

一种制备单原子碳链的方案*

曹荣根¹⁾ 王 音²⁾³⁾⁴⁾ 林正喆²⁾³⁾⁴⁾ 明 辰²⁾³⁾⁴⁾ 庄 军⁵⁾ 宁西京²⁾³⁾⁴⁾ †

1) (复旦大学材料科学系, 上海 200433)

2) (复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

3) (复旦大学核科学与技术系, 上海 200433)

4) (教育部应用离子束物理重点实验室)

5) (复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

(2009 年 11 月 26 日收到; 2009 年 12 月 24 日收到修改稿)

考虑到迄今为止实验上尚不能制备含有上百个原子的自由单原子链, 本文提出利用探针从 graphene 中拉伸较长单原子碳链的设想, 并通过分子动力学计算发现, 室温下可以利用 C60 探针以 1 m/s 的速度从 graphene 的 zigzag 边缘拉出较长的一维单原子碳链, 为实验提供了一种制备单原子碳链的可能方案.

关键词: 碳链, 一维, 分子动力学, 探针

PACC: 6865, 7115Q

1. 引 言

近几年, 二维单原子石墨层 graphene 引起了人们的广泛关注, 该材料的成功制备对 70 多年前 Landau 和 Peierls 提出的由于热力学不稳定性导致二维单原子晶体不能孤立存在的理论提出了严重质疑^[1-3]. 如果能够成功制备一维单原子晶体, 将会对 Landau 等人的理论提出更大的挑战. 事实上, 在过去的十几年中, 人们已经在一维单原子晶体制备方面开展了大量的研究工作: 拉伸两块紧密接触的金属, 可以获得几个原子长度的金属链^[4,5]; 然而, 进一步的实验工作表明, 单原子金属链一般仅能稳定存在几秒钟^[6,7]. Kroto 曾经认为在红巨星附近可能存在碳的长链分子, 促使他和 Smalley 等以制备和研究碳链为目标进行激光烧蚀碳靶的实验, 他们在制备出气相条件下稳定存在的碳链的同时意外的发现了 C60 分子^[8]. 然而, Bowers 等人的进一步实验表明, Smalley 等人的实验方法只能得到最大长度为十几个原子的气相碳链^[9]. 1996 年, Roth 等人用化学方法在溶液中成功制备了稳定存在的 20 个原子长度的碳链^[10], 此后很多化学家在碳链制备上

做了大量的工作, 但都没有突破 20 个原子的长度^[11-13]. Rinzler 等人猜测在被激光烧蚀而削去顶端的碳纳米管上残留着含有十个到一百个原子长度的碳链, 用以解释碳纳米管奇特的场发射效应, 然而他们并没能观测到碳链的存在^[14]. 实验上被观测到的最长碳链含有一百多个原子, 然而它并非孤立存在的, 而是被包裹在多壁碳纳米管之中^[15].

我们通过三种水平上的分子动力学模拟(基于 Brenner 势的经典分子动力学, 使用 Tight-Binding 方法的半经典分子动力学和 Car-Parrinello 从头算分子动力学)证明, 当拉伸速度低于 30 m/s, 环境温度在 1500 K 时, 可以从 graphene 等碳材料中像拆围巾一样拉出具有宏观长度的一维单原子碳链^[16]. 我们注意到, 基于我们的计算, Rinzler 等人^[14]的实验过程可做如下理解: 在激光作用到碳纳米管顶端后, 纳米管的顶端原子会获得较高的温度和较大的动量, 当顶端部分原子被激光“打出”纳米管后, 会拉动碳纳米管中的碳原子而形成碳链. 我们还注意到, Mikhailovskij 等人利用场致发射显微镜 (field emission microscope) 在极低温下从碳纤维中成功拉伸出了含有十多个原子的碳链, 证明了我们的计算工作^[17]; Jin 等人利用电子束轰击 graphene, 得到了

* 上海市教育委员会科研创新项目 (批准号: 10ZZ02), 国家自然科学基金 (批准号: 10574030) 和上海市重点学科建设项目 (批准号: B113) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

10 个原子长度的碳链,同时他们发现该碳链可以在低能电子束照射下存在 $100 \text{ s}^{[18]}$. 这些计算和实验工作表明,利用拉伸的方法,可以从 graphene 中拉伸出较长的、稳定的一维单原子碳链. 而利用拉伸的方法制备碳链要解决的一个重要问题是,如何向被拉伸的碳原子施加合适的作用力. 本文提出使用微探针施加作用力从 graphene 中拉伸单原子碳链的方法,并利用经典分子动力学模拟探索了两种纯碳元素微探针,即 C60 探针和金刚石探针,拉伸碳链的可行性.

2. 理论模型

我们考虑利用扫描隧道显微镜 (STM) 等系统的微探针在室温下拉伸置于硅表面的 graphene 边缘的一个碳原子来制备单原子碳链. 为了不引入其他杂质原子,我们使用两种纯碳元素微探针,即 C60 探针(碳纳米管探针与 C60 探针类似)和金刚石探针进行拉伸.

基于上述实验过程,我们建立如下的分子动力学模型(图 1):靠近含有 60 个碳原子矩形 graphene 的一个顶角放置一个探针,探针尖端原子 M 距离 graphene 顶角原子 N 的距离为 L . 固定 graphene 左边的一排原子,以速度 v 向右拉动探针的若干原子,对于 C60 探针拉动右端的五元环中的原子,对于金刚石探针拉动探针右端的一层原子. graphene 和探针中的其余原子被赋予 300 K 下的麦克斯韦速度,并在此后的演化过程中每隔 0.1 ps 随机选定其中的 10 个原子将其速度 v^{old} 用一个新的速度 v^{new} 替代,以使体系维持在温度 T 下. 这里^[19]

$$v_i^{\text{new}} = (1 - \theta)^{1/2} v_i^{\text{old}} + \theta^{1/2} v_i^T(\xi),$$

$$i = x, y, z \quad (1)$$

其中 $v^T(\xi)$ 是随机选取的 300 K 下的麦克斯韦速度, θ 是介于 0 和 1 之间的随机参数. 碳原子之间的相互作用势由 Brenner 函数描述^[20],其经典轨迹采用标准的 Verlet 算法计算,积分步长取为 0.12 fs. 我们以前的类似工作表明,选取上述势能和参数可以得到碳纳米体系的较可靠结果^[21-23].

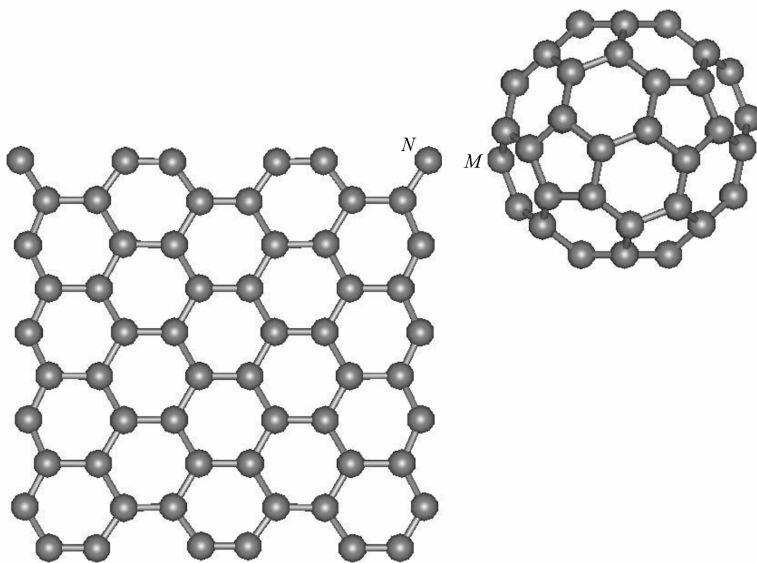


图 1 分子动力学模拟模型中的初始结构,以 C60 探针拉伸 zigzag 边缘的 graphene 为例

3. 计算及讨论

利用探针从 graphene 中拉伸碳链时,探针逐渐靠近 graphene 的一个顶角,直到探针和 graphene 顶角原子之间的吸引力足够大时再拖动探针进行拉伸. 因此我们首先以 C60 探针为例研究了探针尖端原子 M 和 graphene 顶角原子 N 之间的初始距离 L

对探针施力结果的影响. 在 0.15 到 0.25 nm 之间每隔 0.005 nm 选取一个 L 值,以 50 m/s 的速度进行拉伸,发现当 L 值小于或等于 0.235 nm 时,探针尖端原子 M 已经和 graphene 顶角原子 N 成键或者可以在 10 fs 内成键,使得拉伸过程可以顺利进行;而当 L 值大于或等于 0.24 nm 时,探针无法吸引 graphene 顶角原子. 这里需要说明的是,我们所选取的 Brenner 势函数的截断距离是 0.23 nm,在这一截

断距离附近探针能否吸附 graphene 顶角原子发生突变情况是可以理解的,然而这一结果可能随着不同势函数的选取有微小的变化.考虑到上述情况和实验上探针所能方便达到的距离,我们在以后的模拟中将探针尖端原子和 graphene 顶角原子间的初始距离 L 选取为 0.2 nm.

探针的移动速度是影响拉伸结果的另一重要因素,我们之前的工作通过经典的分子动力学计算证明拉伸速度在 300 m/s 以下时可以从 graphene 中拉伸出原子链,并且随着拉伸速度的降低可拉伸出的原子链逐渐增长;同时通过基于 tight-binding 方法的分子动力学和 Car-Parrinello 从头算分子动力学证实当拉伸速度远低于 30 m/s 时,可望从 graphene 中拉伸出具有宏观长度的单原子碳链^[16].本文中通过对拉伸过程中碳链原子势能的变化分析,对上述速度选择的合理性进行进一步说明.当 graphene 和探针中的原子处于平衡位置时,graphene 顶角原子 N (即将被探针拉出的第一个原子)处在 graphene 中其他原子和探针原子所提供的势场的极小值处,如图 2 所示.拖动探针后,这一势场发生改变,其极小值向探针拖动方向运动:如果探针移动速度较慢,势场将缓慢变化,原子 N 有足够的时间通过向探针方向移动的方式到达新的极小值处;如果探针移动较快,势场突然变化,原子 N 可能无法跟随上这种变化,尤其是当探针和 graphene 间距离达到一定值时,其所形成的势场中部出现势垒,会阻碍原子 N 跟随探针运动.我们注意到室温下碳原子热运动的方均根速率约为 800 m/s,根据能量均分定理其一个自由度上的速率约为 460 m/s,要使原子 N 不被移动探针所形成的势垒阻挡并跟随探针运动,探针的移动速度应小于碳原子在一个自由度上热运动

的方均根速率,并且探针移动速度越小越有利于 graphene 中更多的原子依次跟随探针运动.我们通过分子动力学模拟所给出的可以从 graphene 中拉伸出碳链的探针移动速度的最大值和碳原子在一维方向上热运动的方均根速率基本相同.

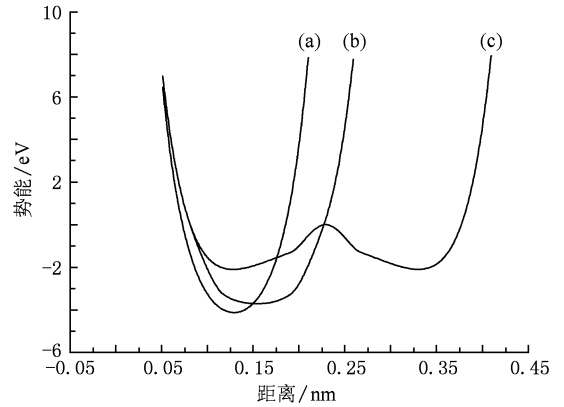


图 2 以不同速度拖动探针尖后, graphene 顶角原子所处势场的变化 (a)平衡位置; (b)以较小速度拖动探针,势场极小值向探针拖动的方向移动; (c)以较大速度拖动探针,势场中部出现阻碍 graphene 顶角原子向探针方向运动的势垒

我们选取了 50 和 0.1 m/s 的拉伸速度,研究了沿 graphene 的 zigzag 和 armchair 两种截然不同的边缘方向,利用 C60 从 graphene 中拉伸单原子碳链的过程,在同一模拟条件下选择不同随机数进行了 15 次计算.所有的计算均拉出了含有几十个原子长度的碳链,一些典型的模拟结果如图 3 所示.在 graphene 中的碳原子完全被拉出的过程中,一些探针中的少量原子也被拉出,表 1 对这种探针损坏情况进行了统计.对比不同条件下的拉伸结果可见, C60 探针在 0.1 m/s 的拉伸速度下,拉伸 graphene 的 zigzag 边缘原子,及其可能在不损坏或少损坏探

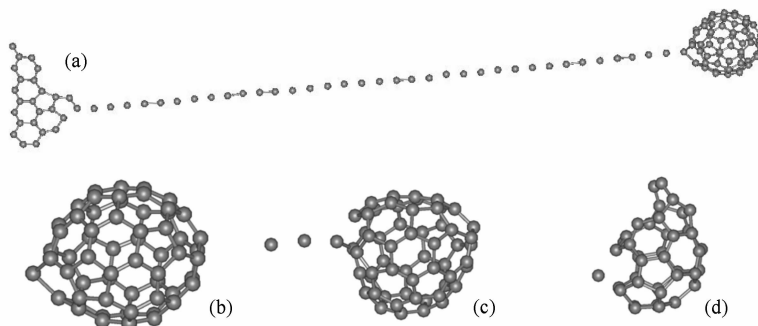


图 3 用 C60 探针从 graphene 中拉伸碳链的一些典型结果 (a) C60 探针未损坏,从 graphene 拉出长单原子碳链; (b) 未损坏的 C60 探针结构; (c) 被拉出两个碳原子的探针结构; (d) 严重损坏的探针(只显示 C60 中未被拉出的原子)

针的情况下,从 graphene 中拉伸出较长的一维单原子碳链. Koskinen 等人^[24]在研究 graphene 边缘重构现象时发现,graphene 的 armchair 边缘比 zigzag 边缘更加稳定,这一结果与我们模拟给出的 graphene 的 armchair 边缘原子更难被拉出的结果相符合.

表 1 C60 探针在不同条件的拉伸过程中的损坏情况

graphene 边缘	拉伸速度/ $m \cdot s^{-1}$	探针未损坏数量	被拉出三个以下原子的探针数量	被拉出超过三个原子的探针数量
zigzag	0.1	12	3	0
	50	0	13	2
armchair	0.1	0	9	6
	50	0	8	7

最后,我们研究了 0.1 m/s 的拉伸速度下,沿 graphene 的 zigzag 方向,利用金刚石探针从 graphene 中拉伸碳链的过程. 结果表明,在拉伸过程中,金刚石探针被严重损坏,探针中的大量原子被拉入碳链之中,如图 4 所示. 这一模拟结果可以如下理解:金刚石、graphene 和碳链中的碳原子分别为 sp^3 , sp^2 和 sp 杂化,其形成的碳碳键的键能依次增强,因此在三者共存的拉伸过程之中,金刚石中的碳碳键有更

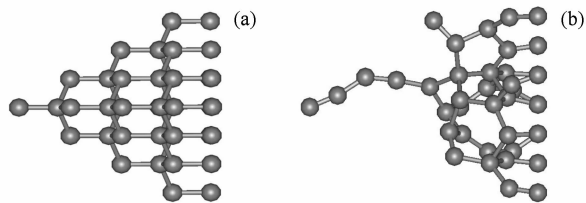


图 4 用金刚石探针从 graphene 中拉伸碳链的一些典型结果 (a) 金刚石探针的初始构型和;(b) 拉伸后损坏的金刚石探针

大的概率先断裂^[16,25].

4. 结 论

本文提出了利用探针从 graphene 中拉伸较长单原子碳链的设想,并通过分子动力学计算发现,室温下利用 C60 探针以较低的速度拉伸可以从 graphene 的 zigzag 边缘拉出较长的一维单原子碳链;利用金刚石探针从 graphene 中拉伸碳链时,金刚石探针损坏较为严重. 这些结果有必要通过第一性原理计算进行进一步验证,从而给实验以更可靠的指导.

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nature Materials* **6** 183
- [2] Peierls R E 1935 *Ann. I. H. Poincare* **5** 177
- [3] Landau L D 1937 *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 26
- [4] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [5] Yanson A I, Bollinger G R, van den Brom H E, Agraït N, van Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [6] Rodrigues V, Fuhrer T, Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- [7] Rodrigues V, Ugarte D 2001 *Phys. Rev. B* **63** 073405
- [8] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E 1985 *Nature* **318** 162
- [9] von Helden G, Hsu M T, Kemper P R, Bowers M T 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3835
- [10] Roth G, Fischer H 1996 *Organometallics* **15** 5766
- [11] Szafert S, Gladysz J A 2006 *Chem. Rev.* **106** PR1
- [12] Lagow R J, Kampa J J, Wei H C, Battle S L, Genge J W, Laude D A, Harper C J, Bau R, Stevens R C, Haw J F, Munson E 1995 *Science* **267** 362
- [13] Xue K H, Tao F F, Shen W, He C J, Chen Q L, Wu L J, Zhu Y M 2004 *Chem. Phys. Lett.* **385** 477
- [14] Rinzler A G, Hafner J H, Nikolaev P, Lou L, Kim S G, Tománek D, Nordlander P, Colbert D T, Smalley R E 1995

Science **269** 1550

- [15] Zhao X, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401
- [16] Wang Y, Ning X J, Lin Z Z, Li P, Zhuang J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165423
- [17] Mikhailovskij I M, Wanderka N, Ksenofontov V A, Mazilova T I, Sadanov E V, Velicodnaja O A. 2007 *Nanotechnology* **18** 475705
- [18] Jin C, Lan H, Peng L, Suenaga K, Iijima S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 205501
- [19] Riley M E, Coltrin M E 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5934
- [20] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [21] Wang Y, Li P, Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese) [王音、李鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [22] Zhou S Y, Wang Y, Ning X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 387 (in Chinese) [周诗韵、王音、宁西京 2008 物理学报 **57** 387]
- [23] Gong X F, Wang Y, Ning X J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 468
- [24] Koskinen P, Malola S, Häkkinen H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 115502
- [25] Wang Y, Lin Z Z, Zhang W, Zhuang J, Ning X J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 233403

Pulling monatomic chain from graphene by nano probe ^{*}

Cao Rong-Gen ¹⁾ Wang Yin ²⁾³⁾⁴⁾ Lin Zheng-Zhe ²⁾³⁾⁴⁾ Ming Chen ²⁾³⁾⁴⁾ Zhuang Jun ⁵⁾ Ning Xi-Jing ^{2)3)4)†}

1) (*Department of Materials science, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

3) (*Department of Nuclear Science and Technology, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

4) (*Applied Ion Beam Physics Lab, Key Lab of the Ministry of Education, China*)

5) (*Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 26 November 2009; revised manuscript received 24 December 2009)

Abstract

Considering that free monatomic chain containing hundreds of atoms has not been prepared so far, an experiment method for preparing monatomic carbon chain from graphene by nano probe is proposed based on classical molecular dynamics simulation. We show that longer monatomic carbon chain can be pulled out from the zigzag edge of graphene by C60 tip with the pulling speed of 1 m/s at room temperature.

Keywords: carbon chain, one-dimensional, molecular dynamics, probe

PACC: 6865, 7115Q

* Project supported by the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (Grant No. 10ZZ02), the National Nature Science Foundation of China (Grant No. 10574030), and Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. B113).

† Corresponding author. E-mail: xjning@fudan.edu.cn