

水分子链受限于单壁碳纳米管结构的 密度泛函理论研究*

范冰冰¹⁾²⁾ 王利娜¹⁾ 温合静¹⁾ 关莉¹⁾ 王海龙¹⁾ 张锐^{1)2)†}

1) (郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

2) (郑州航空工业管理学院, 郑州 450015)

(2009年12月5日收到; 2010年4月16日收到修改稿)

本文采用第一性原理的密度泛函理论, 主要以(6,6) Armchair型, (11,0) Zigzag型单壁碳纳米管为研究对象, 研究了水分子链在碳纳米管内部吸附的稳定结构, 以及结合能随其结构的变化. 结果表明: 当水分子链受限于碳纳米管内部时, 引起碳纳米管直径收缩, 这主要是由于水分子链与碳纳米管之间的氢键作用以及范德华弱相互作用所引起的. 随着碳纳米管半径的增加, 两种单体之间的结合能逐渐减小, 但当碳纳米管半径增加至6.78 Å时, 其结合能又有所增加, 这是由于在优化过程中, 水分子链单体之间的氢键作用大于水分子链与碳纳米管之间的氢键结合能以及范德华力, 导致水分子链变化为“book-like”结构.

关键词: 水分子链/单壁碳纳米管, 密度泛函理论, 结构稳定性

PACS: 21.60. Jz, 61.48. De, 61.43. Bn

1. 引言

从1991年 Iijima 发现碳纳米管 (CNTs), 它就被预言为最具有应用前景的材料之一^[1]. 碳纳米管中 C—C 键是 sp^2 杂化, 相比 sp^3 杂化, sp^2 杂化中 S 轨道成分比较大, 使碳纳米管具有高模量、高强度^[2-4]. 由于碳纳米管的内部中空性, 可以在其内部生长准一维的晶体结构^[5-7], 它作为人造纳米管道和离子通道, 可以用来模拟细胞的膜结构或者为净化设备提供设计模型^[8, 9]. 近几年, 水分子在纳米管道内部的吸附引起了广泛的关注^[10-14]. 在众多生物体系中, 水分子在纳米尺度管道中的运输过程对生命组织的存活起着至关重要的作用, 在纳米器件、质子传递方面也同样扮演了非常重要的角色^[15, 16]. 因此研究水分子在纳米管内部的稳定结构有着极其重要的作用.

水分子在单壁碳纳米管内部的流动性引起了实验上以及理论研究的广泛关注^[17, 18]. Zhao 等人设计了完整的实验过程, 发现了去离子水填充在碳

纳米管内部的能量转换, 碳纳米管内部的电流能够促使水分子通过纳米管内部, 而碳纳米管内部的水流能够使碳纳米管两端产生电压^[19]. Yuan 等人使用了量子力学密度泛函理论 (DFT) 和分子动力学 (MD) 迭代计算的方法, 对于水分子在碳纳米管中的流动进行模拟, 发现当水分子流过碳纳米管时, 会在碳纳米管两端诱导出 10 mV 量级的电压. 他们的工作预言并解释了该装置可以利用碳纳米管中载流子与水偶极链相互作用收集环境中的水能将其转换为可用的电能^[20]. Agrawal 等人采用第一性原理的方法研究了水分子以及水分子链导致碳纳米管的变化, 主要研究了由于水分子的存在引起单壁碳纳米管的结构、能带、电学以及光学性能的变化^[21]. Yuan 等人采用密度泛函理论/分子动力学模拟了水分子在碳纳米管内部的电压产生原理, 结果发现: 碳纳米管内部填充水分子是合成纳米尺度电池、实用纳米设备的被选材料^[22]. 虽然对于纳米管内部水分子结构以及电学性能有广泛的研究, 但是, 对于水分子链受限于碳纳米管的结构稳定性, 以及不同半径的碳纳米管对于体系稳定性能的影响

* 国家自然科学基金 (批准号: 50972132) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhangray@zzu.edu.cn

响研究却很少见.

本文采用第一性原理的密度泛函理论研究了一维尺度的水分子链在碳纳米管内部的吸附稳定结构. 由于水分子链与碳纳米管之间的相互作用对于了解流体、生物体系如离子通道或者细胞膜有至关重要的作用, 因此, 为了计算得到准确可靠的信息, 本文采用了经典范德华力校正水分子链与碳纳米管之间的相互作用.

2. 计算细节

受限的水分子链与碳纳米管之间的相互作用是弱相互作用的原型, 这些弱相互作用包括水分子-碳纳米管之间的作用力和水分子-水分子之间的作用力. 在这些弱相互作用中, 范德华力是极为重要的一种. 然而, 能够满足这种条件的第一性原理的计算软件, 如准完全活性空间自洽场方法 (CASSCF)^[23] 和二阶微扰理论 (CASPT2)^[24] 均需要很大的计算量, 且不能够计算较大体系. 因此, 本文采用密度泛函理论 (DFTB) 的 DFTB + 码 (Density Functional Tight-Binding plus)^[25] 来计算受限碳纳

米管内部的水分子链与纳米管之间的作用能以及其稳定结构. 对于 C-H 体系, DFTB + 是非常有效且十分可靠的方法, 能够预测大体系团簇结构以及晶体结构^[26, 27]. 为了计算该氢键体系中两部分之间的弱相互作用, 我们采用 Lennard-Jones 势 (L-J 势) 来描述范德华力^[28]. 在结构优化中, 采用共轭梯度法 (conjugate gradient (CG) algorithm) 进行优化, 原子间作用力收敛标准设置为 10^{-6} a. u./原子, 电荷自洽标准设置为 10^{-8} a. u./原子.

图 1(a) 和 (b) 分别是 (6,6) Armchair 型和 (11,0) Zigzag 型碳纳米管, 其中 C—C 键初始长度为 1.42\AA , 键角为 120° , (6,6) 碳纳米管初始半径为 4.12\AA , 长度为 14.80\AA , (11,0) 碳纳米管初始半径为 4.30\AA , 长度为 13.64\AA , 碳管终端均采用 H 原子封闭, 该结构与文献 [15] 中结构一致; 文献研究表明, 水分子填充到单壁碳纳米管内部时, 会形成一维的水分子链, 相邻水分子之间由于氢键作用相互连接^[10, 15, 29]. 因此, 本文采用排列成线型的水分子链作为计算模型, 如图 1(c) 所示. 图 1(d) 是受限碳纳米管内部的水分子链, 水分子链平行于碳纳米管轴线.

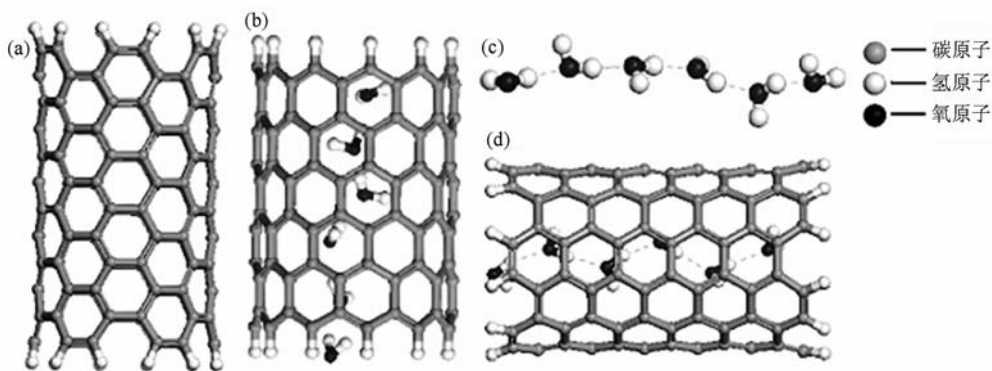


图 1 优化后结构 (a) (6,6) 单壁碳纳米管; (b) 水分子链受限 (11,0) Zigzag 型碳纳米管内部; (c) 水分子链; (d) 水分子链受限 (6,6) Armchair 型碳纳米管内部

3. 计算结果与讨论

图 1 是优化后水分子链单体, 碳纳米管单体, 以及水分子链受限碳纳米管内部的稳定结构. 优化后 (6,6) 碳纳米管半径为 4.13\AA , (11,0) 碳纳米管的半径为 4.31\AA , 相对于由石墨烯直径卷曲而成的碳纳米管半径略微增加, 这可能是由于弯曲效果减

弱了碳纳米管的碳键作用, 而碳纳米管的长度与由石墨烯直接卷曲而成的纳米管结构一致.

如图 1(d) 所示, 当水分子链吸附受限 (6,6) 碳纳米管内部, 结构优化后, 碳纳米管的半径变化为 4.05\AA , 相对于原始结构以及优化后的碳纳米管单体来说, 均有所减小, 这是由于水分子链与碳纳米管之间的范德华力作用以及 H- π 的相互作用. H- π 的相互作用的形成预示着电荷从水分子中到碳纳

米管中碳原子的转移. 马利肯布居数分析发现: 0.015—0.02 eV 的电子从水分子中转移到碳纳米管的 π 分子轨道, 而碳纳米管的长度则没有明显的变化. 优化后的(11,0)碳纳米管也产生类似现象.

图2是优化后水分子链单体与受限于碳纳米管内部的水分子链单体的结构示意图. 优化后的水分子链单体, 氧-氧原子之间最长距离为 2.919Å, 最短距离为 2.865Å, 氧-氧-氧键角均在 120°左右, 如图2(a)所示. 而当水分子链受限于(6,6)碳纳米管内部时, 其结构发生变化, 如图2(b)所示, 氧-氧原子最短距离变为 2.679Å, 最长距离为 2.725Å, 且氧-氧-氧键角变大, 均在 130°左右, 这种变化是由于水分子中的氢氧原子与碳纳米管中的碳原子的范德华力作用以及氢键作用所引起的. 而当水分子链受限于(11,0)碳纳米管内部时, 其结构发生类似变化, 但是, 由于(11,0)碳纳米管长度的局限性以及半径较大, 导致水分子链总体长度变短, 从而使得氧-氧-氧键角变小. 不论是 Armchair 型或者是 Zigzag 型碳纳米管, 当水分子链局限于其内部时, 水分子中的 O—H 键有 2 种明显的结构, 其一形成链内水分子之间的氢键, 另外一种呈放射状的指向水分子链外部, 相互之间没有氢键作用, 结果与文献[15]类似.

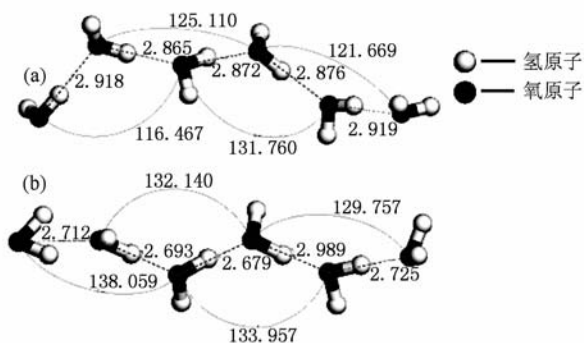


图2 优化后 (a) 水分子链单体结构; (b) 受限于(6,6)碳纳米管的水分子链

水分子链的氢键结合能采用如下公式计算:

$$E_H = -(E_{(\text{Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)} - 6E_{(\text{H}_2\text{O})})/5, \quad (1)$$

其中 E_H 为氢键结合能, $E_{(\text{Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)}$ 为水分子链的总能量, $E_{(\text{H}_2\text{O})}$ 为单一水分子的总能量. 对于单体结构的水分子链中, 其氢键的结合能为 5.52 kcal/mol. 相对于环形结构 (ring-like) 内部的氢键结合能较文献[27]计算结果稍大 (4.852 kcal/mol) (1 cal =

4.184 J), 这是由于 Lin 等人在计算的过程中低估了体系中范德华力的相互作用. 而当水分子链受限于碳纳米管内部时, 其水分子链内部的氢键结合能降低为 2.64kcal/mol, 远远小于单体内水分子之间的氢键作用, 这是由于水分子与碳纳米管之间的相互作用而引起的氢键结合能的变化.

碳纳米管与水分子链的体系内结合能的计算采用如下公式:

$$E_B = -E_{(\text{CNT-Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)} - E_{(\text{CNT})} - E_{(\text{Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)}, \quad (2)$$

其中 E_B 为水分子链与碳纳米管的结合能, $E_{(\text{CNT-Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)}$ 为体系总能量, $E_{(\text{CNT})}$ 为碳纳米管单体的总能量, $E_{(\text{Chain}(\text{H}_2\text{O})_6)}$ 为水分子链的总能量.

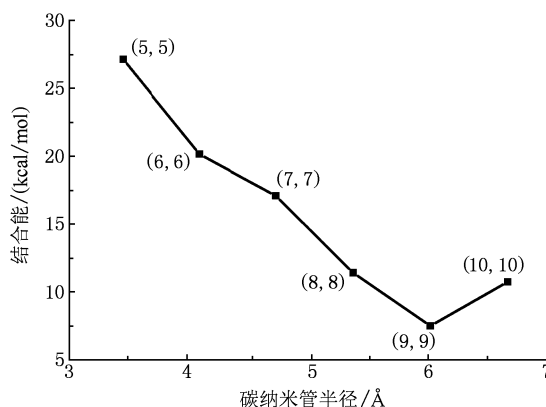


图3 水分子链与不同半径的碳纳米管的结合能

图3是水分子链与不同半径的碳纳米管相互作用的结合能的大小. 从图中可以看出, 随着碳纳米管半径的增加, 水分子链与碳纳米管之间的相互作用能逐渐降低, 但是(10,10)纳米管除外, 此时, 碳纳米管半径增加至 6.78Å. 这是由于水分子链在纳米管内部结构发生变化, 形成书形 (book-like) 结构, 紧贴至纳米管内壁, 如图4所示. 而在其他半径的碳纳米管内, 水分子链在纳米管内部依旧保持其初始状态. 从计算中可以发现, 在较小半径的纳米管内部, 水分子之间的氢键作用小于水分子链与碳纳米管之间的相互作用, 而随着纳米管半径的增加, 水分子链与碳纳米管之间的相互作用逐渐减弱, 使得水分子之间的氢键作用大于水分子链与碳纳米管之间的相互作用, 从而引起水分子链结构的变化, 如图4中所示, 与 Agrawal 等人采用第一性原理研

究结论一致^[21].

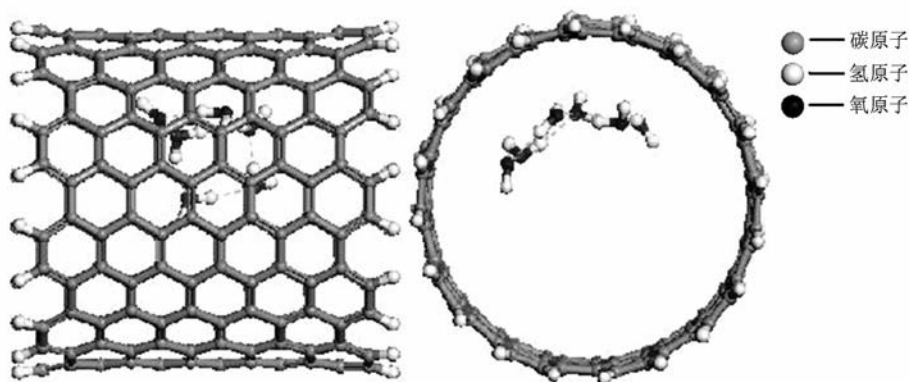


图4 水分子链与(10, 10)纳米管的稳定结构

4. 结 论

本文采用 L-J 势函数校正的密度泛函理论,研究了水分子链在碳纳米管内部吸附的稳定结构,以及结合能随其结构的变化. 结果发现,当水分子链受限于碳纳米管内部时,由于水分子链与碳纳米管

之间的氢键作用以及范德华弱相互作用引起碳纳米管直径收缩. 水分子链与碳纳米管之间的结合能随着碳纳米管半径的增加而减小,但当碳纳米管半径增加至 6.78 \AA 时,其结合能又有所增加,这是由于在优化过程中,水分子链单体之间的氢键结合能大于水分子链与碳纳米管之间的氢键结合能以及范德华力,导致水分子链变化为“book-like”结构.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Liew K M, Wong C H, He X Q, Tan M J, Meguid S A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115429
- [3] Huang J Y, Chen S, Wang Z Q, Kempa K, Wang Y M, Jo S H, Chen G, Dresselhaus M S, Ren Z F 2006 *Nature* **439** 281
- [4] Huang B, Xia Y, Zhao M, Li F, Liu X, Ji Y, Song C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 084708
- [5] Tsang S C, Chen Y K, Harris P J F, Green M L H 1994 *Nature* **372** 159
- [6] Zhang X Q, Li H, Liew K M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 073709
- [7] Zhang K W, Meng L J, Li J, Liu W L, Tang Y, Zhong X J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4347 (in Chinese) [张凯旺、孟利军、李俊、刘文亮、唐翌、钟建新 2008 物理学报 **57** 4347]
- [8] Li H, Zhang X Q, Sun F W, Li Y F, Liew K M, He X Q 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 013702
- [9] Ajayan P M, Stephan O, Redlich P, Colliex C 1995 *Nature* **375** 564
- [10] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P 2001 *Nature* **414** 188
- [11] Levinger N E 2002 *Science* **298** 1722
- [12] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 1345
- [13] Werder T, Walther J H, Jaffe R L, Halicioglu T, Koumoutsakos P 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 14090
- [14] Chen G D, Wang L D, An B, Yang M, Cao D C, Liu G Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1190 (in Chinese) [陈国栋、王六定、安博、杨敏、曹得财、刘光清 2009 物理学报 **58** 1190]
- [15] Mann D J, Halls M D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 195503
- [16] Li H, Zhang X Q, Liew K M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 034707
- [17] Rossi M P, Ye H, Gogotsi Y, Babu S, Ndungu P, Bradley J C 2004 *Nano Letters* **4** 989
- [18] Guo D Z, Zhang G M, Zhang Z X, Xue Z Q, Gu Z N 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 1571
- [19] Zhao Y, Song L, Deng K, Liu Z, Zhang Z, Yang Y, Wang C, Yang H, Jin A, Luo Q, Gu C, Xie S, Sun L 2008 *Adv. Mater.* **20** 1772
- [20] Yuan Q, Zhao Y P 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6374
- [21] Agrawal B K, Singh V, Pathak A, Srivastava R 2007 *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75** 195421
- [22] Yuan Q, Zhao Y P 2009 *Biomicrofluidics* **3** 022411
- [23] Joseph J. W. McDouall K P a M A R 1988 *Chem. Phys. Lett.* **148** 7
- [24] Liu T, Huang M B 2007 *Mol. Phys.: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **105** 2279
- [25] Hourahine B, Frauenheim T 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 5678
- [26] Feng C, Zhang R Q, Dong S L, Niehaus T A, Frauenheim T 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 14131

- [27] Lin C S, Zhang R Q, Lee S T, Elstner M, Frauenheim T, Wan L J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 14183 *J. Chem. Phys.* **114** 5149
- [28] Elstner M, Hobza P, Frauenheim T, Suhai S, Kaxiras E 2001
- [29] Koga K, Gao G T, Tanaka H, Zeng X C 2001 *Nature* **412** 802

Study on the structure of water chain encapsulated in carbon nanotube by density functional theory^{*}

Fan Bing-Bing¹⁾²⁾ Wang Li-Na¹⁾ Wen He-Jing¹⁾ Guan Li¹⁾ Wang Hai-Long¹⁾ Zhang Rui^{1)2)†}

1) (Zhengzhou University, School of Material Science and Engineering, Zhengzhou 450001, China)

2) (Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

(Received 5 December 2009; revised manuscript received 16 April 2010)

Abstract

The structure of water molecules encapsulated in single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) was studied using a self-consistent charge density functional tight binding method with dispersion correction. The most interesting and important feature observed is the diameter shrinkage of SWCNTs when water chains are confined inside them. The diameter shrinking of SWCNTs may be due to the van der Waals and H- π interaction between water chains and SWCNTs. The binding energy decreases with the increase of the nanotube radius. But when the radius is increased to 6.78 Å, the binding energy is a little increased, and the water chain has changed as a “book-like” structure, which suggests that the weak hydrogen bonding in the isolated water chains is larger than the interaction between water chains and the SWCNTs.

Keywords: water chain/single-walled carbon nanotubes, density functional theory, structure stability

PACS: 21.60.Jz, 61.48.De, 61.43.Bn

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50972132).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangrui@zzu.edu.cn