, n)管

细研究了单壁纳米碳管的声子谱。计算表明,扶手椅型(n, n)管和锯齿型($n, 0$)管的振动模式数均为 $12 + \alpha(n - 1)$, 其 3 支声学模式在 Γ 点附近均呈现线性关系。纳米碳管的振动模式密度在总体上类似于石墨片,但在低频段($0 < \omega < 600\text{cm}^{-1}$) ,振动模式密度呈现量子化特征,出现了许多 van Hove 奇异峰,而石墨片却比较平坦。随着管径的增大,低频段的 van Hove 奇异峰逐渐向低频移动,且前两个峰位与管径满足 $\omega \propto d^{-x}$ 关系,其中 $x = 1.71, 0.97; 2.28, 1.92; 1.98, 1.84$ 分别对应锯齿型、扶手椅型和手性纳米碳管的三组不同值。

- [1] Ijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Sun L F , Xie S S , Liu W , Zhou W Y , Liu Z Q , Tang D S , Wang G and Qian L X 2000 *Nature* **403** 384
- [3] Pan Z W , Xie S S , Chang B H , Wang C Y , Lu L , Liu W , Zhou W Y , Li W Z and Qian L X 1998 *Nature* **394** 631
- [4] Shen W D , Jiang B , Han B S and Xie S S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3634
- [5] Zhou C W , Kong J , Erhan Y and Dai H J 2000 *Science* **290** 1552
- [6] Kong J , Nathan F , Zhou C W , Pan S , Cho K J and Dai H J 2000 *Science* **287** 622
- [7] Fan S S , Michael C , Thomas T , Cassell A and Dai H J 1999 *Science* **283** 512
- [8] Li H N , Xu Y B , Li H Y , He P M and Bao S N 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 273 [in Chinese] 李宏年、徐亚伯、李海洋、何丕模、鲍世宁 1999 *物理学报* **48** 273]
- [9] Sun J P and Wang T H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2096 [in Chinese] [孙劲鹏、王太宏 2002 *物理学报* **51** 2096]
- [10] Cao J X , Yan X H , Ding J W , Wang D L and Lu D 2002 *J. Phys. Soc. Japan* **71** 1339
- [11] Cao J X , Yan X H , Ding J W and Wang D L 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 271
- [12] Jishi R A , Venkataraman L , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 77
- [13] Charlier A , McRae E , Charlier M F , Spire A and Forster S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6689
- [14] Popov V N , Van Doren V E and Balkanski M 2001 *Phys. Rev. B* **61** 3078
- [15] Yi W , Lu L , Zhang D L , Pan Z W and Xie S S 1999 *Phys. Rev. B* **59** R9015
- [16] Saito R , Takeya T , Kimura T , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4145
- [17] Rao A M *et al* 1997 *Science* **275** 187
- [18] Al-Jishi R and Dresselhaus G 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4514
- [19] Aizawa T , Souda R , Otani S , Ishizawa Y and Oshima C 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11469
- [20] Oshima C , Aizawa T , Souda R , Ishizawa Y and Sumiyoshi Y 1988 *Solid State Commun.* **65** 1601
- [21] Alon O E 2001 *Phys. Rev. B* **63** 201403
- [22] Hone J , Batlogg B , Benes Z , Johnson A T and Fischer J E 2000 *Science* **289** 1730
- [23] Hone J , Whitney M , Piskoti C and Zettl A 1999 *Phys. Rev. B* **59** R2514
- [24] Benedict L X , Louie S G and Cohen M L 1996 *Solid State Commun.* **100** 177
- [25] Rols S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5222

Phonon spectrum of single-walled carbon nanotubes *

Xiao Yang¹⁾ Yan Xiao-Hong¹⁾ Cao Jue-Xian¹⁾²⁾ Ding Jian-Wen¹⁾²⁾

¹⁾ Faculty of Materials and Photoelectronic Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

²⁾ Institute of Mechanics and Material Engineering , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

(Received 16 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

The phonon spectra are calculated within the frame of force constant model. By virtue of five rotation operations determined by the coordinates of carbon atoms , it is convenient for us to obtain the force matrix. The calculations show that there are only 12 non-degenerate phonon branches and $6(n-1)$ degenerate branches for armchair (n, n) tube and zigzag $(n, 0)$ tube.

Keywords : carbon nanotube , phonon spectrum , vibrational density of states , dynamical matrix

PACC : 6320D , 6322

* Project supported by the Foundation for Young Scientists of Hunan Province , China (Grant No. 00JZY2138) and the Science Foundation of Education Bureau of Hunan Province , China (Grant No. 02C572).