

稀有气体原子注入缺陷性纳米碳管的分子动力学模拟^{*}

金年庆 滕玉永 顾 斌 曾祥华[†]

(扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

(2006 年 5 月 16 日收到, 2006 年 6 月 9 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(He, Ne, Ar, Kr, Xe)进入带缺陷的单壁纳米碳管(SWCNT)的动力学过程, 计算出了稀有气体原子分别从管壁和管口入射时, 它们能封装在 SWCNT 中的能量阈值 E_{k0} , 并与理想结构情形做了比较. 结果表明, 随着管壁缺陷半径 r 的增加, E_{k0} 减小; 当 $r < 4.5 \text{ \AA}$ 时, 给定合适的初始动能, 稀有气体原子能封装在纳米碳管中, 而 $r = 4.5 \text{ \AA}$ 时, 稀有气体原子不能封装在碳管中, 且此时缺陷对 Ar, Kr 和 Xe 的输运特性有很大影响.

关键词: 纳米碳管, 缺陷, 稀有气体原子, 分子动力学模拟

PACC: 6146, 6148

1. 引言

自 1991 年纳米碳管发现以来^[1], 它在力学、电学等方面的奇异特性吸引了材料科学、化学、核物理学以及其他众多领域科学家的广泛关注. 其中一个重要的方面是研究与纳米碳管相关的辐射损伤^[2,3]和原子碰撞^[4,5]. 通过这些研究可以揭示环境对其稳定性的影响及其他的一些特性. 纳米碳管的中空结构使其可封装其他物质而形成内嵌复合物, 例如, 纳米碳管储氢^[6-11]; 纳米碳管束吸附稀有气体和 H_2 , NO_2 , NH_3 , CO_2 , H_2O 等气体^[5,12-15]; 富勒烯及其金属衍生物填充到单壁纳米碳管(SWCNT)中, 形成 SWCNT 封装的一维富勒烯或金属内包的金属富勒烯晶体^[16-19]. 值得指出的是, 其他物质封装在纳米碳管中形成复合物后又出现了奇异的性质, 例如, $\text{He}^{[20]}$, Ne , $\text{Xe}^{[21]}$ 在 SWCNT 中显示出准一维特性; 水分子吸附在纳米碳管的顶端能显著提高其场发射电流^[22]. 通常, 物质进入纳米碳管有两个途径: 从管口处通过毛细作用吸入^[19]; 从管壁入射^[4,5]. 例如 Farajian 等人的研究表明^[23]: Na, K 分别以 70 eV 和 150 eV 的初始能量入射时, 可以穿透 SWCNT 管壁六

圆环进入其中. 虽然已有不少关于 SWCNT 内嵌复合物的研究, 但它们的形成机理至今还不太清楚.

另外, 绝大部分这方面的理论研究选取的都是完整结构的 SWCNT, 但值得关注的是, 实际的纳米碳管管壁存在大量拓扑缺陷, 例如键旋转缺陷、所谓的 Stone-Wales 成对的五元环/七元环、在整个拓扑学结构几何弯曲中未引起任何可见变化的缺陷等. 最近 Shi 等的研究表明^[24]: 带缺陷纳米碳管束吸附 CH_4 , Ar 和 Xe 的模拟结果较完整管束与实验符合得更好.

因此, 管壁缺陷应该是其他物质进入碳管形成内嵌复合物的另一位置. 本文利用经典分子动力学模型(CMD), 模拟了稀有气体原子(He, Ne, Ar, Kr, Xe)进入不同管壁缺陷的 SWCNT 的动力学过程, 给出了稀有气体原子能封装在 SWCNT 中的入射能量阈值 E_{k0} , 分析了缺陷对稀有气体原子输运特性的影响.

2. 势模型描述

分子动力学模拟的准确程度取决于原子间相互作用势函数表达的精确度, 本文采用 TLHT 势^[25]来

^{*} 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: xhzheng@yzu.edu.cn

描述碳原子间的两体和三体相互作用,忽略了高次作用项,它能够得到金刚石、石墨及 C_{60} 的正确结构和结合能. TLHT 势的形式如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j \neq i} U_{ijk},$$

$$U_{ij} = e^{(q_1 - q_2 r_{ij})} - q_3 \left[\frac{1}{2} - \frac{\arctan(q_4 (r_{ij} - q_5))}{\pi} \right]^{12},$$

$$U_{ijk} = Z \{ P + (\cos \theta_i + H) (\cos \theta_j + H) \times (\cos \theta_k + H) \} e^{-B_2 (r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)},$$

式中 r_{ij} 表示原子 i 和 j 间的距离; $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ 及 r_{ij}, r_{ik}, r_{jk} 分别表示 i, j, k 三个碳原子形成的三角形的三个角度及三条边; q, Z, P, H 和 B 为势可调参量,见表 1.

表 1 TLHT 势参数

两体部分	三体部分
$q_1 = 10.149804$	$Z = 20.0 \text{ eV}$
$q_2 = 79.36986 \text{ nm}^{-1}$	$H = 0.205$
$q_3 = 261.527033 \text{ eV}$	$P = 1.340$
$q_4 = 5.27263 \text{ nm}^{-1}$	$B = 5.88 \text{ nm}^{-1}$
$q_5 = 0.3071221 \text{ nm}$	

稀有气体原子和碳原子间的长程相互作用用 Lennard-Jones (LJ) 势^[26]来描述,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^[27]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.

本文选取半径为 3.39 \AA , 管长 24.59 \AA 的 (5,5) 扶手椅型 SWCNT 为研究对象,在管子的中间管壁上选一个原子,然后去除给定范围内近邻的碳原子,让其自由演化 2000 fs ,就构造出带缺陷的 SWCNT. 本文研究的缺陷半径 r 分别为 $2.0 \text{ \AA}, 3.0 \text{ \AA}, 3.5 \text{ \AA}$ 和 4.5 \AA . 图 1 给出了 r 为 3.5 \AA 和 4.5 \AA 的结构,图中黑线内部为缺陷区. 模拟过程中,稀有气体原子的初始位置都是在距碳管中心 10.0 \AA 处,与碳管没有相互作用,稀有气体原子沿 X 正方向,从最易注入的碳管侧面六元环或缺陷中心入射,即垂直于六元环或缺陷所在的平面 (YZ 平面) 入射. 另外,本文中稀有气体原子与 SWCNT 组成的系统与环境没有能量

交换,系统的总能量守恒,分子动力学模拟时间步长为 0.5 fs ,而且也不考虑热力学效应,即没有计算温度.

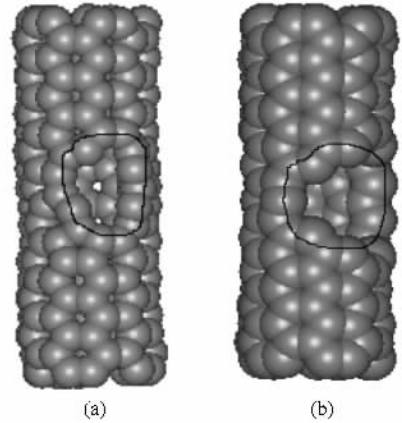


图 1 带缺陷的 SWCNT 初始结构 (a) $r = 3.5 \text{ \AA}$ (b) $r = 4.5 \text{ \AA}$

3. 结果及讨论

首先,我们模拟了稀有气体原子从完整结构(无缺陷)的 SWCNT 侧面六元环进入管内的动力学过程. 依据入射能量的不同,观测到三种情况: 1) 稀有气体原子被 SWCNT 管壁弹回(散射); 2) 稀有气体原子封装在 SWCNT 中(封装); 3) 稀有气体原子进入碳管后,再从另一侧管壁穿透 SWCNT(穿透). 模拟发现: He 进入碳管时,对碳管结构影响很小,碳管没有发生变形; Ne, Ar, Kr 和 Xe 都使 SWCNT 发生形变,在管壁形成缺陷后进入碳管,并且随着原子序数的增大,碳管发生形变越大. 这体现了原子尺寸效应, He 的原子半径较小,因而对碳管结构影响很小; 而其他的原子半径相对较大,特别是 Xe, 半径为 1.24 \AA , 几乎与碳管壁的六元环半径相当,因此,进入碳管时与碳原子之间产生强排斥作用,使碳管变形. 图 2 给出了 Xe 以 65.0 eV 初动能入射 SWCNT 时,形成复合物 $\text{Xe}@SWCNT$ 过程中的几何结构的抽样.

其次,我们详细研究了稀有气体原子进入带缺陷 SWCNT 的过程. 模拟发现了上述三种现象外的另一种特殊情况: 稀有气体原子从缺陷进入 SWCNT 后,又被另一侧管壁从缺陷处弹出(单壁反弹),如图 3(a) 所示. 图 3(a) 给出了稀有气体原子从半径为 4.5 \AA 的缺陷中心垂直入射时,它们与 SWCNT 质心的距离 R 随时间 T 的演化,入射初动能分别为 $2.0 \text{ eV}, 4.0 \text{ eV}, 5.0 \text{ eV}, 7.0 \text{ eV}$ 和 8.0 eV . 可以看出,最初稀有气体原子与碳管质心的距离 R 随时间 T

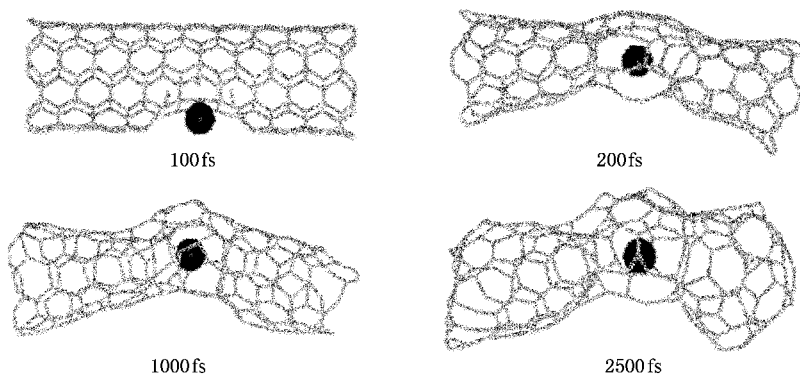


图2 SWCNT完整,Xe以65.0 eV入射,Xe@SWCNT形成过程中各时刻几何结构抽样

减小,进入碳管到达其质心附近后 R 又增加,即从缺陷跑出.这里人们最关心的是稀有气体原子封装在SWCNT中的情况,图3(b)给出了模拟稀有气体原子封装在缺陷半径为 3.0 \AA 的SWCNT中的过程.稀有气体原子的入射初动能也分别为 2.0 eV , 4.0 eV , 5.0 eV , 7.0 eV 和 8.0 eV .可以很直观的看出稀有气体原子距碳管质心的距离 R 先随时间 T 减小,然后进入碳管且在其质心附近来回振荡,到 4000 fs 时刻它们达到平衡,即封装在SWCNT中.值得注意的是模拟中发现缺陷半径 r 为 4.5 \AA 时,给定任何初始动能稀有气体原子都不能封装在SWCNT中,只出现了单壁反弹和穿透两种现象,这说明缺陷半径为 4.5 \AA 的SWCNT不能有效的封装稀有气体原子,而当缺陷半径为 2.0 \AA , 3.5 \AA , 3.0 \AA 时,只要给定合适的初始动能,稀有气体原子都能封装在碳管中.

经过大量的计算,即先估算选定一个初始的能

量,然后每次增加 0.1 eV 进行计算($r = 3.5 \text{ \AA}$ 时每次增加的能量更小),因为本文只是给出一个定性的结果,再精确的话意义不大,而且会大大增加计算量.计算出的稀有气体原子能封装在完整结构和带缺陷的SWCNT中的入射能量阈值 E_{k0} 如表2所示,其中 0.0 eV 表示原子被吸进SWCNT.从中可以看出,对同一种稀有气体原子, E_{k0} 随缺陷半径 r 增大而减小,且都比完整结构的要小得多,管壁缺陷半径为 3.5 \AA 时对应的 E_{k0} 最小;而对给定半径的缺陷, E_{k0} 随原子序数的增大而增加.

表2 稀有气体原子能封装在SWCNT中的入射能量阈值 E_{k0}/eV

	完整	$r = 2.0 \text{ \AA}$	$r = 3.0 \text{ \AA}$	$r = 3.5 \text{ \AA}$
He	13.0	4.0	1.5	0.0
Ne	35.0	10.0	3.5	0.01
Ar	50.0	13.0	5.0	0.5
Kr	60.0	15.0	6.0	1.0
Xe	65.0	16.0	7.5	1.5

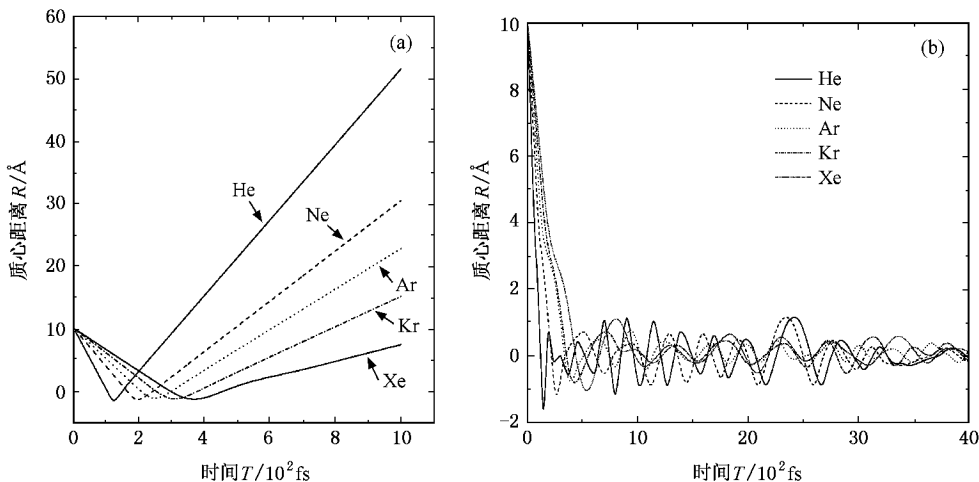


图3 稀有气体原子距SWCNT质心的距离 R 随时间 T 演化 (a) 缺陷半径 r 为 4.5 \AA (b) 缺陷半径 r 为 3.0 \AA

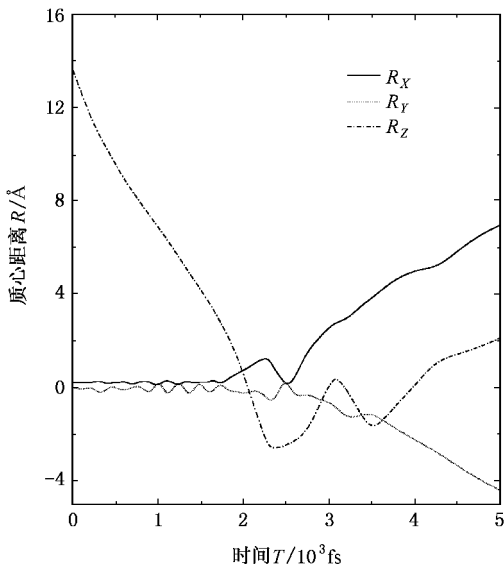


图4 r 为 4.5 \AA , Ar 原子以 0.2 eV 初动能从管口入射时, Ar 与 SWCNT 质心的距离 R 随时间 T 的演化

我们还研究了管壁缺陷对稀有气体原子在碳管中运输的影响. 计算表明五种稀有气体原子从管口进入碳管的能量阈值分别为 0.0 eV , 0.0 eV , 0.11 eV , 0.35 eV , 1.1 eV . 比较发现: 当缺陷较小, 即半径分别为 2.0 \AA , 3.0 \AA 和 3.5 \AA 时, 运输特性与碳管结构完整的情况接近. 缺陷对稀有气体原子影响很小, 可以忽略, 而当缺陷半径增加到 4.5 \AA 时, He 和 Ne 的情况还是不变, 但对 Ar, Kr, Xe 影响很大, 它们不再是从另一端管口跑出, 而是从缺陷处跑到管外. 图 4 给出了 Ar 原子以 0.2 eV 的初始动能从管口

入射时, Ar 原子与碳管质心的距离 R 随时间 T 的演化. 它形象地描述了稀有气体原子在碳管中运输受到影响的过程, 可以看出当系统演化到 3500 fs 时刻, Ar 原子与碳管质心的距离 R 在 X 方向已达 3.8 \AA , 这比碳管半径 3.39 \AA 大, 表明 Ar 原子已跑出碳管. Kr 和 Xe 的情况与 Ar 相似, 只是从缺陷口跑出 SWCNT 的时刻不同, Kr 为 2500 fs 时刻, Xe 为 3000 fs 时刻, 这与它们从管口入射的初始动能大小的不同有关.

4. 结 论

本文用经典分子动力学模拟了稀有气体原子进入带缺陷 SWCNT 的动力学过程, 给出了它们能封装在 SWCNT 中的能量阈值 E_{k0} , 结果表明: 对同一种稀有气体原子, E_{k0} 随缺陷半径 r 增大而减小, 并且都比完整结构对应的 E_{k0} 要小得多; 而对给定半径的缺陷, E_{k0} 随原子序数的增大而增加. 模拟结果还表明, 缺陷半径为 4.5 \AA 时, 对 Ar, Kr 和 Xe 的运输特性有很大影响, 它们不再是从另一端管口跑出, 而是从缺陷处跑到管外.

通过对稀有气体原子注入缺陷性 SWCNT 的动力学模拟, 本文初步展示了几种稀有气体原子进入不同尺寸缺陷 SWCNT 的微观图像, 期望能为相关的纳米碳管内嵌复合物的形成提供部分理论依据. 进一步考虑多个稀有气体原子的作用以及改变入射角度的系统研究正在进行中.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Vincent H, Crespi Nasreen, Chopra G *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2435
- [3] Gao R P, Wang Z L, Bai Z G *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 622
- [4] Ma Y C, Xia Y Y, Zhao M W *et al* 2001 *Phys. Lett. A* **288** 207
- [5] Cui F Z, Ma J, Huo D Y *et al* 2004 *Phys. Lett. A* **288** 207
- [6] Dresselhaus M S 1992 *Nature* **358** 195
- [7] Iijima S, Ichihashi T 1993 *Nature* **363** 603
- [8] Bethune D S, Kiang C H, de Vries M S *et al* 1993 *Nature* **363** 605
- [9] Levesque D, Gicquel A, Lamari Darkrim F *et al* 2002 *J. Phys. Condens. Matter.* **14** 9285
- [10] Wang Q, Johnson J K 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 577
- [11] Wang Q, Johnson J K 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 4809
- [12] Stan G, Bojan M J, Curtarolo S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2173
- [13] Simonyan V, Johnson J K, Kuznetsova A *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4180
- [14] Talapatra S, Zambano A Z, Weber S E *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 138
- [15] Zhao J, Buldum A, Han J *et al* 2002 *Nanotechnology* **13** 195
- [16] Smith B W, Luzzi D E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **321** 169
- [17] Smith B W, Luzzi D E, Chiba Y A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **331** 137
- [18] Hirahara K, Suenaga K, Bandow S *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384
- [19] 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]
- [20] Gordillo M C, Boronat J, Casulleras J 2000 *Phys. Rev. B* **61** R878
- [21] Kuznetsova A, Yates J T, Liu J *et al* 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 9590
- [22] Maiti A, Andzelm J, Tanpipat N *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 155502

- [23] Farajian A A ,Ohno K ,Esfarjani K *et al* 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2164
- [24] Shi W ,Karl Johnson J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 015504
- [25] Takai T , Lee C , Halicioglu T *et al* 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 4480
- [26] Amos A T ,Palmer T F ,Walters A *et al* 1990 *Chem. Phys. Lett.* **172** 503
- [27] Zigler J ,Biersack J P ,Littmark U 1985 *The Stopping and Rang of Ions in Solids* , vol. I(Pergamon , New York)

Study of rare-gas atom injection into defective carbon nanotube by molecular dynamics simulation^{*}

Jin Nian-Qing Teng Yu-Yong Gu Bin Zeng Xiang-Hua[†]

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

(Received 16 May 2006 ; revised manuscript received 9 June 2006)

Abstract

Based on the classical molecular dynamics method and using TLHT potential , the dynamic processes of rare-gas atom(He , Ne , Ar , Kr , Xe) injection into defective single-wall carbon nanotube(SWCNT) are investigated. The threshold energies of rare-gas atoms injected into a defective wall and absorbed on an open end of SWCNT are obtained and compared with the case of perfect SWCNT. It shows that the threshold energy E_{k0} decreases with increasing of the defect size. When the defect radius is less than 4.5 Å ,the rare-gas atoms with proper threshold energies can be encapsulated in SWCNT. But when the defect radius is over 4.5 Å ,the rare-gas atoms can not be encapsulated in SWCNT , and the transport properties of Ar , Kr and Xe will change greatly .

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

PACC : 6146 , 6148

^{*} Project supported by the Grant from NFS of the Education Commission of Jiangsu Province.

[†] Corresponding author. E-mail : xhzeng@yzu.edu.cn