

气相碳原子成笼的动力学模拟^{*}

盛 阳 宁西京[†]

(复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

(2003 年 1 月 15 日收到, 2003 年 7 月 14 日收到修改稿)

分析了高温气相条件下纳米团簇形成的动力学过程, 采用所谓的“速度遗忘”方法尝试建立了一个简化的动力学模型, 并用此模型模拟了气相碳原子成笼的动力学过程. 通过分析不同的模拟条件(对应于不同的实验条件)下碳原子在成笼过程中的运动轨迹, 得到了与气相合成碳纳米团簇实验相符合的规律.

关键词: 分子动力学模型, 纳米团簇

PACC: 3450, 1235, 0545, 8230C

1. 引 言

迄今为止, 人们已合成了许多种类的碳族富勒烯^[1-3], 即具有笼状结构的碳原子团簇. 近年来, 人们对其物理化学性质进行了广泛的研究^[4-6]. 而有关其成笼过程的研究, 大都限于“静力学”探索, 即预先猜测成笼的可能过程(如假定为二聚体的逐步累加^[7-9]), 然后采用从头计算^[10]或紧束缚近似方法^[11]计算每一步的势能. 随着碳原子数的增加, 如果所计算的势能是递减的, 则相应的成笼过程被认为是可能的. 事实上, 上述的成笼过程显然远离平衡态, 实际的物理过程不可能始终沿着势能减小的方向演化. 因此, 在原子水平上模拟成笼过程对于理解其动力学是很有必要的.

由于实际的物理过程涉及无数多的碳原子以及缓冲气体(通常使用 He 气氛)原子, 因此这是一个相当复杂的问题. 即便使用目前最先进的计算机, 也不可能同时计算如此之多的原子动力学轨迹. 显然, 我们必须建立简化的动力学模型才能使原子水平上的动力学模拟成为可能. 建立这样的动力学模型对于描述一般的气相原子分子的聚集过程也是十分必要的.

本文把缓冲气体原子处理为热库, 采用速度遗忘方法, 尝试建立了一种普遍适宜于气相原子聚集的简化动力学模型, 并以碳原子的成笼为例, 模拟了

从石墨汽化到碳原子成笼的过程.

2. 动力学模型

气相原子分子凝聚为纳米团簇的过程, 可以概括为初始处于高温状态的反应原子分子与处于室温的缓冲气氛原子的碰撞过程. 例如在直流弧光放电或脉冲激光溅射方法制备碳族富勒烯的实验中^[1-3, 5], 初始从石墨靶中溅射出来的碳原子处于近万度的高温^[12], 它们与缓冲气氛(通常采用 He 气氛)原子碰撞后降温凝聚, 最终形成笼状结构的碳族富勒烯. 我们采用经典力学描写反应原子分子的轨迹, 而把缓冲气体环境处理为一个热库. 对于该热库作用的描写, 采用 Riley 和 Coltrin 在处理固体弛豫问题时发展的速度遗忘方法^[13], 即反应原子分子以速度 V^{old} 与热库原子碰撞后, 部分地“遗忘”了过去而获得了新速度 V^{new} ,

$$V^{\text{new}} = (1 - \theta)^{\frac{1}{2}} V^{\text{old}} + \theta^{\frac{1}{2}} V^{\prime}(\xi), \quad (1)$$

式中, $V^{\prime}(\xi)$ 是从麦克斯韦速率分布(温度为 T K)中随机选取的速度; θ 是描写“遗忘”强度的参数, 其取值范围为 $0 \leq \theta \leq 1$. 显然, θ 的值应取决于反应原子分子与热库原子的质量比. 另外, 使用(1)式的频率应正比于缓冲气体的压强, 因为该气压决定了热库原子与反应原子的碰撞频率.

采用经典力学描写反应原子分子的轨迹需要计算相互作用势, 我们可以采用经验势、半经验势(如

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20173011)和“中路-玻尔”奖学金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

紧束缚势)或从头计算结果.关于碳原子的相互作用,人们已经发展了一些经验势,如 Tersoff 势^[14]、Brenner 势^[15]和 Takai-Lee-Halicioglu-Tiller (TLHT) 势^[16].其中 TLHT 势能够较好地描述碳原子之间的长程相互作用^[17],符合我们的动力学模型中涉及到的稀薄气体原子运动的情况.此外,在描写 C_{60} 的结构及结合能方面,TLHT 势能够给出与实验观测相符合的结果^[16].因此,在本文的工作中我们采用了 TLHT 势.TLHT 势中 N 个碳原子的总势能表示为

$$\Phi = \sum_i^N \sum_{j>i}^N u(r_i, r_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j}^N u(r_i, r_j, r_k) + \dots,$$

$$u(r_i, r_j) = e^{(q_1 - q_2 r_{ij})} - q_3 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{\tan^{-1} [q_4 (r_{ij} - q_3)]}{\pi} \right\}^2,$$

$$u(r_i, r_j, r_k) = Z p + (\cos \theta_i + h \tilde{q} \cos \theta_j + h) \times (\cos \theta_k + h) E^{-b^2(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)}, \quad (2)$$

式中

$$q_1 = 10.149804,$$

$$q_2 = 79.36986 (\text{nm}^{-1}),$$

$$q_3 = 261.527033 (\text{eV}),$$

$$q_4 = 5.27263 (\text{nm}^{-1}),$$

$$q_5 = 0.3071221 (\text{nm}),$$

$$Z = 20.0 (\text{eV}),$$

$$h = 0.205,$$

$$p = 1.340,$$

$$b = 5.8 (\text{nm}^{-1}).$$

(2) 式中 $u(r_i, r_j)$ 代表在 r_i 处的碳原子与 r_j 处碳原子的两体相互作用势, $u(r_i, r_j, r_k)$ 代表在 r_i, r_j, r_k 位置碳原子的三体相互作用势.值得一提的是, TLHT 势需要计算体系中所有原子的作用,而 Tersoff 势和 Brenner 势则不需要计算截断距离(0.23 nm)以外原子的相互作用.因此,在本文所采用的 TLHT 势的计算量要远远大于其他两个势,实际的测试计算也证实了这一点.

本文涉及到的计算所使用的程序使用 Fortran 语言编写,并使用 16 台 PC 机组成的并行系统计算.

3. 计算结果和讨论

应用上述的动力学模型,我们模拟了从石墨汽化到碳原子成笼的过程.考虑到计算量的关系,仅考察 44 个碳原子(两层,每层 22 个原子)在热库中的

运动.初始时刻,碳原子的初始位置如图 1 所示,即构成标准的石墨结构:键长 0.1415 nm,层间距 0.335 nm.图中虚线垂直于六圆环平面,与其连接的两个原子反映相邻层中原子位置的相对关系.通过在麦克斯韦速率中随机选取速率的方法,我们将这些碳原子的初始温度设定为 10000 K 的高温,同时将热库的温度 T 设定为 300 K 的室温.当系统的温度低于 400 K 后,采用阻尼方法使系统趋于 0 K,最后记录碳原子团簇的结构及势能.

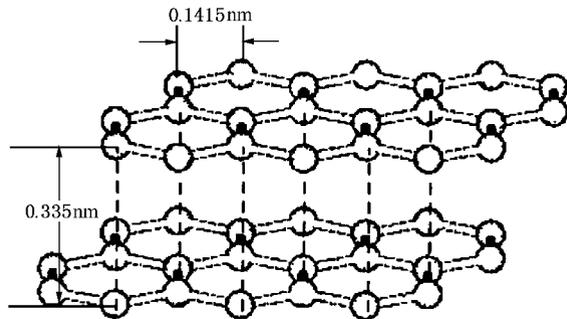


图 1 初始石墨构型

模拟计算结果表明,碳原子的成笼过程与 θ 的取值以及应用(1)式的频率 F 密切相关.这里的频率 F 定义为:在时序上每隔 $\Delta t = 1/F$ 便从 44 个碳原子中随机地选取一个原子对其速度按(1)式进行重置.固定 $F = 5 \times 10^{14} \text{ Hz}$, θ 取值从 0.425 到 0.01 变化(共 61 组数值, $\theta < 0.1$ 时,其取值相对较密(41 组)).每组 θ - F 数据都对应一次模拟,相应地得到一个结构.如果在模拟中得到了呈现中空构型的笼结构,则定义为成笼.在 $\theta > 0.2$ 时,碳原子成笼的情况很少(6/20);当 $\theta < 0.2$ 以后,碳原子成笼的比例明显增多(36/41).我们计算了碳原子团簇(不包括逃

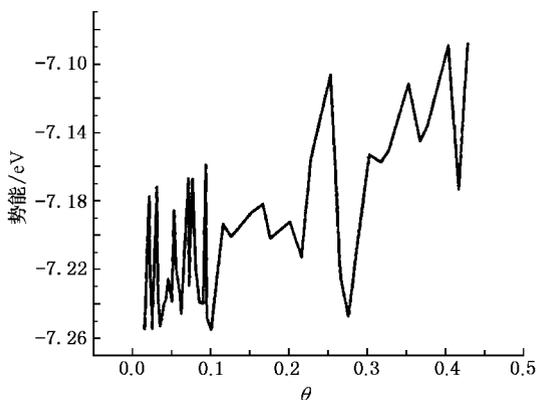


图 2 团簇中碳原子平均势能趋势图

离的自由碳原子)中原子的平均势能随 θ 的变化趋势(图 2).图 2 显示,随着 θ 的减小碳原子团簇中原子的平均势能虽然有一定的涨落,但总的趋势是减小的.值得注意的是,当 $\theta < 0.2$ 以后,该平均势能减小约 0.1 eV/原子 ,恰好与碳原子成笼的情况明显增多的条件($\theta < 0.2$)相符.由此可知, θ 越小碳原子越容易成笼,其结构也越稳定(势能越低).由于 θ 提供的信息是热库原子的质量与碳原子的质量比,

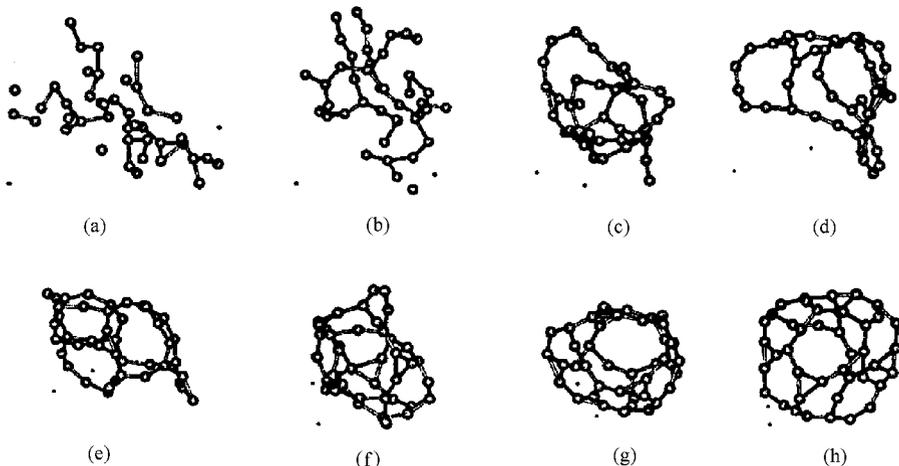


图 3 一个典型的成笼过程

图 3 相应的参数为 $\theta = 0.03$.图 3(a)~(d)描述了系统由高温(10000 K)到低温(5500 K)的过程中 44 个原子空间构型的变化.图 3 中的黑点表示逐渐远离较大原子团的原子,这些原子在高温时就已经被迅速排斥,其后再没有原子被排斥出来.我们注意到,高温(约 10000 K)时石墨结构已经被迅速破坏(图 3(a)),初始状态石墨的六圆环结构已不复存在.有趣的是,随着系统温度从 5000 K 降至 400 K,这样混乱的高温原子最终形成了中空的笼结构(图 3(e)~(h)).这一现象和静力学所描述的碳原子的累加过程^[7]完全不同.事实上,人们假定的碳原子的累加过程明显远离物理实际.图 4 是一个被假定的从边缘累加原子的碳团簇生长过程.此假定认为富勒烯成笼是二聚物逐次累加到一个稳定的碳原子团簇边缘上的过程,这个团簇由五圆环和六圆环组成且具有很高的对称性.如果使用纳米镊子将单个碳原子(或二聚物)按这样的次序强制性地组装起来,倒是有可能的.而在高温生长纳米团簇的环境中,由于原子间存在强烈的碰撞,故早期形成对称性很高的团簇的概率应是很小的.因此,我们的动力学模拟没有出现碳原子的累加过程是很自然的,说明静力

那么这一计算结果表明了形成笼结构的实验条件是原子质量相对较小的热库气体.实际上,实验中所用的缓冲气体正是原子质量最小的惰性气体 He^[1-3,5].

为分析碳原子成笼的动力学过程,在模拟中我们记录了每一个碳原子的动力学轨迹,以期观察这些碳原子在此过程中的行为.在图 3 中我们显示了一次典型的成笼过程.

学所描述的结构形成过程在实验高温状态下不可能出现.

我们发现,在 1000 K 附近稳定的结构已基本形成(图 3(g)).虽然在达到室温前,碳原子仍然和热库原子有碰撞,但碰撞对已经形成的笼结构不再产生破坏作用,即笼结构基本上保持不变.这表明在 1000 K 附近,每个碳原子都已经找到平衡点,碰撞已不能使其离开平衡点.

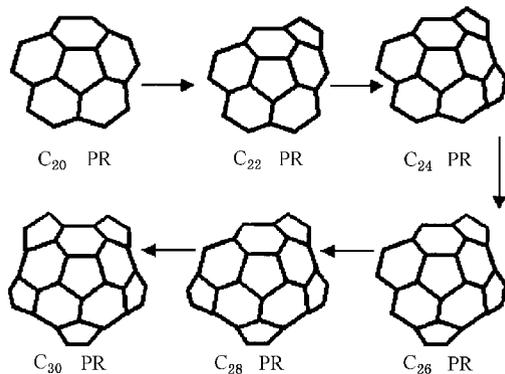


图 4 由 C_{20} 到 C_{30} 的五边形途径(PR)图解

模拟结果还表明,应用(1)式的频率 F 越小越

容易成笼.当 $F > 10^{15}$ Hz 时,很难形成中空构型的笼结构,而当 $F < 10^{15}$ Hz 时,成笼概率明显增大.随着 F 的继续减小,没有发现成笼动力学的本质改变(由于计算速度的限制,在我们的模拟中 F 的最小值取到 10^{14} Hz).由于使用(1)式的频率应正比于缓冲气体的压强,因此上述结果表明欲使碳原子成笼就必须仔细调节缓冲气体的压强.

通过大量的动力学过程分析可知,碳原子通过内在的相互作用,在一定的实验条件下会进行自组合,不同的模拟条件(对应不同的实验条件)会产生不同的结构.这说明,应用我们的动力学模型可以探讨笼结构形成的动力学规律,从而提供指导实验制备这些材料的信息.这是采用静力学方法(势能优化)所不能得到的信息.

虽然我们所建立的动力学模型描述了碳原子的

成笼过程,但是此模型尚需进一步完善.首先,模型中的势能函数需要进一步考证.其次,应寻找一种理论方法能够使 θ 值准确地对应热库原子与反应原子的质量关系.还有,优化该模型的计算程序使其能够广泛地应用于描述各种纳米团簇的生长.

4. 结 论

本文在原子水平上描述了纳米团簇生长的动力学过程,尝试建立了一种简化动力学模型,并用此模型描述了气相碳原子的成笼过程.由于该模型已提供了一些与气相合成碳纳米团簇实验相符的信息,在此基础上对这个模型作进一步完善与发展后,就能广泛用于描述各种纳米团簇的生长过程.

- [1] Krättschmer W , Lamb L D , Fostiropoulos K *et al* 1990 *Nature* **347** 354
- [2] Rohlfiing E A , Cox D M , Kaldor A J 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3322
- [3] Kroto H W , Heath J R , O'Brien S C *et al* 1985 *Nature* **318** 162
- [4] Michel Côté , Jeffrey C G , Marvin L C *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 697
- [5] Piskoti C , Yarger J , Zettl A 1998 *Nature* **393** 771
- [6] Ke X Z , Zhu Z Y , Wang F *et al* 1999 *Phys. Lett. A* **255** 294
- [7] Kevin R B , Gustavo E S 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 3038
- [8] Murry R L , Strout D L , Odom G K *et al* 1993 *Nature* **366** 665

- [9] Murry R L , Strout D L , Scuseria G E 1994 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Prozesse* **138** 113
- [10] Gustavo E S 1996 *Science* **271** 942
- [11] Xu C H , Gustavo E S 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 669
- [12] Douglas B C , Graham K H 1994 *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (New York : John Wiley & Sons , Inc.) p65
- [13] Merle E R , Michael E C 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5934
- [14] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [15] Brenner D W 1989 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **141** 59
- [16] Takai T , Lee C , Halicioglu T *et al* 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 4480
- [17] Halicioglu T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **179** 159

Dynamic simulations for cage-shaping of carbon atom in vapour-phase ^{*}

Sheng Yang Ning Xi-Jing[†]

(*Institute of Modern Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China*)

(Received 15 January 2003 ; revised manuscript received 14 July 2003)

Abstract

A simplified dynamic model employing a velocity reset method is proposed to describe the dynamic process of nano-cluster growth in vapour-phase at high temperature. As an instance here , this model is applied to simulate the cage-shaping of carbon atoms , providing some interesting information which is found to be in better agreement with relevant experimental observations.

Keywords : molecule dynamic model , nano-particle

PACC : 3450 , 1235 , 0545 , 8230C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.20173011) and the " Zhonglu-Bohr " Fellowship .

[†] Corresponding author. E-mail : xjning@fudan.edu.cn