

高压下准一维纳米结构的研究

董家君 姚明光 刘世杰 刘冰冰

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures

Dong Jia-Jun Yao Ming-Guang Liu Shi-Jie Liu Bing-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 039101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.039101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.039101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

下地幔压力条件下 ($\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$)O 方镁铁矿的光学性质

Optical properties of ($\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$)O ferropericlase under the pressure of the Earth's lower mantle

物理学报.2015, 64(11): 119101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.119101>

碳纳米管中水孤立子扩散现象的模拟研究

Simulation studies on the diffusion of water solitons in carbon nanotube

物理学报.2016, 65(14): 140202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.140202>

螺旋上升对自激发锯齿型双壁碳纳米管振荡行为的影响

Influence of helical rise on the self-excited oscillation behavior of zigzag @ zigzag double-wall carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(14): 148802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.148802>

碳纳米管包裹的硅纳米线复合结构的热稳定性研究

Thermal stability of compound structure of silicon nanowire encapsulated in carbon nanotubes

物理学报.2016, 65(11): 116501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116501>

碳纳米管光学天线的有效波长和谐振特性

Effective wavelength and resonance characteristics of carbon nanotube optical antenna

物理学报.2016, 65(9): 097801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097801>

专题: 高压下物质的新结构与新性质研究进展

高压下准一维纳米结构的研究*

董家君¹⁾ 姚明光^{1)2)†} 刘世杰¹⁾ 刘冰冰¹⁾²⁾

1)(吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

2)(吉林大学物理学院, 长春 130012)

(2016年10月9日收到; 2016年11月8日收到修改稿)

准一维原子、分子链是一维纳米材料研究的终极目标, 其独特的一维结构可能具有强的量子效应, 新奇的光、电、磁等物理性质. 如何合成原子/分子一维结构、以及在原子/分子尺度对其进行调控和操纵是目前人们极为关注的前沿课题. 通过使用限域模板, 如碳纳米管和分子筛等, 已经成功地合成了可稳定限域在一维纳米孔道中的原子/分子链状结构. 本文简要介绍了高压下一维纳米结构研究所取得的实验结果, 以及文献报道的相关实验与理论研究工作, 包括压力导致的原子/分子一维链增长及其转变机理, 一维纳米孔道中压致分子旋转, 碘分子链特有的光致发光现象以及压致发光增强、碳纳米管的压致转变引起的偏振拉曼退偏效应消失等.

关键词: 高压, 偏振拉曼光谱, 碘分子链, 碳纳米管**PACS:** 91.60.Gf, 61.46.Km, 61.46.Fg**DOI:** 10.7498/aps.66.039101

1 引言

由于量子尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等, 具有一维纳米结构的材料通常会表现出与零维、二维纳米材料不同的光、电、磁、热等物理性质. 例如就石墨烯材料而言, 二维石墨烯为零带隙半导体, 而一维的石墨烯带和零维的石墨烯量子点在量子限域和边界效应的影响下表现出非零带隙的半导体特性, 通过调节石墨烯带的边界形状和宽度可以调节其带隙大小, 使其表现出丰富的电学特性^[1,2]. 一维纳米材料独特的结构与性质使其在功能器件等诸多应用领域有着广泛、重要的应用价值^[1-5]. 准一维原子、分子链是一维纳米材料研究方向的终极目标, 是研究的重点领域. 早在1998年, Yanson和Ohnishi两个研究小组几乎同时通过扫描隧道显微镜成功地制备出了悬空在两电极之间的金原子链, 发现了显著的量子效应, 引起了实

验和理论研究者的极大关注^[3,4]. 然而原子链只能稳定存在几分钟, 长度也仅为几个原子数, 且在外界干扰下易解离或者团聚, 稳定性低. 可见, 虽然扫描隧道显微镜中获得的原子链已展现出新的物理性质, 但其原子量级的长度以及不稳定性限制了进一步的基础研究和实际应用. 获得更长和更稳定的原子/分子链, 以及如何在原子/分子尺度对原子/分子链进行调控和操纵是目前人们极为关注的前沿课题.

研究发现, 通过使用限域模板, 如碳纳米管(CNTs)和分子筛等, 原子/分子可以在其一维纳米孔道中稳定存在, 并且能形成一维链状结构. 例如, 人们已成功地将C₆₀^[6], K^[7], I₂^[8], Br₂^[9]等原子或分子限域在碳纳米管中, 形成稳定的复合纳米结构. Guan等^[10]成功地在碳纳米管中合成出一维碘分子链, 如图1所示, 通过选取适当直径的碳纳米管可在管内形成碘分子的单链、螺旋双链、螺旋三链结构. 当Se, Te等原子填充到分子筛里时, Se,

* 国家自然科学基金(批准号: 11474121, 51320105007, 11634004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yaomg@jlu.edu.cn

Te原子在分子筛的一维平行孔道中能形成一维原子链结构^[11,12]. Ye等^[13]发现, I_2 限域于磷酸铝分子筛 $AlPO_4-5$ (AFI) 圆形孔道中时, 会在平行于孔道轴向形成 I_3^- 离子链和 $(I_2)_n$ 分子链. 此外, 受限的一维纳米结构具有不同于自由空间晶格系统的独特性质, 人们预测在这一纳米级的限域空间还可以发生很多极限物理化学过程, 是小尺寸凝聚态物理研究中最受关注的方向之一. Ye等^[14]通过变温实验, 发现在高温或激光加热条件下, 限域在分子筛一维孔道内的碘分子链会发生断裂, 转化成单个碘分子; 通过引入水分子到 $AlPO_4-11$ (AEL) 分子筛椭圆孔道中, 可调控碘分子的取向、排列, 使平行孔道轴向的分子转变成垂直孔道轴向的分子^[15]. 然而这些方法会破坏分子链状结构或引入杂质.

高压作为一种极端条件, 能调节原子/分子之间的距离及相互作用, 改变物质的结构与性质, 在深入理解材料物性、发现新效应、合成新材料中发挥着重要的作用^[16,17]. 研究发现, 高压可以

调节操纵一维纳米结构, 获得新的结构. 例如, Zou等^[18]在对碳纳米管限域 C_{60} 体系的高压研究中, 发现 C_{60} 分子在压力的作用下可以进行分子转动, 并出现从 C_{60} 二聚体到链状聚合结构的转变. Venkateswaran等^[19]在碳纳米管限域碘体系的研究中, 发现压力可以促使 I_3^- 离子链转变为 I_5^- 离子链. 但是由于研究体系的复杂性, 比如碳管的取向无序、尺寸不均、与限域材料间存在电荷转移作用等, 高压下研究限域其中的一维纳米结构的转变仍十分困难, 其转变机理也不清楚. 本文主要介绍了围绕系列一维体系展开的高压研究取得的结果, 包括限域于分子筛平行一维纳米孔道中的一维分子链、碳纳米管阵列、限域于碳管中的碳原子链等. 研究中利用偏振拉曼光谱, 并结合理论模拟, 发现了系列压致转变, 如高压下管间的聚合成键会引起其拉曼信号的偏振效应丢失, 压力可以促进限域一维孔道内的原子/分子链增长、分子旋转等, 并伴随着物理性质如荧光变化等现象.

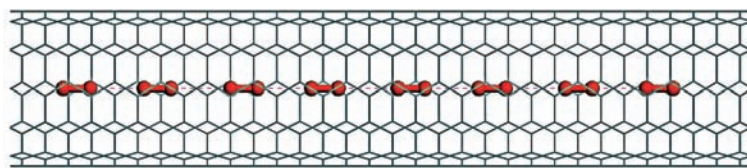


图1 碳管中限域一维碘分子链结构示意图^[10]

Fig. 1. The structure diagram of iodine chains confined in CNTs^[10].

2 准一维纳米材料的常压偏振拉曼光谱

我们知道, 单晶的拉曼光谱通常与晶轴相对于入射光偏振的取向和观察到的拉曼散射的偏振方向有着密切的关系, 通过对这些信息的研究可以获取晶体和分子结构的重要信息^[20]. 因此, 偏振拉曼光谱可以进一步拓展拉曼光谱在结构分析上的作用. 实验中, 若激发光源与收集到的散射光都有确定的偏振方向, 那么得到的拉曼光谱即为偏振拉曼光谱. 拉曼的偏振特性可以反映出分子及其振动的对称性质, 通常用退偏度 (ρ) 来表达,

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2},$$

其中, $I_{\perp}$ 为散射光偏振方向与入射光偏振方向垂直的拉曼强度, $I_{//}$ 为散射光偏振方向与入射光偏

振方向平行的拉曼强度; α 与 γ 分别表示系统的平均极化率和各向异性极化率, 为极化张量中的两个不变量. 全对称振动时, 平均极化率 $\alpha = 0$, 拉曼散射 $\rho = 3/4$ 称为完全退偏; 非全对称振动的拉曼散射, 各向异性极化率 $\gamma = 0$, $\rho = 0$ 称为完全偏振; 当退偏度 $0 \leq \rho \leq 3/4$ 时, 拉曼散射为偏振的^[21]. 准一维纳米材料结构上通常表现为各向异性, 在材料对称性和简正振动模式的影响下, 偏振拉曼散射强度与角度表现出明显的依赖关系. 因此可以通过分析偏振拉曼光谱强度与角度的关系获得一维结构取向等信息. 例如 Duesberg等^[22]在研究单壁碳纳米管阵列的偏振拉曼光谱时发现其偏振依赖性, 解释了多年以来单壁碳纳米管拉曼光谱研究方面在理论与实验上存在的困惑. 在分子限域体系中, 偏振拉曼光谱是判断分子取向的重要手段. 2006年, Ye等^[13]通过偏振拉曼光谱发现了限域于 AFI 一维孔道中的碘分子可以形成沿孔道轴向的 I_3^- 离

子链和 I_2 分子链, 图 2 为其偏振拉曼光谱测试示意图. 作者认为在碘限域于 AFI 孔道 (I@AFI) 中观察到的拉曼散射的各向异性与一维结构的各向异性有关, 并通过分析将 110 和 168 cm^{-1} 处极化振动模分别指认为 I_3^- 离子链和 $(I_2)_n$ 分子链^[23-25]. 此外, 位于 209 cm^{-1} 处的气态碘分子振动峰并没有明显的偏振依赖性, 作者认为在 AFI 分子筛纳米孔道中存在的气态碘分子其分子取向是无序的.

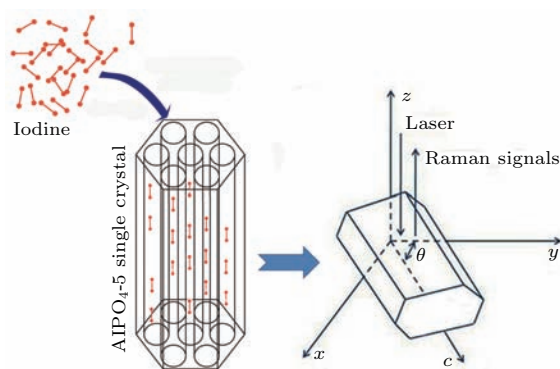


图 2 碘限域于磷酸铝分子筛 (I@AFI) 体系下的偏振拉曼光谱测试示意图

Fig. 2. Sketch map of the polarized Raman measurement for system of iodine confined inside AFI nanochannels (I@AFI).

3 限域于磷酸铝分子筛孔道中碘的高压研究

当分子或原子限域于纳米空间中, 会形成与体材料不同的新结构, 表现出独特的新性质, 在高压下也可能会发生与体材料不同的结构相变, 可发现新的物理现象. 近年来, 限域条件下一维纳米结构的高压研究受到科学界的广泛关注, 成为一个新的热门研究领域.

3.1 高压下碘链的压致分子旋转、碘链增长效应

分子筛具有均一、平行堆积的孔道结构. Lü 等^[26] 研究发现, AFI 在较低压力下发生了从六角相到六角/正交混相的结构相变, 伴随着其圆形孔道的椭圆化转变, 在较高压力 8.5 GPa 下发生了非晶化转变; 但当分子填充到分子筛纳米孔道中后, 高压下 AFI 非晶化压力显著提高, 其高压结构稳定性增强. 因此分子筛为原子或分子的限域提供了理

想的一维环境, 是研究高压下一维纳米限域结构的优良模板. 碘作为典型的双原子分子, 其体材料在高压下有着丰富的结构相变^[27-30], 但当其限域在一维纳米孔道中时, 展现出不同于体材料的结构和性质. 限域于碳纳米管中的碘可形成不同的一维纳米结构, 与碳管的直径相关, 且限域碘与碳管间较易发生电荷转移作用, 形成离子链. 相比于碳纳米管, 分子筛具有一维平行孔道以及限域其中的碘与孔道骨架不易出现电荷转移, 因此在分子筛中限域的碘可以以中性碘分子链存在, 并且在孔道中形成平行有序的一维碘链, 这为研究限域环境下的一维碘链结构的高压转变提供了理想的模型. 为此, Yao 等^[31] 对碘限域于磷酸铝分子筛 (AFI) 圆形孔道 ($7.3\text{ Å} \times 7.3\text{ Å}$) 进行了系统的高压研究.

I@AFI 高压拉曼结果表明, 纳米限域环境下碘与体材料碘的高压行为有着明显的不同^[18,32,33]. 实验中, 利用金刚石对顶砧产生高压, 结合偏振拉曼光谱技术, 深入研究了高压下碘分子/分子链在 AFI 孔道中的结构与排列随压力变化. 图 3 为 I@AFI 升压至 9 GPa 过程中的偏振拉曼光谱^[31]. 结果显示, 在压力超过 5 GPa 时, 随着压力的升高拉曼峰的波数与强度较初始平行孔道轴向的碘有明显的不同; 当压力在 9 GPa 左右时, 垂直于孔道轴向的拉曼信号减弱, 大部分的碘分子取向转变为平行于孔道轴向. 进一步计算模拟了高压下 I@AFI 限域体系的电子局域函数 (ELF), 结果显示, 即使压力上升到 10 GPa 时, 碘分子与 AFI 之间并没有发生明显的电荷转移. 可见在高压下, AFI 仅作为模板起到对碘/碘分子链的限域作用. 这与先前高压下碘限域于单壁碳纳米管 (I@SWNTs) 体系的研究不同, 在压力下碘分子会与碳纳米管之间发生电荷转移^[19,34]. 这表明高压下 I@AFI 的结构转变主要来源于碘分子与碘分子链之间的拓扑结构转变. 对 I@AFI 体系的高压转变进行理论模拟, 结果如图 4 所示^[31]. 常压下 AFI 孔道中的碘分子更倾向于处在准垂直与孔道轴向 ($\theta > 75^\circ$) 的位置, 随着压力的升高, 碘分子向轴向转动, 当压力为 10 GPa 时碘分子准平行于孔道轴向. 该理论结果与实验结果相符合, 即高压可以延长 AFI 中限域碘链的长度, 并且卸压拉曼光谱表明了延长的碘链在卸压后可以保存下来.

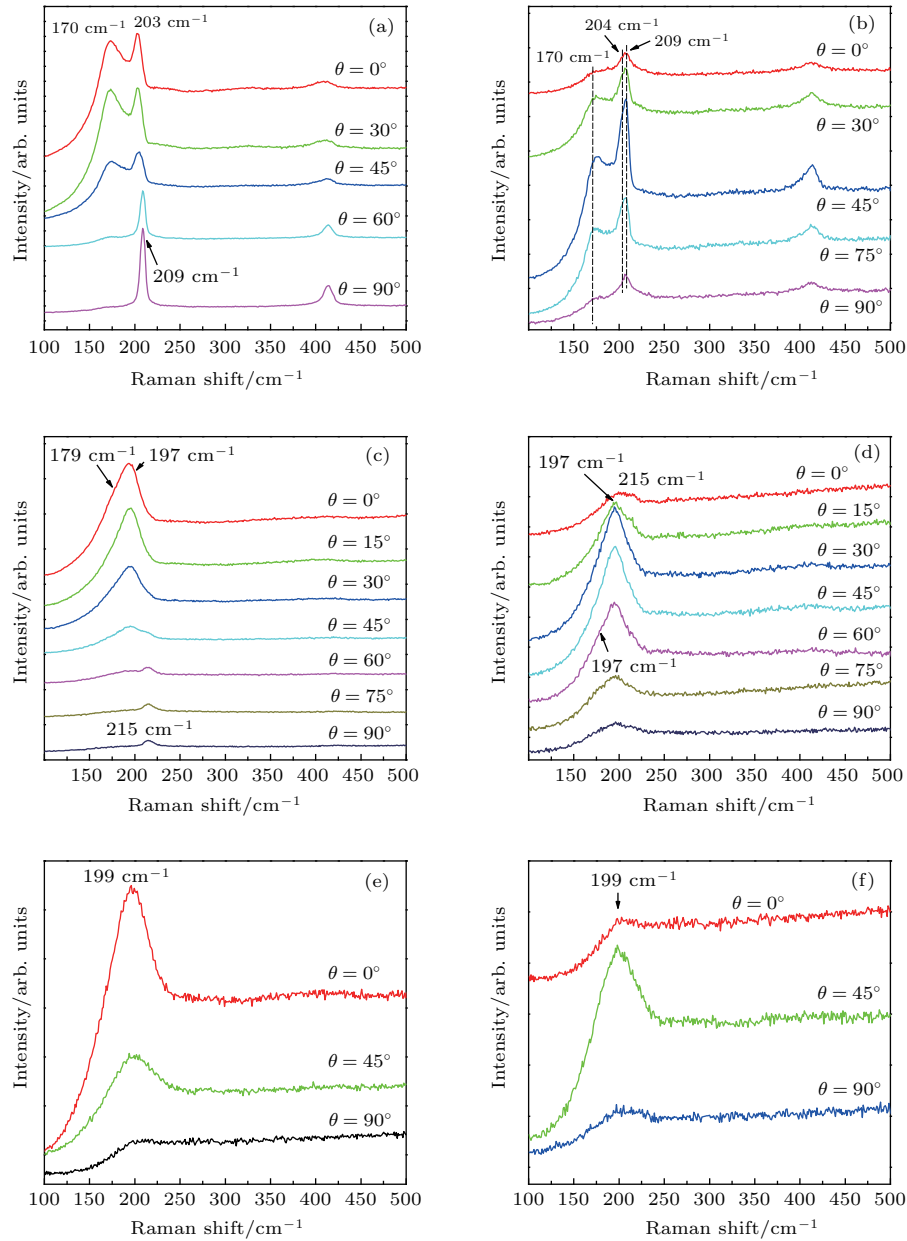


图3 I@AFI的加压过程中的偏振拉曼光谱(引自参考文献[31]) (a)和(b)分别为常压时VV和VH构型下的偏振拉曼光谱;(c)和(d)分别为5.3 GPa时VV和VH构型下的偏振拉曼光谱;(e)和(f)分别为8.8 GPa时VV和VH构型下的偏振拉曼光谱;VV构型,入射光和散射光偏振方向平行;VH构型,入射光和散射光偏振方向垂直

Fig. 3. Polarized Raman spectra of I@AFI upon compression (adopted from Ref. [31]). Panels (a) and (b) are the VV (polarization of excitation laser light and detection of Raman scattering are parallel) and VH (polarization of excitation laser light and detection of Raman scattering are perpendicular) configurations at ambient pressure; (c) and (d) are the VV and VH configurations at 5.3 GPa; (e) and (f) are the VV and VH configurations at 8.8 GPa.

Yao等[31]的实验和理论结果表明,AFI在压力作用下,内部孔道在空间上被压缩,导致碘分子向平行于孔道的方向转变,同时,孔道轴向也受到压缩,致使碘分子间的距离缩短而出现分子间“聚合”,形成 $(I_2)_n$ 分子链,促进碘链增长或碘链数目增加.可见压力可以调节AFI限域孔道中碘分子的

分子取向,诱导 $(I_2)_n$ 分子链的形成和孔道中碘分子链的生长.总之,结合偏振拉曼光谱,高压作为一种“干净”和有效的调控方法,实现了对限域一维碘链结构的有效调控,产生了丰富的物理现象,深化了我们对限域于纳米孔道中分子行为的认识,为调控一维纳米材料提供了新思路.

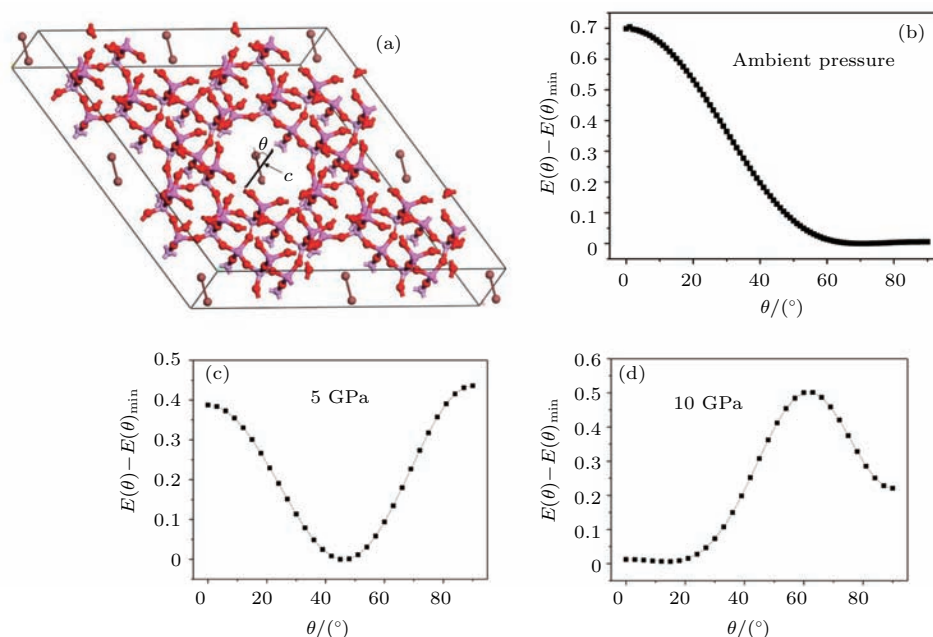


图4 (a) 限域于AFI孔道中碘分子的结构示意图, θ 为分子轴向与孔道 c 轴方向所成夹角; (b)–(d) 分别为 0, 5, 10 GPa 下计算得到的系统最低能量 $E(\theta)_{\min}$ (引自参考文献 [31])

Fig. 4. (a) Model of I₂ molecules in AFI channels. θ is the angle between the molecular axis and the c -axis of the channel. (b)–(d) The calculated system energy with the lowest energy $E(\theta)_{\min}$ subtracted as a function of θ at pressures (b) 0, (c) 5, and (d) 10 GPa (adopted from Ref. [31]).

3.2 椭圆孔道中限域碘的高压转变

限域于一维孔道中的分子的形态学特征, 与其限域孔道的尺寸和形状有着密切关系 [10,35–37]. 分子筛材料 AlPO₄-11(AEL) 晶体具有与 AFI 相近的结构, 但拥有平行排列的一维椭圆孔道 (4.4 Å × 6.7 Å). 研究发现, 限域于 AEL 中的碘可以以平行于孔道轴向的碘链分子和游离的碘分子形式存在, 游离碘分子为垂直/准垂直或平行于孔道轴向 [38–40], 如图 5 所示 [38]. 不同于 AFI, AEL 的椭圆孔道相比于限域分子尺寸可视为准“二维”限域环境, 碘分子只能在 (101) 平面内发生转动, 因此, 限域于 AEL 孔道中的碘分子展示出不同于 AFI 孔道中的碘分子的动力学行为 [13,39–41]. 碘分子限域在 AEL 一维孔道中相当于失去了一个自由度, 这也为高压调控限域碘分子的状态提供了便利.

结合理论和实验手段, Chen 等 [38] 对碘限域 AEL 孔道 (I@AEL) 体系进行了系统的高压研究. 由于 AEL 孔道提供了准“二维”限域环境, 因此平行孔道轴向的碘分子可视为“躺着的碘分子”, 垂直/准垂直孔道方向的碘分子称为“站立的碘分子”. 在 Chen 等 [38] 的 I@AEL 的高压实验中可以清晰地

看到, 在低压下站立的碘分子在 (101) 平面内向平行于孔道轴向转动, 促使碘分子沿孔道轴向排列并形成更多的碘分子链 (图 6 和图 7), 结果同样表明, 压力可以诱导 AEL 孔道中碘链的增长. 相比于 I@AFI 的高压拉曼研究, I@AEL 的拉曼峰展现出不同的压致拉曼频移现象. 这与碘分子所处不同的孔道限域环境有关, 两种分子筛的孔道形状的不同导致碘链中分子间相互作用存在差异. AFI 孔道中的碘链 (166 cm⁻¹) 中碘分子之间相互作用强, 而 AEL 孔道中碘链 (197 cm⁻¹) 中分子间相互作用相对较弱所致. 在压力作用下, 分子筛骨架的收缩会改变孔道中碘链中分子间的相互作用. I@AEL 体系中, 碘链中分子间相互作用会增强, 而碘原子间相互作用减弱, 因此拉曼峰出现红移; 相反, 在 AFI 孔道中, 由于碘链分子间原本就有较强的相互作用, 压力则导致分子内共价键的压缩, 因此表现为拉曼峰蓝移. 另外, 还发现在 I@AFI 实验中孔道椭圆化后, 限域其中的碘链峰位变化趋势与 AEL 中的碘链变化趋势相似. 可见, 纳米限域环境内维度不同会导致限域其中的分子/分子链在高压下出现不同的转变行为.

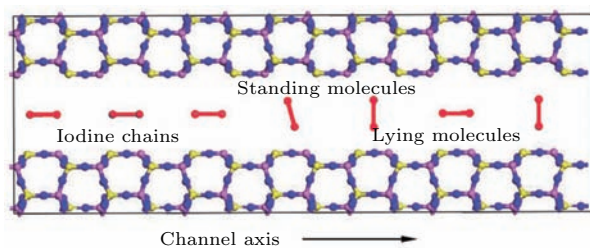


图5 限域于AEL孔道中碘分子形态示意图, 其中使用不同的颜色区分不同的原子: 碘原子(红色)、氧原子(蓝色)、铝原子(粉色)、磷原子(黄色)[38]

Fig. 5. Schematic diagram of iodine species confined in the channels of the AEL crystal. The atoms are colored as follows: red for iodine atoms, blue for oxygen atoms, pink for aluminum atoms, and yellow for phosphorus atoms[38].

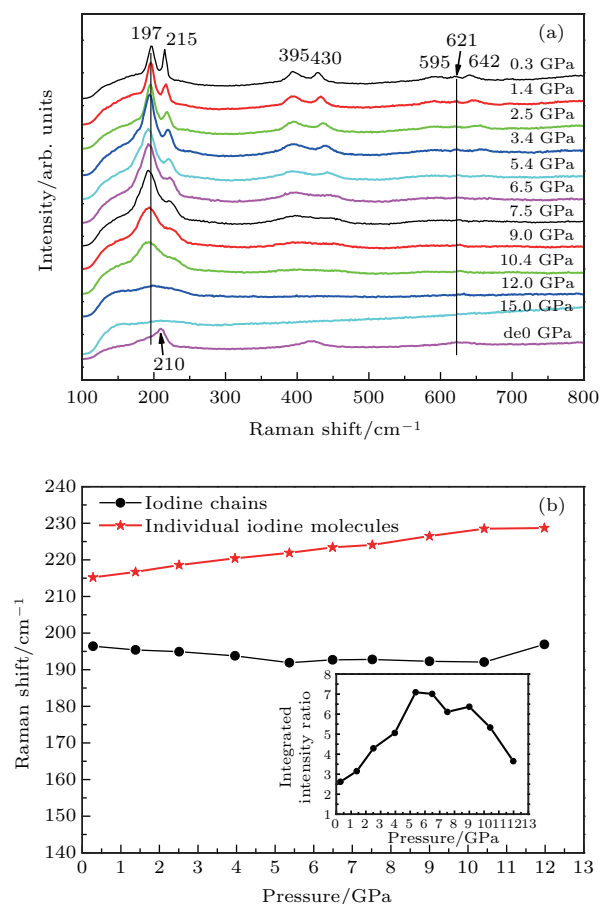


图6 (a) I@AEL 加压至 15 GPa 过程中和卸压到常压时的拉曼光谱, 频率范围 100—800 cm^{-1} ; (b) 碘链与站立碘分子拉曼峰位随压力的变化, 其中插图是碘链与站立碘分子积分强度比随压力的变化 (引自文献 [38])

Fig. 6. (a) Raman spectra of I@AEL up to 15 GPa and the sample released to 0 GPa (frequency region from 100 cm^{-1} to 800 cm^{-1}); (b) the pressure evolution of Raman shift for iodine chains and individual standing iodine molecules, the inset is the relative integrated intensity ratio of iodine chains and individual standing iodine molecules as a function of pressure (adopted from Ref. [38]).

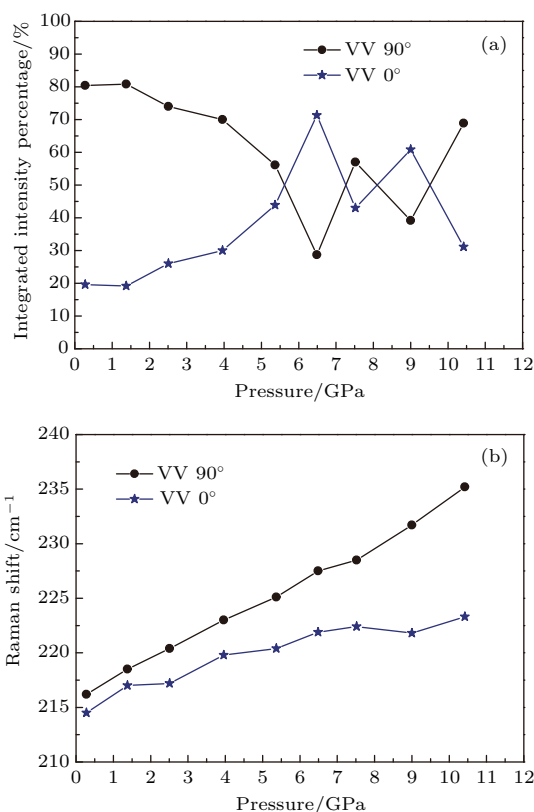


图7 (a) AEL 分子筛中垂直和准垂直孔道轴向碘分子的积分强度百分比随压力的变化, $P_{VV0^\circ} = \frac{I(VV0^\circ)}{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$, $P_{VV90^\circ} = \frac{I(VV90^\circ)}{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$, $VV0^\circ$ 和 $VV90^\circ$ 指在 VV 偏振构型下, 偏振角分别为 0° 和 90° 时, 探测到的准垂直和垂直孔道轴向碘分子振动; (b) 垂直和准垂直孔道轴向碘分子拉曼峰位随压力的变化; 黑色曲线代表垂直于孔道轴向的碘分子, 蓝色代表准垂直孔道轴向碘分子 (引自文献 [38])

Fig. 7. (a) Integrated intensity percentage of iodine molecules perpendicular and quasi-perpendicular to the channel axis. $P_{VV0^\circ} = \frac{I(VV0^\circ)}{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$, $P_{VV90^\circ} = \frac{I(VV90^\circ)}{I(VV0^\circ) + I(VV90^\circ)}$. $VV0^\circ$ and $VV90^\circ$ mean that Raman spectra are recorded in VV configuration with polarization angles at 0° and 90° , respectively; (b) Raman shift of those two molecular species under pressure. The black squares are for iodine molecules perpendicular to the channel axis and the blue squares are for iodine molecules quasi-perpendicular to the channel axis (adopted from Ref. [38]).

3.3 碘分子链的荧光偏振和压致荧光增强

众所周知, 体材料的碘是一种宽带绝缘体, 并不具有光致荧光特性. 限域一维纳米孔道中的碘分子链具有独特的一维结构, 是否会展现出不同于体材料的物理性质? Yuan 等 [42] 对一维碘分子链光致发光 (PL) 特性展开了研究, 发现了限域于 AFI 中的碘分子链具有明显的偏振荧光特性, 且在高压下

展现出与压致碘链转变相关的荧光变化行为。

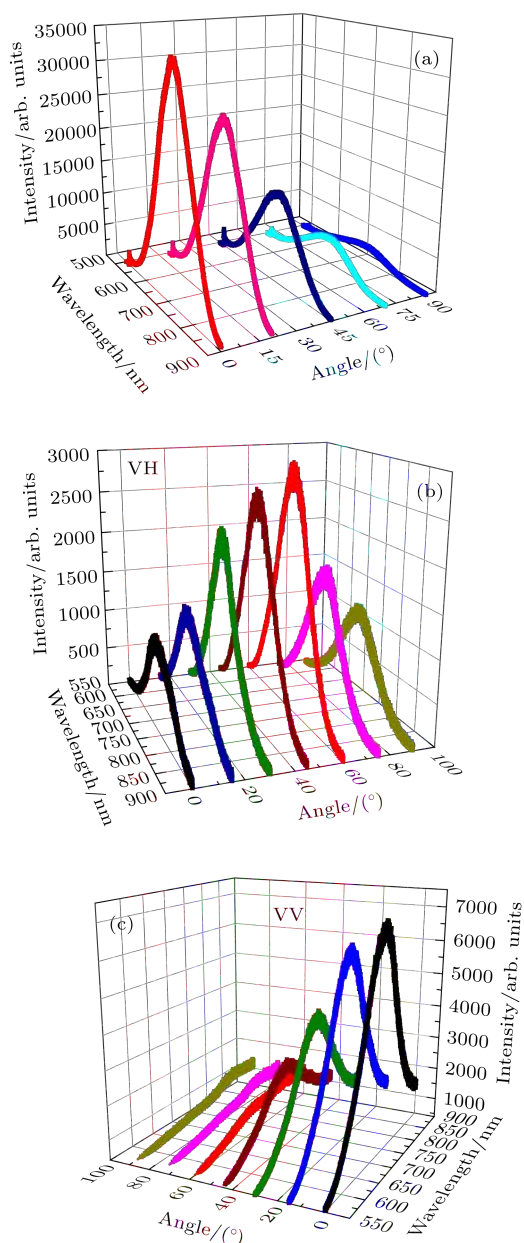


图8 (a) I@AFI样品转角荧光测试; (b)和(c)分别为VH和VV构型下的偏振荧光测试; (引自参考文献[42])
Fig. 8. (a) PL spectra for excitation polarization of I@AFI crystals; (b) and (c) show the polarized PL spectra for VV and VH configurations respectively (adopted from Ref. [42]).

普通的发光体材料发出的荧光通常为自然光,但Yuan等[42]发现,碘分子链的光致发光具有很强的偏振特性(图8),其偏振方向与碘分子链的排列方向相平行,这与碘链独特的一维结构相对应,暗示了吸收和发射偶极矩是沿着链状结构方向. 这种一维分子链的偏振荧光特性可以归因于纳米链与周围环境的介电常数差异以及一维结构的量子效

应[43–50]. 在压力作用下,碘分子链发光强度会随着压力的增加而出现先增强后减弱、消失的变化过程,在压力为1.1 GPa时达到最大强度(图9). 这与先前在低压区(< 2 GPa)发现的压致碘链增长相关,压力作用下AFI孔道中游离的碘分子聚合并形成更多的碘链,进而导致荧光增强. 但在更高的压力下,由于压力对荧光的抑制效应,导致了荧光减弱并消失[42]. 碘分子链的新奇荧光特性表明一维原子/分子结构可能还有更多新奇的物理性质,也为纳米尺度下光电器件的设计提供了新的思路.

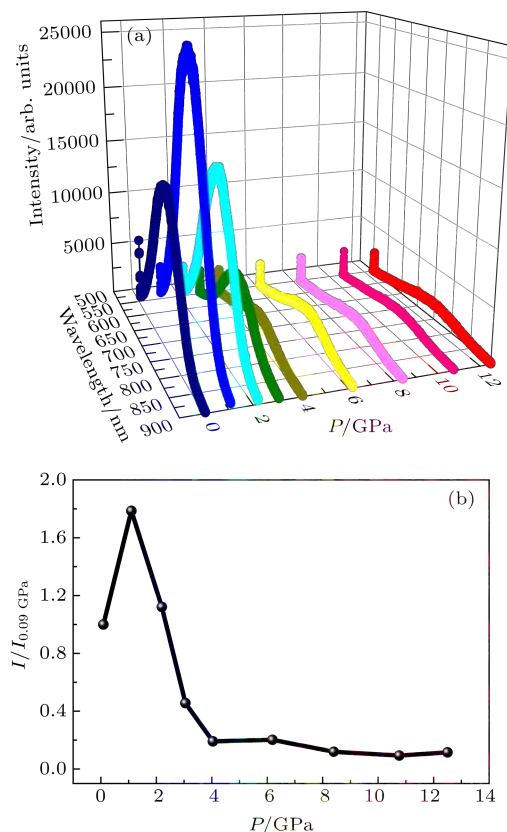


图9 (a) 不同压力下I@AFI样品的荧光测试; (b) 碘链荧光强度随压力变化曲线 (引自参考文献[42])

Fig. 9. Panel (a) is the PL spectra of I@AFI crystals at high pressure; panel (b) shows the integrated PL intensity as a function of pressure (adopted from Ref. [42]).

4 多壁碳纳米管(MWNTs)阵列的压致键合及偏振拉曼行为

碳纳米管作为准一维纳米材料家族中的重要成员,因其独特的电学、光学以及机械性能受到科学界的广泛关注[51,52]. 高压下,碳纳米管的结构、碳管间相互作用以及管内的键合状态都会发生改变. 理论上预言,在适当的压力下,碳管的管

间甚至管内会发生共价聚合成键, 从而形成三维的网络结构, 具有优异的力学、光学性质^[53–59]. 实验上探索碳管是否会形成这种三维网络结构还存在较大难度, 比如, 拉曼光谱虽然在研究碳管高压结构相变中发挥了重要作用, 但由于在高压下, 碳管的光谱变弱, 失去其结构特征, 利用光谱还很难从实验上直接表征碳管的键合状态变化^[60]. 研究表明, 石墨和单/双壁碳纳米管等碳材料在临界压力下会发生相变, 产生层间/管间的 sp^3 键合, 这些变化可以通过相应拉曼特征峰随压力的变化判断^[54,57,61–63]. 考虑到MWNTs在结构上与单壁碳纳米管和石墨结构间的相似性, 适当压力下相似的管间、管内成键也会发生. 但是, 随着多壁碳管的层数增加, 其管状结构的拉曼特征越不明显, 高压拉曼谱中缺乏表征相变的特征峰变化, 无法从实验上确认其结构相变. 基于偏振拉曼光谱对一维结构研究的显著优势, 可以预见, 如果碳纳米管失去了其一维结构特征, 那么很可能从偏振光谱反映出来.

Yang等^[64]将偏振拉曼光谱引入到MWNTs

阵列的高压研究中, 探索碳纳米管阵列高压下的行为. 图10为常压下获得的MWNTs阵列的偏振拉曼光谱, 可以发现, MWNTs的 D 带和 G 带的强度随偏振角度的改变呈规律性变化, 表现出明显的偏振依赖性. 与前人在CNTs偏振拉曼的研究中报道的退偏效应相一致^[65,66]. 在随后的MWNTs阵列高压偏振拉曼光谱研究(图11)中发现, 随着压力的升高 G 带的偏振依赖性减弱, 当压力高于20 GPa后退偏效应消失; 对卸压后的样品进行表征发现, 在压力处理后阵列中碳管的排布更为紧凑, 但MWNTs的空间阵列结构并没有被破坏(图12). Marinopoulos等^[67]研究发现管间相互作用的改变可以导致电子态离域, 降低材料的偏振依赖性, 使其行为趋向于体材料. 另外, 有研究表明, 压力诱导管间和层间的相互作用增强会导致形成管间或层间的共价键合^[60,68]. 因此, Yang等^[64]在20–24 GPa观察到的MWNTs阵列偏振拉曼的退偏效应的消失可以归因于压力诱导管间相互作用增强, 发生结构相变, MWNTs中发生 sp^3 键合.

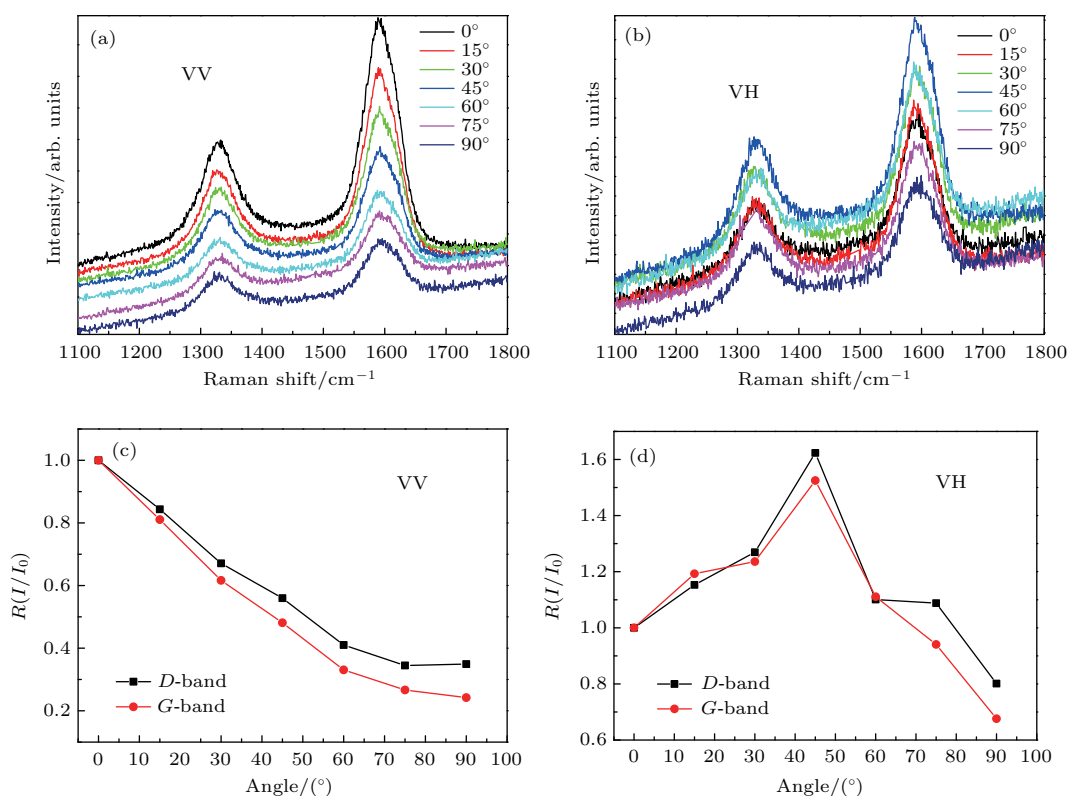


图10 (a)和(b)分别为MWNTs阵列在VV和VH构型下的偏振拉曼光谱; (c)和(d)分别为 D 带和 G 带在VV和VH构型下归一化强度随偏振角度的变化(引自文献^[64])

Fig. 10. Panels (a) and (b) are the polarized Raman spectra of MWNT arrays of VV and VH configuration at various angles; panels (c) and (d) are the normalized intensities of the D - and G -bands as functions of polarization angle for the VV and VH configuration, respectively (adopted from Ref. ^[64]).

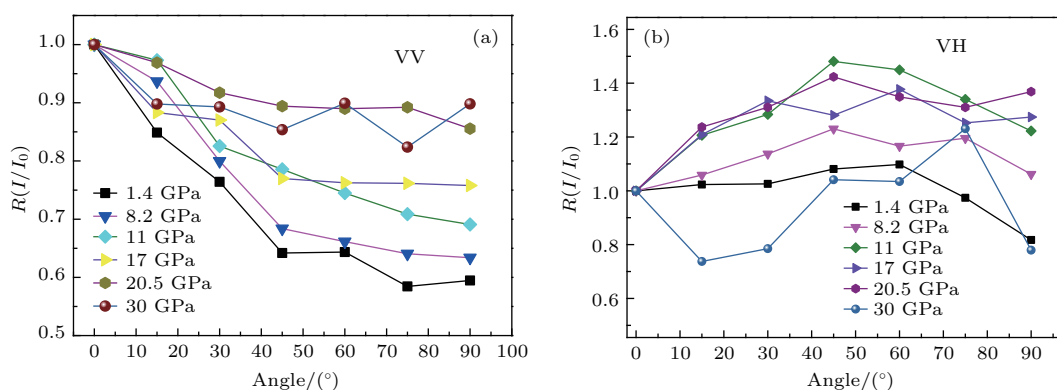


图 11 (a) 和 (b) 在不同压力下 VV 和 VH 构型下 G 带归一化强度随转角的变化 (引自文献 [64])

Fig. 11. Angle dependence of normalized integrated intensities of the G -band for (a) VV and (b) VH configurations at selected pressures (adopted from Ref. [64]).

前人在利用偏振拉曼光谱研究碳纳米管阵列和单根碳纳米管的高压转变中发现, 碳纳米管的光学吸收是各向异性的, 但结果却存在很大的争论. Ni 和 Bandaru [69] 认为, 当入射光偏振方向平行于碳管轴向时, 光学吸收截面可以达到最大, 而当入射光偏振方向垂直于碳管轴向时, 光学吸收截面最小; 而 Rao 等 [70] 却发现, 在入射光偏振方向垂直于碳管轴向时, 光学吸收截面并不是最小, 而是 55° 角下最小. Yang 等 [64] 的结果有助于解决这些争论, 表明这种退偏效应的消失可以在高压下用于判断 MWNTs 阵列中压力诱导的管间相互作用变化和结构相变的行为.

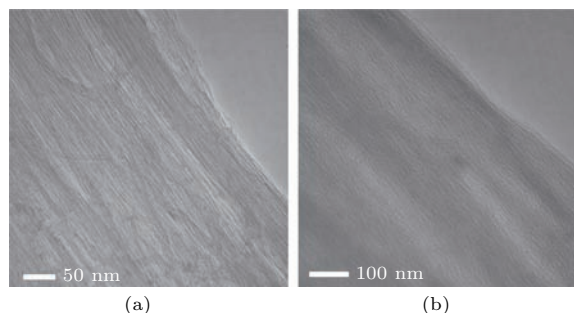


图 12 (a) 和 (b) 分别为常压下和 22 GPa 卸压后 MWNTs 阵列的透射电子显微镜照片 (引自文献 [64])

Fig. 12. Typical transmission electron microscope images of (a) pristine aligned MWNT arrays and (b) the sample decompressed from 22 GPa (adopted from Ref. [64]).

5 一维碳链的合成及其压致增长效应

一维碳链 (C_n) 结构是由多个碳原子以单键和三键形式交替连接而成的一维长链结构. 理论预言, 一维碳链的机械强度、弹性系数等性质要明显

优于金刚石、碳纳米管、石墨烯等材料, 因此受到科学界的广泛关注 [71]. 但是一维碳链中的不饱和碳键很不稳定, 其在自然条件下很难稳定存在, 因此限制了一维碳链的实际应用 [72]. 研究发现, 在碳纳米管内部一维纳米结构可以稳定存在, 例如在碳纳米管中限域合成短聚炔烃、金属纳米线、超窄石墨烯等 [73–75]. 实验研究发现, 用末端链接基团的方式可以提高一维碳链的稳定性, 但是合成的最长的碳链只有 44 个 sp^1 杂化的碳原子 [76–78]. 研究人员还尝试利用碳管限域的方式稳定一维碳链. Zhao 等 [79] 以碳棒为原料, 通过氢电弧放电蒸汽法, 成功获得了限域于碳管内的一维碳链结构 (碳链长度超过 100 个碳原子). Andrade 等 [80] 将高压手段引入到碳链限域于多壁碳纳米管 ($C_n@MWNTs$) 体系的研究中. 实验结果表明, 随着压力的升高 C—C 键的振动模出现软化, 并且卸压后这种软化现象仍能保持. 进一步通过实验和理论分析, 发现在 MWNTs 的保护下一维碳链结构并没有在高压下发生断裂. 相反, 压力可以诱导管内相邻碳链结合形成更长的碳链, 并且这种碳链间的结合效应在卸压后可以保存下来. Andrade 等 [80] 的研究表明压力可以有效调控准一维碳纳米链结构, 增加碳链的长度 (图 13). 最近, Shi 等 [81] 在一维碳链的合成上取得了进一步的突破, 他们通过高温处理双壁碳纳米管 (DWNTs), 在 DWNTs 管内合成出超长的一维碳纳米链 (碳链长度超过 6000 个碳原子), 这种 $C_n@DWNTs$ 复合结构与单独的一维碳链和碳管的半导体性不同, 由于碳管与一维碳链间存在电荷转移而表现出金属特性, 在纳米电子器件等领域有着广阔的应用前景.

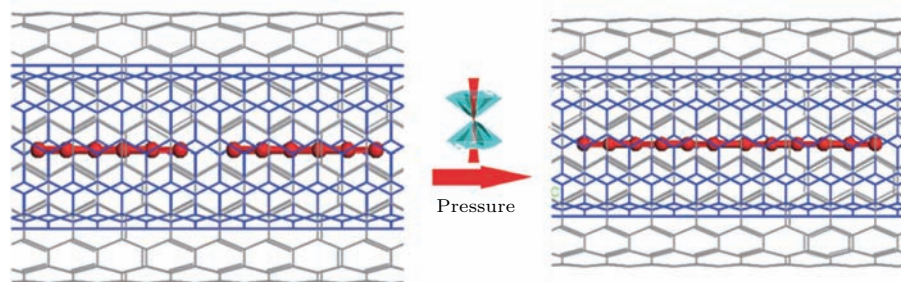
图13 压力诱导 C_n @MWNTs 中一维碳链增长的结构示意图

Fig. 13. Schematic diagram of pressure-induced growth of one-dimensional carbon chains in MWNT nanochannels.

6 总结与展望

介绍了高压下一维纳米结构压致转变的研究结果, 研究中通过偏振拉曼光谱结合理论模拟等手段, 发现了一系列新的转变现象, 揭示了相应的转变机理. 1) 高压可以调控限域于分子筛孔道中碘分子的取向, 诱导碘分子向平行于孔道的方向转变, 孔道轴向压缩, 分子间距离的减小进而促使平行于孔道轴向的碘分子链的生长和碘链增加, 同样, 限域于碳纳米管中的一维碳链也发现了压致增长效应, 进一步表明压力对一维原子/分子链的调控作用; 2) 不同于体材料碘, 一维碘分子链展现出新奇的光致发光特性, 偏振激发荧光测量表明分子链的一维结构特征使其出现荧光偏振效应, 也暗示了吸收和发射偶极矩沿着链状结构方向, 碘链的压致增长也使得碘链在压力作用下出现荧光增强现象; 3) 压力作用下MWNTs阵列的偏振拉曼光谱测量出现退偏效应减弱并消失, 这与压力诱导管间相互作用增强和管间、管内出现 sp^3 成键相关. 这些结果表明, 偏振拉曼光谱对研究高压下准一维纳米结构的转变行为及其转变机理有独特的效果, 能深入认识转变的本质, 该方法还有望进一步推广到其他相似结构体系的高压研究中.

参考文献

- [1] Peng J, Gao W, Gupta B K, Liu Z, Rebeca R, Ge L, Song L, Alemany L B, Zhan X, Gao G, Vithayathil S A, Kaiparettu B A, Marti A, Hayashi T, Zhu J Ajayan P M 2012 *Nano Lett.* **12** 844
- [2] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [3] Yanson A I, Bollinger G R, van den Brom H E, Agrait N, Ruitenbeek J M 1998 *Nature* **395** 783
- [4] Ohnishi H, Kondo Y, Takayanagi K 1998 *Nature* **395** 780
- [5] Maniwa Y, Maruka K, Kyakuno H, Ogasawara S, Hibi T, Kadowaki H, Suzuki S, Achiba Y, Kataura H 2007 *Nat. Mater.* **6** 135
- [6] Zou Y, Liu B, Yao M, Hou Y, Wang L, Yu S, Wang P, Li B, Zou B, Cui T, Zou G, Wågberg T, Sundqvist B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195417
- [7] Manning T J, Taylor L, Purcell J, Olsen K 2003 *Carbon* **41** 2813
- [8] Jung Y, Hwang S J, Kim S J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 10181
- [9] Liu B, Cui Q, Yu M, Zou G, Carlsten J, Wågberg T, Sundqvist B 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 11255
- [10] Guan L, Suenaga K, Shi Z, Gu Z, Iijima S 2007 *Nano Lett.* **7** 1532
- [11] Terasaki O, Yamazaki K, Thomas J M, Ohsuna T, Watanabe D, Sanders J V, Barry J C 1987 *Nature* **330** 58
- [12] Poborchii V V 1996 *Chem. Phys. Lett.* **251** 230
- [13] Ye J T, Tang Z K, Siu G G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 073114
- [14] Ye J T, Iwasa Y, Tang Z K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 193409
- [15] Hu J, Wang D, Guo W, Du S, Tang Z K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 4423
- [16] Yao M, Cui W, Du M, Xiao J, Yang X, Liu S, Liu R, Wang F, Cui T, Sundqvist B, Liu B 2015 *Adv. Mater.* **27** 3962
- [17] Cui W, Yao M, Liu S, Ma F, Li Q, Liu R, Liu B, Zou B, Cui T, Liu B 2014 *Adv. Mater.* **26** 7257
- [18] Zou Y, Liu B, Wang L, Liu D, Yu S, Wang P, Wang T, Yao M, Li Q, Zou B, Cui T, Zou G, Wågberg T, Sundqvist B, Mao H K 2009 *PNAS* **106** 22135
- [19] Venkateswaran U D, Brandsen E A, Katakowski M E, Harutyunyan A, Chen G, Loper A L, Eklund P C 2002 *Phys. Rev. B* **65** 054102
- [20] Yang X G, Wu Q L 2008 *Raman Spectroscopy Analysis and Application* (Beijing: National Defence Industry Press) pp7, 8 (in Chinese) [杨序钢, 吴琪琳 2008 拉曼光谱的分析与应用 (北京: 国防工业出版社) 第7, 8页]

- [21] Zhu Z Y, Gu R A, Lu T H 2008 *The Application of Raman Spectroscopy in Chemistry* (Shenyang: North-eastern University Press) pp26–31 (in Chinese) [朱自营, 顾仁傲, 陆天虹 2008 拉曼光谱在化学中的应用 (沈阳: 东北大学出版社) 第26—31页]
- [22] Duesberg G S, Loa I, Burghard M, Syassen K, Roth S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5436
- [23] Magaa R J, Lannin J S 1985 *Phys. Rev. B* **32** 3819
- [24] Shanabrook B V, Lannin J S, Hisatsune I C 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 130
- [25] Kiefer W, Bernstein H J 1972 *Chem. Phys. Lett.* **16** 5
- [26] Lü H, Yao M, Li Q, Liu R, Liu B, Lu S, Jiang L, Cui W, Liu Z, Liu J, Chen Z, Zou B, Cui T, Liu B 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 112615
- [27] Takemura K, Minomura S, Shimomura O, Fujii Y, Axe J D 1982 *Phys. Rev. B* **26** 998
- [28] Reichlin R, McMahan A K, Ross M, Martin S, Hu J, Hemley R J, Mao H K, Wu Y 1994 *Phys. Rev. B* **49** 3725
- [29] Fujii Y, Hase K, Hamaya N, Ohishi Y, Onodera A, Shimomura O, Takemura K 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 796
- [30] Fujii Y, Hase K, Ohishi Y, Hamaya N, Onodera A 1986 *Solid State Commun.* **59** 85
- [31] Yao M, Wang T, Yao Z, Duan D, Chen S, Liu Z, Liu R, Lu S, Yuan Y, Zou B, Cui T, Liu B 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 25052
- [32] Olijnyk H, Li W, Wokaun A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 712
- [33] Kume T, Hiraoka T, Ohya Y, Sasaki S, Shimizu H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 065506
- [34] Alvarez L, Bantignies J L, Le Parc R, Aznar R, Sauvajol J L, Merlen A, Machon D, San Miguel A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205403
- [35] Vladimir V P, Alexander V K, Jürgen C, Victor V Z, Kazunobu T 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1955
- [36] Byl O, Liu J, Wang Y, Yim W, Johnson J K, Yates J T J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 12090
- [37] Koga K, Gao G T, Tanaka H, Zeng X C 2001 *Nature* **412** 802
- [38] Chen S, Yao M, Yuan Y, Ma F, Liu Z, Liu R, Cui W, Yang X, Liu B, Zou B, Cui T, Liu B 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 8301
- [39] Zhai J P, Li I L, Ruan S C, Lee H F, Tang Z K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 043117
- [40] Zhai J P, Lee H F, Li I L, Ruan S C, Tang Z K 2008 *Nanotechnology* **19** 175604
- [41] Jiang F Y, Liu R C 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1552
- [42] Yuan Y, Yao M, Chen S, Liu S, Yang X, Zhang W, Yao Z, Liu R, Liu B, Liu B 2016 *Nanoscale* **8** 1456
- [43] Sercel P C, Vahala K J 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 545
- [44] Sercel P C, Vahala K J 1991 *Phys. Rev. B* **44** 5681
- [45] McIntyre C R, Sham L J 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9443
- [46] Persson M P, Xu H Q 2004 *Phys. Rev. B* **70** 161310
- [47] Califano M, Zunger A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165317
- [48] Maslov A V, Ning C Z 2005 *Phys. Rev. B* **72** 161310
- [49] Ruda H E, Shik A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115308
- [50] Ruda H E, Shik A 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 024314
- [51] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [52] Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R 2010 *Nano Lett.* **10** 751
- [53] Yao M, Wang Z, Liu B, Zou Y, Yu S, Lin W, Hou Y, Pan S, Jin M, Zou B, Cui T, Zou G, Sundqvist B 2008 *Phys. Rev. B* **78** 205411
- [54] Caillier C, Machon D, San-Miguel A, Arenal R, Montagnac G, Cardon H, Kalbac M, Zukalova M, Kavan L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125418
- [55] Alencar R S, Aguiar A L, Paschoal A R, Freire P T C, Kim Y A, Muramatsu H, Endo M, Terrones H, Terrones M, San-Miguel A, Dresselhaus M S, Souza Filho A G 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 8153
- [56] Aguiar A L, Barros E B, Capaz R B, Souza Filho A G, Freire P T C, Filho J M, Machon D, Caillier C, Kim Y A, Muramatsu H, Endo M, San-Miguel A 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 5378
- [57] Arvanitidis J, Christofilos D, Papagelis K, Andrikopoulos K S, Takenobu T, Iwasa Y, Kataura H, Ves S, Kourouklis G A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125404
- [58] Tang D S, Bao Z X, Wang L J, Chen L C, Sun L F, Liu Z Q, Zhou W Y, Xie S S 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1175
- [59] Peters M J, McNeil L E, Lu J P, Kahn D 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5939
- [60] Thomsen C, Reich S, Jantoljak H, Loa I, Syassen K, Burghard M, Duesberg G S, Roth S 1999 *Appl. Phys. A* **69** 309
- [61] Schindler T L, Vohra Y K 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 637
- [62] Hanfland M, Beister H, Syassen K 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12598
- [63] Puech P, Hubel H, Dunstan D J, Bacsá R R, Laurent C Bacsá W S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 095506
- [64] Yang X, Yao M, Lu W, Chen S, Du M, Zhu L, Li H, Liu R, Cui T, Sundqvist B, Liu B 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 27759
- [65] Hwang J, Gommans H H, Ugawa A, Tashiro H, Haggemueller R, Winey K I, Fischer J E, Tanner D B 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13310
- [66] Ren W, Li F, Cheng H M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115428
- [67] Marinopoulos A G, Reining L, Rubio A, Vast N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 046402
- [68] Mao W L, Mao H, Eng P J, Trainor T P, Newville M, Kao C, Heinz D L, Shu J, Meng Y, Hemley R J 2003 *Science* **302** 425
- [69] Ni C, Bandaru P R 2009 *Carbon* **47** 2898
- [70] Rao A M, Jorio A, Pimenta M A, Dantas M S S, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1820
- [71] Liu M, Artyukhov V I, Lee H, Xu F, Yakobson B I 2013 *ACS Nano* **7** 10075
- [72] Kertesz M, Yang S 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 425
- [73] Nishide D, Dohi H, Wakabayashi T, Nishibori E, Aoyagi S, Ishida M, Kikuchi S, Kitauro R, Sugai T, Sakata M, Shinohara H 2006 *Chem. Phys. Lett.* **428** 356

- [74] Kitaura R, Imazu N, Kobayashi K, Shinohara H 2008 *Nano Lett.* **8** 693
- [75] Chuvilin A, Bichoutskaia E, Gimenez-Lopez M C, Chamberlain T W, Rance G A, Kuganathan N, Biskupek J, Kaiser U, Khlobystov A N 2011 *Nat. Mater.* **10** 687
- [76] Chalifoux W A, Tykwinski R R 2010 *Nat. Chem.* **2** 967
- [77] Johnson T, Walton D 1972 *Tetrahedron* **28** 5221
- [78] Gbttner T, Hampel F, Gisselbrecht J, Hirsch A 2002 *Chem. Eur. J.* **8** 408
- [79] Zhao X, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 187401
- [80] Andrade N F, Aguiar A L, Kim Y A, Endo M, Freire P T C, Brunetto G, Galvão D S, Dresselhaus M S, Souza Filho A G 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10669
- [81] Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer J C, Peterlik H, Wanko M, Cahangirov S, Rubio A, Lapin Z J, Novotny L, Ayala P, Pichler T 2016 *Nat. Mater.* **15** 634

SPECIAL TOPIC — Recent advances in the structures and properties of materials under high-pressure

Studies of quasi one-dimensional nanostructures at high pressures*

Dong Jia-Jun¹⁾ Yao Ming-Guang^{1)2)†} Liu Shi-Jie¹⁾ Liu Bing-Bing¹⁾²⁾

1) (State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

2) (College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China)

(Received 9 October 2016; revised manuscript received 8 November 2016)

Abstract

The ultimate goals of researches of one-dimensional (1D) nanomaterials, quasi-one-dimensional atomic/molecular chains are expected to exhibit their strong quantum effects and novel optical, electrical, magnetic properties due to their unique 1D structures. At present, synthesis and manipulation of 1D atomic/molecular chains on an atomic/molecular level in a controllable way have been the frontier subject of scientific research. The 1D atomic/molecular chains, which can be stable in ambient conditions, have been prepared successfully by using a confinement template, such as carbon nanotubes (CNTs), zeolite, etc.

High pressure can effectively tune the interatomic and intermolecular interactions over a broad range of conditions and thus to change the structures of materials. High pressure techniques have been recently adopted to investigate the 1D nanomaterials. In this paper, we briefly review some recent progress in the high pressure studies of 1D nanostructures, including iodine chains (I_2)_n confined in the 1D nanochannels of zeolite, multiwalled carbon nanotube (MWNT) arrays, and 1D carbon chains confined in CNTs. Particularly, polarized Raman spectroscopy combined with theoretical simulations has been used in the high pressure studies of 1D nanostructures. These studies reveal many interesting phenomena, including pressure-induced population increase and growth of 1D atomic/molecular chains. The underlying driven mechanisms have also been uncovered. Induced by pressure, the I_2 molecules in zeolite 1D nanochannels rotates to the channel axial direction and the compression of the channel length in turn leads to a concomitant decrease of the intermolecular distance such that the iodine molecules come sufficiently close to the formation of longer (I_2)_n polymers. The novel polarized photoluminescence (PL) from the iodine chains and the pressure-induced PL enhancement due to the growth of 1D iodine chains under pressure. The depolarization effect vanishing in the polarized Raman spectra of compressed MWNT arrays. These are related to the pressure-induced enhancement of intertube interactions and inter/intratube sp^3 bonding. The results obtained by polarized Raman spectroscopy overcome the difficulty: MWNTs have no obvious fingerprints for identifying the structural transformation under pressure.

Above all, the 1D nanostructures exhibit interesting and fantastic behaviors under pressure, which deserve further investigations in this research field. In addition, polarized Raman spectroscopy is an effective tool to study the structural transformations of 1D nanomaterials at high pressures, which can be extended to the studies of other analogous 1D nanostructures under pressure.

Keywords: high pressure, polarized Raman spectroscopy, iodine chains, carbon nanotubes

PACS: 91.60.Gf, 61.46.Km, 61.46.Fg

DOI: 10.7498/aps.66.039101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474121, 51320105007, 11634004).

† Corresponding author. E-mail: yaomg@jlu.edu.cn