

温度对单壁碳纳米管端口结构的影响^{*}

陈 伟 罗成林

(南京师范大学物理科学与技术学院, 南京 210097)

(2004 年 10 月 29 日收到, 2005 年 5 月 30 日收到修改稿)

利用紧束缚势分子动力学模拟方法, 研究了温度在 2000—3500 K 之间单壁碳纳米管端口结构的变化趋势. 研究表明, 温度对整个管端口结构起关键作用, 计算表明温度在 3000K 和 3500K 下碳管两端口在 15ps 时间尺度内依次闭合, 温度高易于使理想单壁碳管端口封闭, 且端口封闭导致碳管系统能量的降低. 由于 Armchair 型碳纳米管与相同半径的 Zigzag 型碳纳米管相比有相对低的应力能, 导致 Armchair 型碳纳米管更易形成端口封闭的结构.

关键词: 碳纳米管, 紧束缚势

PACC: 6148, 7115F

1. 引 言

自 1991 年碳纳米管被 Iijima^[1]发现以来, 其特殊的准一维结构引起了人们密切关注. 碳纳米管是由石墨结构的六边形网格按照一定规则卷绕而成, 由于其直径和螺旋性表现出不同的物理和化学特性, 使得它在纳米电子学、电场效应晶体管、场发射装置、纳米开关、储氢、生物化学传感器等许多领域具有潜在和广阔的应用前景. 目前对碳纳米管结构性质的研究包括许多方面, 如生长机理^[2-6]、缺陷^[7,8]、力学性能^[9-11]等. 而关于碳纳米管生长机理中的一个关键问题是其两端口在生长过程中究竟是开口生长还是闭口生长, 已有一些研究者对此进行了探索. Iijima 的电弧实验^[2]认为碳纳米管是开口生长, 可通过额外的小碳簇如 C₂ 和 C₃ 吸附在端口的悬键原子来继续生长^[3], Smalley^[4]提出在高电场作用下碳纳米管端口一直保持开口状. 然而 Maiti 和 Brabec 利用从头计算方法^[5,6]证明在单一的高电场环境中, 碳纳米管端口并不稳定, 可以通过额外的吸附碳原子来封闭碳管端口. 有研究者认为, 外来碳原子吸附在碳纳米管端口时, 会形成富勒烯状的帽子^[12]. 最近 Che 利用紧束缚方法^[13,14]模拟不同直径的 (n, 0) Zigzag 型碳纳米管在 1373K 和 2500K 两种温度下, 端口悬挂碳原子分别形成 (n) 和 (n-1) 元环结构. 上述结果大多是采用外来吸附原子来促使

端口继续生长或端口封闭, 本文利用紧束缚分子动力学方法, 计算和分析温度对定长理想 Armchair, Zigzag 型单壁碳纳米管端口变化趋势的影响.

2. 方 法

我们利用牛津大学材料系的 OXON 计算软件包中的紧束缚分子动力学 (TBMD) 理论来实现模拟计算, 该紧束缚理论能很好地处理含碳系统^[13-17], 包括碳氢化合物, 所以可用于计算碳纳米管的结构、化学键、以及碳碳键断开和形成的动态过程. 在紧束缚理论中, 碳纳米管系统的总能量为

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}} + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

其中 E_{bs} 是全部电子态上电子能量本征值之和, E_{rep} 是短程排斥能. 利用费曼定理^[16,17]计算每个碳原子所受的力, 系统的优化结构可以通过求每个碳原子所受的力最小值, 或者整个系统的能量最小值来获得.

3. 计算过程与结果分析

我们分别计算两种手性结构的碳纳米管, 如图 1 所示. 图 1(a) 是 Armchair(5, 5) 碳纳米管, 直径为 0.678nm. 图 1(b) 为 Zigzag(9, 0) 碳纳米管, 直径为 0.705nm, 其直径均与封闭富勒烯 C₆₀(0.71nm) 的直径很接近. 文献 [7, 8] 在 Zigzag 型端口有悬键的碳原

* 江苏省教育厅自然科学基金 (批准号 2005102TSJB151) 和南京师范大学资助的课题.

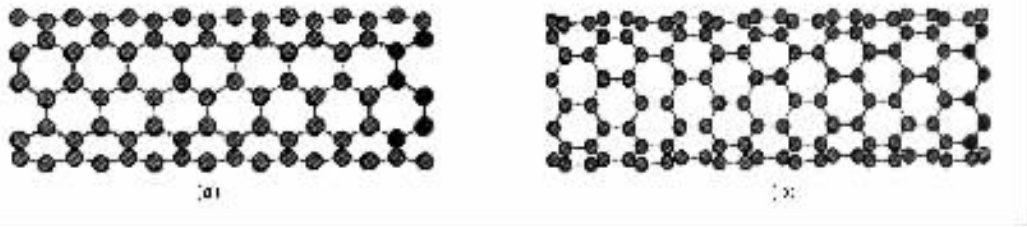


图 1 (a)(5,5)碳纳米管 (b)(9,0)碳纳米管

子分别加上一个碳原子,这样在一定温度的作用下端口悬挂碳原子容易形成多元环结构.本文则直接采用图 1 所显示的两种结构,利用 NVT(系统的粒子数、体积和温度保持不变)的紧束缚势分子动力学模拟该两种碳纳米管在不同温度下的碳管端口动力学变化行为和结构.

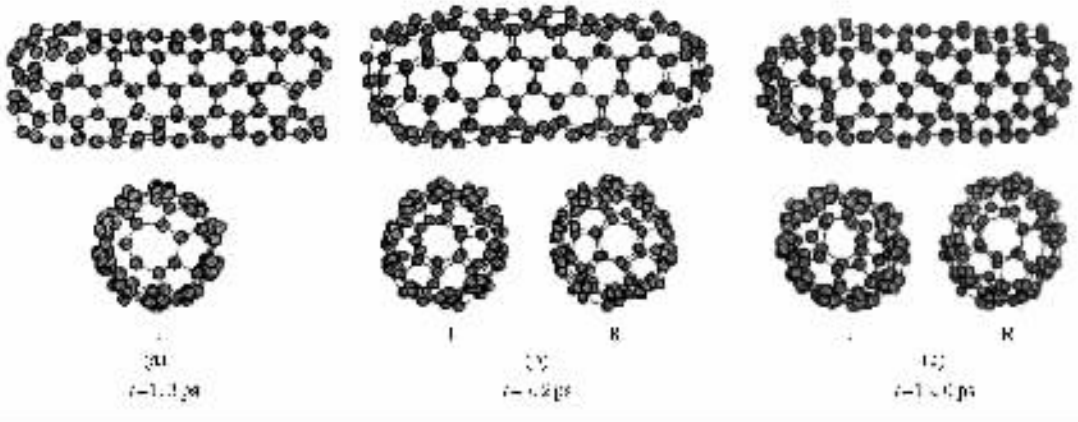
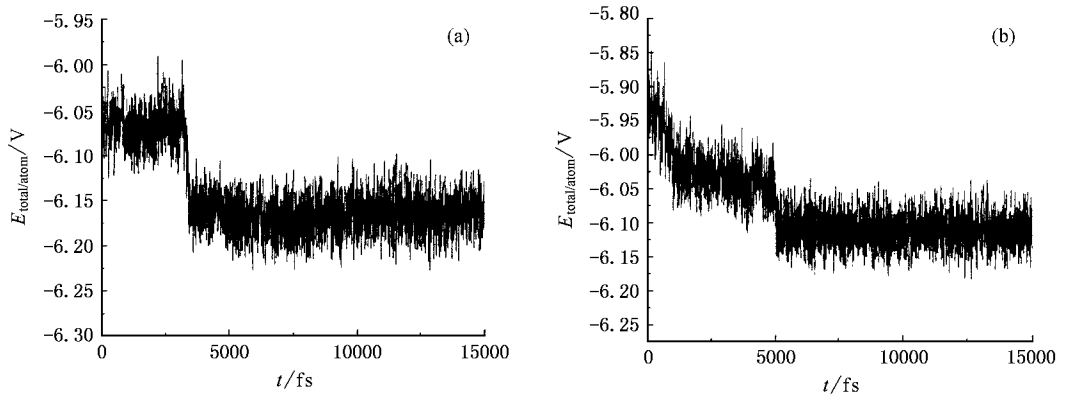
3.1.(5,5)型碳纳米管的封闭过程和分析

我们分别计算四个初始温度下的碳纳米管,温度在 2000 K 到 3500 K 之间,温度间隔为 500 K.选取碳纳米管的轴向长度为 1.10—1.80nm,即轴向选择不同的原胞数目.表 1 列出不同长度的碳管在不同温度下两端口的封闭时间.从表 1 中看出系统温度对碳纳米管端口结构变化的进程有明显影响,温度在 3000K 和 3500K 两种情况下,所有长度的碳管两端能够封闭,而且 3500 K 下两次封闭的时间间隔比 3000K 下的要短.温度在 2000K 和 2500K 下每种长度的碳管封闭情况有所不同.在 2000K 下长度 $L = 1.60\text{nm}$ 的碳管只出现一端封闭,而其他长度仍保持开口状.在 2500K 下, $L = 1.10\text{nm}$ 的碳管两端口仍然

维持开口状,对 $L = 1.40\text{nm}$ 和 1.80nm 两种长度下碳管只出现一端封闭, $L = 1.60\text{nm}$ 的碳管两端都能封闭.下面选择碳管长度 $L = 1.80\text{nm}$ 来分析不同温度下端口的动力学变化结构.图 2 给出温度 $T = 2000\text{K}$ 和 2500K 两种温度下的碳管结构,图中 L 代表碳纳米管的左端,R 代表碳纳米管的右端.当温度为 2000K 时,碳纳米管的结构基本保持不变,每个碳原子只在其平衡位置做热运动,整个结构出现变形,碳管 L 端口一个 C—C 键发生断裂,出现两个碳原子的小碳链悬在端口,如图 2(a)所示.R 端口一个六元环中一个 C—C 键断裂,其中一个碳原子与连接另一个碳原子的碳原子相接成键,形成一个五元环,造成端口向内弯曲.当温度为 2500K 时,由于温度提高,原子热运动加剧,端口的碳碳键发生断裂的数目增多,L 端口出现一个五元环和小的碳链,R 端口已封闭,端口封闭结构主要是由初始端口的 20 个碳原子组成,最末端口出现五个五元环.在 2000K 和 2500K 两种温度下,2000K 下碳管两端口变化很小,而在 2500K 下碳管 R 端口能够封闭,可以看出温度升高加强端口碳键断裂和成键的程度,有利于端口

表 1 碳管的长度 L ,第一次封闭时间 t_1 ,第二次封闭时间 t_2

碳原子数 n	长度 L/nm	初始温度 T/K	时间 t_1/ps	时间 t_2/ps
100	1.10	2000		
		2500		
		3000	3.69	10.1
		3500	3.20	4.23
120	1.40	2000		
		2500	13.55	
		3000	1.50	4.52
		3500	1.32	2.02
140	1.60	2000	11.65	
		2500	6.88	11.63
		3000	2.80	3.12
		3500	2.64	3.02
160	1.80	2000		
		2500	3.35	
		3000	1.35	5.20
		3500	1.20	1.74

图2 (a) $T = 2000\text{K}$, (b) $T = 2500\text{K}$ 图3 温度 $T = 3000\text{K}$ 下碳管微动力学封闭过程图4 温度 $T = 2500\text{K}$ (a) 和 $T = 3000\text{K}$ (b) 碳管平均总能量随时间的变化曲线

的弯曲闭合,但在 2500K 下 L 端口变化不是很大,所以我们进一步提高系统的温度以观察端口的变化趋势.当温度为 3000K 时,碳纳米管两端基本闭合.图 3 给出碳管在该温度下的三个时间的微动力学封闭过程.当 $t = 1.3\text{ps}$ 时,碳纳米管 L 端出现一个七元环和六个五元环,率先开始封闭,而 R 端口仍保持开口状.当 $t = 5.2\text{ps}$ 时,在这段时间内,因为碳纳米管 L 端已经基本封闭,只能在其平衡位置做热运动,结构没有明显变化,而 R 端在这段时间内开始封闭过程,最后出现六个五元环使端口封闭.在 $t =$

5.2ps 到 $t = 15.0\text{ps}$ 时间内,封闭的碳纳米管结构没有发生大的变化,只是在其平衡位置做热力学运动,说明封闭的碳纳米管是稳定结构.当初始温度 $T = 3500\text{K}$ 时,碳纳米管端口已经封闭,与 3000K 下的过程相似,只是在此温度下两端口开始封闭的时间较早,封闭的时间间隔也比 3000K 的封闭时间短,一端出现七个五元环,另一端出现五个五元环.图 4 给出温度 2500K 和 3000K 下的系统平均总能量随时间的变化曲线.图 4(a) 中平均总能量在 $t = 3.35\text{ps}$ 时有一个明显的降低,它对应于碳纳米管 L 端口封闭的

时间,因为端口悬键原子弯曲闭合,引起端口悬键原子的减少,导致系统能量降低,在闭合以后能量又处于稳定状态,这说明碳管闭合利于结构稳定.图 4 (b)中平均总能量在 $t = 1.3\text{ps}$ 和 $t = 5.2\text{ps}$ 有两次明显的降低,说明碳管两端口在 $t = 1.3\text{ps}$ 和 $t = 5.2\text{ps}$ 依次封闭,一次封闭对应着一次总能量降低,封闭结束后能量没有大的变化,说明碳纳米管封闭结构比开口更稳定.从 2000K—3500 K 四种温度可以看出,温度提升加剧碳管端口碳碳键的断开程度和碳碳键的数目,促使端口弯曲闭合,端口依次封闭的时间间隔相应缩短,3000K 下时间从 $t = 1.3\text{ps}$ 到 $t = 5.2\text{ps}$,经历了 3.9ps ,而 3500K 下从 $t = 1.2\text{ps}$ 到 $t = 1.74\text{ps}$ 只经历了 0.54ps .从表 1 可以看出 3500K 下四种长度碳管封闭的时间间隔均为最短.

3.2.(9,0)型碳纳米管的封闭过程和分析

模拟过程与上述(5,5)的模拟过程一致,我们对四种长度的(9,0)型碳纳米管进行了计算.并选择碳管 $L = 1.50\text{nm}$ 来分析碳管端口的变化.图 5 给出四种温度下的碳管最终结构.在初始温度 $T = 2000\text{K}$ 时,与(5,5)型的情况基本一样,碳纳米管端口结构没有明显的变化,只是碳管边缘的个别碳碳键断开,L 端出现一个五元环和碳碳键断开等结构,R 端没有大的变化,因为五元环数目出现较少,所以端口向内弯曲程度很小.在温度 $T = 2500\text{K}$ 时,由于温度提升,原子热运动加剧,端口碳碳键断开的数目增多,出现五边环和七边环的数目也增多,L 端出现两个五元环和一个七元环,R 端出现两个五元环和两个

七元环.当温度 $T = 3000\text{K}$ 时,碳管 R 端已基本封闭,出现五个五元环和一个七元环来封闭端口,封闭端口还有一个未饱和的碳原子,L 端出现六个五元环使端口向内弯曲,但该端并没有完全封闭,还有五个未饱和的碳原子.从图 6(a)可以看出在 $t = 13.92\text{ps}$ 平均总能量才有第二次降低,从 $t = 13.92\text{ps}$ 到 15.0ps 时间很短,所以可以推断计算模拟时间足够长,两端口的未饱和的碳原子能够消失使端口封闭.当 $T = 3500\text{K}$ 时,原子热运动更加剧烈, $t = 25\text{fs}$ 时碳管一端碳碳键发生断裂,有一个 C_2 链和一个碳原子从端口飞出.从最终计算的结构(图 5(d))可以看出,碳管两端已基本封闭.L 端出现六个五元环,逃离的 C_2 链悬于端口,端口还有一个未饱和的碳原子,由这个碳原子和其他七个碳原子形成一个八元环结构.R 端出现五个五元环封闭端口,同时还有三个未饱和的碳原子.从图 5 同样看出温度提升加强端口弯曲封闭,在温度 3000K 和 3500K 下,碳管端口已基本闭合,有少量的悬键原子存在,还会出现少量的碳原子或小碳链从端口逃出.图 6 给出温度 2500K 和 3000K 下的系统平均总能量随时间的变化曲线.图 6(a)(b)中平均总能量都有两次降低,图 6(a)中两次能量降低的时间为 8.40ps 和 13.92ps ,时间间隔为 5.52ps ,而图 6(b)中两次能量降低的时间为 5.65ps 和 10.90ps ,时间间隔为 5.25ps ,比 3000K 下时间间隔短,而且每次封闭的时间也比 3000K 下早,同样表明温度提高促进碳管端口封闭,每次封闭的时间也相应缩短.表 2 给出四种长度的碳管在不同温度下两端口封闭时间,在 $T = 3500\text{K}$ 下碳管

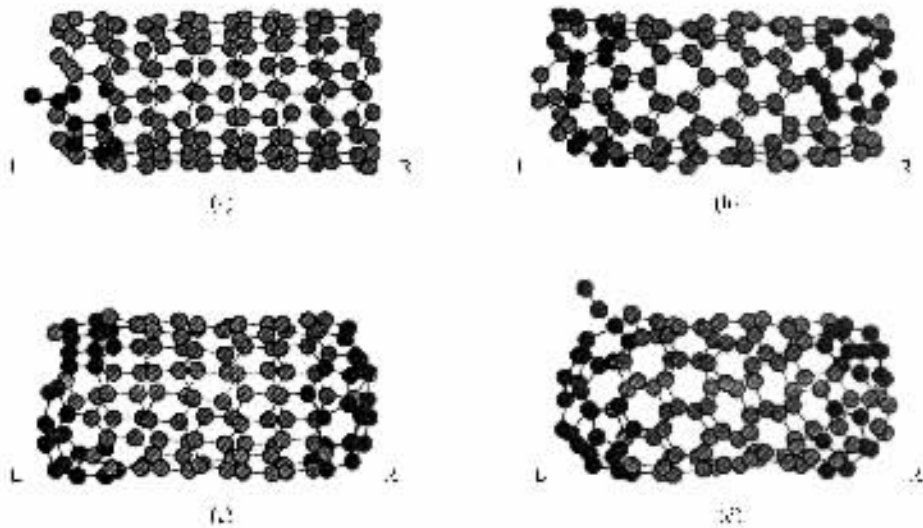
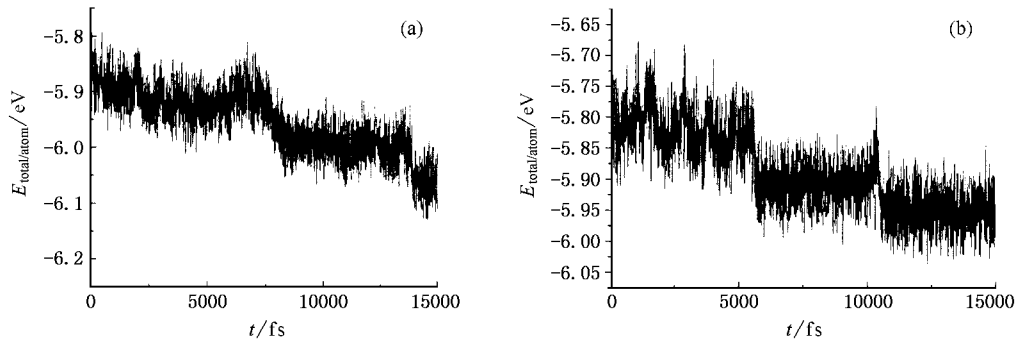


图 5 (a) $T = 2000\text{K}$, (b) $T = 2500\text{K}$, (c) $T = 3000\text{K}$, (d) $T = 3500\text{K}$

图 6 温度 $T = 2500\text{K}$ (a) 和 $T = 3000\text{K}$ (b) 碳管平均总能量随时间的变化曲线

两端口的封闭时间最短. 对于长度 $L = 1.90, 2.30, 2.80\text{nm}$ 的碳管在 $T = 2000\text{K}$ 下结构同样没有大的变化, 每个碳原子只是在其平衡位置振动. 在 $T = 2500\text{K}$ 时, 由于温度提升, 端口碳碳键断开的数目增多, 出现五边形和七边形的数目也增多, 端口向内弯曲程度加强. 碳纳米管长度 $L = 2.30$ 和 $L = 2.80\text{nm}$ 两种情况下如图 7 所示, 比长度短的封闭程度更强, 但现在并没有完全封闭, 端口出现较大碳环结构. 当 $T = 3000\text{K}$ 时, 初始温度升高, 更易使两端碳碳键断裂, 与 $(5, 5)$ 型有点不同, 在 $L = 1.90, 2.30, 2.80\text{nm}$ 三种长度下分别有 7, 2, 10 个碳原子从碳管端口逃离出去. 从模拟的结果中, 我们发现 $L = 1.90, 2.30\text{nm}$ 碳纳米管两端口能够封闭, 而 $L = 2.80\text{nm}$ 碳纳米管只有一个端口封闭, 没有封闭的端口跑掉了 6 个碳原子. 当 $T = 3500\text{K}$ 时, 原子热运动更加剧烈, $L = 3.0\text{nm}$ 碳管端口碳碳键断开的数目较多, 端口

呈现比较大的散开状而不能封闭. $L = 1.90, 2.80\text{nm}$ 两种长度下同样出现逃离的碳链, 分别逃离 3, 4 个碳原子, 最后碳纳米管全部封闭. 从上述两种碳管端口变化情况来分析, 说明碳管端口在一定的温度下并不稳定, 端口通过碳碳键断开和成键使端口可以封闭, 这符合 Maiti^[5, 6] 等提出口径相对较窄的碳管端口可以形成封闭结构. 但上述两种碳管端口封闭结构存在不同, $(5, 5)$ 型碳管端口在封闭过程中没有出现逃离的碳原子, 而 $(9, 0)$ 型碳管在 3000K 和 3500K 下出现少量的碳原子从端口逃离, 而且 $(9, 0)$ 型碳管端口的封闭结构出现较多的缺陷, 即端口还有悬键原子存在. 比较表 1, 2 中端口封闭的时间, 可以看出 $(5, 5)$ 型碳管端口封闭的时间比 $(9, 0)$ 型的要早, 说明 $(5, 5)$ 型碳管比 $(9, 0)$ 型碳管更快形成端口封闭的结构. 从两种管子的应力能来看, 即碳管与单层石墨片的总能量之差, 计算得出 $(9, 0)$ 型和 $(5, 5)$

表 2 碳管的长度 L , 第一次封闭时间 t_1 , 第二次封闭时间 t_2

碳原子数 n	长度 L/nm	初始温度 T/K	时间 t_1/ps	时间 t_2/ps
144	$L = 1.50$	2000		
		2500		
		3000	8.40	13.92
		3500	5.65	10.90
180	$L = 1.90$	2000		
		2500		
		3000	4.72	5.50
		3500	3.15	5.04
216	$L = 2.30$	2000		
		2500	13.50	14.68
		3000	8.10	11.32
		3500		
252	$L = 2.80$	2000		
		2500	13.45	
		3000	10.6	
		3500	3.12	4.05

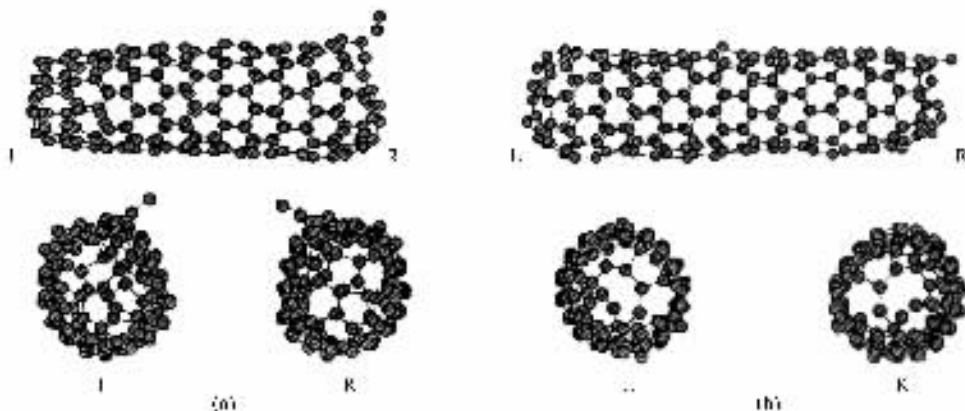


图7 $L = 2.30\text{nm}$ (a) 和 $L = 2.80\text{nm}$ (b) 在 $T = 2500\text{K}$ 下的最终结构

型两种碳管的应力能分别为 0.271 eV/atom 和 0.256 eV/atom 很明显 (9,0) 的应力能比 (5,5) 的应力能大, 从这一点上可以理解 (5,5) 型碳管端口比 (9,0) 型碳管容易弯曲封闭, 这同文献 [12] 所提到在开口碳管形成一个理想的封闭端口 (5,5) 型碳管比 (9,0) 型碳管所需要的能量较低的结论相一致. 我们注意到 (5,5) 碳管的半径稍小于 (9,0) 碳管的半径, 因此有理由认为在碳管半径相同情况下, Armchair 型碳纳米管比 Zigzag 型碳纳米管有更小的应力能, 这显然是 Armchair 型碳纳米管比 Zigzag 型碳纳米管更易形成封闭端口结构的重要因素.

4. 结 论

本文利用紧束缚势分子动力学模拟方法, 分别模拟两种手性结构的开口单壁碳纳米管温度在

2000—3500 K 之间两端口的封闭过程. 从模拟结果可以看出, 温度在 3000K 和 3500K 下碳管两端口已基本闭合, 两端口封闭的时间间隔在 3500K 时最短, 表明温度提高易于使碳管端口封闭, 如要使碳管开口生长, 应适当降低实验温度. 端口封闭导致碳管能量的降低. 此外, 由于 Zigzag 型碳管应力能比同口径 Armchair 型碳管的应力能大, 使得 Armchair 型碳管比 Zigzag 型碳管更容易形成端口封闭的结构, 这一点可通过在同样温度下, Armchair 型碳管端口比 Zigzag 型封闭得更快的模拟结果加以体现, 且 Zigzag 型碳管端口的封闭结构出现相对较多的缺陷, 甚至在 3000 K 和 3500 K 会有少量碳原子从端口飞离碳管.

感谢牛津大学材料系材料模型实验室 (MML) 提供了计算程序 OXON 软件包.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Iijima S, Ajayan P M, Ichihashi I 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 3100
- [3] Iijima S, Toshinari Ichihashi, Yoshinori Ando 1992 *Nature* **356** 776
- [4] Smalley R E 1993 *Mater. Sci. Eng. B* **19** 1
- [5] Maiti A, Brabec C J, Roland C M, Bernhole J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2468
- [6] Brabec C J, Maiti A, Roland C, Bernhole J 1996 *Chem. Phys. Lett.* **236** 150
- [7] Vincent H C, Cohen M L, Rubio 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2093
- [8] Charlier J C, Ebbsen T W, Lambin P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11108
- [9] Wang E W, Sheehan P E, Lieber C M 1997 *Science* **277** 1971
- [10] Wang Y, Wang X X, Ni Y G 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3120 [in Chinese] 王 宇、王秀喜、倪向贵 2003 *物理学报* **52** 3120]
- [11] Wang Y, Ni Y G, Wang X X 2003 *Chin. Phys. Lett.* **12** 1007
- [12] Oh D H, Lee Y H 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7407
- [13] Che R, Peng L M, Zhang S, Wang S, Luo J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 103
- [14] Che R, Peng L M, Zhang S, Sun Z 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 20
- [15] Xu C H, Wang C Z, Chan C T, Mo K H 1992 *J. Phys. Condensed Matter* **4** 6047
- [16] Horsfield A P, Godwin P D, Pettifor D G, Sutton A P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15773
- [17] Godwin P D, Horsfield A P, Pettifor D G, Sutton A P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15776

End structures of single-walled carbon nanotube at different temperatures *

Chen Wei Luo Cheng-Lin

(*College of Physical Science and Technology , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China*)

(Received 29 October 2004 ; revised manuscript received 30 May 2005)

Abstract

We have simulated the end structures of perfect single-walled carbon nanotube at temperatures from 2000 K to 3500 K using tight binding molecular dynamics method. Our calculations suggest that the effect of temperature on the ends of the nanotubes is important. The two ends of a perfect single-walled carbon nanotube closes in turn at 3000 K and 3500 K within 15 ps. As the temperature increases , the two ends of a perfect single-walled carbon nanotube will close more quickly. Both processes of closing of two ends are accompanied by the lowering of the system energy. Moreover , the ends of armchair-type carbon nanotube close easier than those of zigzag carbon nanotube with the same diameter due to the lower strain energy of the former.

Keywords : carbon nanotube , tight binding approximation

PACC : 6148 , 7115F

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province Education Bureau(Grant No. 2005102TSJB151) and the Nanjing Normal University.