

超长  $(n, n)$  型碳纳米管的密度泛函理论研究\*王艳丽 苏克和<sup>†</sup> 王欣 刘艳

(西北工业大学空间应用物理与化学教育部重点实验室, 理学院应用化学系, 西安 710072)

(2011年1月24日收到; 2011年4月6日收到修改稿)

用密度泛函 B3LYP/3-21G(d) 方法, 并利用周期边界条件, 研究了  $n = 2-20$  不同管径的超长  $(n, n)$  型单壁碳纳米管的结构、能量、能带结构和能隙. 结果表明, 管径和能量(或生成焓)都随  $n$  有很好的变化规律, 并可拟合成很好的解析函数. 当  $n$  为 2 和 3 时, 碳纳米管的能隙分别为 1.836 eV 和 0.228 eV, 呈半导体特征, 且具有间接带隙; 当  $n = 4-20$  时, 能隙介于 0.027 eV 和 0.079 eV 之间, 呈较强的金属性, 且具有直接带隙.

**关键词:** 扶手椅型碳纳米管, 周期边界条件(PBC), 超长模型, 能带

**PACS:** 81.07.De, 88.30.rh

## 1. 引言

碳纳米管(CNT)<sup>[1,2]</sup>是典型的一维纳米材料, 具有优异的力学、电学、热传导、光学等性能<sup>[3-7]</sup>. 因其带隙在 0—2.0 eV 之间, 具有导体或半导体特征, 而且能隙与管径及螺旋结构有关. 所以, 通过改性可有效调控其能带结构, 使其具有所需的特征<sup>[8-10]</sup>. 理论研究表明<sup>[11]</sup>, 单壁碳纳米管(SWCNT)—— $(n, m)$ , 当  $2n + m = 3q$  ( $q$  为任意整数)时, 具有类金属的导电特性. 由于扶手椅型  $(n, n)$  碳纳米管全部为金属型, 并且随管长的增加, 其能隙  $E_g$  值将越接近于 0. 因此, 超长碳纳米管可用做超微导线, 用于超微开关、纳米级电子线路等, 甚至是未来导电纤维的首选材料<sup>[12-14]</sup>, 在其制备<sup>[15-20]</sup>、改性<sup>[21-25]</sup>和理论研究<sup>[26-29]</sup>中, 已进行了大量的工作. 其中理论研究, 尤其是基于第一性原理的理论研究, 可以得到有价值的内禀性质及其变化规律. 然而, 探索不同管径对性能的影响, 尤其是用周期边界条件<sup>[30]</sup>模拟无限长 CNT 的性能变化规律, 还未见文献报道.

## 2. 计算方法

用密度泛函 B3LYP 方法和 3-21G\* 基组, 并利

用周期边界条件(PBC), 研究  $n = 2-20$  不同管径的  $(n, n)$  型单壁碳纳米管的结构、能量、能隙、能带结构及其随管径增大的变化规律. 所有计算用 Gaussian-09W<sup>[31]</sup> 程序完成.

$(n, n)$  型 SWCNT 属扶手椅型结构. 以  $(5, 5)$  管为例, PBC 模型如图 1 所示. 其中, 图 1(a) 为沿轴向延伸的一维晶体结构, (b) 为横截面结构, (c) 为一个原胞的一维晶体结构.  $\mathbf{a}$  表示一维 PBC 基矢向量(平移向量), 数值即一个原胞的长度. 管中有两种不等价的化学键: 垂直于轴向的同层碳原子间的化学键(亦称平键), 键长表示为  $L_1$ , 即图 1 中  $C_1$  和  $C_2$  原子(下标为图中的原子编号)间的距离; 相邻层间的化学键(亦称斜键), 键长表示为  $L_2$ , 即图 1 中  $C_2$  和  $C_3$  原子的距离. 原子间的夹角也有两种:  $\alpha_1$  (图 1 中  $C_1, C_2$  和  $C_3$  原子间的夹角) 和  $\alpha_2$  (图 1 中  $C_2, C_3$  和  $C_2'$  原子间的夹角). 管径  $D$  对于不同的  $n$  有两类: 当  $n$  为奇数时, 近似取为同层中相距最远的碳原子间的距离, 如图 1 的  $(5, 5)$  管和下文图 3 中的  $(3, 3)$  管的  $C_1$  和  $C_4$  原子间的距离; 当  $n$  为偶数时, 取为同层中过管轴的相对碳原子间的距离, 如图 3 中的  $(2, 2)$  管和  $(4, 4)$  管的  $C_1$  和  $C_4$  原子间的距离.

\* 国家自然科学基金(批准号: 50572089)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: sukehe@nwpu.edu.cn.

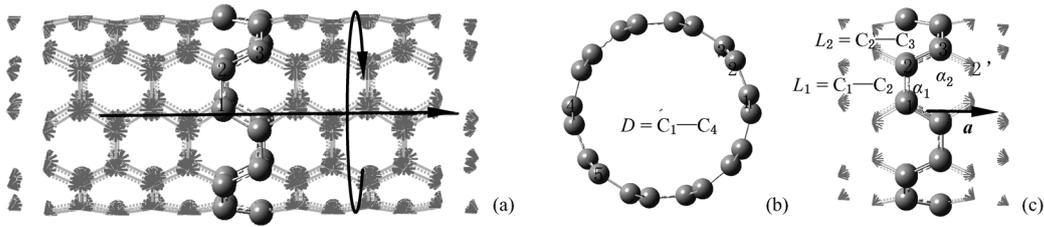


图1 扶手椅型(5,5)碳纳米管的结构模型与参数标记 (a)沿轴向延伸的一维晶体结构;(b)纳米管横截面;(c)一个原胞的一维晶体结构

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 结构参数

用 B3LYP/3-21G(d) 方法优化的  $(n, n)$  ( $n = 2-20$ ) SWCNT 的结构参数如表 1 所示. 数据表明, 随  $n$  的增大, 结构参数中键长  $L_1$  和  $L_2$ 、键角  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ 、平移向量  $\mathbf{a}$  以及管径  $D$  都呈现出较好的变化规律, 如图 2 所示. 图 2(a) 表明, 而当  $n = 3-20$  时, 随  $n$  的增大, 平键键长  $L_1$  和斜键键长  $L_2$  均减小, 而且  $L_1$  总比  $L_2$  长, 但它们的差值逐渐变小. 当  $n = 20$  时,  $L_1$  和  $L_2$  仅相差 0.00001 nm, 说明管径增大, 六边形结构的碳环越接近于理想的石墨层. 数据还表明, 两种不等价 C—C 键的键长都趋近 (收敛) 于 0.1424 nm, 与实验 (0.1421 nm)<sup>[32,33]</sup> 和其他理论计

算<sup>[33,34]</sup> 的单层石墨结构十分符合. 图 2(b) 表明,  $n = 3-20$  时, 两个独立的键角  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的变化也有一致的规律: 二者都随  $n$  的增大逐渐增大, 且  $\alpha_2$  总大于  $\alpha_1$ . 随  $n$  的增大,  $\alpha_1$  也越接近  $\alpha_2$ . 当  $n = 20$  时,  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  仅相差 0.03°, 并且都趋近于理想的 120°. 图 2(c) 表明, 当  $n = 4-20$  时, 基矢向量  $\mathbf{a}$  的值随  $n$  的增大而略有增大, 从 0.2464 到 0.2467 nm, 最后收敛于 0.24673 nm. 图 2(d) 表明, 管径  $D$  随  $n$  的增大而直线增加, 拟合得到

$$D = 0.13530n + 0.01094 \text{ nm} \quad (n \geq 2), \quad (1)$$

(1) 式对应相关系数 0.99995. 这一结果与 Dresselhaus 的理想  $(n, n)$  SWCNT 数学模型<sup>[35,33]</sup>  $D' = 0.955na_{CC}$  ( $a_{CC}$  为单层石墨的键长) 也十分接近 (偏差  $\leq 0.022$  nm). 但本文对管径的预测, 进一步包括了 C—C 键长并非常数而与管径有关, 以及管中  $L_1$  和  $L_2$  并不相等的因素.

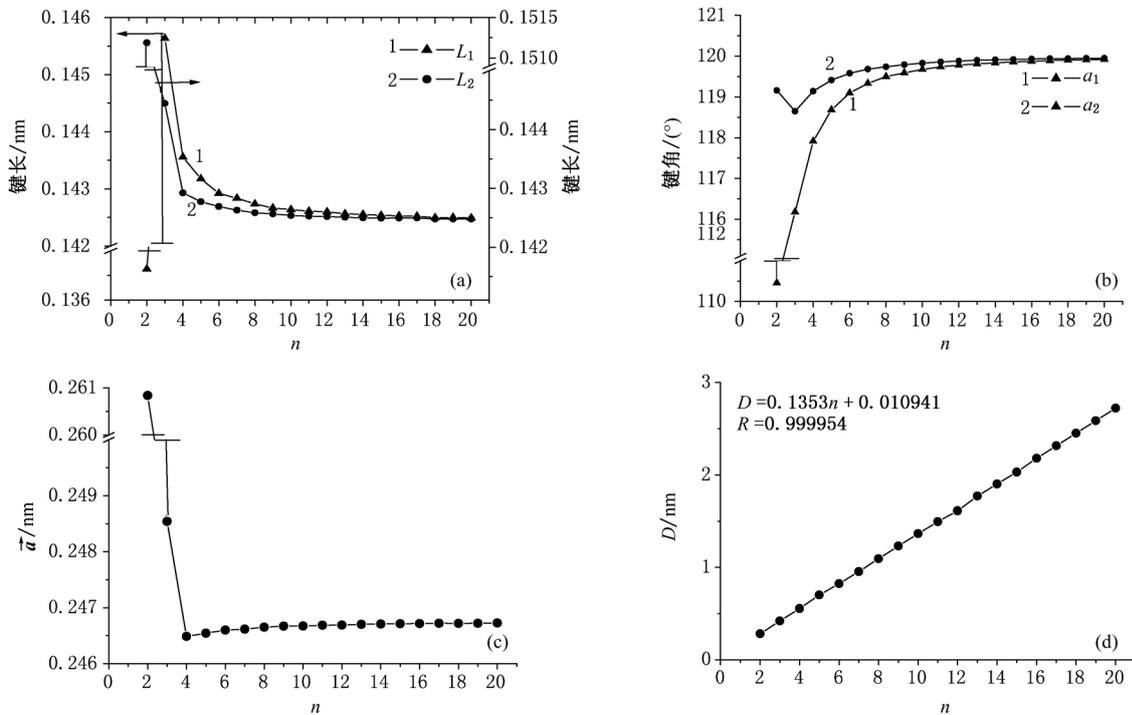


图2 单壁  $(n, n)$  CNTs 的结构参数随  $n$  的变化规律 (a)键长;(b)键角;(c)晶胞势量;(d)纳米管密度

显然,图2还表明当  $n=2,3,4$  时,结构与大管径碳管有十分显著的差别.图3所示为这些碳管的结构参数.

图3表明,(2,2)CNT的平键键长  $L_1$  为 0.13726 nm,远小于其他CNT,而与典型的  $C=C$  双键键长接近;斜键键长  $L_2$  为 0.15119 nm,远大于其它CNT而与典型的  $C-C$  单键键长接近.(2,2)管的层截面总是含四个C原子的矩形,矩形的长为 0.24562 nm,宽即平键键长  $L_1$ ,为 0.13726 nm,外形

与 Scipioni<sup>[36]</sup>用H饱和的有限长CNT模型计算的结果类似.(2,2)管的管径  $D$  为 0.28141 nm(即矩形的对角线  $C_1$  和  $C_4$  的间距),与 Zhao<sup>[37]</sup>发现的管径约为 0.3 nm 的碳管,并推测为(2,2)CNT的结论相符.(3,3)管和(4,4)管相对较为规整,更接近理想圆管,两种键长也相互接近.(3,3)管管径  $D$  为 0.41910 nm,与 Qin 等<sup>[38]</sup>和 Wang 等<sup>[39]</sup>制备并推测的(3,3)CNT管径 0.4 nm 相符.这些结果进一步表明,在描述  $(n,n)$ 细管的模型中,“曲率效应不能忽略”<sup>[40]</sup>.

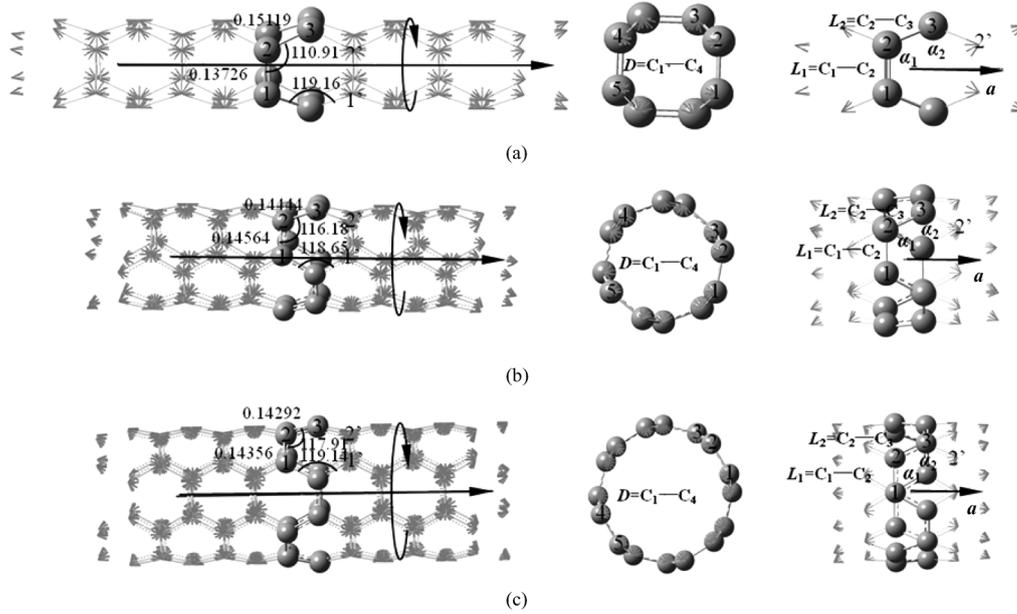


图3 用PBC-B3LYP/3-21G(d)优化得到的  $n=2,3,4$  的  $(n,n)$ SWCNT的优化结构(键长:nm;键角:(°))  
(a) (2,2)CNT; (b) (3,3)CNT; (c) (4,4)CNT

### 3.2. 能量

为了揭示由单层石墨卷曲为  $(n,n)$  CNT 的能量与  $n$  的变化规律,从而认识  $(n,n)$  管的相对稳定性,我们利用原胞中单个 C 原子能量(即  $E_n/4n, E_n$  为原胞能量)与单层石墨的 C 原子能量  $E_C$  (用二维 PBC 计算得  $E_C = -37.906070$  a. u.),定义单位内聚能  $\varepsilon_n$  为

$$\varepsilon_n = (E_n/4n - E_C). \quad (2)$$

$\varepsilon_n$  和  $n$  的关系如图4所示.图4表明, $n$  越大,  $\varepsilon_n$  单调下降并趋近于零.当  $n=20$  时,  $\varepsilon_n = 1.1$  kJ · mol<sup>-1</sup>,表明该碳管的能量与单层石墨已十分接近.但当  $n=2-4$  时,能量较高,  $\varepsilon_n$  分别为 101.6, 47.7 和 27.1 kJ · mol<sup>-1</sup>.  $\varepsilon_n$  与  $n$  拟合可得下式(相关系数为 0.9997,  $n \geq 2$ ):

$$\varepsilon_n = 409.47/n^2 + 0.43 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}, \quad (3)$$

式中的常数项不为零是数值拟合的结果.事实上,这一很小的数值在描述物质能量或相对能量中,是可忽略不计的.

显然,  $(n,n)$  CNT 在绝对零度的内能与  $n$  的关系有相同的变化规律.如果进一步忽略  $(n,n)$  CNT 的摩尔热容与石墨的摩尔热容之差,则热力学分析可知,它们的内能、焓(或生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ )的变化规律亦然.本文计算得到单层石墨的  $\Delta_f H_m^\ominus$  为 25.18 kJ · mol<sup>-1</sup>,与实验值 8.20 kJ · mol<sup>-1</sup> (1.96 kcal · mol<sup>-1</sup> <sup>[32,35]</sup>,即单层石墨与石墨晶体在恒压和任意温度下的能量差)存在系统偏差 16.98 kJ · mol<sup>-1</sup>,这主要是算法尚不完备导致的.考虑到这一偏差在类似结构(即  $(n,n)$  CNT)中有较好的传递性,我们预测了  $(n,n)$  CNT 的标准摩尔生成焓符合(相关系数为 0.9997,  $n \geq 2$ )

$$\Delta_f H_m^\ominus = 409.47/n^2 + 8.63 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}. \quad (4)$$

(4)式与(3)式几乎一致,而其中的常数项正好是实

验值 8.20 与 (3) 式中的常数项的和. 当  $n = 2, 3, 4$  mol<sup>-1</sup> 和 35.3 kJ · mol<sup>-1</sup>; 当  $n = 20$  时, 与单层石墨时,  $\Delta_f H_m^\ominus$  较高, 分别为 109.8 kJ · mol<sup>-1</sup>, 55.9 kJ · mol<sup>-1</sup> 仍然仅差 1.1 kJ · mol<sup>-1</sup>.

表 1 用 PBC-B3LYP/3-21G(d) 计算得到的单壁 ( $n, n$ ) 碳纳米管和单层石墨的结构参数

SWCNT	$L_1/\text{nm}$	$L_2/\text{nm}$	$\alpha_1/(\text{ }^\circ)$	$\alpha_2/(\text{ }^\circ)$	$D/\text{nm}$	$a/\text{nm}$	Note
(2,2)	0.13726	0.15119	110.91	119.16	0.28141	0.26084	本工作
(3,3)	0.14564	0.14444	116.18	118.65	0.41910	0.24854	本工作
	0.14446	0.14327	115.01	—	0.41571	—	[34]
(4,4)	0.14356	0.14292	117.91	119.14	0.55466	0.24649	本工作
	0.14356	0.14286	117.11	—	0.54933	—	[34]
	0.1432	0.1439	—	—	0.5546	—	[29]B3LYP/6-31G
(5,5)	0.14318	0.14277	118.68	119.41	0.70025	0.24654	本工作
	0.14313	0.14269	118.09	—	0.68347	—	[34]
	0.1435	0.1438	—	—	0.6762	—	[29]PBEPBE/3-21G*
(6,6)	0.14292	0.14269	119.09	119.58	0.82364	0.24660	本工作
	0.1422	0.1424	—	—	0.8198	—	[33]PM3
(7,7)	0.14284	0.14263	119.33	119.68	0.95230	0.24662	本工作
	0.14277	0.14254	118.95	—	0.95287	—	[34]
(8,8)	0.14274	0.14258	119.50	119.74	1.02429	0.24665	本工作
	0.1421	0.1423	—	—	1.0895	—	[33]PM3
(9,9)	0.14267	0.14257	119.59	119.79	1.22972	0.24667	本工作
(10,10)	0.14264	0.14254	119.67	119.83	1.36425	0.24667	本工作
	0.14257	0.14246	119.39	—	1.35741	—	[34]
(11,11)	0.14263	0.14253	119.74	119.86	1.51368	0.24669	本工作
(12,12)	0.14260	0.14252	119.78	119.88	1.61150	0.24669	本工作
	0.1420	0.1422	—	—	1.6305	—	[33]PM3
(13,13)	0.14256	0.14251	119.81	119.90	1.77070	0.24670	本工作
(14,14)	0.14255	0.14250	119.84	119.91	1.90247	0.24671	本工作
(15,15)	0.14254	0.14249	119.86	119.92	2.03163	0.24671	本工作
	0.14247	0.14242	119.63	—	2.0331	—	[34]
(16,16)	0.14253	0.14249	119.87	119.93	2.17953	0.24672	本工作
(17,17)	0.14252	0.14249	119.89	119.94	2.31474	0.24672	本工作
(18,18)	0.14250	0.14248	119.91	119.94	2.45117	0.24672	本工作
(19,19)	0.14250	0.14248	119.91	119.95	2.58664	0.24672	本工作
(20,20)	0.14249	0.14248	119.92	119.95	2.72291	0.24673	本工作
Graphene sheet	0.14247		120.00		$\infty$	0.24677	本工作
	0.1420						[33]PM3
	0.1417						[33]PM5
	0.1430						[33]PBEPBE/3-21G*
	0.1429						[33]PBEPBE/6-31G*
	0.1427						[33]PBEPBE/6-311G*
	0.1425						[33]B3LYP/6-31G
	0.1424						[33]B3LYP/3-21G*
	0.1421						[32,33]

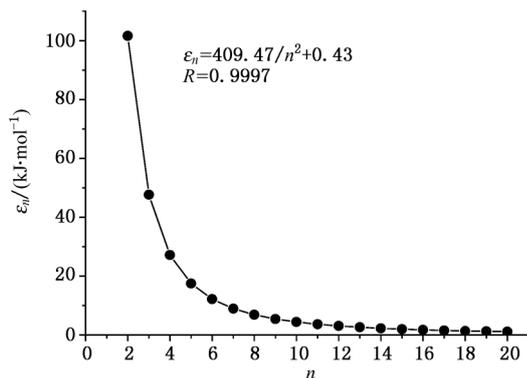


图4 单位内聚能  $\epsilon_n$  与  $n$  的关系

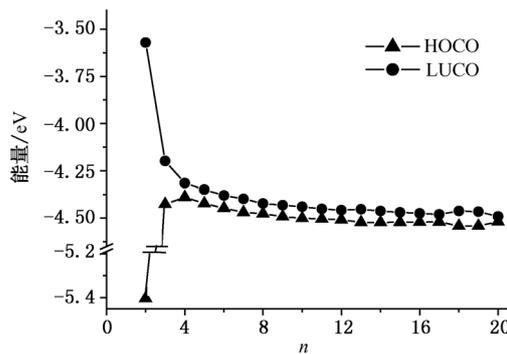


图5 PBC-B3LYP/3-21G\* 方法计算的  $(n, n)$  CNT 的 HOCO 和 LUCO 能级

### 3.3. 能隙和能带结构

CNT 的最高占据晶体轨道 HOCO 和最低未占晶体轨道 LUCO 随  $n$  的变化规律如图 5 所示. 图 5 表明, 当  $n \geq 4$  时, HOCO 和 LUCO 值均随  $n$  的增大而缓慢减小, 最后都接近于  $-4.5 \text{ eV}$  ( $n=20$  的费米能为  $-4.52 \text{ eV}$ ), 而能隙  $E_g$  都在  $0.02\text{--}0.08 \text{ eV}$  小范围内波动, 表明这些 CNT 的金属性较强. 但当  $n=2$  和  $3$  时, HOCO 远低于  $n \geq 4$  的值, 分别为  $-5.40 \text{ eV}$  和  $-4.43 \text{ eV}$ , 而 LUCO 则远高于  $n \geq 4$  的值, 分别为  $-3.57 \text{ eV}$  和  $-4.20 \text{ eV}$ . 对应能隙 ( $1.84 \text{ eV}$  和  $0.23 \text{ eV}$ ) 也较大. 表明 CNT 为典型的半导体.

CNT ( $n=2, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 15, 20$ ) 在第一布里渊区能带随波矢  $k$  的取值  $k$  的结构如图 6 所示. 其中描绘了满带 (实线) 和空带 (虚线) 各 5 条. 图 6 表明, 随  $n$  的增大, 满带和空带的能量相互靠近. 当  $n=2$  和  $3$  时 (共含 260 个  $k$  点), 空带最小值和满带最大值错位, 表明 CNT 具有间接带隙;  $(2, 2)$  CNT 两值的  $k$  点分别为 56 和 82,  $(3, 3)$  CNT 分别为 205 和 176. 但当  $n \geq 4$  时 (共含 274 个  $k$  点), 所有 CNT 的能带结构都相似, 能带也有不同程度的简并, 尤其是空带最小值和满带最大值处于  $k$  空间同一位置, 表明具有直接带隙.

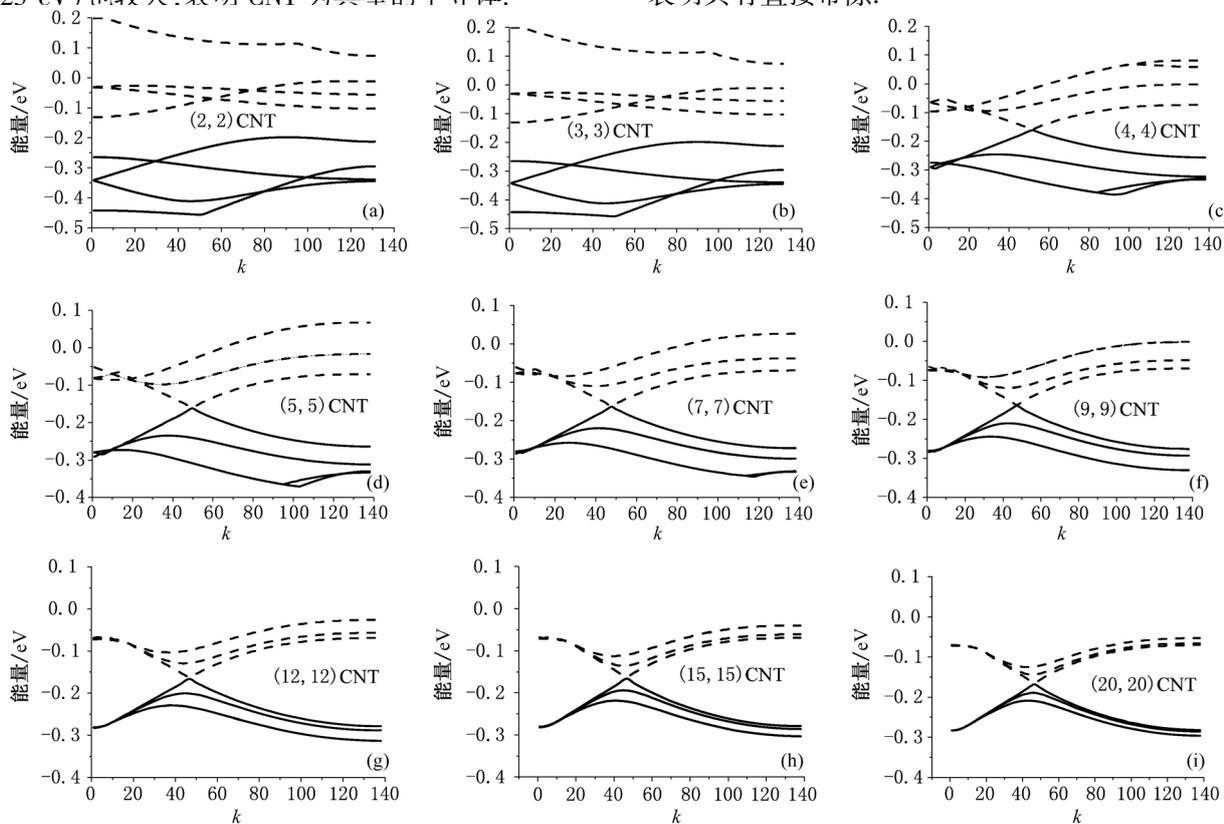


图6  $(n, n)$  型 CNT 的能带结构图 (PBC-B3LYP/3-21G\* 方法, 实线为满带, 虚线为空带, 各绘制 5 条,  $k$  点为波矢  $k$  的取值数)

## 4. 结 论

用密度泛函 B3LYP/3-21G(d) 方法, 并利用周期边界条件, 研究了  $n = 2-20$  不同管径的超长 ( $n$ ,  $n$ ) 单壁碳纳米管的几何结构、能量和能带结构, 结果表明: 当  $n = 2, 3$  时, CNT 结构参数与大管径碳管差别显著. 当  $n \geq 4$  时, CNT 结构参数具有较好的规律性, 键长  $L_1$  总大于  $L_2$ , 键角  $\alpha_1$  总大于  $\alpha_2$ , 且随  $n$

的增大, 两种键长与键角均减小, 差值也减小并趋于零, 接近单层石墨的结构参数. CNT 的内聚能  $\varepsilon_n$  与生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  均随  $n$  增大而减小, 表明相对稳定性越来越高. 管径与内聚能(或生成焓)都随  $n$  的变化有很好的变化规律, 数值拟合可以得到很好的解析函数关系. 当  $n = 2$  和 3 时, CNT 具有半导体特征,  $E_g$  分别为 1.836 eV, 0.228 eV, 并且具有间接带隙. 当  $n \geq 4$  时, CNT 具有金属性, 能隙  $E_g$  介于 0.027 eV 和 0.079 eV 之间, 并且具有直接带隙.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Iijima S 1993 *Mater. Sci. Eng. B* **19** 172
- [3] Robertson J 2007 *Mater Today* **10** 36
- [4] Oku T, Narita I 2002 *Physica B* **323** 216
- [5] Bahram B Shirvani, Javad Beheshtian, Mehdi D Esrafil, Nasser L Hadipour 2010 *Physica B* **405** 1455
- [6] Saeidi M, Vaezzadeh M 2009 *Physica E* **41** 1723
- [7] Ayala P, Arenal R, Rümeli M, Rubio A, Pichler T 2010 *Carbon* **48** 575
- [8] Tien L G, Tsai C H, Li F Y, Lee M H 2008 *Diamond Relat. Mater.* **17** 563
- [9] Kawakami Y, Nojima Y, Doi K, Nakamura K, Tachibana A 2004 *Electrochim. Acta* **50** 739
- [10] Barone V, Heyd J, Scuseria G E 2004 *Chem. Phys. Lett.* **389** 289
- [11] Satio R, Fujita M, Dresselhaus G 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 2240
- [12] Behabtu N, Green M J, Pasquali M 2008 *Nano Today* **3** 24
- [13] Geoffrey M Spinks, Su Ryon Shin, Gordon G Wallace, Philip G Whitten, In Young Kim, Sun I Kim, Seon Jeong Kim 2007 *Sens. Actuators B* **121** 616
- [14] Yao M G., Liu B B, Zou Y G, Wang L, Li D M, Cui T, Zou G T, Sundqvist B 2005 *Carbon* **43** 2894
- [15] Chen C W, Lee M H, Clark S J 2004 *Appl. Surf. Sci.* **228** 143
- [16] Liu B C, Lyu S C, Jung S I, Kang H K, Yang C W, Park J W, Park C Y, Lee C J 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 104
- [17] Seifi M, Ross D K, Giannasi A. 2007 *Carbon* **4** 1871
- [18] Charlotte T M, Kwok B J, Reizman D E, Agnew, Gurjit S S, Weistroffer J, Michael S S, Edmund G S 2010 *Carbon* **48** 1279
- [19] Matthew R M, Placidus B A, Amit G, Zafar I, Timothy S F 2006 *Carbon* **44** 2758
- [20] Gabriel G, Sauthier G, Fraxedas J, Moreno-Mañas M, Martínez M T, Miravittles C, Casabó J 2006 *Carbon* **44** 1891
- [21] Christian Klinke, Ali Afzali, Phaedon Avouris 2006 *Chem. Phys. Lett.* **430** 75
- [22] Chen L N, OuYang F P, Ma S S, Wu X Z, Xiao J, Xu H 2010 *Phys. Lett. A* **374** 4343
- [23] Budyka M F, Zyubina T S, Ryabenko A G, Lin S H, Mebe A M 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 266
- [24] Xu H, Xiao J, Ouyang F P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4186 (in Chinese) [徐 慧、肖 金、欧阳方平 2010 物理学报 **59** 4186]
- [25] Wei Y, Hu H F, Wang Z Y, Cheng C P, Chen N T, Xie N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** (in Chinese) [魏 燕、胡慧芳、王志勇、程彩萍、陈南庭、谢 能 2011 物理学报 **60**] (已接受)
- [26] Wang S F, Chen L Y, Zhang Y, Zhang J M, Xu K W J 2010 *Mol. Struct.* **962** 108
- [27] Zhou G, Yoshiyuki Kawazoe 2002 *Physica B* **32** 196
- [28] Ouyang F P, Peng S L, Chen L N, Sun S Y, Xu H 2011 *Chin. Phys.* **20** 027102
- [29] Wang Y L, Yan H X, Huang Y, Zhang J P 2010 *J. Mol. Sci.* **27** 34 (in Chinese) [王艳丽、颜红侠、黄 英、张军平 2010 分子科学学报 **27** 34]
- [30] Dovesi R, Civalleri B, Orlando R, Roetti C, Saunders V R, in: Lipkowitz K B, Larter R, Cundari T R. (Eds.) 2005 *Reviews in Computational Chemistry Wiley* (New York) **21** 1
- [31] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, K Toyota G, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, Jr, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J, Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian, Inc Wallingford CT 2009
- [32] Verlag C, Weinheim 1968 *Handbuch der Anorganischen Chemie* (vol. 14B/2) p143

- [33] Mashreghi A, Moshksar M M 2010 *Computational Materials Science* **49** 871
- [34] Budyka M F, Zyubina T S, Ryabenko A G, Lin S H, Mebel A M 2005 *Chem. Phys. Lett.* **407** 266
- [35] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R 1995 *Carbon* **33** 883
- [36] Roberto S, Mauro B, Takahisa O 2009 *Chem. Phys. Lett.* **480** 215
- [37] Zhao X, Liu Y, Inoue S, Suzuki T, Jones RO, Ando Y 2004 *Phys Rev. Lett.* **92** 125502
- [38] Qin L C, Zhao X L, Hirahara K, Miyamoto Y, Ando Y, Iijima S 2000 *Nature* **408** 50
- [39] Wang L, Tang Z K, Li G D, Chen J S 2000 *Nature* **408** 50
- [40] Satio R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical properties of carbon nanotubes* (London: Imperial College Press)

## Theoretical study on the ultra long armchair ( $n, n$ ) single walled carbon nanotubes with first principle density functional theory\*

Wang Yan-Li Su Ke-He<sup>†</sup> Wang Xin Liu Yan

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 24 January 2011; revised manuscript received 6 April 2011)

### Abstract

The armchair ( $n, n$ ) single walled carbon nanotubes with  $n = 2—20$  are studied by using the first principle density functional theory at the B3LYP/3-21G(d) level of theory combined with the periodic boundary conditions in simulating the ultra long tube model. The structure parameter, the energy, the band structure, and the energy gaps are obtained. The results show that the tube diameter and the energy of formation are closely related to  $n$ . The fitted analytical equations are developed with a correlation coefficient larger than 0.999. The energy gaps of (2,2) and (3,3) carbon nanotubes are 1.836 eV and 0.228 eV and the tubes have indirect energy gaps. For  $n = 4$  to 20, the energy gaps are quite small (between 0.027 eV and 0.079 eV), showing metal conductivity as well as direct energy gaps.

**Keywords:** armchair carbon nanotubes, periodic boundary condition(PBC), ultra long, band structure

**PACS:** 81.07.De, 88.30.rh

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572089).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: sukehe@nwpu.edu.cn.