

稀有气体原子在纳米碳管中的周期性振荡^{*}

金年庆 张海燕 李世影 曾祥华[†]

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2006 年 3 月 29 日收到, 2006 年 9 月 18 日收到修改稿)

采用 TLHT 势和经典分子动力学方法研究了稀有气体原子进入单壁纳米碳管(SWCNT)的动力学过程, 计算得出 SWCNT 能吸入稀有气体原子(He, Ne, Ar, Kr, Xe)的管径阈值 r_0 分别为 6.3 Å, 7.0 Å, 8.6 Å, 8.6 Å, 8.6 Å, 同时计算了对应的每种稀有气体原子能封装在不同管径的 SWCNT 中的最大初始动能 E_{k0} . 计算给出有趣的结果是封装在纳米碳管中的稀有气体原子在管中不停地作周期性振荡, 振荡周期与原子进入管中的能量无关, 振幅与原子进入管中的能量有关, 即振幅随着入射能量的增加而增加. 分析表明, 给定合适类型的碳管, 具有很小初始动能的稀有气体原子可在碳管中稳定的周期性振荡, 其振荡频率可达 GHz.

关键词: 纳米碳管, 稀有气体原子, 周期性振荡, 分子动力学模拟

PACC: 6146, 6148

1. 引言

单壁纳米碳管(SWCNT)是人工制备的, 理想的, 分子级的准一维纳米材料或量子线, 它具有很高的长径比(一般为 100—1000, 最高可达 1000—10000): 直径可从小于 1 纳米到几纳米变化, 而长度可达几微米. 这一特殊结构使 SWCNT 具有非常广泛的应用, 例如, 在生物技术上可以用作注射器或者生物传感器, 也可以作为一维的膜通道, 利用它的虹吸特性可制成纳米导线^[1,2]. 与中空结构相比, 内部填充其他物质的纳米碳管有很奇妙的特性, 在功能性纳米设备中具有很重要的应用, 比如, 纳米活塞, 纳米轴承^[3], 纳米笔, 纳米胶囊等.

近年来, 在纳米机电系统方面, 碳纳米管也发挥着重要作用, 可用来制作纳尺度器件. 其中纳米振荡器就是一个非常重要的用途. 早在 1992 年 Drexler^[4]就设想将石墨层卷曲成圆柱形同轴套筒, 利用石墨层间滑动阻力小的特点制作纳米轴承. 2000 年 Cummings 和 Zettl^[5]通过实验发现一直径为几十纳米的多壁纳米碳管具有理想的低摩擦、低磨损的特征, 并且将纳米碳管组装成了纳米级的轴承, 构造出振荡器的模型, 从而引起了人们对纳米振荡器的广泛

的兴趣. 2002 年 Zheng 课题组对可用作高频开关的振荡器的轴向振荡行为作了详细的理论研究^[5,6], 并设计出可达到 GHz 的多壁碳纳米管振荡器. 目前已有不少关于高频纳米振荡器的研究^[7-9], 2003 年 Legoas 等人^[10]用分子动力学模型研究了用纳米碳管制成千兆赫谐振器的条件, 振荡频率达到 38 GHz, 并指出管层之间的距离只有大约在 0.34 nm 时振荡器才能稳定存在. 2005 年 Liu 等人^[11]利用分子动力学模型研究了 C_{60} 在纳米碳管中的振荡行为. 同年, Jeong Won Kang 等人用封装在纳米碳管中的气体热膨胀构造了振荡器^[12]. 2006 年他们又用短单壁纳米碳管束构造出振荡器^[13]. 本文用经典分子动力学(CMD)方法模拟了稀有气体原子被吸入 SWCNT 的过程, 以研究其振荡行为.

2. 模拟方法和计算模型

分子动力学方法将纳米材料看成是类似球体的粒子系统, 忽略这种粒子系统在纳米尺度的量子效应, 用经典牛顿力学来近似地计算所有原子或分子的运动轨迹, 计算结果的准确性主要靠原子或分子间的相互作用势函数的准确性来保证. 本文采用 TLHT 势^[14]来描述碳原子间的两体和三体相互作用

^{*} 江苏省普通高校自然科学研究计划资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: xhzeng@yzu.edu.cn

用,忽略了高次作用项,该势函数精度较好,能够得到金刚石、石墨及 C_{60} 的正确结构和结合能. 它主要优势是原子间的相互作用力程比较长,因此可以正确描述石墨的稳定结构,但在计算石墨的可压缩性方面不够精确. 计算中还采用 Lennard-Jones(LJ)势^[15]来补充描述稀有气体原子和碳原子间的长程相互作用. 但由于 LJ 势描述的短程作用与量子力学的计算值不符合,因此用 Kr-C 形式的屏蔽库仑势^[16]描述短程作用,这样稀有气体原子与碳原子之间的相互作用可表述为

$$E = \begin{cases} V_{\text{Kr-C}}(r) & (r < r_0), \\ V_{\text{LJ}}(r) & (r \geq r_0), \end{cases}$$

式中 r 为稀有气体原子与碳原子之间的距离, r_0 由 $V_{\text{Kr-C}}(r_0) = V_{\text{LJ}}(r_0)$ 决定.

本文模型是将稀有气体置于多种不同管径的单壁碳纳米管口,用 CMD 方法模拟了稀有气体原子被吸入 SWCNT 的过程,并且描述了它们在管中运动的细节过程,分析了它们能封装在碳管中的条件,证明了他们在管中的运动为周期性振荡,分析了初始入射能量对振荡周期和振幅的影响. 同时分析了用单个原子在纳米碳管中运动来构造稳定的高频纳米振荡器的可行性.

3. 计算结果和讨论

模拟中选取的 SWCNT 的结构如下 (7,0), (8,0)(5,5)(9,0)(10,0)(11,0)(12,0)(7,7), 管长分别为 19.5 Å, 19.5 Å, 23.1 Å, 19.5 Å, 19.2 Å, 19.2 Å, 19.9 Å, 23.3 Å.

首先,将稀有气体原子静止放置在 SWCNT 的管口处,然后让其自由演化. 结果发现,稀有气体原子被吸入碳管中,但碳管要满足条件才能吸入,即每一种稀有气体原子对应一个最小的管径 r_0 (管径阈值),当碳管的直径大于或等于 r_0 时才能将稀有气体原子吸入,反之则不能吸入. 经计算,稀有气体原子(He, Ne, Ar, Kr, Xe)对应的最小管径 r_0 的碳管结构分别为(8,0)(9,0)(11,0)(11,0)(11,0),这3种碳管的管径分别为 6.3 Å, 7.0 Å, 8.6 Å. 这种稀有气体原子被碳管自行吸入的现象体现了纳米碳管的虹吸特性^[1,2],每种稀有气体原子对应一个管径阈值 r_0 与文献[17]中模拟 C_{60} 封装在碳管中的情况符合.

然后,改变稀有气体原子的初始位置和初始动能进行模拟,将它们都放在距管口 1 Å 处,给一定的

初始动能沿管轴(Z 方向)向碳管中入射,选取了(8,0)(5,5)(9,0)(10,0)(11,0)这几种结构的 SWCNT. 模拟中观测到两种情况:1)稀有气体原子的初始动能较小时,它进入碳管后封装在其中做周期性振荡;2)初始动能较大时,稀有气体原子进入碳管后又从另一端跑出碳管. 显然,这里存在一个能量阈值 E_{k0} ,初始动能小于 E_{k0} 对应前一种情况,反之就对应后一种情况. 经过计算,不同管径的 SWCNT 对应的每种稀有气体原子的 E_{k0} 如表 1 所示. 先看 He 原子对应的情况:碳管结构为(8,0)和(9,0)时, E_{k0} 都是 0.03 eV,这说明对同一种稀有气体原子,碳管管径对 E_{k0} 的影响很小(Ne 的数据也与此符合);但是(5,5)型碳管所对应的 E_{k0} 是 0.02 eV,这表明不同类型的碳管对 E_{k0} 是有影响的. 从表 1 中还可以看出,随着原子序数的增加,能吸入不同稀有气体原子的最小管径的碳管对应的 E_{k0} 是增加的,这体现了稀有气体原子的尺寸效应和质量效应.

表 1 不同管径的碳管对应的每种稀有气体原子的 E_{k0}

原子类型	碳管类型	能量阈值 E_{k0}/eV
He	(8,0)	0.03
	(5,5)	0.02
	(9,0)	0.03
Ne	(9,0)	0.04
	(10,0)	0.04
Ar	(11,0)	0.09
Kr	(11,0)	0.13
Xe	(11,0)	0.15

本文最感兴趣的是上述 1) 的情况,即稀有气体在碳管中做周期性振荡,以 Xe 原子为例作具体说明. 图 1 给出了 Xe 以 10^{-10} eV 的初始动能沿管轴(Z 方向)入射到(11,0)型 SWCNT 的运动情况,其中(a)表示 Xe 的位移随时间演化,可以很直观的看出:Xe 沿管轴方向做周期性运动. 再结合(b)(Xe 沿管轴方向的受力)以及(c)(Xe 动能的演化)可知它的具体运动情况:Xe 原子最初在 -1 Å 的位置(距管口 1 Å),然后受到碳管的吸引力进入碳管;在 1.7 — 4.4 ps (1 ps = 10^{-12} s)时间段内,它在碳管中受力平衡,动能几乎不变化,做匀速运动;快到达碳管的另一端时,受力为负而做减速运动,在 5.0 ps 时刻,位移达到最大为 18.4 Å,但没有跑出碳管,又沿管轴返回,最后就在管中来回做周期性振荡. 当 Xe 以其他能量(小于 E_{k0})入射的情况与此类似,其他稀有气

体原子在碳管中做周期振荡的情况与 Xe 的情况类似. 这里要说明的是, 整个动力学模拟的时间是 100 ps (图 1(a)所示), 文中为使图像更清楚, 动能和受力只给出了前 30 ps 的情况, 后面时刻的情况与此类似.

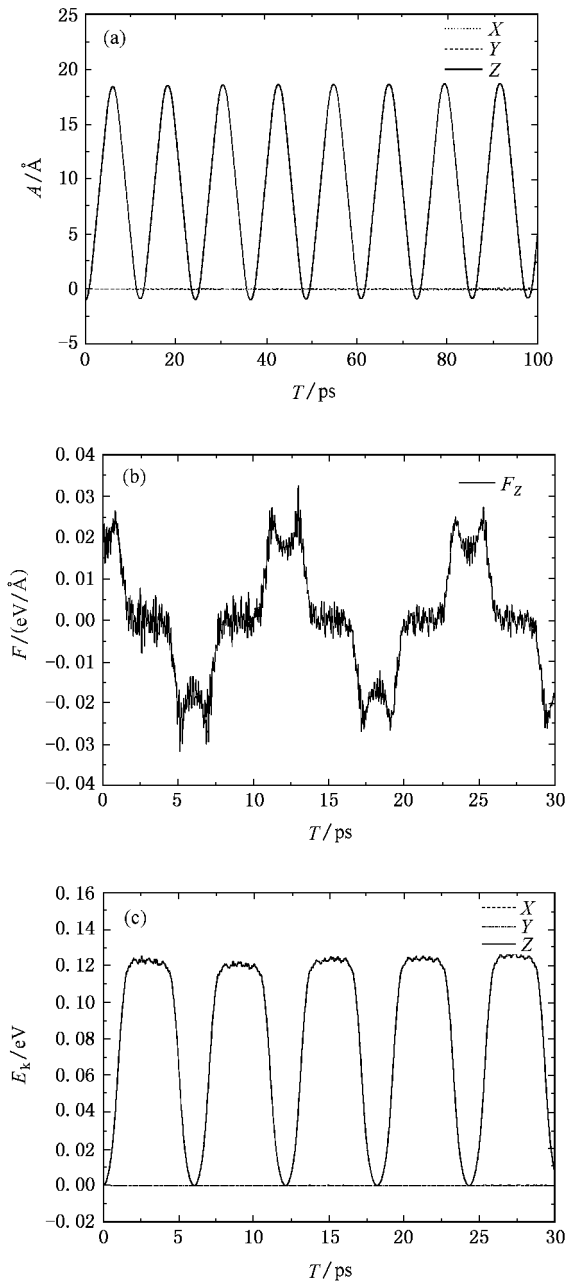


图 1 Xe 原子以 10^{-5} eV 的初始动能沿管轴入射 (11,0) 型 SWCNT (a) Xe 原子的位移 A 随时间 T 的演化 (b) Xe 原子在 Z 方向的受力 F_z 随时间 T 的演化 (c) Xe 原子的动能 E_k 随时间 T 的演化

令人兴奋的是, 从图 1(a)中所描述的 Xe 原子位移 A 随时间 T 的演化情况可以看出: Xe 原子的振

幅和周期没有发生衰减, 也就是说 Xe 原子是做无阻尼振荡. 模拟结果表明其他四种稀有气体原子在纳米碳管中的运动也是无阻尼的, 这表明这种振荡是稳定的. 而 Liu 等人^[11]利用分子动力学模型研究 C_{60} 在纳米碳管中振荡研究表明 C_{60} 的周期和频率逐渐衰减, 即 C_{60} 做阻尼振荡, 形成的是衰减振荡器. 这是因为 C_{60} 分子的半径比较大, 与碳管间存在较大摩擦使系统热能增加, 而稀有气体原子相对较小, 与碳管间的摩擦几乎可以忽略, 从而形成稳定的无阻尼振荡.

最后, 我们研究了稀有气体原子在碳管中振荡的周期 T 和振幅 A 与入射的初始动能的关系, 这里周期和振幅的定义与弹簧振子中的定义类似, 即稀有气体原子返回到初始位置所经历的时间为周期, 从初始位置所能达到的最大位移为振幅. 表 2 给出了周期与入射能量的关系, * 表示没有计算该数据 (入射能量超出了能量阈值 E_{k0}). 先看 He 原子的情况, 碳管类型为 (8,0) 时, 随着入射能量的变化, 周期都维持在 4.5 ps 左右变化, 而且这些变化都在我们可接受的误差范围之内, 最大偏差为 4.4% (这也是本文中周期数据的最大偏差), 碳管类型为 (9,0) 的情况也与此类似. 再看 Ne, Ar, Kr, Xe 的数据, 很显然它们的情况跟 He 的情况一样, 即如果同时给定了原子类型和碳管类型, 则振荡的周期也就确定, 入射能量对它的影响可以忽略. 从表 2 中还可以看出: 碳管类型为 (11,0) 时, Ar, Kr, Xe 对应的周期依次增大, 这也同样说明了稀有气体原子的尺寸效应和质量效应. 表 3 给出了振幅与入射能量的关系, * 表示没有计算该数据 (超出了能量阈值 E_{k0}). 通过分析数据可知: 随着入射能量的增加, 振幅也增加, 即入射能量对振幅有影响, 但是 He 和 Ne 对这种影响体现得很明显, 而 Ar, Kr 是能量达到 0.5×10^{-1} eV 时振幅才明显增加, Xe 的振幅变化很小. 与周期的情况相反, 碳管类型为 (11,0) 时, 相同的入射能量分别对应的 Ar, Kr, Xe 的振幅依次减小.

通过分析得出: 入射能量增加振幅就增加, 而入射能量的增加对周期的影响很小, 两者看似是一对矛盾, 但事实并非如此. 入射能量增加, 也即稀有气体原子的运动速度增加, 此时振幅也增加, 即所能达到的最大位移增加了, 这导致了稀有气体原子运动路程的增加, 正是路程和速度的同时增加导致了时间的变化很小, 也即周期不变. 我们初步推断: 稀有气体原子在碳管中振荡的周期不变, 这是由碳管本身的一些特殊

性质决定的,例如碳管的内部与管外存在一定的势垒.这可与单摆作类比,在满足做周期性振荡的条件

下,稀有气体原子在碳管中振荡的周期只与它和碳管自身的性质有关,而与入射能量无关.

表2 稀有气体原子在不同类型碳管中振荡的周期 T (ps) 与入射动能的关系

原子类型	碳管类型	10^{-5} eV	10^{-4} eV	0.5×10^{-3} eV	10^{-3} eV	0.5×10^{-2} eV	10^{-2} eV	0.5×10^{-1} eV
He	(8 ρ)	4.5	4.5	4.5	4.3	4.6	4.5	*
	(9 ρ)	4.6	4.6	4.6	4.6	4.5	4.4	*
Ne	(10 ρ)	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.6	*
Ar	(11 ρ)	8.6	8.6	8.5	8.6	8.6	8.5	8.6
Kr	(11 ρ)	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.7	10.8
	(11 ρ)	12.2	12.2	12.3	12.3	12.3	12.5	12.2
Xe	(11 ρ)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.4	12.5
	(12 ρ)							

表3 稀有气体原子在不同类型碳管中振荡的振幅 A (Å) 与入射动能的关系

原子类型	碳管类型	10^{-5} eV	10^{-4} eV	0.5×10^{-3} eV	10^{-3} eV	0.5×10^{-2} eV	10^{-2} eV	0.5×10^{-1} eV
He	(8 ρ)	20.4	20.4	20.6	20.2	21.4	22.2	*
	(9 ρ)	20.4	20.8	19.6	20.3	21.0	22.0	*
Ne	(10 ρ)	20.1	20.4	20.4	20.5	21.3	21.8	*
Ar	(11 ρ)	20.1	20.2	20.2	20.2	20.6	20.8	22.9
Kr	(11 ρ)	19.8	19.8	19.8	19.8	19.9	20.2	21.5
	(11 ρ)	19.4	19.4	19.5	19.7	19.5	19.8	21.4
Xe	(11 ρ)	19.8	19.8	19.7	19.7	19.8	20.0	20.6
	(12 ρ)							

从表2的振荡周期可以计算出用单个稀有气体原子构造出的振荡器的频率为 10^1 — 10^2 GHz 数量级,最低是 80 GHz(碳管类型为(12 ρ)时 Xe 原子的频率),最高达 220 GHz(碳管类型为(8 ρ)时 He 原子的频率),这符合高频振荡器的要求.我们可以比较一下目前已有的工作:Zhao 等人^[7]得出的频率是 140 GHz, Liu 等人^[11]构造出的 C_{60} 振荡器的初始频率为 74 GHz,最近 Shao 等人^[18]用分子动力学研究了用双壁纳米碳管构造的振荡器,能形成频率为 72 GHz 的稳定振荡.这里要说明的是我们计算出的频率比文献中的要高,这是因为:为减少计算量,本文中选取的纳米碳管长只有 20 Å 左右,比文献中选用的纳米碳管要短,例如 Zhao 等人^[7]用的碳管长是 73.79 Å,他们的研究表明减小管长就可以提高频率.

通过以上分析可知:只要选取合适的单壁纳米碳管,然后给定稀有气体原子一个很小的初始能量使其能进入碳管,稀有气体原子就可在其中做稳定的无阻尼高频振荡.这表明用单个原子在纳米碳管中运动来构造稳定的高频纳米振荡器从理论上讲是可行的.

4. 结 论

本文用经典分子动力学方法模拟了稀有气体原子被吸入单壁纳米碳管(SWCNT)的过程,计算得出 SWCNT 能吸入稀有气体原子(He, Ne, Ar, Kr, Xe)的管径阈值 r_0 分别为 6.3 Å, 7.0 Å, 8.6 Å, 8.6 Å, 8.6 Å, 同时也计算出了每种稀有气体原子能被封装在不同管径的 SWCNT 中的最大初始动能 E_{k0} . 详细描述了稀有气体原子在管中运动的细节过程,证明了他们在管中的运动为周期性振荡,分析得出:初始能量对振荡的周期没有影响,但是对振幅的影响较大,并初步分析了周期不变的原因,进一步深入的研究正在进行中.模拟结果还表明用单个原子在纳米碳管中运动来构造稳定的高频纳米振荡器是有可能的.

通过对稀有气体原子在 SWCNT 中周期振荡的动力学模拟,我们期望能为在碳管中填充其他物质以制备相关的功能性纳米设备(例如纳米高频振荡器、纳米活塞等)提供一些有益的理论依据,为实现显微机械加工技术服务.

[1] Pededon M R, Broughton J Q 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2689

[2] Zhang L D, Meng G W 2001 *Chin. Phys.* **10** 117

[3] Cummings J, Zetrl A 2000 *Science* **289** 602

[4] Drexler K E 1992 *Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation* (New York: Wiley-Interscience)

[5] Zheng Q S, Jiang Q 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 045503

- [6] Zheng Q S , Jiang Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245409 2250
- [7] Zhao Y , Ma C C , Chen G H *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 175504 [14] Takai T , Lee C , Halicioğlu T , Tiller WA 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 4480
- [8] Rivera J L , McCabe C , Cummings P T 2003 *Nano Letters* 1001 [15] Amos A T , Palmer T F , Walters A , Burrows B L 1990 *Chem. Phys. Lett.* **172** 503
- [9] Sazonova V , Yaish Y , Ustunel H *et al* 2004 *Nature* **431** 284 [16] Zigler J , Biersack J P , Littmark U 1985 *The Stopping and Rang of Ions in Solids* , vol. I (Pergamon New York)
- [10] Legoas S B , Coluci V R , Braga S F *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 055504 [17] Wang F , Zeng X H , Xu X L 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1778 (in Chinese) [王 锋、曾祥华、徐秀莲 2002 物理学报 **51** 1778]
- [11] Liu P , Zhang Y W , Lu C 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 094313 [18] Xiao S P , Andersen D R , Han R P *et al* 2006 *J. Compu. Theo. Nanoscience* **3** 142
- [12] Kang J W , Song K O , Kwon O K *et al* 2005 *Nanotechnology* **16** 2670
- [13] Kang J W , Song K O , Hwang H J *et al* 2006 *Nanotechnology* **17**

Periodic oscillation of rare-gas atoms in carbon nanotubes^{*}

Jin Nian-Qing Zhang Hai-Yan Li Shi-Ying Zeng Xiang-Hua[†]

(College of Physics Science and Technology , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China)

(Received 29 March 2006 ; revised manuscript received 18 September 2006)

Abstract

Based on the classical molecular dynamics method by using TLHT potential , the dynamical process of rare-gas atoms injected into single-walled carbon nanotube (SWCNT) is discussed . Firstly , the minimal diameters of SWCNT absorbing rare-gas atoms He , Ne , Ar , Kr , Xe are obtained as 6.3 Å , 7.0 Å , 8.6 Å , 8.6 Å and 8.6 Å , respectively . Then , the threshold energies to encapsulate the rare-gas atoms in SWCNT of different diameters are calculated . The interesting result is that the encapsulated rare-gas atoms are constantly oscillating in SWCNT , and the oscillation period bears no relation to the injection energy , while the amplitude depends on the injection energy , that is , the amplitude increases with increasing injection energy . The investigation indicates that for a suitable SWCNT , rare-gas atoms with a relative small kinetic energy will oscillate steadily in SWCNT , and the oscillation frequency can reach GHz order .

Keywords : carbon nanotube , rare-gas atoms , periodic oscillation , molecular dynamics simulation

PACC : 6146 , 6148

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of College of Jiangsu Province , China .

[†] E-mail : xhzeng@yzu.edu.cn