

碳纳米管中封装富勒烯的机理^{*}

王 锋^{1,2)} 曾祥华¹⁾ 徐秀莲¹⁾

¹⁾ 扬州大学物理系,扬州大学复杂性科学中心,扬州 225002)

²⁾ 清华大学物理系,清华大学原子分子科学中心,北京 100084)

(2001 年 7 月 16 日收到,2002 年 1 月 19 日收到修改稿)

利用经典分子动力学模型,发现 C_{60} 进入单壁碳纳米管(SWNTs)形成 $(C_{60})_n @ SWNTs$ 的吸入和俘获机理.揭示了吸入和俘获势垒只局域于 SWNTs 的管口区,而在 SWNTs 的管内区, C_{60} 沿管轴方向的运动几乎不受力.最后,系统地计算了吸入和俘获势垒随 SWNTs 管径的变化,发现只有当 SWNTs 的管径大于阈值 1.238nm 时才能吸入 C_{60} .

关键词:富勒烯相关材料,碳纳米管,类虹吸作用

PACC:6146,6148

1. 引 言

自 1988 年,英国 Sussex 大学的 Kroto 和美国 Rice 大学的 Smalley 发现了 C_{60} 以来^[1],有关 C_{60} 原子团簇及其衍生结构的研究迅速在全球掀起热潮,甚至形成了一个专门的富勒烯(Fullerene)学科.

对富勒烯的科学研究有点像“淘金梦”时代一样,淘金者中有材料科学家、化学家、核物理学家、理论物理学家甚至还有天文和生物学家等等.

到 1991 年,日本 Iijima 首次发现了碳纳米管(CNTs)^[2],又一次引起了全世界范围内的研究热潮.对于这些纳米尺寸的碳纳米管,理论上有关物理性质方面的计算表明,纳米管可望具有极好的抗拉力^[3],比钢高 100 倍.纳米碳管的热导性与金刚石相仿,而电导性可高于 Cu 的电导性;从导电性上来讲,碳纳米管只有两大类,一类为金属性,而另一类为半导体性,这完全取决于碳纳米管的直径及轴向螺旋度^[4-7].当前,CNTs 作为一种潜在而富有竞争力的新材料而倍受瞩目.

在众多的纳米材料中,单壁碳纳米管(SWNTs)是人工制备的、理想的、分子级的一维纳米材料或量子线.它的直径可以从几纳米到小于 1nm 变化,而长度可达到几微米.按照 SWNTs 的结构,它可分为椅型、齿型和螺型.目前,较为接近应用的是利用碳

纳米管所具有的虹吸特性来制作纳米导线^[8,9]. Tsang 等^[10]和 Ajayan 等^[11]报道,将碳纳米管在空气中加热至大约 700℃ 可使其顶部的封口由于氧化而被破坏,从而成为开口的管子.当较低熔点的纯 Pb 蒸发后凝聚于开口的碳管上时,由于虹吸作用,Pb 溶液被吸入纳米管而填充中空的芯部^[12]. Dujardin 等^[13]的理论工作表明,液相时具有低表面张力的金属才易被虹吸进入碳管,而纯 Pb 等液相表面张力高的金属只有被氧化(或被碳化)或外加压力时才能被吸入碳管.

最近实验上又报道^[14-16], C_n 富勒烯及其金属衍生物 $M_m @ C_n$ (M 为任意金属, m, n 为整数)可以填充到 SWNTs 之中,形成单壁碳纳米管封装的一维富勒烯或金属内包的富勒烯晶体,如 $(C_{60})_n @ SWNTs$ ($La_2 @ C_{80})_n @ SWNTs$ ($Gd @ C_{82})_n @ SWNTs$ 等. Iijima 实验组^[14]发现,当在 400℃ 加热 C_{60} 和 SWNTs 混合物 12 h 后,生成 50%—60% 的 $(C_{60})_n @ SWNTs$,而持续加热 50h 后,生成几乎 100% $(C_{60})_n @ SWNTs$.他们解释 C_{60} 进入 SWNTs 的机理为热扩散机理,而根据以前人们关于碳纳米管对液态物质的虹吸特性的研究经验,我们认为 C_{60} 进入 SWNTs 还应该类似虹吸的另一种机理.本文利用我们发展的描述碳富勒烯、纳米管的经典分子动力学模型(CMD),证明了 C_{60} 进入 SWNTs 的类虹吸机理的存

^{*} 国家重点基础研究规划(973)项目(批准号:G1999064509)、国家自然科学基金(批准号:60072032,79970121)和江苏省教育委员会基金(批准号:00KJB140010)资助的课题.

在并描述了 C_{60} 进入 SWNTs 的细节过程,最后系统计算了 SWNTs 吸入和俘获 C_{60} 的能力随管径的变化趋势。

2. 势模型描述

任何原子级层次计算机模拟的核心都是对原子间相互作用势的描述。在我们的 CMD 模型中,采用文献 [17] 中所提的势 (TLHT) 来描述碳原子间的两体和三体相互作用,忽略了高次作用项,它能够得到金刚石、石墨及 C_{60} 的正确结构和结合能。TLHT 势的形式简单,精度较好,易于编写程序和调试,形式如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j \neq i} U_{ijk},$$

$$U_{ij} = e^{(q_1 - q_2 r_{ij})} - q_3 \left[\frac{1}{2} - \frac{\arctan(q_4(r_{ij} - q_5))}{\pi} \right]^{12},$$

$$U_{ijk} = Z \{ P + (\cos\theta_i + H) (\cos\theta_j + H) \times (\cos\theta_k + H) \} e^{-B^2(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)},$$

式中 r_{ij} 表示原子 i 及 j 之间的距离; $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ 及 r_{ij}, r_{ik}, r_{jk} 分别代表 i, j, k 三个碳原子形成的三角形的三个角度及三条边; q, Z, P, H 和 B 为势可调参量,见表 1。

表 1

两体部分	三体部分
$q_1 = 10.149804$	$Z = 20.0\text{eV}$
$q_2 = 79.36986\text{nm}^{-1}$	$H = 0.205$
$q_3 = 261.527033\text{eV}$	$P = 1.340$
$q_4 = 5.27263\text{nm}^{-1}$	$B = 5.88\text{nm}^{-1}$
$q_5 = 0.3071221\text{nm}^{-1}$	

采用 TLHT 模型势,它只含两体和三体项,调试相对不复杂,它主要优势是原子间的相互作用力程比较长,因此可以正确描述石墨的稳定结构,但在计算石墨的可压缩性方面不够精确。计算中还采用 Lennard-Jones 势来补充描述石墨层间的、 C_{60} 分子之间以及纳米管和 C_{60} 分子间的原子相互作用。该势的形式如下:

$$V_{LJ}(r) = -A/r^6 + B/r^{12},$$

势参量 $A = 32.00 \times 10^{-67} \text{Jcm}^6, B = 55.77 \times 10^{98} \text{Jcm}^{12}$ 由 Girifalco^[18] 给出。

采用经验势来代替原子间真实作用势,其最大的优点是计算量不大,缺点是一般一种经验势只能

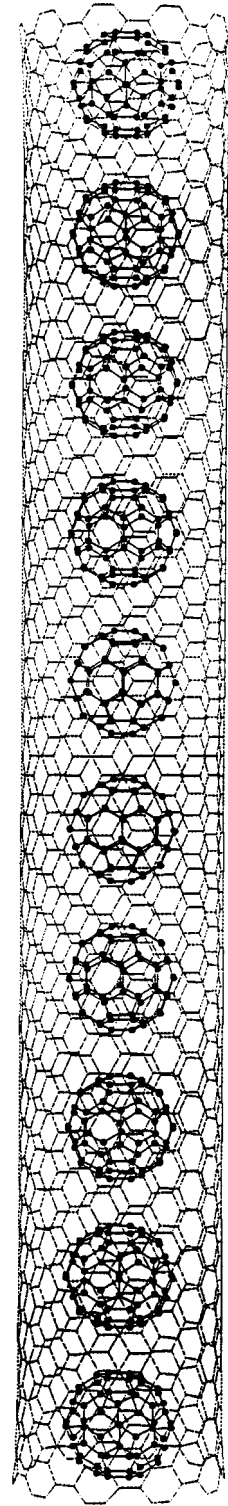


图 1 基态的 $(C_{60})_{10}$ @ SWNTs

适用于一种原子,而且它丢失了局域电子结构之间存在着强相关作用信息,不能得到成键性质以及原子动力学过程中的电子性质。

3. 计算结果与讨论

首先,采用 CMD 模型,构造了一个 $C_{60} \lambda_0 @ SWNTs$ 通过模拟退火方案优化了它的基态结构,如图 1. 结构优化过程 ($C_{60} \lambda_0 @ SWNTs$) 的 C_{60} 分子间最近邻平均距离的变化如图 2.

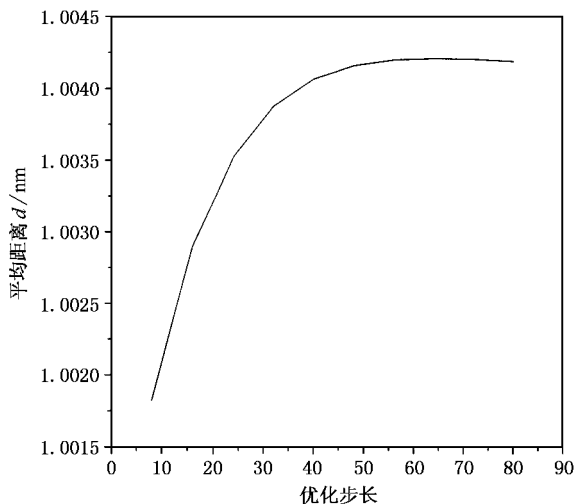


图 2 结构优化过程 ($C_{60} \lambda_0 @ SWNTs$) 的 C_{60} 分子间最近邻平均距离的变化

可以看到基态 ($C_{60} \lambda_0 @ SWNTs$) 中 C_{60} 分子间最近邻平均距离为 $d_s = 1.042 \text{ nm}$, 比两个孤立的 C_{60} 分子之间平衡距离 $d_i = 1.006 \text{ nm}$ 以及 C_{60} 面心立方晶体中两个最近邻 C_{60} 之间的距离 $d_f = 1.005 \text{ nm}$ 都短. 如果把 $d_f < d_i$ 的原因归结为晶体场效应, 那么 $d_s < d_f < d_i$ 同样暗示着在 ($C_{60} \lambda_0 @ SWNTs$) 中有一种新的相互作用效应.

为了研究这种新的相互作用效应, 构造一个 C_{60} 和齿形 SWNTs 模型系统如图 3. 初始时刻, 放 C_{60} 于 SWNTs 管口静止, 然后让此模型系统自由沿微正则轨道演化. 系统演化不同时刻几何结构的抽样也被给出. 图 3 最下面两个框图分别为 6000, 8000fs 时沿管轴方向看系统几何结构的投影. 图 3 直观地揭示出 SWNTs 的确把 C_{60} 吸入, 并俘获于自己的内部, 这种主动的吸入机理并不同于被动的热扩散机理, 称之为类虹吸机理.

图 4 为在模型系统演化过程中记录下来的 C_{60} 和 SWNTs 质心距离 d (图 4(a)) 以及系统总能量 E_t 和系统势能 E_p (图 4(b)) 随时间 t 的演化. 从 C_{60} 和 SWNTs 质心距离随时间的变化比率 (即速度), 可以描述模型系统的运动模式如下: C_{60} 从静止开始逐渐加速被吸入 SWNTs, 在某一时刻 C_{60} 的速度达到最大

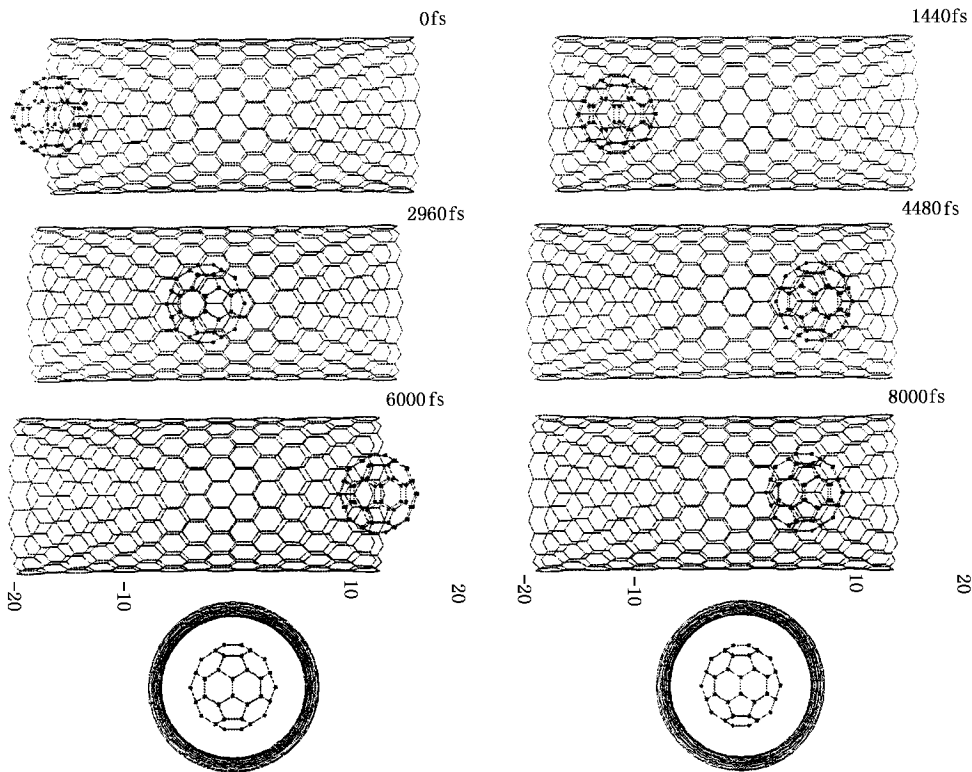


图 3 构造的 C_{60} 和齿形 SWNTs 模型系统初始时刻的几何结构 (左上框) 及自由系统演化中几何结构的抽样

获作用,而在管内相互作用区,势能变得非常平坦, C_{60} 在 SWNTs 中沿管轴方向的运动是自由的,几乎不受力.值得指出的是,势能曲线上叠加的高频振荡成分来源于 SWNTs 的集体振动.

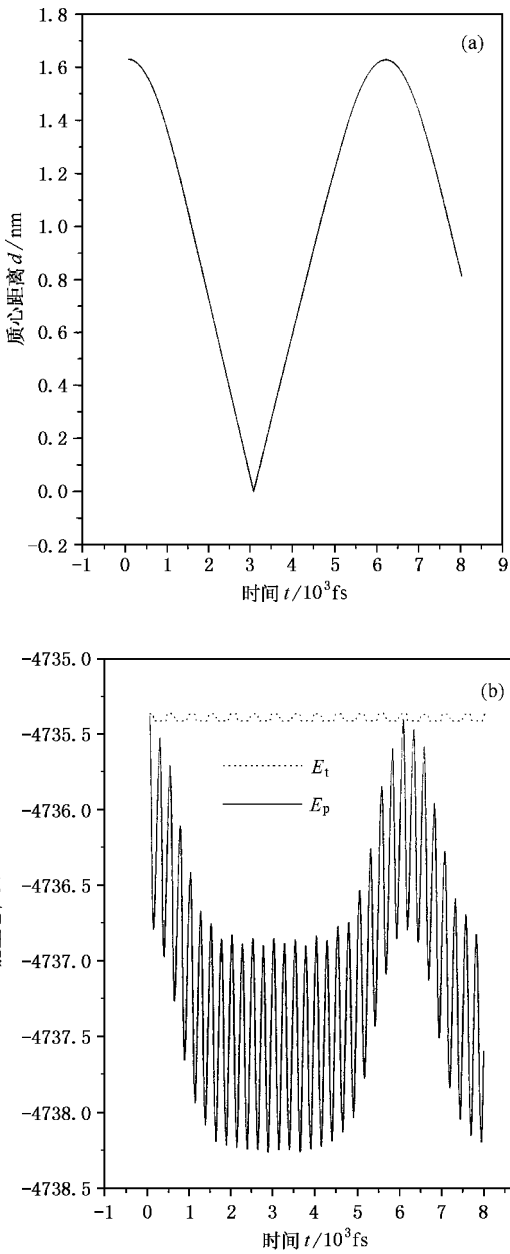


图 4 (a)系统演化时 C_{60} 和 SWNTs 质心距离以及(b)系统总能量 E_t 和系统势能 E_p 随时间 t 的演化

值,然后保持匀速继续向 SWNTs 内部运动.越过 SWNTs 的中心后, C_{60} 仍然保持原方向匀速运动,直到接近 SWNTs 的另一端管口的某一时刻, C_{60} 受到相反方向的加速度,开始减速,最后到达管口的 C_{60} 速度减到零,又被 SWNTs 吸入.相应地,从系统势能 E_p 随时间 t 的演化,可以把 C_{60} 与 SWNTs 间的相互作用区分为两个区域:管口相互作用区和管内相互作用区.在管口相互作用区存在明显的势垒,这个势垒对管外的 C_{60} 产生吸入作用,对管内的 C_{60} 具有俘

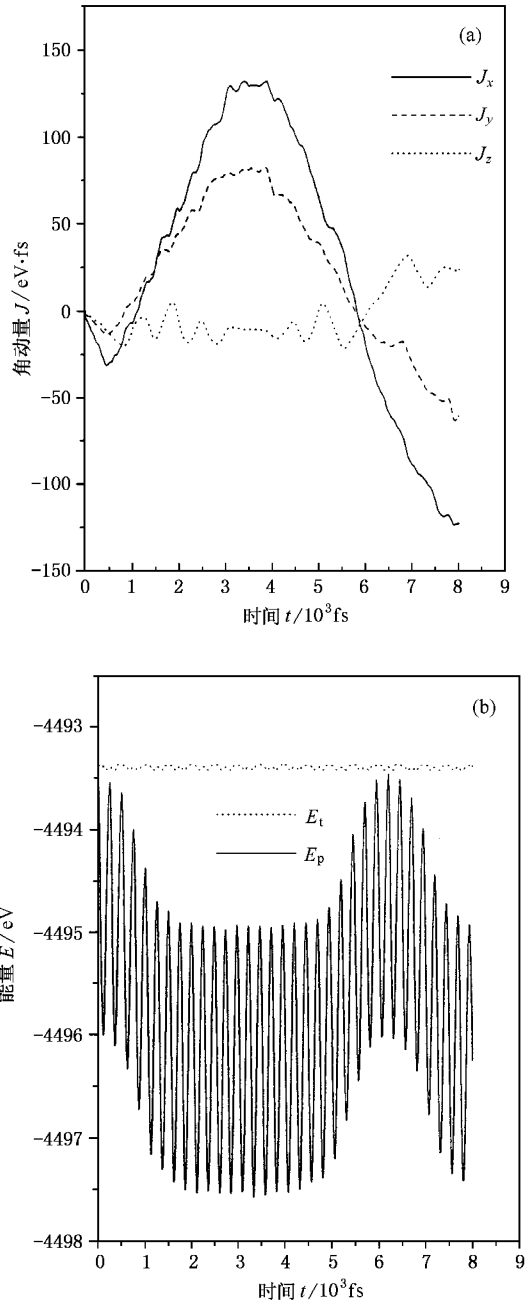


图 5 较小管径模型系统中 (a) C_{60} 三个方向角动量 (b) 系统总能量 E_t 和势能 E_p 随时间 t 的演化

在模拟中,发现 C_{60} 对 SWNTs 的相对取向并不会影响以上描述的吸入机理的特征,并且 SWNTs 的管径越大, C_{60} 的相对取向的效应就越弱.为了突出 C_{60} 的相对取向效应,再构造一个类似图 3 的模型系

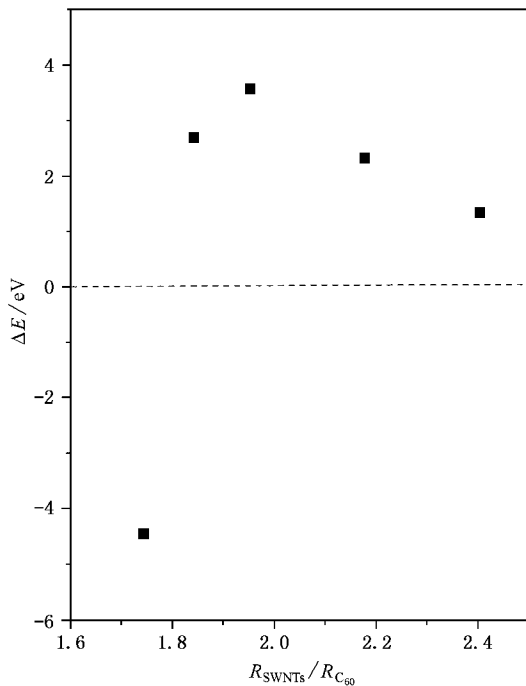


图 6 吸入和俘获势垒 ΔE 随管径的变化

统,只是这次SWNTs的管径更小.模拟的结果如图5所示,图5(a)为 C_{60} 三个方向角动量随时间 t 的演化,图5(b)为系统总能量 E_t 和系统势能 E_p 随时间 t 的演化.发现 C_{60} 被吸入SWNTs时产生三轴方向的转动,三个方向角动量随时间的变化并无相干的迹象,暗示每一时刻不同相对取向 C_{60} 与SWNTs的相互作用都是不同的.但这种差别所引起势能上的变化太小,并不影响以上所描述的吸入机理,以至于在

势能曲线上,同样很明显地存在管口相互作用区和管内相互作用区.管口相互作用区势垒的高度 $\Delta E = E_i - E_c$ 表征了SWNTs对 C_{60} 吸入和俘获的能力,其中 E_i 为 C_{60} 处于管口时系统的势能; E_c 为 C_{60} 处于管子中心时系统的势能.对一系列不同大小管径的SWNTs和 C_{60} 模型系统, ΔE 的计算结果如图6所示.图6中各点对应的管径值依次为1.238, 1.302, 1.384, 1.536, 1.704nm.从图6可以看出当SWNTs的管径为1.238nm时, ΔE 为负,即 $E_i < E_c$,中心的势垒高,不能吸入 C_{60} ;当SWNTs的管径为大于1.238nm的一系列数值时,结果相反,能够吸入 C_{60} .这说明SWNTs对 C_{60} 吸入时,管径存在一个阈值1.238nm.应该指出的是由于SWNTs的结构特点,其管径的变化不是连续的.

4. 结 语

本文通过经典的分子动力学模拟,证明了 C_{60} 进入SWNTs的新的吸入和俘获机理——类虹吸机理,这完满地解释了实验上 C_{60} 百分之百地进入SWNTs的现象.进一步揭示了吸入和俘获势垒只局域于SWNTs的管口区,在SWNTs管内区, C_{60} 沿管轴方向的运动不受力.从SWNTs对 C_{60} 的吸入和俘获能力 ΔE 随管径的变化趋势中得出,只有当SWNTs的管径大于阈值1.238nm时,才能吸入 C_{60} .

进一步更复杂的碳富勒烯与纳米管的相互作用模式的理论研究正在进行.

- [1] Kroto H W *et al* 1985 *Nature* **318** 162
 [2] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
 [3] Dresselhaus M S 1992 *Nature* **358** 195
 [4] Liu H, Dong J M and Wan X G 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 98
 [5] Thess A, Lee R, Smalley R E *et al* 1996 *Science* **273** 483
 [6] Haonada N, Sawada S and Oshiyama A 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579
 [7] Zhang H Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 528(in Chinese) 张红群 2001 *物理学报* **50** 528]
 [8] Pederson M R and Broughton J Q 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2683
 [9] Zhang L D and Meng G W 2001 *Chin. Phys. Lett.* **10** 117
 [10] Tsang S C, Harris P J F and Green M L H 1993 *Nature* **362** 520

- [11] Ajayan P M, Ebbesen T W, Ichihashi T *et al* 1993 *Nature* **362** 522
 [12] Ajayan P M and Iijima S 1993 *Nature* **361** 333
 [13] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H *et al* 1994 *Science* **265** 1850
 [14] Smith B W and Luzzi D E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **321** 169
 [15] Smith B W, Luzzi D E and Chiba Y A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **331** 137
 [16] Hirahara K, Suenaga K, Bandow S, Kato H *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384
 [17] Takai T, Lee C, Halicioglu T and Tiller W A 1990 *J. Phys. Chem.* **95** 4480
 [18] Girifalco L A 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 858



Doping mechanism of fullerenes into carbon nanotubes^{*}

Wang Feng^{1,2)} Zeng Xiang-Hua¹⁾ Xu Xiu-Lian¹⁾

¹⁾Department of Physics and Center of Complexity Science, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

²⁾Department of Physics and Center of Atomic and Molecule Science, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 16 July 2001 ; revised manuscript received 19 January 2002)

Abstract

Based on a classical molecular dynamics model, a novel insertion mechanism of C_{60} into single wall carbon nanotubes (SWNTs) has been demonstrated. The potential barrier of tube-end area of the SWNTs plays an important role in attracting C_{60} into the SWNTs and to encapsulate C_{60} in the SWNTs. The C_{60} moves freely along the tube axis direction in tube-inner area of the SWNTs. Finally, a series of potential barrier heights of attracting and encapsulating C_{60} of SWNTs with different diameters are calculated, indicating that SWNTs cannot attract C_{60} unless its diameter is greater than the minimum value 1.238 nm.

Keywords : fullerene-related material, carbon nanotube, siphonage-like action

PACC : 6146, 6148

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G1999064509), by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60072032, 60072032); by the Natural Science Foundation of the Education Commission of Jiangsu Province of China (Grant No. 00KJB140010).