

C60轰击石墨烯的瞬间动力学*

徐志成 钟伟荣†

(暨南大学物理系, 思源实验室, 广州 510632)

(2013年11月21日收到; 2014年1月9日收到修改稿)

采用非平衡分子动力学方法, 通过分别控制温度和速度的方式研究了C60轰击石墨烯的瞬间动力学. 研究表明, 无论温度如何变化, C60在低速轰击石墨烯时都不能击穿石墨烯, 但在高速轰击石墨烯时都能击穿石墨烯, 并不受温度影响. 对于在低速与高速的过渡段, 发现C60击穿石墨烯的概率会随着温度的提升而呈现增加的趋势, 导致此现象的原因是在高温时C60破坏石墨烯C—C键的概率更高. C60轰击石墨烯的动力学在石墨烯表面清理和纳米孔制备方面有潜在应用.

关键词: 石墨烯, C60, 动力学, C—C键

PACS: 34.10.+x, 31.15.at, 65.60.+a, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.63.083401

1 引言

自20世纪90年代以来, 科学家相继发现了C60和碳纳米管, 碳家族的成员从传统三维的石墨、金刚石扩充到准一维的碳纳米管以及零维的富勒烯. 2004年, 石墨烯的成功制备又使得碳家族添加了一个新成员. 由于C60、碳纳米管^[1]和石墨烯^[2]具有特殊的空间结构以及原子间强共价键结合等因素的影响, 使其具有优异的机械性能. 从首次发现富勒烯到现在的石墨烯, 有不少学者对C60^[3,4]、碳纳米管^[5,6]及石墨烯^[7]的轰击现象进行了相关研究.

从现有研究看, 轰击效应大体可分为三种情况: 反弹、吸附和击穿. 如1991年, Mowrey等^[4]对C60轰击金刚石表面进行模拟研究, 同年Beck等^[8]进行了C60轰击石墨表面的实验研究, 结果都证实轰击效应因C60轰击速度的不同而具有反弹、吸附和击穿效应. 利用这三种不同的轰击效应, 可以满足人们不同的使用目的. 如2008年, Inui等^[7]对C60轰击石墨烯进行模拟研究, 表明利用C60在石墨烯表面的反弹效应可对弱吸附石墨烯表面的

分子进行有效的清除. 2005年, Kawai等^[9]对相互垂直的两片石墨烯轰击进行模拟研究, 表明相互垂直的两片石墨烯可以发生化学吸附而形成三维Y型结. 2001年, Ma等^[6]用氢原子轰击碳纳米管进行模拟研究, 表明可以通过轰击击穿效应生产含氢原子的碳纳米管复合物. 1996年, Ohne等^[10]对碱金属离子与C60负离子相互撞击进行模拟研究, 表明通过轰击方式碱金属离子可以进入C60笼子内而形成内嵌碱金属的复合物. 2012年, Wang等^[11]对氩团簇轰击石墨烯的效应进行模拟研究, 表明可以利用氩团簇击穿石墨烯方法对石墨烯进行高效分子筛的合成. 因此, C60、碳纳米管及石墨烯的轰击效应研究具有比较广泛的应用价值.

从现有的C60、碳纳米管及石墨烯轰击效应的相关研究来看, 多数学者只选取在轰击现象中少数具有代表性的分立事件进行分析. 虽然利用此方法可以进行比较有效的分析, 却忽视了热振动因素对微观轰击效应的影响. 因此, 为了更好地展示热振动因素在微观轰击中的具体影响, 本文模拟了C60垂直轰击石墨烯的整个过程. 在模拟过程中, 分别考虑了温度和速度因素的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 11004082)和广东省自然科学基金(批准号: 01005249)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wr-zhong@126.com

2 模型与方法

在轰击模型中, 石墨烯处于 XY 平面内, 其面积大小为 $5.08 \text{ nm} \times 5.02 \text{ nm}$, 碳原子个数为 984, C60 位于石墨烯中心的 Z 轴方向上, 其中心位置到石墨烯的垂直距离为 1.5 nm , 同时石墨烯的最外边单原子层都被固定, 如图 1 所示. 为了精确描述模型中碳原子之间的相互作用, 我们选取 Tersoff 势^[12] 来描述 C60 和石墨烯中的 C—C 键的相互作用, 用范德瓦尔斯力^[13] 来描述 C60 与石墨烯之间的相互作用.

本文采用非平衡分子动力学方法进行研究. 在模拟过程中, 采用朗之万热库和 Verlet 积分方法描述模拟分子的运动. 为了更加合理地计算轰击的瞬间, 在轰击之前给予 10000 步的时间进行热平衡, 每步步长为 0.55 fs . 由于轰击过程的时间较短, 所以选取模拟轰击过程的时间为 10000 步就可获取足够数据进行分析.

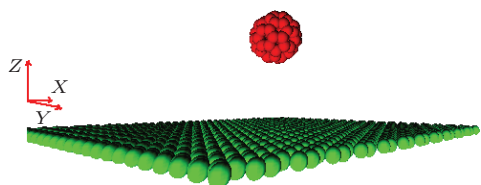


图1 轰击模型, 球代表 C60, 单层代表石墨烯

定义参数 Z_B 为 C60 的所有碳原子沿 Z 轴的平均值, 而参数 η 为在既定条件下 C60 击穿石墨烯的概率, 其公式如下所示:

$$\eta = \frac{N_C}{N}, \quad (1)$$

其中, N_C 代表在既定温度区间内 C60 击穿石墨烯的总次数, N 代表在既定温度区间内 C60 轰击石墨烯的总次数.

3 计算

为了能够更加清楚地展现轰击的瞬间效应, 我们分别采用控制速度和温度因素的方法进行研究.

3.1 速度变化对 C60 轰击石墨烯的瞬间动力学的影响

为了能够模拟出速度变化对 C60 轰击石墨烯瞬间效应的影响, 在既定温度为 300 K 的情况下, 分别选取了 $5\text{--}20 \text{ km/s}$ 之间不同的速度进行模拟

研究, 如图 2 所示. 模拟分析表明, C60 在速度小于 16 km/s 的情况下不能击穿石墨烯, 但在速度大于 17 km/s 的情况下能击穿石墨烯. 为了能够更直观地显示 C60 在温度为 300 K 的情况下表现出反弹、吸附和击穿效应, 选用速度分别为 $10, 15$ 和 20 km/s 的轰击过程展现吸附、反弹和击穿现象, 如图 3 所示.

当速度控制在 $10, 15$ 和 20 km/s 时, 由图中可以发现, 速度较低时, C60 不能击穿石墨烯, 且其本身在高速的轰击过程中完整地保持着内部结构(除了短时间的严重变形), 这也表明 C60 的结构稳定性较高. 但是结合图 3 的数据分析可以得知, 随着速度的不断增加, C60 会更加容易击穿石墨烯, 内部结构也更易被破坏. 同时, 可以发现当以 5 km/s 的低速度轰击石墨烯时, C60 会吸附在石墨烯的表面上, 但随着轰击速度的不断增加, 被反弹的 C60 的 Z_B 会停留在 $1 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$ 间. 进一步深入分析数据时, 可以观察到在速度为 15 km/s 时, 石墨烯局部的共价键会在 C60 的高速轰击下被破坏并离开原来的位置, 但随着时间的推移, 局部的共价键很快就会自动键合到原状态. 但在速度为 20 km/s 时, 可以观察到石墨烯的局部在 C60 极高速的轰击下会被破坏, 并有部分碳原子随着 C60 远离原位, 从而使石墨烯在中心附近的位置留有一个纳米孔.

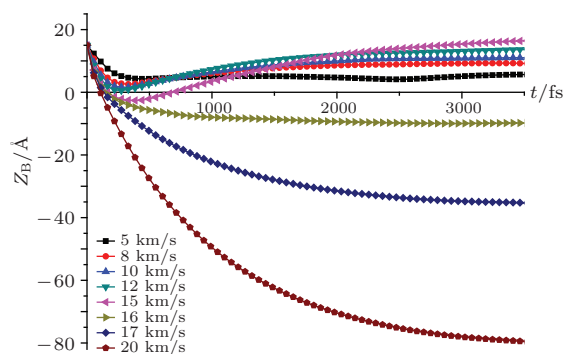


图2 不同速度的 Z_B 值随时间变化情况

3.2 温度变化对 C60 轰击石墨烯的瞬间动力学的影响

为了模拟温度变化对 C60 轰击石墨烯瞬间动力学效应的影响, 在既定速度为 15 km/s 情况下, 我们分别选取了 $100\text{--}2400 \text{ K}$ 之间不同温度进行模拟研究, 如图 4 所示. 模拟分析表明, 其中 C60

在温度低于 1600 K 的情况下不能击穿石墨烯,但在温度高于 1700 K 的情况下可以击穿石墨烯. 为了能够更直观地显示出 C60 在速度为 15 km/s 时

其反弹、吸附和击穿效应,我们选用了 500, 1600 和 2400 K 时的轰击过程分别展现吸附、反弹和击穿现象,如图 5 所示.

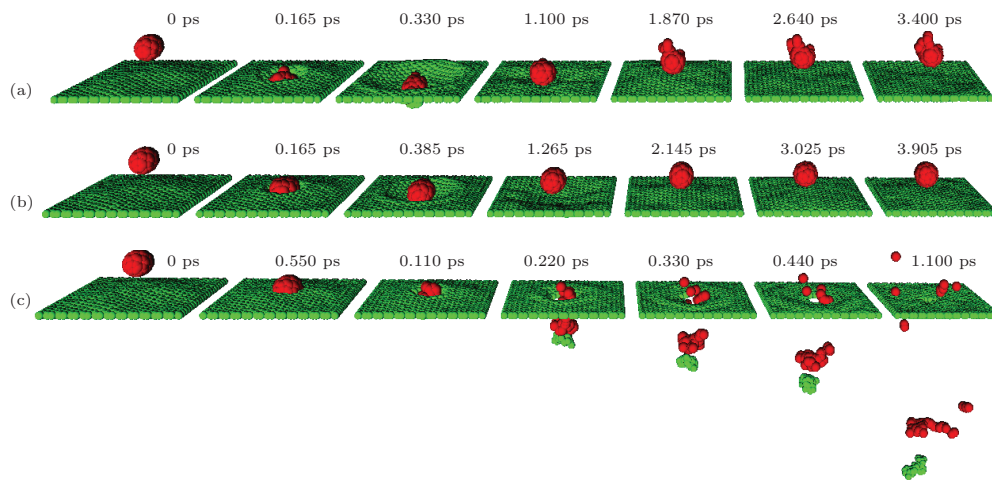


图3 (网刊彩色) 不同轰击速度下, C60 轰击石墨烯的不同时刻的截取图, 在既定温度为 300 K 的情况下, 分别选用的速度为 (a) 10 km/s, (b) 15 km/s, (c) 20 km/s

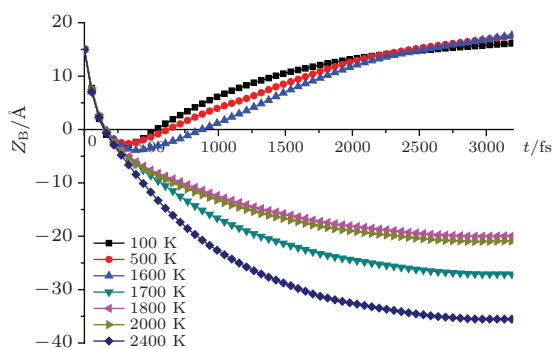


图4 不同温度的 Z_B 值随时间变化情况

当温度控制在 500, 1600 和 2400 K 时, 由图中可以发现, 温度较低的情况下, C60 并不能击穿石墨烯, 而其本身在高速的轰击过程中部分内部结构被破坏. 但是结合图 4 的数据分析可以得知, 随着温度的不断增加, C60 会更加容易击穿石墨烯, 且其内部结构的损坏更大. 同时, 可以发现在所有被反弹的 C60 的 Z_B 会停留在 1—1.5 nm 之间, 表明 C60 在不同温度下反弹的距离差异不大. 结合上面的速度模拟结果, 可以得出反弹后的 C60 其运动轨迹与温度和速度相关性不大, 主要原因是在轰击石墨烯过程中 C60 的动能绝大多数通过石墨烯被快速地扩散, 最后剩下 C60 自身的形变能和石墨烯对 C60 的形变能在反弹的过程中转化为 C60 的反弹动能并起着主导作用, 加上两者的形变能在不同的轰击速度下差异不大, 所以在反弹的过程中它们的反弹轨迹并未出现明显的差异. 再深入分

析数据时, 可以发现在温度为 1600 和 2400 K 的情况下, 石墨烯局部的共价键会在 C60 的高速轰击下被破坏, 并使碳原子远离原位, 但是随着时间的不断推移, 局部的碳原子会很快自动恢复到原结构状态.

在分别研究了温度和速度变化对 C60 轰击石墨烯瞬间动力学的影响后, 我们预测既定条件下可能会存在一个击穿石墨烯的临界点, 该临界点大概处于温度 1600 K 和速度 15 km/s. 为了验证该预测, 我们在速度 5—20 km/s 间再多选出几个数值进行模拟验证. 但是在模拟验证的过程中, 我们发现比 1.5 km/s 低得较多的速度, 同样也存在击穿的现象, 并且在该较低速度与速度 15 km/s 之间还存在不击穿的现象, 同样现象也存在于温度模拟实验中. 这否定了我们关于既定条件下可能会存在一个击穿石墨烯的临界点的预测, 同时也使我们考虑到该临界点可能是由热振动因素在微观情况下所导致的.

因此, 我们分别在速度为 12, 15 和 18 km/s 的情况下, 在温度 500—2500 K 之间进行模拟. 为了能够在模拟过程中展现热振动因素对击穿效应的影响, 我们在 500—2500 K 之间每间隔 1 K 选取一个温度值, 并且对每个选取的温度值进行 1 次轰击模拟, 最后对每隔 100 K 区间内的所有轰击情况进行统计分析, 得出击穿概率 η . 如图 6 所示, 在速度为 12 km/s 时, C60 无论温度在 500—2500 K 间

怎么变化也不能击穿石墨烯; 在速度为 18 km/s 时, C60 无论温度在 500—2500 K 间怎么变化都能击穿石墨烯; 但是在速度为 15 km/s 时, C60 的击穿概率会随着温度的不断增加而从 0 上升到接近 1. 同时, 在速度为 15 km/s 时, C60 轰击石墨烯的击穿概率在 500—2500 K 的温度间的涨落非常大, 且出现极短情况的 0 或 1, 主要原因是统计轰击的总次数

比较有限而导致的, 但并不影响判断击穿概率的大体变化趋势. 这显然表明了 C60 速度为 15 km/s 附近的击穿概率会明显受到热振动因素的影响, 而在速度低于 12 km/s 和高于 18 km/s 时并不受热振动因素的影响. 通过热振动因素的影响研究, 可以解释为什么在温度和速度不同的情况下并不存在预测的击穿石墨烯的临界点问题.

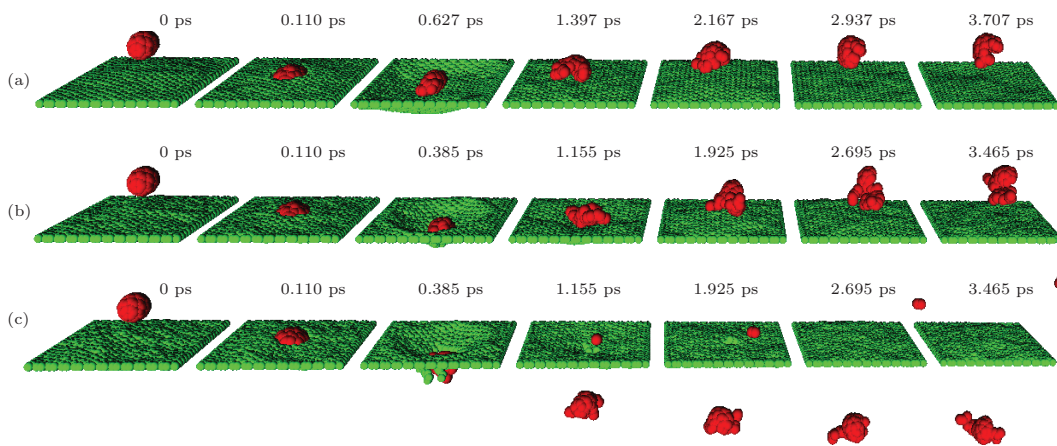


图5 (网刊彩色) 不同温度下 C60 轰击石墨烯的不同时刻截取图 在既定速度为 15 km/s 的情况下, 分别选用的温度为 (a) 500 K, (b) 1600 K, (c) 2400 K

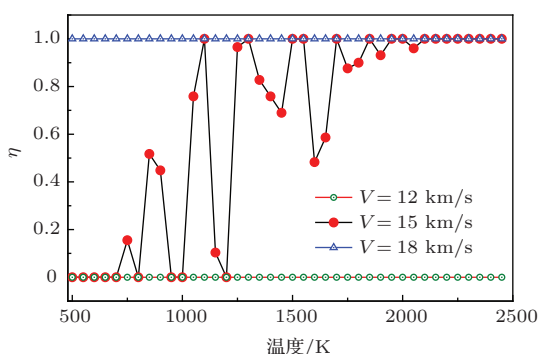


图6 不同速度随温度变化的击穿概率

4 讨 论

通过分析模拟数据后, 我们可以在 C60 轰击石墨烯的瞬间发现石墨烯具有自我修复的能力, C60 击穿概率受热振动的影响并存在形成纳米筛的石墨烯等现象.

1) 石墨烯的自我修复能力

从图 3 中可以观察到: 在以 20 km/s 速度轰击时, C60 先破坏石墨烯的局部再穿过石墨烯. 不过, 石墨烯在被击穿后可以迅速地进行自我修复, 最终恢复到原来的稳定结构状态. 这现象也存在于比 20 km/s 速度更低或更高的轰击过程中. 这暗示在一定的轰击速度变化范围内, 石墨烯具有自我修复

的能力, 而不至于在 C60 高速轰击过程中破坏其自身的结构.

这种具有自我修复能力的现象不仅在本文的模拟实验中可以观察到, 在之前类似的轰击模拟研究过程中也发现过, 如 Ohno 等^[10] 在 1996 年对碱金属离子与 C60 负离子相互撞击进行模拟的过程中, 发现钠离子先破坏 C60 局部结构后再进入 C60 笼子内, 在钠离子进入 C60 笼子后, 被破坏的 C60 局部结构很快进行自我修复而恢复到原来的稳定结构状态. 同样的现象也出现在 Ma 等^[6] 2001 年用氢原子轰击碳纳米管的模拟过程中. 这都表明石墨烯在一定条件下被轰击后具有自我修复的能力.

对于石墨烯具有的自我修复能力, 我们认为这是由于 C60 高速击穿石墨烯过程中, 石墨烯产生了温度分布的差异. 同时在 C60 与石墨烯强相互作用的局部区域, 温度在整个轰击过程中先快速上升到高点再快速降低到原来的平衡温度. 整个轰击过程中, 石墨烯的局部产生了类似退火的现象, 因此石墨烯被破坏的局部可在瞬间发生自我修复.

2) 石墨烯的击穿概率

在否定了既定条件下可能会存在一个击穿石墨烯的临界点的预测后, 我们发现一定的速度范围

内会存在击穿概率的现象. 针对这一现象, 需要深入研究轰击过程中石墨烯热振动的具体情况. 因此, 我们进一步分析了石墨烯在既定温度下的热平衡状态.

在轰击速度为 15 km/s 时, 分别选取温度 600, 1000, 1500, 2000 和 2500 K 来分析石墨烯的热平衡状态. 为了能够了解石墨烯轰击区域的热平衡状态, 我们选取了初始坐标为 24.65, 25.11, 0 nm 的碳原子作为研究石墨烯与 C60 强相互作用区域的热平衡情况, 原因在于该碳原子的热平衡状态与附近区域的碳原子热运动的差异不大. 为了使得所分

析的碳原子的热运动能够代表局域的热运动情况, 我们采用模拟石墨烯热振动的总时长为 1.1 ns, 同时每 5.5 fs 收集一次数据. 为了能够更加清晰地从图表中展示碳原子围绕 Z 轴零位置振动的频率并失真的情况, 每 5.5 ps 收集一次数据进行分析. 经过对比发现, 我们选取每 5.5 fs 收集一次数据进行分析的图表能够准确地反映碳原子在 Z 轴运动的情况. 对于碳原子的速度、所受的合力和 Z 轴位置的分析, 我们采用 30 个等距的概率分布方式对收集到的 300000 次数据进行分析, 结果如图 7 所示.

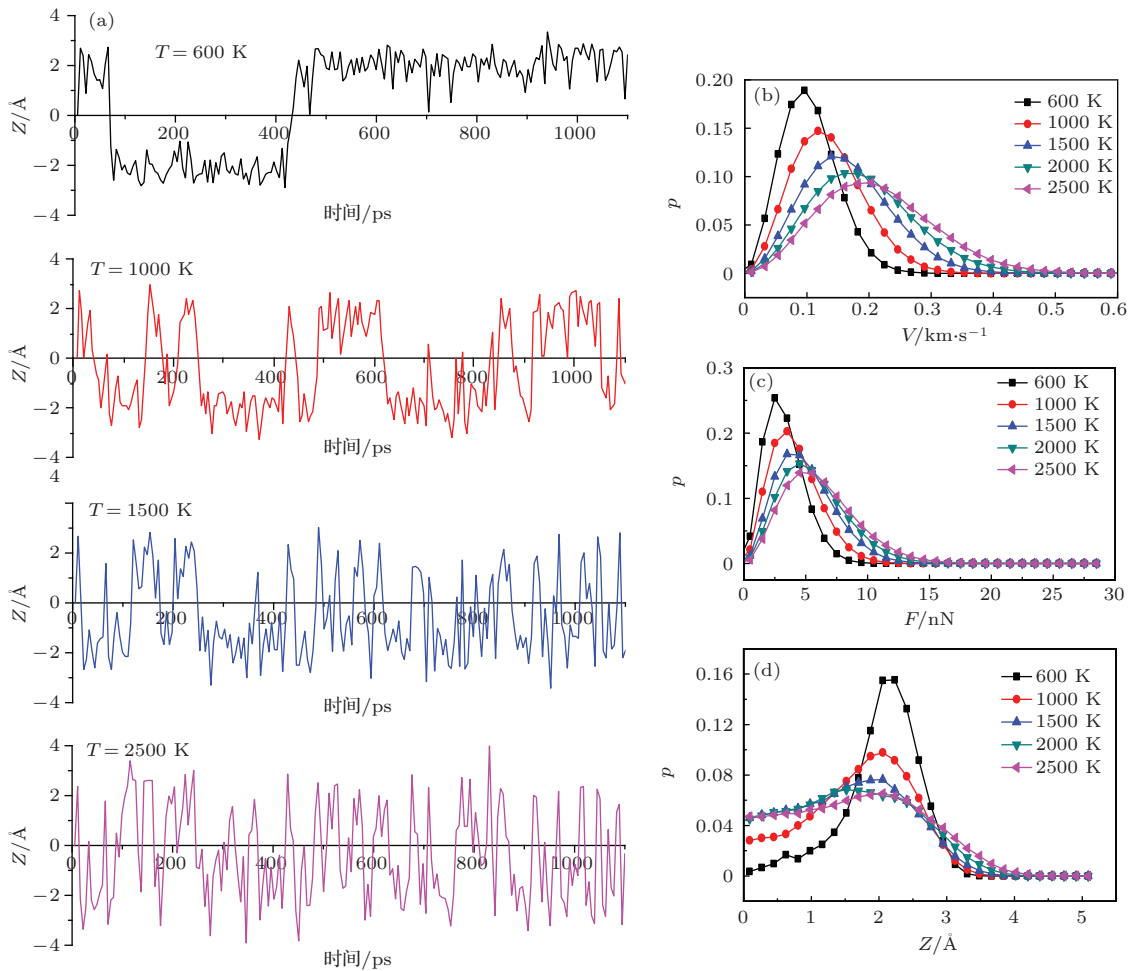


图7 不同温度的石墨烯热平衡状态 (a) 单碳原子在 Z 轴方向的热振动情况; (b), (c), (d) 分别为单碳原子的速度、合力和偏离位置在等距离下的概率分布情况

由图 7(a) 可见, 随着温度的不断增加, 石墨烯在 Z 轴上围绕着初始零位置振动的频率会明显变大, 结合图 7(d) 分析, 可以发现随着温度的上升, 在 Z 轴零位置附近碳原子出现的可能性更大, 这更加肯定了石墨烯会随着温度的增加而增大围绕着 Z 轴零位置的振动频率. 同时, 随着温度的增加, 还

可以发现石墨烯的碳原子振动幅度会随着温度的增加而有所增大. 从图 7(b) 和 (c) 可见, 随着温度的增加, 更高速度出现的可能性及速度的最高值明显增大. 随着温度的增加, 所受的合力也明显增大. 这说明在远离平衡位置时, 石墨烯的碳原子所需的恢复到平衡位置的合力越大, 结构越不稳定.

在轰击石墨烯的过程中, C60 要能够击穿并且通过石墨烯, 必须首先破坏石墨烯的 C—C 键, 并且要破开足够大的纳米孔. 由此可见, C60 是否能击穿石墨烯与破开石墨烯的 C—C 键的数量有很大的关联性. 并且在既定的温度下, 石墨烯单个碳原子所受周围约束力的大小存在着涨落. 对于碳原子的约束力, 可从石墨烯的局域碳原子热振动的频率、速度、合力和偏离位置四个方面的分析结果来判断. 随着温度的上升, 石墨烯的单个碳原子所受的约束力会在碳原子的高振动频率、高速度和远偏离位置过程中更加容易弱化, 即在高温下, 石墨烯的单个碳原子所受的弱约束力出现的概率更高.

因此, 随着碳原子的弱约束力出现的概率不断增加, 可以发现碳原子破开 C—C 键的数量也多, 这说明 C60 更加容易破开足够数量的 C—C 键而获得较大的纳米孔穿过石墨烯, 同时说明 C60 击穿石墨烯具有概率现象.

3) C60 轰击石墨烯现象的潜在应用

在低速轰击石墨烯的过程中, 我们发现 C60 会被石墨烯反弹出去, 同时石墨烯的结构完整地保留下来. 这验证了 Inui 等^[7]2008 年的模拟实验, 该实验表明可以利用低速运动的 C60 在石墨烯表面反弹的效应对弱吸附石墨烯表面的分子进行有效清除.

在高速轰击石墨烯的过程中, 我们发现石墨烯的局部碳原子会随着击穿后的 C60 偏离原来的位置形成一个纳米孔, 而不像在速度较低的情况下能够自我修复到原来的结构状态. 这说明可以通过提高 C60 速度来制备石墨烯纳米筛材料. 对比 Wang 等^[11]利用气体单分子轰击石墨烯来制备纳米孔, C60 的质量比气体单分子更大, 而导致所需的击穿速度明显变小, 这也就更加容易实现制备, 并可减少成本. 同时, 利用气体单分子制备纳米孔有比较明显的局限, 那就是即使再怎么增加轰击的速度, 也不能够实现直径较大的纳米孔. 而 C60 却可以实现更大直径的纳米孔. 对于制备纳米孔, 可以通过提高温度的方式来明显减少 C60 击穿石墨烯的速度, 从而提高制备效率.

5 结 论

通过非平衡分子动力学模拟 C60 轰击石墨烯的瞬间动力学的过程中, 我们发现在低速或高速时 C60 击穿石墨烯概率并不受温度的影响. 但是在低速与高速之间的过渡阶段, C60 击穿石墨烯的概率明显受到温度变化的影响, 表现为随着温度的提升而呈现增加趋势. 对于击穿概率受到温度的明显影响, 我们分析这与石墨烯的每个碳原子所受到的周围的约束力有关. 在高温下, 石墨烯的每个碳原子所受到的周围的弱约束力出现的概率更高, 这也就说明石墨烯在被轰击过程中更加容易增加破开的 C—C 键的数量而导致被击穿. 同时, C60 轰击石墨烯的动力学过程可应用到石墨烯表面分子的情况以及纳米孔的制备等方面.

参考文献

- [1] Shen C, Hu Y T, Zhou S, Ma X L, Li H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 038801 (in Chinese)[沈超, 胡雅婷, 周硕, 马晓兰, 李华 2013 物理学报 **62** 038801]
- [2] Yu H L, Zhu J Q, Cao W X, Han J C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 028201 (in Chinese)[于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才 2013 物理学报 **62** 028201]
- [3] Man Z Y, Pan Z Y, Ho Y K 1995 *Phys. Lett. A* **209** 53
- [4] Mowrey R C, Brenner D W, Dunlap B I, Mintmire J W, White C T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 7318
- [5] Li F, Xia Y Y, Zhao M W, Liu X D, Huang B D, Tan Z Y, Ji Y J 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1004
- [6] Ma Y C, Yue Y, Zhao M W, Ying M J, Liu X D 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 8152
- [7] Inui N, Mochiji K, Moritani K 2008 *Nanotechnology* **19** 505501
- [8] Beck R D, John St P, Alvarez M M, Diederich F, Whetten R L 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 8402
- [9] Kawai T, Okada S, Miyamoto Y, Oshiyama A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035428
- [10] Ohno K, Maruyama Y, Esfarjani K, Kavazoe Y 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3590
- [11] Wang X Q, Lee J D 2012 *J. Nanomech. Micromech.* **2** 2153
- [12] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [13] Ruffii-Tabar H 2008 *Computational Physics of Carbon Nanotubes* (New York: Cambridge University Press) pp61–70

Transient kinetics of graphene bombarded by fullerene*

Xu Zhi-Cheng Zhong Wei-Rong[†]

(Siyuan Laboratory, Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

(Received 21 November 2013; revised manuscript received 9 January 2014)

Abstract

Using non-equilibrium molecular dynamics method, we study the transient kinetics of graphene bombarded by fullerene through controlling the temperature and velocity. Our results show that fullerene (C60) with low velocity cannot pass through graphene at any temperature. However C60 with high velocity can pass through graphene at any temperature. Between low velocity and high velocity, we find that the probability of C60 passing through graphene increases with temperature, the reason is that the probability of destroying carbon-carbon bond at high temperature is higher than at low temperature. In this paper, we also discuss the potential applications in the surface cleaning of graphene and the production of nanopore.

Keywords: graphene, fullerene, kinetics, C—C bond

PACS: 34.10.+x, 31.15.at, 65.60.+a, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.63.083401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11004082) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 01005249).

[†] Corresponding author. E-mail: wr-zhong@126.com