

卷曲方式对 Rh 原子在单壁碳纳米管内外 吸附的影响*

刘 莎¹⁾ 吴锋民^{1)†} 滕波涛²⁾ 杨培芳¹⁾

1) (浙江师范大学凝聚态物理研究所, 金华 321004)

2) (浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(2010 年 11 月 11 日收到; 2011 年 4 月 11 日收到修改稿)

碳纳米管曲率与卷曲方式是同时存在并影响金属原子在碳纳米管内外吸附行为的重要因素, 单独研究卷曲方式对金属吸附行为的影响较困难. 选取曲率相近、卷曲方式不同的扶手椅型(6, 6)、锯齿型(10, 0)与手性(8, 4)单壁碳纳米管(SWCNT), 利用密度泛函理论研究了 Rh 原子在 SWCNT 内外的吸附行为. 构型优化表明: 由于 SWCNT 卷曲方式不同, 导致 Rh 原子在(6, 6)、(10, 0)与(8, 4)SWCNT 内外吸附的稳定构型不同; 不同卷曲方式亦使 SWCNT 与 Rh 原子相互作用的 C 原子不同, 导致 Rh 在不同管型内外吸附能的差异. 电荷密度分析表明, SWCNT 管外的电荷密度大于 SWCNT 管内的电荷密度, 不同卷曲方式 SWCNT 电荷密度变化不同. 差分电荷密度显示卷曲方式不同导致 Rh 原子与 C 原子相互作用时轨道取向不同, 得失电子情况略有差异. 能带结构分析表明, Rh 原子吸附后的 SWCNT 在费米能级附近出现掺杂能带. 吸附 Rh 原子后的(6, 6) SWCNT 仍呈金属性; 当 Rh 原子在(10, 0) SWCNT 管内吸附时, SWCNT 由半导体性转变为金属性, 而 Rh 原子在 SWCNT 管外吸附时, SWCNT 带隙降低; 吸附 Rh 原子的(8, 4) SWCNT 带隙降低.

关键词: 密度泛函理论, 单壁碳纳米管, Rh 原子, 卷曲方式

PACS: 71.15.Mb

1. 引言

自碳纳米管被发现以来^[1], 因其独特的物理与化学性质在电子器件、传感器与新型材料等方面具有诱人的应用前景^[2,3], 迅速成为一个研究热点. 分子、金属原子或团簇在碳纳米管内外吸附是碳纳米管改性的重要方法之一^[4-8]. 按照碳纳米管的卷曲方式可分为锯齿型、扶手椅型和手性管. 研究表明, 不同卷曲方式的单壁碳纳米管(SWCNT)电子结构和性质不同^[9,10], 相应地导致吸附在 SWCNT 内外的分子和金属原子结构与性质亦不同^[11-13]. Won 等^[14]发现, 水在扶手椅型(6, 6)与锯齿型(10, 0) SWCNT 内外的偶极矩取向不同. Agrawal 等^[15]研究亦表明, 水在不同手性(5, 0)与(4, 2)、不同管径(6, 6)与(10, 10)的 SWCNT 导电性能不同. Yang 等^[16]研究了碱金属 Li 在(5, 0)与(4, 2)

SWCNT 管内的插入吸附, 发现(5, 0)SWCNT 由金属性变为半导体性, (4, 2)半导体管的带隙发生变化. Chen 等^[17]研究了 Pt 原子在扶手椅型(5, 5)、(10, 10)与锯齿型(8, 0)SWCNT 管内外的吸附行为, 结果表明 Pt 原子在管内外的吸附位置、吸附能均与碳纳米管结构有关. 杨培芳等^[18]研究了 Rh 原子在扶手椅型管($n=4-10$)内外的吸附行为, 阐述了曲率对金属吸附行为的影响. 以上研究表明, 分子和金属原子在碳纳米管内外吸附行为与卷曲方式、曲率等因素有关, 单独研究碳纳米管卷曲方式对金属吸附行为的影响较困难, 相应文献亦鲜有报道.

为尽可能减少由管径不同导致的曲率效应对金属原子吸附行为的影响, 本文选择碳管直径 d 相近、卷曲方式不同的扶手椅型(6, 6) ($d=0.814$ nm)、锯齿型(10, 0) ($d=0.783$ nm)与手性(8, 4) ($d=0.829$ nm) SWCNT, 利用密度泛函理论计算了 Rh 原子在其内外的吸附行为及其电子机制, 解释

* 国家自然科学基金(批准号: 11079029)和浙江省自然科学基金重点项目(批准号: Z6090556)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wfm@zjnu.cn

了 SWCNT 的不同卷曲方式对金属原子吸附行为的影响.

2. 计算模型

计算工作是采用基于密度泛函理论的 VASP 程序^[19,20]完成的. 用投影缀加平面波 (PAW)^[19]赝势描述电子-离子相互作用, 电子交换关联势选用基于广义梯度近似法^[21]的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函, Kohn-Sham 单电子态采用平面波基组展开并设置截止能为 400 eV. 布里渊区积分的 k 点取样采用 Monkhorst-Pack 方法, 其中 (6, 6) 和 (10, 0) SWCNT 的 k 点设置为 $1 \times 1 \times 6$, (8, 4) SWCNT 的 k 点设置为 $1 \times 1 \times 3$. 自洽场能量收敛标准为 1.0×10^{-4} eV, 最大力设置为 0.1 eV/nm.

计算模型选取卷曲方式不同、管径约为 0.8 nm 的 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT, 方位角分别为 $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. 为了消除 SWCNT 间的相互作用, 相邻管间距设置为 1 nm. 为消除相邻 Rh 原子间轴向相互作用, (6, 6) 管采用 $1 \times 1 \times 2$ 的超原胞, (10, 0) 和 (8, 4) 管仍取原胞, 不同 SWCNT 轴向长度分别为 0.492, 0.426 和 1.127 nm. Rh 原子在 SWCNT 内外初始吸附构型如图 1 所示, 即 Rh 原子可吸附在 SWCNT 内外的两个洞位、两个桥位与一个顶位, 分别记为 I-H1, I-H2, I-B1, I-B2, I-T, O-H1, O-H2, O-B1 O-B2 和 O-T.

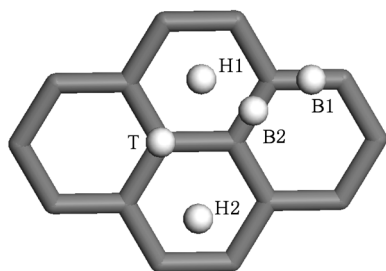


图 1 Rh 原子在 SWCNT 内外的吸附位置

吸附能 E_{ads} 定义为吸附前后体系总能量的变化, 即

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{tube}+\text{Rh})} - E_{\text{tube}} - E_{\text{Rh}},$$

其中 $E_{(\text{tube}+\text{Rh})}$ 为 Rh 原子吸附在不同 SWCNT 后体系的总能量, E_{tube} 和 E_{Rh} 分别为 SWCNT 和单个 Rh 原子的能量. E_{ads} 为负值表示放热吸附, 正值表示吸热吸附. 放热吸附能的绝对值越大, 表明吸附构型越稳定.

3. 结果及讨论

3.1. 吸附构型和吸附能

本文优化了 Rh 原子在 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 内外不同吸附位置上的可能结构, 相应稳定构型如图 2 所示, 吸附能与 Rh-C 间距 $d_{\text{Rh-C}}$ 列于表 1.

由表 1 可知, SWCNT 卷曲方式不同, Rh 原子的吸附稳定构型不同. 对扶手椅型 (6, 6) SWCNT, Rh 原子可吸附在 SWCNT 管内外的 6 个 C 原子的中心 (I-H1 和 O-H1)、偏离中心位置 (I-H2 和 O-H2) 及管外的桥位 (O-B1). 而对锯齿型 (10, 0) SWCNT 只获得了 Rh 原子在管内六元环中心 I-H1 与管外偏离中心的 O-H2 位置的稳定结构. 对手性 (8, 4) SWCNT, Rh 原子可吸附在管内的 I-H1 和 I-H2 位置, 亦可吸附在管外的六元环中心 (O-H1) 和桥位 (O-B1).

从吸附能看, 尽管 SWCNT 卷曲方式不同, Rh 原子在管外的吸附强度均高于管内, 其不同卷曲方式的 SWCNT 内外最稳定构型分别为 (6, 6) 管的 I-H1, I-H2 和 O-H2, (10, 0) SWCNT 的 I-H1 和 O-H2 以及 (8, 4) SWCNT 的 I-H2 和 O-H1 构型, 即洞位结构最稳定. 由图 2 可以看出, 尽管 Rh 原子均吸附在 SWCNT 管外洞位, 但是由于 SWCNT 卷曲方式不同, 导致 Rh 原子与相邻 C 原子作用亦不同. 其中, 扶手椅型 (6, 6) SWCNT 是石墨烯按 45° 卷曲形成的, Rh 原子吸附在管外洞位与相邻的 3 个 C 原子相互作用, 形成一个 $d_{\text{Rh-C}} = 0.2055$ nm 和两个 $d_{\text{Rh-C}} = 0.2180$ nm 的键, 相应吸附能为 -2.29 eV; 锯齿型 (10, 0) SWCNT 是石墨烯水平卷曲而成, Rh 原子在 SWCNT 管外洞位与 4 个相邻的 C 原子作用, 分别形成两个 $d_{\text{Rh-C}} = 0.2090, 0.2288$ nm 的键, 因此其吸附作用最强 (吸附能为 -2.48 eV); 手性 (8, 4) SWCNT 是石墨烯按照斜向卷曲而成, 由于卷曲效应, 尽管 Rh 原子吸附在六元环近中心处, Rh 原子与 6 个 C 原子间距均不同 (0.2199—0.2461 nm), 相应吸附作用最弱 (吸附能为 -2.06 eV).

当 Rh 原子吸附在 SWCNT 管内时, 由于卷曲效应, 其与 (6, 6) SWCNT 的 2 个 C 原子形成较强的相互作用, $d_{\text{Rh-C}}$ 分别为 0.2148, 0.2161 nm, 同时

与其他 4 个 Rh 原子亦存在一定相互作用, 键长约为 0.23 nm, 相应吸附能最强(-1.80 eV). 因锯齿型管由石墨烯水平卷曲而成, Rh 原子在 SWCNT 管内与相邻 4 个 C 原子相互作用较强($d_{\text{Rh-C}} = 0.2226$ nm), 而与另外 2 个 C 原子作用较弱($d_{\text{Rh-C}} = 0.2473$ nm), 相应吸附能较(6, 6)管低, 为 -1.63 eV. 与管外吸附类似, Rh 原子与(8, 4) SWCNT 管内相邻

6 个 C 原子间距均不同, 其吸附能亦较低, 约为 -1.60 eV. 当 Rh 原子吸附在 SWCNT 管外桥位时, 由于 Rh 只与相邻的 2 个 C 原子相互作用, 与卷曲方式无关, 因此其在(6, 6)与(8, 4) SWCNT 管外吸附能接近, 约为 -2.0 eV. 这也从另一个角度说明卷曲方式对 Rh 在不同类型 SWCNT 吸附的影响.

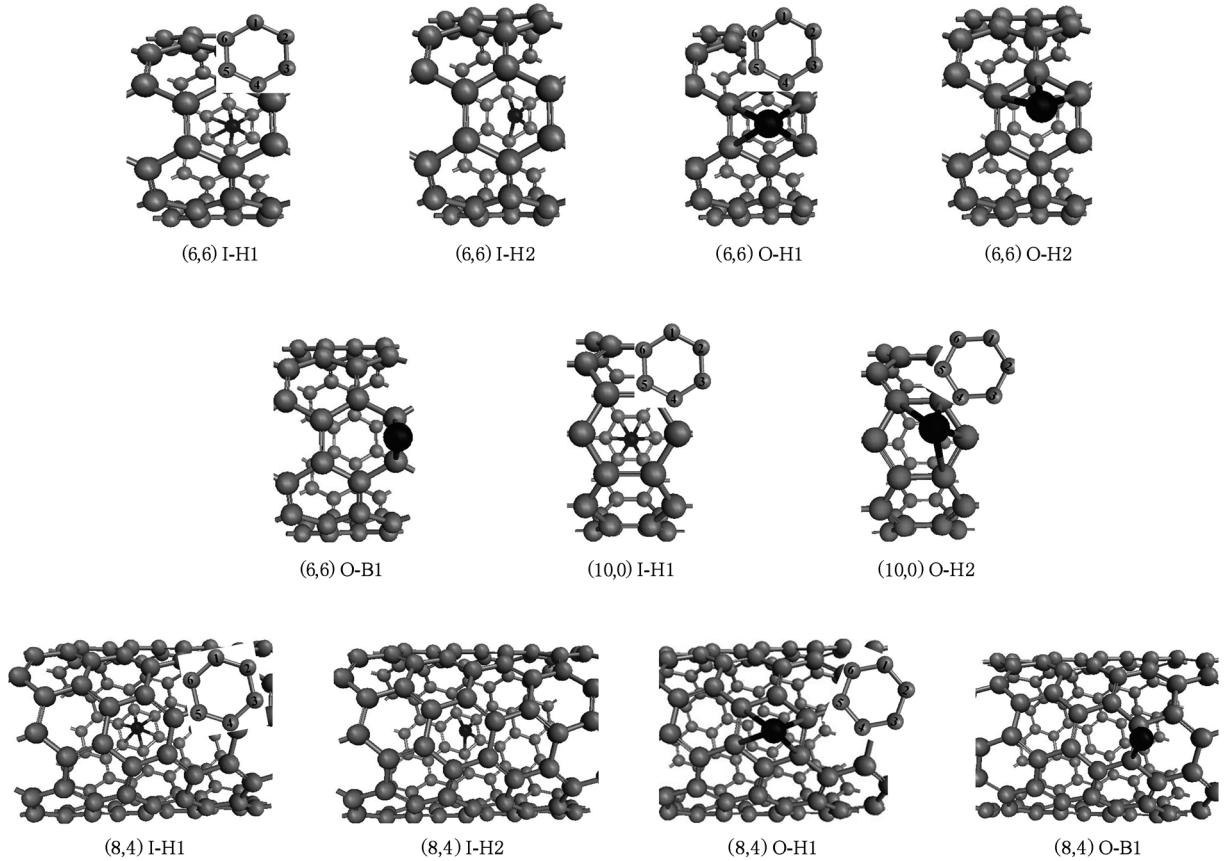


图2 Rh 原子吸附在(6, 6), (10, 0)和(8, 4)SWCNT 管内的稳定构型

表1 Rh 原子在不同卷曲方式的 SWCNT 内外的吸附能和间距 $d_{\text{Rh-C}}$

SWCNT	吸附位置	吸附能/eV	$d_{\text{Rh-C}(1)}/\text{nm}$	$d_{\text{Rh-C}(2)}/\text{nm}$	$d_{\text{Rh-C}(3)}/\text{nm}$	$d_{\text{Rh-C}(4)}/\text{nm}$	$d_{\text{Rh-C}(5)}/\text{nm}$	$d_{\text{Rh-C}(6)}/\text{nm}$
(6, 6)	I-H1	-1.80	0.2148	0.2333	0.2339	0.2161	0.2334	0.2329
	I-H2	-1.80	0.2169	0.2232	0.2232	0.2169	0.2477	0.2477
	O-H1	-2.14	0.2447	0.2255	0.2275	0.2480	0.2275	0.2255
	O-H2	-2.29	0.2055	0.2180	0.2920	0.3304	0.2920	0.2180
	O-B1	-2.02	0.2918	0.2086	0.2086	0.2918	0.3272	0.3272
(10, 0)	I-H1	-1.63	0.2473	0.2226	0.2226	0.2473	0.2226	0.2226
	O-H2	-2.48	0.2288	0.2090	0.2090	0.2288	0.2985	0.2985
(8, 4)	I-H1	-1.60	0.2186	0.2328	0.2408	0.2175	0.2263	0.2354
	I-H2	-1.61	0.2389	0.2154	0.2138	0.2214	0.2750	0.2868
	O-H1	-2.06	0.2424	0.2236	0.2334	0.2461	0.2199	0.2257
	O-B1	-2.01	0.3041	0.2069	0.2099	0.2989	0.3442	0.3510

3.2. 电子结构

为从微观角度解释不同卷曲方式对 Rh 原子在 SWCNT 内外吸附行为影响的电子机制, 分别计算了不同 SWCNT 的电荷密度、Rh 原子吸附在 SWCNT 内外最稳定结构的差分电荷密度以及能带结构.

3.2.1. 电荷密度

图 3 为不同卷曲方式 SWCNT 的电荷密度分布, 图中垂直实线 o 表示 SWCNT 的中心线, c 与 d

两条垂直的虚线为管内外分界线, 等值线分布越密, 说明电荷密度变化越大. 由图 3 可以看出, 由于 SWCNT 的卷曲效应, 石墨烯上下对称的电荷密度重新分布, 使得管外的电荷密度高于管内, 因此 Rh 原子在管外的吸附比管内稳定. (6, 6) 和 (10, 0) SWCNT 对称性比较高, 电荷密度分布比较均匀; (8, 4) SWCNT 对称性比较低, 电荷密度变化较大, 这也是造成 Rh 原子在不同类型 SWCNT 内外吸附行为差异的重要原因.

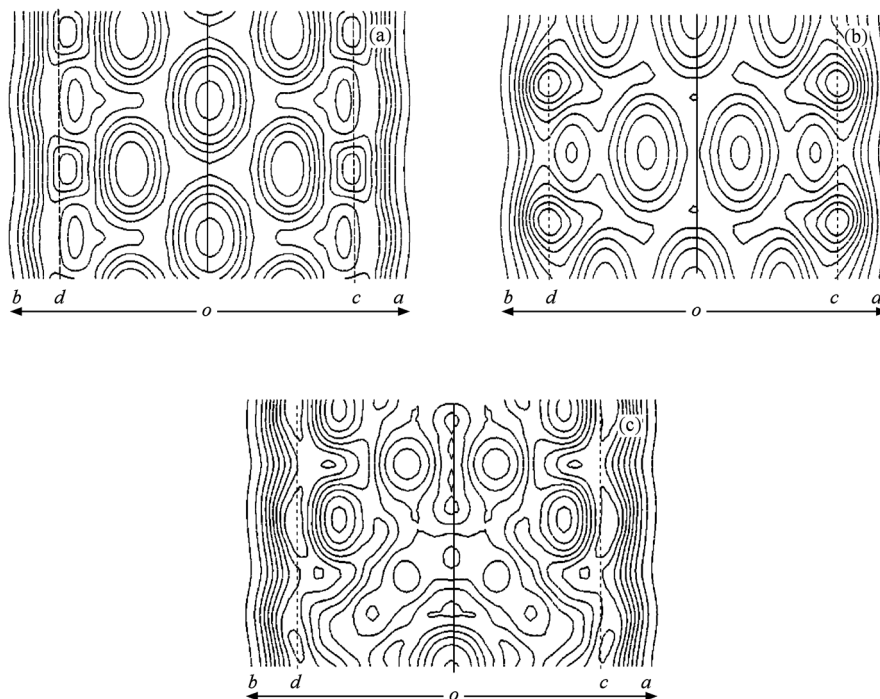


图 3 不同卷曲方式的 SWCNT(100) 面的二维电荷密度 (a) (6, 6), (b) (10, 0), (c) (8, 4)

3.2.2. 差分电荷密度

Rh 原子吸附在 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 内外的差分电荷密度定义为

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Rh/SWCNT}} - \rho_{\text{SWCNT}} - \rho_{\text{Rh}},$$

其中 $\rho_{\text{Rh/SWCNT}}$ 为吸附 Rh 原子后 SWCNT 的电荷密度, ρ_{SWCNT} 和 ρ_{Rh} 分别为 SWCNT 和单个 Rh 原子的电荷密度.

图 4 为 Rh 原子在不同类型 SWCNT 吸附的差分电荷密度图, 该图形象地表示出 Rh 吸附时电子得失的情况. 由图 4 可以看出, 当 Rh 原子吸附在 SWCNT 管内时 Rh 的 d 轨道得失电子情况. 因 Rh 原子吸附于 SWCNT 六元环中心, 其与不同管型 C 原子相互作用的 d 轨道取向及得失电子情况基本相同, 这与表 2 中 Rh 原子在不同 SWCNT 管内的电荷变化不大(1.06—1.14)的结果相一致. 当 Rh 原子

吸附于 SWCNT 管外时, 由于卷曲方式不同, 导致 Rh 原子与 C 原子相互作用时轨道取向不同, 相应电子得失情况略有差异, 这与表 2 中列出 Rh 在 SWCNT 管外吸附的电荷变化亦较一致.

3.2.3. 局域态密度

Rh 原子吸附在 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 管内外的局域态密度 (PDOS) 如图 5 所示. Rh 原子的最外层价电子排布为 $4d^85s^1$, 当其吸附在 SWCNT 上, 态密度峰相互交叠, 说明吸附原子与 SWCNT 发生了强相互作用. 从图 5 (a) 可以看出, Rh 吸附在 (6, 6) 管内时, 其自旋向上与自旋向下的电子峰基本对称, 相应磁性较小. 从图 5 (b) 可以看出, 当其吸附在 (6, 6) 管外时, 自旋向上与自旋向下的电子峰对称性较小, 磁性较大, 这与表 2 给出的磁矩数据相一致. 当 Rh 原子吸附在 (10, 0)

和(8, 4)管内外时, 电子峰的对称性均较小, 磁矩较大, 约为 $1\mu_B$.

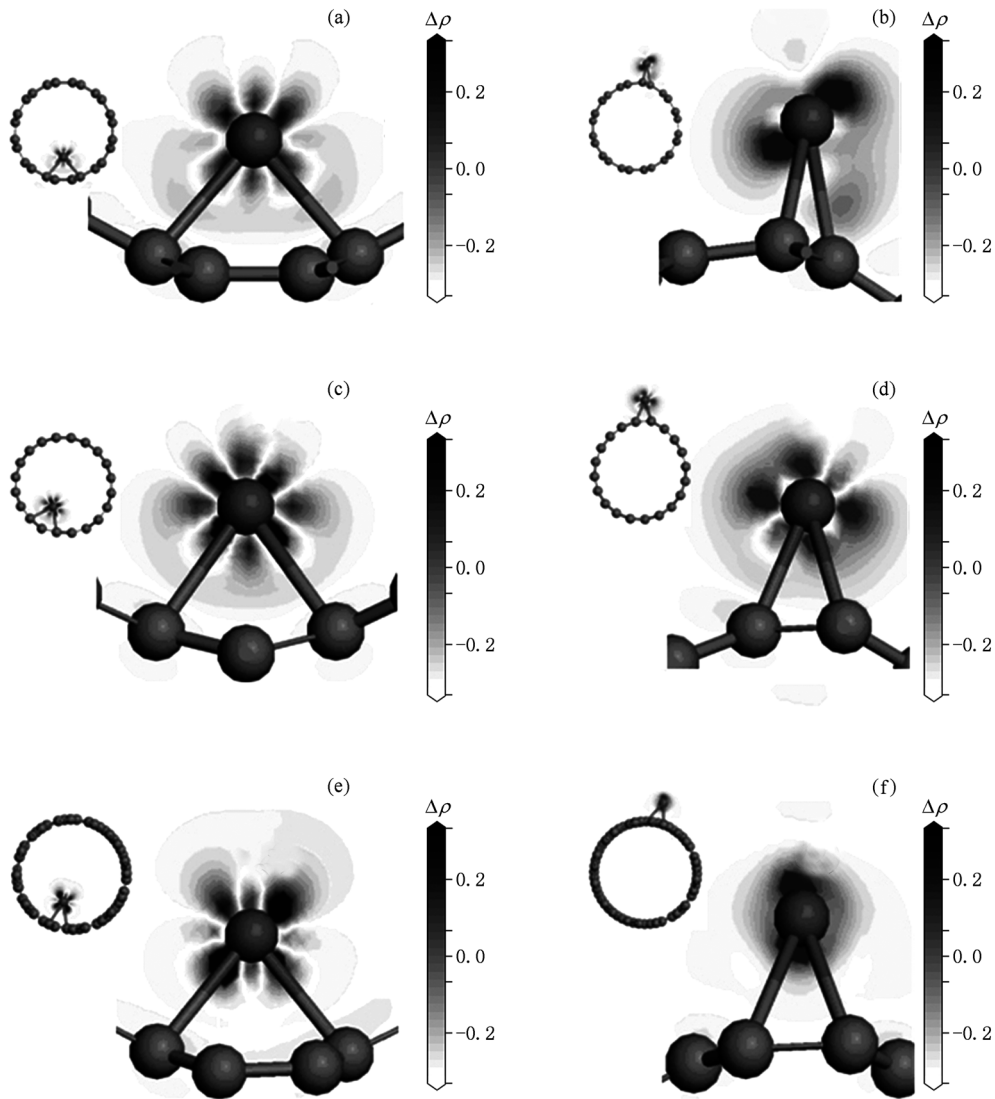


图4 Rh原子吸附在(6, 6), (10, 0)和(8, 4)SWCNT内外的差分电荷密度 (a) (6, 6)管内, (b) (6, 6)管外, (c) (10, 0)管内, (d) (10, 0)管外, (e) (8, 4)管内, (f) (8, 4)管外

表2 Rh原子吸附在不同卷曲方式SWCNT内外的磁矩与电荷

SWCNT	d/nm	磁矩(管内)/ μ_B	磁矩(管外)/ μ_B	布居数(管内)	布居数(管外)
(6, 6)	0.814	0.29	0.66	1.06	0.72
(10, 0)	0.783	0.99	0.92	1.07	0.68
(8, 4)	0.829	0.99	1.00	1.14	0.84

3.2.4. 能带结构

Rh原子吸附在(6, 6), (10, 0)和(8, 4)SWCNT内外的能带结构分别如图6、图7和图8所示, 能带结构图中实线表示自旋向上, 虚线表示自旋向下, 水平短划线表示费米能级 E_F . 由此可以看出, SWCNT在费米能级 E_F 附近出现了Rh原子掺杂能带, 且因其与SWCNT的价带顶、导带底相互作用,

使SWCNT原来简并的能级发生分裂, E_F 处能带数增多.

由图6可以看出, (6, 6)管呈金属性, 吸附Rh原子后, 掺杂能带贯穿 E_F , SWCNT仍呈现金属性. 管内自旋向上和自旋向下电子能带基本重叠, 磁性较小; 管外吸附时, 自旋向上与自旋向下能带重叠较少, 磁性较大, 这与表2所列Rh原子吸附在管

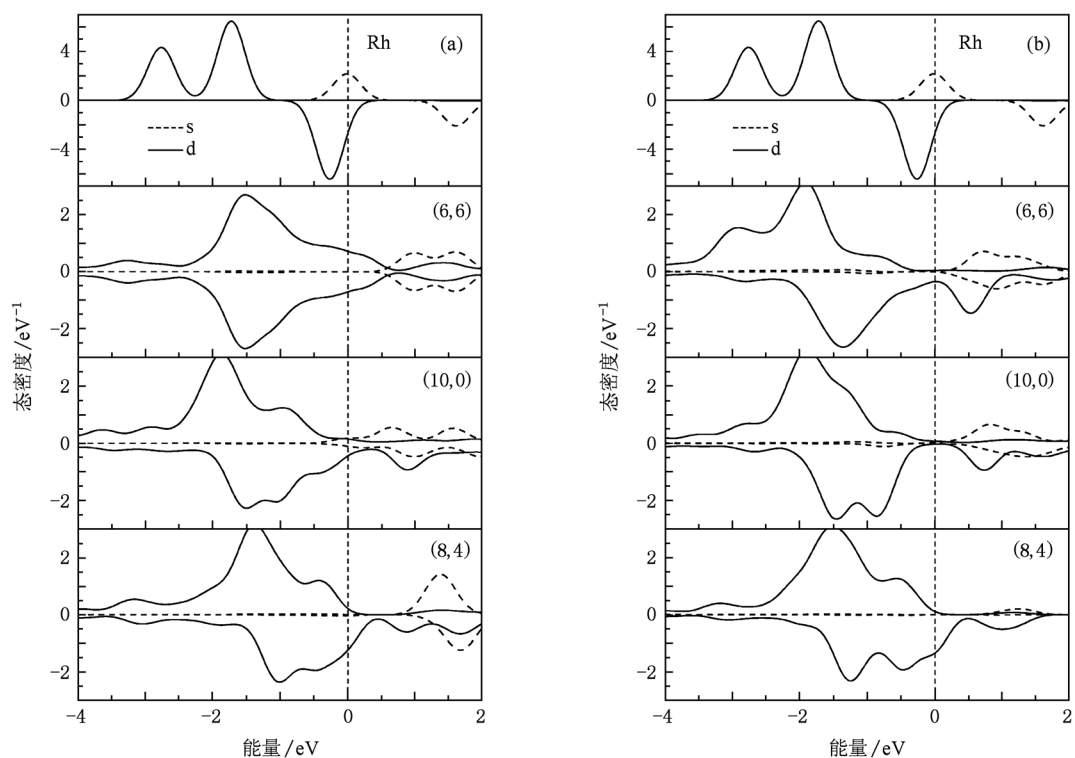


图5 Rh原子吸附在(6,6),(10,0)和(8,4) SWCNT内外的PDOS (a)管内,(b)管外

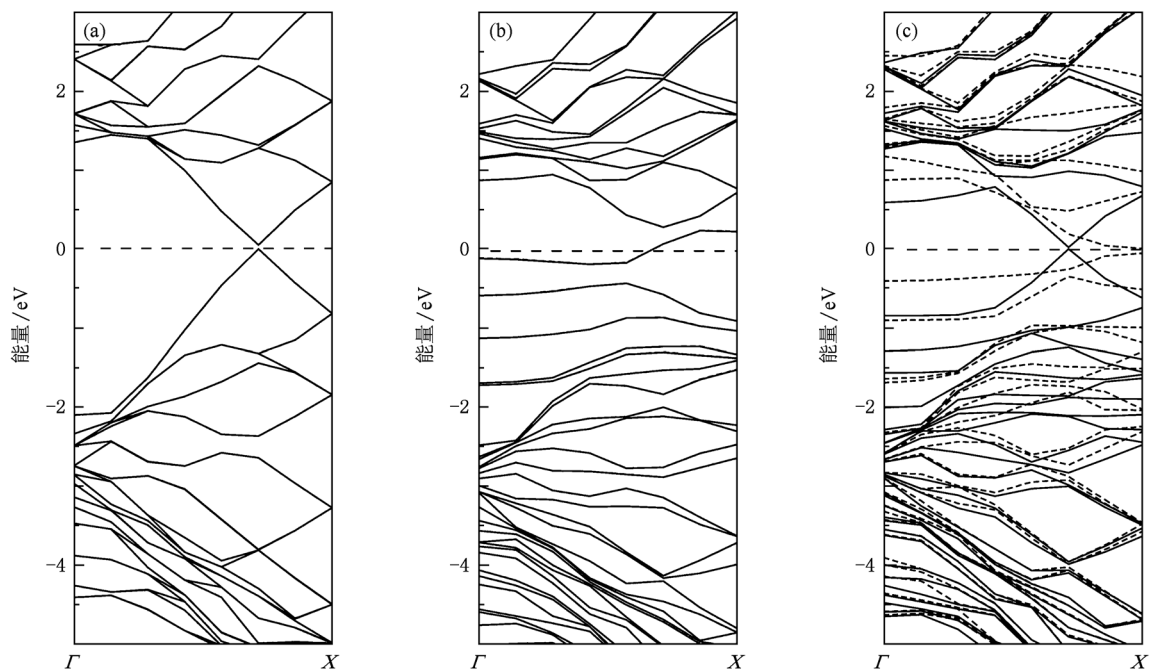


图6 (6,6) SWCNT未吸附及在管内外吸附Rh原子后的能带结构 (a)(6,6)管,(b)吸附在(6,6)管内,(c)吸附在(6,6)管外

内($0.29\mu_B$)与管外($0.66\mu_B$)的磁矩结果相一致.

从图7可以看出,当Rh原子吸附在(10,0)

SWCNT内时,掺杂能带贯穿 E_F ,SWCNT呈现金属

性;当Rh原子吸附在SWCNT管外时,其带隙由

(10, 0) SWCNT 的 0.75 eV 减少为 0.3 eV. Rh 原子在 SWCNT 内外吸附时, 自旋向上与自旋向下电子能带重叠均较少, 相应磁矩较大, 分别为 $0.99\mu_B$ 和 $0.92\mu_B$.

从图 8 可以看出, (8, 4) SWCNT 的带隙为 0.8 eV, Rh 原子在管内外吸附使带隙略有减小, 分别为 0.40 和 0.60 eV. 与 (10, 0) SWCNT 相似, Rh 原子在 (8, 4) SWCNT 内外吸附时, 磁矩亦较大, 约为 $1\mu_B$.

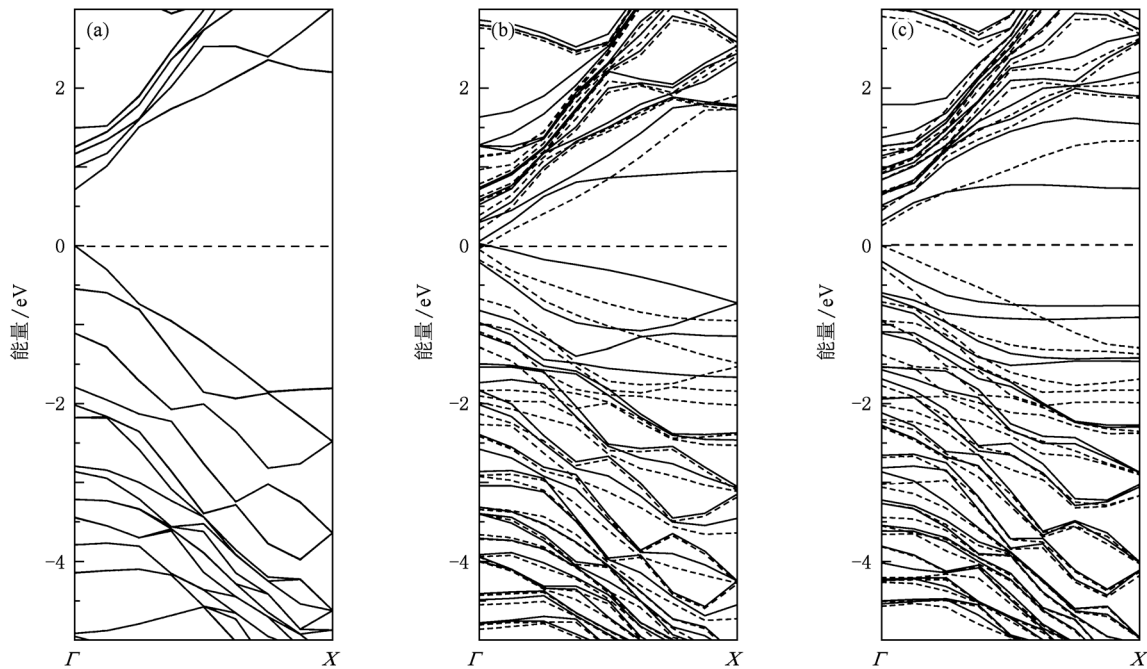


图 7 (10, 0) SWCNT 未吸附及在管内外吸附 Rh 原子后的能带结构 (a) (10, 0) 管, (b) 吸附在 (10, 0) 管内, (c) 吸附在 (10, 0) 管外

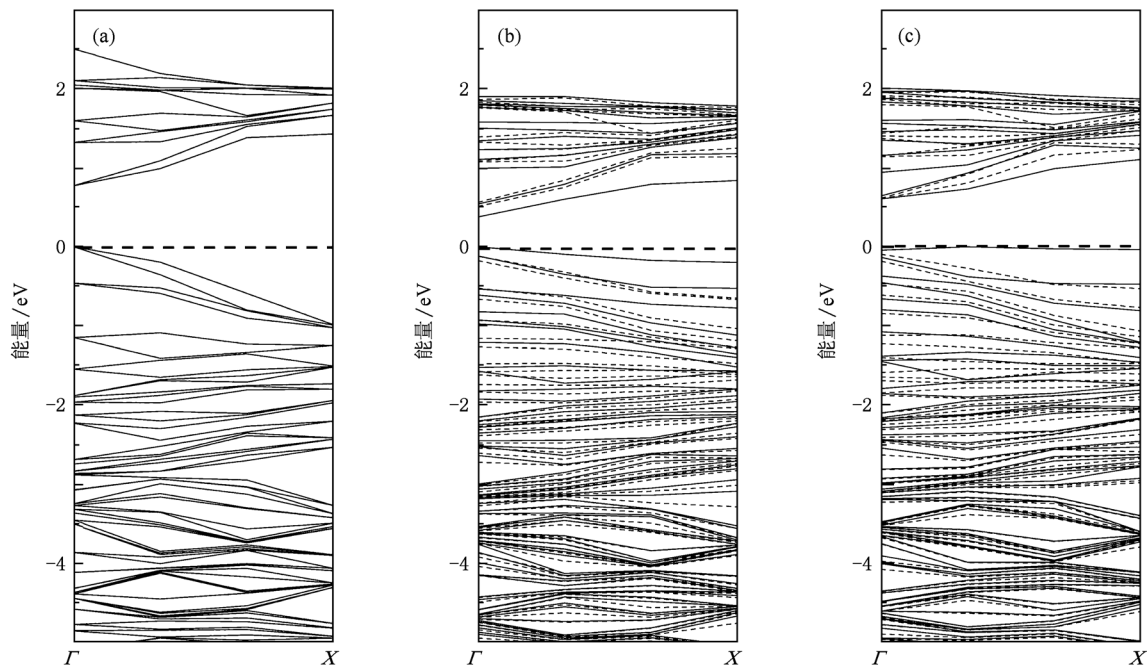


图 8 (8, 4) SWCNT 未吸附及在管内外吸附 Rh 原子后的能带结构 (a) (8, 4) 管, (b) 吸附在 (8, 4) 管内, (c) 吸附在 (8, 4) 管外

4. 结 论

本文利用密度泛函理论系统研究了 Rh 原子在曲率相近、卷曲方式不同的 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 内外的吸附行为. 通过比较 SWCNT 电荷密度、Rh/SWCNT 差分电荷密度以及能带结构, 详细阐述了不同卷曲方式对 Rh 原子在 SWCNT 内外吸附影响的电子机制. 研究表明: SWCNT 的卷曲效应使管外电荷密度比管内高, 导致 Rh 原子在 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 管外吸附更稳定. 由于 SWCNT 卷曲方式不同, 导致 Rh 原子在 (6, 6), (10, 0) 和 (8, 4) SWCNT 内外的吸附稳定构型不

同. 不同卷曲方式 SWCNT 与 Rh 原子相互作用的 C 原子不同, 导致其吸附能亦不同.

电荷密度分析表明, 管外的电荷密度大于管内, 不同卷曲方式 SWCNT 电荷密度变化不同. 差分电荷密度显示卷曲方式不同导致 Rh 原子与相邻 C 原子相互作用时轨道取向不同, 得失电子情况略有差异. 能带结构分析表明: Rh 原子吸附后的 SWCNT 在 E_F 处出现掺杂能带, 吸附后的 (6, 6) SWCNT 仍呈金属性; 当 Rh 在 (10, 0) SWCNT 管内吸附时, SWCNT 由半导体性转变为金属性, 而在管外吸附时, SWCNT 带隙降低; Rh 原子吸附后的 (8, 4) SWCNT 内外带隙由原来的 0.8 eV 分别降低为 0.4 和 0.6 eV.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Yagi Y, Briere T M, Sluiter M H F, Kumar V, Farajian A A, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075414
- [3] Durgun E, Dag S, Bagci V M K, Gülseren O, Yildirim T, Ciraci S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 201401
- [4] Zhang B X, Yang C, Feng Y F, Yu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4066 (in Chinese) [张变霞、杨春、冯玉芳、余毅 2009 物理学报 **58** 4066]
- [5] Bagci V M K, Gülseren O, Yildirim T, Gedik Z, Ciraci S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 045409
- [6] Jia G X, Li J J, Zhang Y F 2005 *Acta Chim. Sin.* **63** 97 (in Chinese) [贾桂霄、李俊、章永凡 2005 化学学报 **63** 97]
- [7] Li J, Zhang K W, Meng L J, Liu W L, Zhong J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 382 (in Chinese) [李俊、张凯旺、孟利军、刘文亮、钟建新 2008 物理学报 **57** 382]
- [8] Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutartre R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 7935
- [9] Iyakutti K, Bodapati A, Peng X H, Koblinski P, Nayak S K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035413
- [10] Kamal C, Chakrabarti A 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075113
- [11] Zhang N, Zhou D L, Zhou Y 2006 *Chin. J. Catal.* **27** 591 (in Chinese) [张宁、周冬兰、周瑜 2006 催化学报 **27** 591]
- [12] Yuan S J, Kong Y, Wen F S, Li F S 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 466203
- [13] Zhang G Y, Wang E G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1926
- [14] Won C Y, Joseph S, Aluru N R 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 114701
- [15] Agrawal B K, Singh V, Pathak A, Srivastava R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195421
- [16] Yang X B, Ni J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165438
- [17] Chen G, Kawazoe Y 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125410
- [18] Yang P F, Hu J M, Teng B T, Wu F M, Jiang S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3331 (in Chinese) [杨培芳、胡娟梅、滕波涛、吴锋民、蒋仕宇 2009 物理学报 **58** 3331]
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671

Helicity effects on Rh adsorption behavior inside and outside the single-wall carbon nanotubes*

Liu Sha¹⁾ Wu Feng-Min^{1)†} Teng Bo-Tao²⁾ Yang Pei-Fang¹⁾

1) (*Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*)

2) (*College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*)

(Received 11 November 2010; revised manuscript received 11 April 2011)

Abstract

The curvature and the helicity of single-wall carbon nanotube (SWCNT) are the important factors which influence the adsorption behaviors of metal atoms inside and outside carbon tubes. However, it is difficult to investigate the separate effects of SWCNT helicity on the adsorption behaviors of metal atoms. In the present work, the armchair (6, 6), zigzag (10, 0), and chiral (8, 4) tubes with similar curvature are selected, then the Rh adsorption behaviors inside and outside the tubes are systematically investigated using the density functional theory. Due to the different SWCNT helicities, the stable configurations of Rh atoms on tubes are different. The neighbor carbon atoms interacting with Rh atoms vary with tube helicity, therefore, the Rh adsorption energies for a similar configuration are also different. It indicates that the outer charge density of SWCNT is higher than the inner one. Different helicities lead to different charge density variations along the radial direction. Charge density difference shows that the orbital orientations of Rh adatom and the electrons obtained and lost are slightly different due to the different helicities. The bandstructure indicates that the doping band appears near the Fermi energy level. The (6, 6) tube with Rh adatom still exhibits metallicity. When Rh atoms are adsorbed inside the (10, 0) tube, the nanotube transforms from the semiconducting into the metallic one. However, the band gap reduces when Rh atoms adsorbed outside the tube. After the Rh adsorption, the (8, 4) tube band gap reduces.

Keywords: density functional theory, single-wall carbon nanotubes, Rh atom, helicity

PACS: 71.15.Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11079029) and the Key Program of the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Z6090556).

† Corresponding author. E-mail: wfm@zjnu.cn