

# 接枝羧基的有限长碳纳米管电子结构的第一性原理研究\*

张 华<sup>1,2)†</sup> 陈小华<sup>1)</sup> 张振华<sup>2)</sup> 邱 明<sup>2)</sup> 许龙山<sup>1)</sup> 杨 植<sup>1)</sup>

1) 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

2) 长沙理工大学物理与电子科学系, 长沙 410076)

(2005 年 10 月 19 日收到, 2005 年 12 月 15 日收到修改稿)

基于局域密度泛函理论, 采用第一性原理方法, 建立了对(5,5)型和(9,0)型有限长碳纳米管接枝羧基官能团的原子模型, 通过计算其电子分布和态密度的变化, 讨论羧基官能团对碳纳米管电子结构和电子输运特性的影响. 计算表明, 接枝羧基的碳纳米管, 其电子结构明显改变, 其费米能级上的电子态密度下降, 最高占据轨道上的非定域程度减弱, 致使电子输运性能呈下降趋势.

关键词: 碳纳米管, 密度泛函理论, 电子结构

PACC: 7280T, 7120H, 6148

## 1. 引 言

自 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup> 发现碳纳米管 (Carbon nanotube, CNT) 以来, 由于其在电学和力学等方面的独特性能以及在分子器件与复合材料等领域的潜在应用前景, CNT 作为理想的准一维纳米材料, 受到了物理学、化学和材料学界的广泛关注, 研究人员在 CNT 的制备、结构、性能等方面开展了大量富有成效的实验和理论研究<sup>[2-6]</sup>. Zhang 等人<sup>[7-9]</sup> 对纯的单壁碳纳米管 (SCNTs) 的电子输运性能、磁化特性进行了研究, Lou 等人研究了荷电时 SCNTs 的电子结构和能带特性<sup>[10-13]</sup>, Chico 等人通过比较费米面上态密度研究了引入 5/7 对缺陷后碳纳米管的电子结构, 认为碳纳米管异质结是潜在的纳米电子器件<sup>[14, 15]</sup>; 虽然这些研究在 SCNTs 的电学性能方面取得了一定的进展, 但没有涉及到掺杂或接枝后碳纳米管电子结构的研究.

近年来, 有关 CNT 应用的研究逐渐成为热点. 其中, 以 CNT 作为增强相的 CNT 复合材料的研究也有了一定的突破, 但该研究一直面对 CNT 与基体材料的结合不强的问题, 于是为了改善 CNT 与基体材料的结合, 对 CNT 进行改性和掺杂的研究成为新的实验研究热点<sup>[16]</sup>. Chen 等人开展了对 CNT 进行纯化处理和化学改性的实验研究, 通过红外光谱表征

了羧基、羟基等分子官能团能够被接枝到 CNT 上, 由于这些官能团可以提高 CNT 的活性, 有利于 CNT 与其他基体材料的结合, 因此用改性后的 CNT 作为增强相制备的复合材料具有更好的耐磨性、耐腐蚀性和更高的硬度等<sup>[17, 18]</sup>. 这些实验研究主要是讨论对 CNT 进行化学改性后, 接枝官能团能提高 CNT 的活性, 使得 CNT 与基体材料的结合得到加强, 相对于以未经改性的 CNT 作为增强相, 能够制备出性能更优的复合材料, 但并没有讨论接枝官能团后 CNT 本身性能的变化. 而被接枝的官能团对 CNT 电学、力学、热学性能的影响关系到复合材料性能的增强机理, 这对碳纳米管复合材料的研究是至关重要的. 因此, 本文利用基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的第一性原理方法对接枝羧基的 SCNTs 的电子结构和输运性能进行初步的研究, 旨在对纳米材料设计和 CNT 改性、掺杂以及高性能碳纳米管复合材料的实验研究等方面提供理论参考.

## 2. 模型建构

### 2.1. 碳纳米管模型

碳纳米管是由石墨层卷曲而成的无缝圆筒, 通常两端被类似半球状的富勒烯封闭, 可通过机械球

\* 国家自然科学基金 (批准号 50372020), 湖南省自然科学基金 (批准号 03JJY3013) 和湖南省教育厅科研项目 (批准号 04CC080) 资助的课题.

† E-mail: csustzhz@sohu.com.

磨或化学腐蚀等方法使一端或两端开口。考虑到开口 CNT 的活性大而被选作复合材料的实际增强相, 我们建立了两端开口的 SCNTs 模型。

SCNTs 以管壁展开后, 通常用平面手性矢量  $C_h = n a_1 + m a_2$  来标识<sup>[41]</sup>,  $a_1$  和  $a_2$  为管壁网格的单位矢量, 其长度均为  $a$ ,  $n$  和  $m$  为整数, 因此

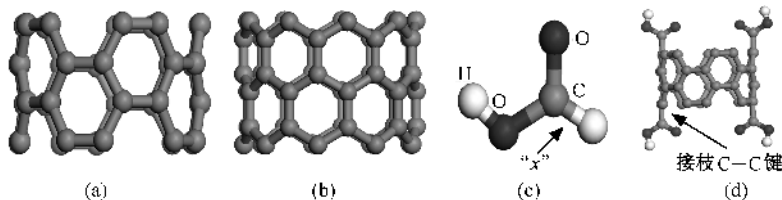


图1 分子模型 (a) 两端开口的椅型(5,5)碳纳米管模型 (b) 两端开口的锯齿型(9,0)碳纳米管模型 (c) 羧基官能团模型 (d) 接枝四个羧基官能团的(5,5)碳纳米管模型

由于 CASTEP 软件只能处理周期性结构, 在建模时将碳纳米管模型构建成一个超元胞。为了忽略各元胞中碳纳米管之间的影响, 我们将晶格参数 ( $a, b, c$ ) 设定为(2, 2.4, 2)nm, 并使 CNT 处在元胞的正中间, 尽量增大碳纳米管之间的距离。

## 2.2. 接枝模型

先建立羧基官能团的分子模型如图 1(c) 所示, 其中“ $x$ ”原子为 SCNTs 中被接枝的 C 原子。然后在 SCNTs 的端口上某一对称位置分别接上 1—8 个羧基官能团。为使模型具有可比性, 我们按照一定的对称性来选择“ $x$ ”原子在 SCNTs 中的位置, 并使接枝形成的 C—C 键平行 SCNTs 的管轴方向, 如图 1(d) 所示。

## 3. 理论模型

本文用基于局域密度泛函理论(LDFT)<sup>[19, 20]</sup>的 CASTEP 程序, 运用第一性原理的计算方法, 计算接枝后 SCNTs 电子结构的变化, 讨论接枝对 SCNTs 的电子输运性能的影响。

局域密度泛函理论对大块材料和分子与原子团簇的基态性质的预测都有惊人的准确性。为解决多电子问题, 第一性原理在计算能带结构时, 将内层电子用赝势进行合理近似, 然后精确求解单电子量子力学本征方程。于是固体总能量  $E$  表示为:  $E = U_{ii} + U_{ie} + U_{ee} + T_e$ 。其中  $U_{ii}$ ,  $U_{ie}$  和  $U_{ee}$  分别是离子-离子, 离子-电子和电子-电子 Coulomb 能,  $T_e$  是电子动

能。因为离子采用经典处理, 第一项表示成只依赖于原子间距离的对势的和。计算后三项时, 密度泛函理论(DFT)将电子波函数替代成以基态电子密度  $n(r)$  为基本变量的方程。DFT 有两个主要结论: 1) 后三项可以严格地表示成含  $n(r)$  的项。2) 电荷密度  $n(r)$  可以表示成有效单电子贡献的和:  $n(r) = \sum_v |\Psi_v(r)|^2$ , 其中单电子波函数  $\Psi$  满足有效 Schrödinger 方程, 即

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Psi_v(r) = E_v \Psi_v(r), \quad (1)$$

其中  $V_{\text{eff}}$  是单电子有效势函数, 包括离子间的 Coulomb 势、与其他电子间的 Coulomb 势和电子交换关联势。这种效应既由于反对称电子波函数不允许相同自旋的电子紧密靠近, 也因为电子间的静电排斥作用, 很难精确计算电子交换相关势, 通常根据局域密度近似(local density approximation)得到。局域密度近似假设基点  $r$  处的电子交换相关势只与  $n(r)$  值有关, 可以用均匀电子气模型处理, 它的平移对称性可以简化计算。对于给定的周期性体系, 单电子波函数满足以下关系:

$$\Psi(r + \mathbf{R}) = e^{ik \cdot \mathbf{R}} \Psi(r), \quad (2)$$

其中  $\mathbf{R}$  是实空间任一点阵矢量,  $k$  是满足单胞表面波函数要求的边界条件。态密度(Density of States, DOS)定义为

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)), \quad (3)$$

其中  $E_n(k)$  表示第  $n$  个能级。  $N_n(E) dE$  对应第  $n$  个能级在  $E$  到  $E + dE$  能量区间中所允许的电子状

态数.

在计算时,我们将 CASTEP 软件计算的“品质”选择为“精细”,相应的截断能量(Energy cutoff)为 310eV.

## 4. 计算结果与分析

### 4.1. 羧基官能团对(5,5)型有限长碳纳米管的影响

图 2 表示未接枝时纯净的(5,5)型有限长碳纳米管的电子态密度分布,费米能级附近电子态密度非常高,表明该 SCNTs 具有良好的导电性,是金属型管.

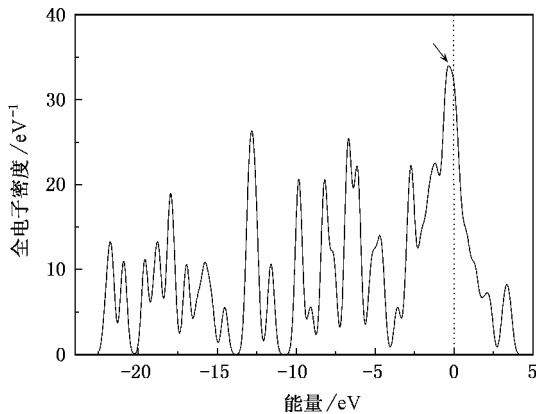


图 2 未接枝时椅型(5,5)碳纳米管的电子态密度分布

图 3 表示接枝 0—8 个羧基官能团时(5,5)型有限长碳纳米管在费米能级附近的电子态密度的局部放大图.可以看到,随着接枝羧基个数的增加,费米能级附近的 DOS 十分有规律地逐渐下降,导致 SCNTs 的电子输运性能逐渐降低,说明接枝后(5,5)型有限长碳纳米管有从金属型逐渐变为半导体型的趋势.

图 4 中(a)和(b)表示未接枝时(5,5)型有限长碳纳米管的电子分布的切面图,其电子分布具有与 SCNTs 相同的完美的对称性,相邻两条等能线之间的间距相对较宽,因此其电子分布具有非定域性,有利于电子的输运,碳纳米管呈现金属型.图 4(c)表示接枝 4 个羧基官能团时电子分布的切面图,为使切面图具有可比性,图 4(b)与(c)均在相同位置取平行管轴方向的切面.将图 4(c)与(b)进行比较发现,相邻两条等能线之间的间距相对较窄,电子的非定域性下降.说明接枝破坏 SCNTs 的电子结构的

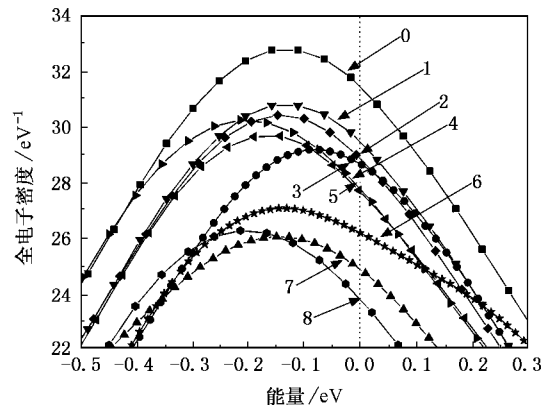


图 3 接枝 0—8 个羧基官能团的(5,5)型碳纳米管在费米能级附近的态密度分布放大图.数字“0—8”分别代表羧基官能团的个数.费米能级取为 0eV

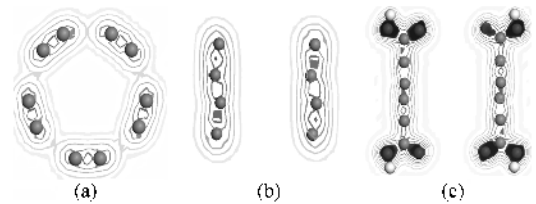


图 4 椅型 SCNT 电子密度分布的切面图 (a)未接枝时垂直管轴切面 (b)未接枝时平行管轴切面 (c)接枝 4 个羧基官能团时平行管轴切面

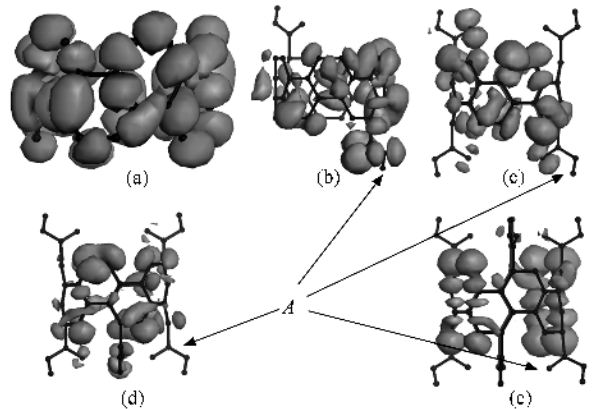


图 5 接枝 0—8 个羧基官能团碳纳米管最高占据轨道定域态密度等值面图 (a)未接枝 (b)接枝 2 个羧基官能团 (c)接枝 4 个羧基官能团 (d)接枝 6 个羧基官能团 (e)接枝 8 个羧基官能团

对称分布,从而导致电子分布从非定域向定域变化.

从图 2 及图 3 易见,最高占据分子轨道(HOMO)较最低未占据轨道(LUMO)更靠近费米能级,所以 SCNTs 的电子输运性能主要由 HOMO 决定.图 5 是

接枝 0—8 个羧基官能团后 SCNTs 最高占据轨道定域态密度的等值面图,其中所有图中等值面均取相同的能量值.图 5(a)表示未接枝时,电子分布十分均匀,其分布是非定域的,分布区域相对最广;从图 5(b)—(e)可以看出,接枝以后,电子逐渐由非定域向定域变化,部分原子周围没有电子分布,最高占据轨道定域在部分原子周围,电子输运性能逐渐下降.观察同一位置 A,定域在羧基官能团上的最高占据轨道逐渐减少,说明接枝羧基官能团减弱了 SCNTs 的整体导电性能.随着接枝羧基官能团数的增加,(5,5)型有限长碳纳米管有从金属型逐渐变为半导体型的趋势.

#### 4.2. 羧基官能团对(9,0)型有限长碳纳米管的影响

采用相同的分析方法,讨论了接枝羧基官能团对(9,0)型有限长碳纳米管的电子输运性能的影响.

图 6 表示接枝 0—8 个羧基官能团时(9,0)型有限长碳纳米管在费米能级附近电子态密度分布的局部放大图.可以看到与(5,5)型管类似,随着接枝羧基官能团数量的增加,费米能级附近的 DOS 十分有规律地逐渐下降.

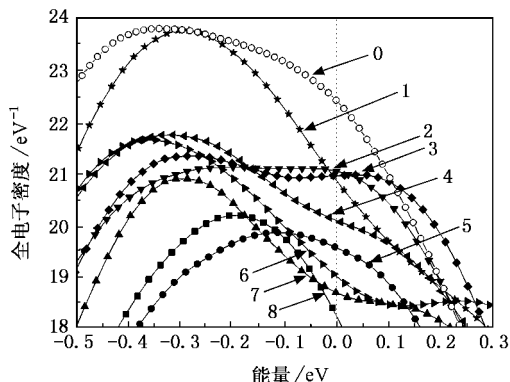


图 6 接枝 0—8 个羧基官能团的(9,0)型碳纳米管在费米能级附近的态密度分布放大图.数字“0—8”分别代表羧基官能团的个数.费米能级取为 0eV

图 7 表示(9,0)型有限长碳纳米管的电子密度分布的切面图,比较图 7(b)与(c)中同一位置 A,可以发现在相同区域接枝后电子等能面数目增加,间距变窄,电子的非定域性降低.

从图 6 易见,HOMO 比 LUMO 更靠近费米能级,所以 SCNTs 的电子输运性能主要由高占据分子轨道决定.图 8 表示接枝 0—8 个羧基官能团 SCNTs 最高占据轨道定域态密度等值面图,其最高占据轨道

上的电子由非定域分布逐渐向定域分布变化,从而导致了 SCNTs 的电子输运性能逐渐降低.

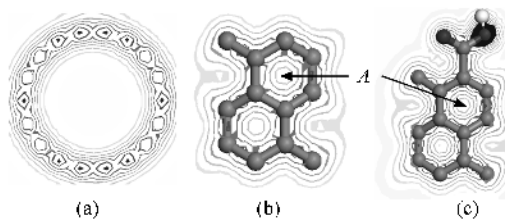


图 7 锯齿型 SCNT 电子密度分布的切面图 (a)未接枝时垂直管轴切面 (b)未接枝时平行管轴切面 (c)接枝 1 个羧基官能团时平行管轴切面

需要说明的是,从图 6 的计算结果来看,虽然(9,0)型有限长碳纳米管在费米能级附近的电子密度低于(5,5)型有限长碳纳米管,但仍然具有较高的电子密度(23.84eV),其带宽为 0.23eV,是金属型管.而根据实验结果通常认为(9,0)管是准金属型管,为此我们利用 DMol3 和 CASTEP 软件对由 100,200 个 C 原子组成的碳纳米管进行了初步的研究,发现 SCNTs 的带宽不仅与管型有关也与管长有关,费米面上的态密度随管长的增加而降低.但是,羧基官能团都降低了长、短碳纳米管金属性,其规律是一致的.为缩短计算所需时间,我们最后选择了文中表述的短碳纳米管.

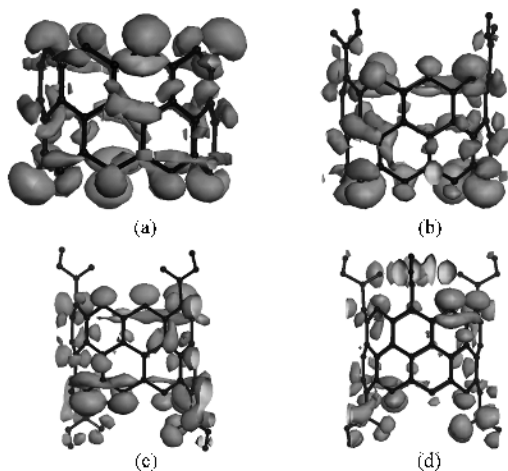


图 8 接枝 0—8 个羧基官能团碳纳米管最高占据轨道定域态密度等值面图 (a)未接枝 (b)接枝 2 个羧基官能团 (c)接枝 4 个羧基官能团 (d)接枝 6 个羧基官能团

在利用 DMOL 计算时,基函数选取“Double Numerical plus polarization (DNP)”,即基函数包括芯电子轨道、两倍价电子轨道,以及极化的 d-函数和 H

元素的一个极化  $p$ -函数. 在对芯电子处理时, 选择“DFT semi-local pseudopotentials (DSPP)”方式, 即以赝势替代其影响. 自洽场的公差选择为  $1.0 \times 10^{-6}$ , 对应“品质”为“优良”. 通过对能带结构的计算表明, 未接枝的(5,5)型 SCNTs 的费米能为  $-6.031\text{eV}$ , 未接枝的(9,0)型 SCNTs 的费米能为  $-5.935\text{eV}$ , 而羧基官能团的费米能为  $-4.223\text{eV}$ , 高于两种 SCNTs 的费米能级, 因此在羧基官能团与 SCNTs 之间形成一个势垒, 电子在势垒边沿的移动受阻, 阻碍了 SCNTs 上的整体电子输运, 导致羧基对接枝后 SCNTs 的电子输运性能起削弱作用.

## 5. 结 论

计算表明, 接枝羧基官能团明显改变了(5,5)型和(9,0)型有限长碳纳米管的电子结构. 随着接枝羧基官能团个数的增加, 费米能级上的电子态密度十分有规律地逐渐下降, 同时, 电子分布等能面间距逐渐变窄, 电子由非定域分布向定域分布转变. 分析表明, 模型中对电子输运起主要作用的是最高占据轨道上的电子, 而接枝后最高占据轨道的非定域程度不断减弱, 导致电子输运性能呈现下降趋势.

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Alain R 1999 *J. Phys. Chem. (B)* **103** 641
- [ 3 ] Teri W O 2000 *J. Phys. Chem. (B)* **104** 2794
- [ 4 ] Yuko K, Yu F, Tetsuya T, Tsuneo H 2001 *Chem. Phys. Lett.* **333** 2935
- [ 5 ] Liu H, Dong J M, Qian M C *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 542
- [ 6 ] Dou X Y, Zhou Z P, Tan P H 2005 *Chin. Phys.* **14** 2068
- [ 7 ] Zhang Z H, Peng J C, Zhang H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3515
- [ 8 ] Zhang Z H, Peng J C, Huang X Y, Zhang H *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085405
- [ 9 ] Zhang Z H, Peng J C, Chen X H, Zhang H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese). [ 张振华、彭景翠、陈小华、张 华 2001 物理学报 **50** 1150 ]
- [ 10 ] Luo J, Peng L M, Xue Z Q, Wu J L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155407
- [ 11 ] Luo J, Peng L M, Xue Z Q, Wu J L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 115415
- [ 12 ] Luo J, Wu J L 2004 *Science in China, Ser. G* **34** 439 (in Chinese) [ 罗 骥、吴锦雷 2004 中国科学 G 辑 **34** 439 ]
- [ 13 ] Tang N S, Yan X H, Ding J W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 333 (in Chinese). [ 唐娜斯、颜晓红、丁建文 2005 物理学报 **54** 333 ]
- [ 14 ] Chico L, Vincent H C, Lorin X B *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **76** 971
- [ 15 ] Charlier J C, Ebbesen T W, Lambin P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11108
- [ 16 ] Wang J X, Chen X H, Peng J C, Zhang Zh H 2001 *New Carbon Materials* **16** 37 (in Chinese) [ 王健雄、陈小华、彭景翠、张振华 2001 新型炭材料 **16** 37 ]
- [ 17 ] Chen X H, Wang J X, Deng F M, Li H J, Wang M, Lu X N, Peng J C, Li W Z 2000 *New Carbon Materials* **15** 39 (in Chinese) [ 陈小华、王健雄、邓福铭、李宏健、王 森、卢筱楠、彭景翠、李文涛 2000 新型炭材料 **15** 39 ]
- [ 18 ] Chen Ch S, Chen X H, Li X Q, Zhang G, Yi G J, Zhang H, Hu J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 531 (in Chinese) [ 陈传盛、陈小华、李学谦、张 刚、易国军、张 华、胡 静 2004 物理学报 **53** 531 ]
- [ 19 ] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** 3864
- [ 20 ] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133

# The first-principles calculation of the electronic structure of finite length carbon nanotubes grafted by carboxyl<sup>\*</sup>

Zhang Hua<sup>1,2)†</sup> Chen Xiao-Hua<sup>1)</sup> Zhang Zhen-Hua<sup>2)</sup> Qiu Ming<sup>2)</sup> Xu Long-Shan<sup>1)</sup> Yang Zhi<sup>1)</sup>

<sup>1</sup> *Department of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*

<sup>2</sup> *Department of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China*

(Received 19 October 2005; revised manuscript received 15 December 2005)

## Abstract

We report the first-principles calculation of the electronic distribution and the density of states (DOS) of the armchair (5,5) and zigzag (9,0) single-walled carbon nanotubes (SCNTs) grafted by carboxyl within the framework of density-functional-theory (DFT). It was found that the electronic structure of the SCNTs changes significantly due to the graft, namely, the electron density of states near Fermi level and the delocalized degree of the highly occupied molecular orbital decline greatly with increase of the number of carboxylic functional groups grafted. This suggests that the graft weakens the electronic transport properties of SCNTs.

**Keywords** : carbon nanotubes, density-functional-theory, electronic structure

**PACC** : 7280T, 7120H, 6148

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50372020), the Provincial Natural Science Foundation of Hunan (Grant No. 03JJY3013) and the Scientific Research Task of Hunan Provincial Education Department (Grant No. 04C080).

<sup>†</sup> E-mail : csustzh@sohu.com