

Rh 在单壁碳纳米管上吸附的密度泛函理论研究^{*}

杨培芳¹⁾ 胡娟梅¹⁾ 滕波涛²⁾ 吴锋民^{1)†} 蒋仕宇²⁾

¹⁾ 浙江师范大学凝聚态物理研究所, 金华 321004)

²⁾ 浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

(2008 年 8 月 24 日收到, 2008 年 10 月 31 日收到修改稿)

本文利用密度泛函理论研究了 Rh 原子在 (6,6) 单壁碳纳米管内的吸附行为. 通过对 Rh 在单壁碳纳米管上不同吸附位的吸附构型与吸附能的研究发现: Rh 吸附在管内、外的洞位最稳定, 且管外吸附比在管内强. 这是由于单壁碳纳米管的卷曲效应使得管外电荷密度比管内大造成的. 态密度分析表明, 吸附在管内外的 Rh 原子的 5s 电子均转移到了 4d 轨道上; Rh 原子 4d 轨道上的电子转移到了 (6,6) 碳管上, 使 Rh 带正电, 碳管带负电. 结合能带分析表明, Rh 原子吸附在管内磁性较弱, 而吸附在管外较强.

关键词: 密度泛函理论, 单壁碳纳米管, Rh 原子, 吸附

PACC: 7115J, 7125W, 7120C, 7125

1. 引言

单壁碳纳米管 (single wall carbon nanotubes, SWCNTs) 是由单层石墨卷曲形成的具有较好对称性的空心圆柱体, 具有低密度、高强度、高弹性、高比表面积、耐腐蚀、导热和导电性好等独特的优异性能, 在许多方面具有潜在的应用前景^[1-2]. 以碳纳米管为模板在表面或管内生长金属材料, 可获得纳米传感器、电子器件、磁性材料、超导纳米线及新型催化剂等材料^[3-8]. Zhang 等^[4]通过电子束蒸发技术研究了不同金属原子在碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 表面的吸附, 认为金属与 CNTs 之间的结合能是影响 CNTs 表面金属原子分布的主要原因. Ti, Ni, Pd 原子在 CNTs 表面能够形成连续或者半连续的金属薄膜, Au, Al, Pb 及 Fe 等原子只能在 CNTs 表面形成分散的原子或者团簇. 在实验研究的同时, 研究者亦从理论的角度研究了金属原子与 SWCNTs 之间相互作用的电子作用机理. 目前, 金属及金属团簇在碳纳米管内外吸附的密度泛函理论研究已有较多文献报道^[9-19], 主要集中在 CNTs 结构优化、电子性能的预测以及金属在 CNTs 表面吸附结构、能量及相应电磁性质解释和预测等方面. Yuan 等^[20]较系统地研究了 Fe 及 Fe₄ 团簇在单壁碳

纳米管内的吸附, 阐述了不同 Fe-C 作用对金属磁性的影响; Li 等^[21]研究了 Ag 及 Ag_n 在单壁碳纳米管上的吸附及扩散, 并通过改变银的含量, 调控银/碳纳米管材料由半导体转化为纳米导体材料; Zhao 等^[21]详细研究了锂在单壁碳纳米管内外吸附构型及扩散行为, 指出其扩散行为与碳纳米管的管径、手性结构有关; Sun 等^[23]研究了单个 Fe 原子及其纳米链在碳纳米管内的扩散行为, 较好地解释了 Fe 原子与纳米链在碳管中扩散行为差异的电子机理. Durgun^[16]等用第一性原理对 23 种不同的金属原子在 CNTs 表面的吸附位置、吸附能及电子结构等进行了系统地研究, 发现吸附金属原子后 CNTs 的性能与金属原子有着密切的关系. 这些研究结果大大加深了对碳纳米管本身、金属及团簇与单壁碳纳米管相互作用的电子机理的理解, 对实验合成金属碳纳米管及纳米线具有重要的理论参考价值.

最近, 包信和研究小组^[24]将金属 Rh 和 Mn 纳米粒子组装到碳纳米管内, 由于 CNTs 和金属纳米粒子体系的协同束缚效应, 使合成气 (CO + H₂) 转化反应具有很高的乙醇选择性. 为什么碳纳米管内的金属 Rh 具有较好的催化效应? 金属 Rh 原子在管内、外与纳米管作用的电子机理差异仍有待进一步研究.

^{*} 浙江省自然科学基金青年科技人才专项 (批准号: RC02069) 资助的课题.

[†] E-mail: wfm@zjnu.cn

本文详细研究了 Rh 在(6,6) SWCNTs 内、外的吸附行为,发现 Rh 原子在管外吸附比管内更稳定. 并通过电荷密度、态密度及能带等详细讨论了 Rh 在管内外作用差异的电子机理.

2. 计算方法和模型

本文的计算工作是基于密度泛函理论的从头算量子力学程序(vienna ab-initio simulation package , VASP)^[25-27]完成的. 电子交换关联势选用广义梯度近似法(generalized gradient approximation , GGA)^[28]中的 Perdew Burke Ernzerho(PBE)泛函^[29]. 用投影缀加平面波赝势(PAW)描述电子-离子相互作用^[30,31], Kohn-Sham 单电子态采用平面波基组展开并设置截止能为 400 eV. 布里渊区积分的 k 点取样采用 Monkhorst-Pack^[32]自动生成方法, k 网格的大小为 $1 \times 1 \times 6$. 自洽场能量收敛标准为 1.0×10^{-4} eV, 最大力设置为 0.03 eV/Å.

本文采用扶手椅型(6,6) SWCNTs 作为计算模型,方位角分别为 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$; 原胞长宽高为 $a \times b \times c$, 其中 $a = b = L$. 为了忽略碳纳米管间的相互作用,首先考察了 L 对(6,6) SWCNTs 的总能量的影响. 如图 1 所示,当 L 大于 18 Å, (6,6) SWCNTs 的能量趋于常数,可忽略管间相互作用. 因此本文的计算工作中选择了 $L = 18$ Å. 为了消除吸附金属原子间的相互作用,本文采用 $1 \times 1 \times 2$ 的超原胞,即 Z 方向长度为 $2c$,如图 2 所示.

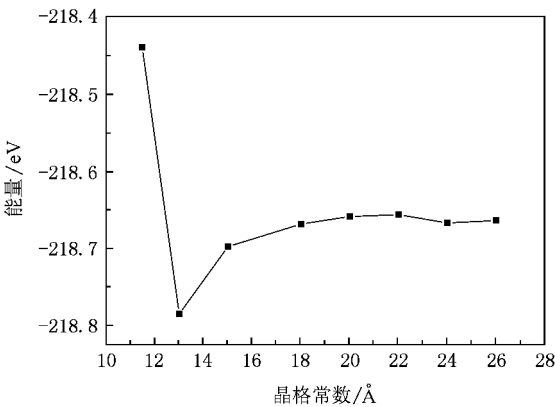


图 1 (6,6)管的总能量随晶格常数的变化曲线

Rh 原子在碳纳米管内外可能的吸附位有: 1) Rh 原子直接位于表面碳原子的上方,即顶位(top), 记为 T; 2) Rh 原子位于六元环中心的洞位(hole), 记为 H1; 3) Rh 原子位于六元环一侧的洞位, 记为

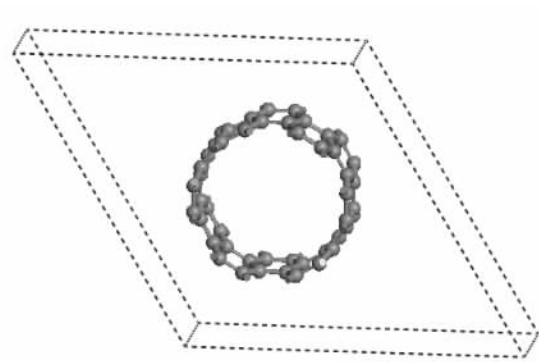


图 2 (6,6)SWCNTs 的超原胞

H2; 4) Rh 原子位于平行于碳管轴向的 C—C 键的桥位(bridge), 记为 B1; 5) Rh 原子位于斜向 C—C 键的桥位, 记为 B2, 具体吸附位见图 3. 考虑到 Rh 可能吸附在 SWCNTs 内、外侧, 因此本文共考虑了十种可能的初始构型, 分别记为 I-T, I-H1, I-H2, I-B1, I-B2, O-T, O-H1, O-H2, O-B1 和 O-B2, 其中 I (inside)和 O(outside)分别代表 Rh 在 SWCNTs 管内和管外位置.

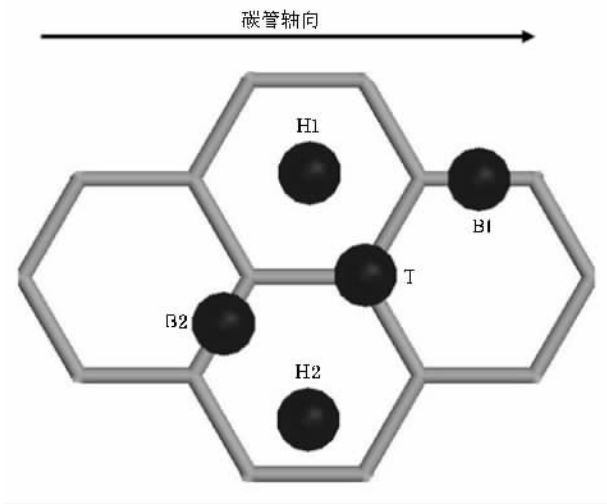


图 3 Rh 原子在(6,6)管上的吸附位置

吸附能 E_b 定义为吸附前后各体系总能量的变化:

$$E_b = E_{(tube+Rh)} - E_{tube} - E_{Rh} ,$$

其中, $E_{(tube+Rh)}$ 为 Rh 原子吸附在(6,6) SWCNTs 的总能量; E_{tube} 为(6,6) SWCNTs 的能量; E_{Rh} 为单个 Rh 原子的能量. E_b 的符号与数值大小表示发生吸附的可能性与吸附稳定程度. 吸附能 E_b 为负值表示放热吸附过程, E_b 为正值表示吸热吸附过程. 吸附能越负, 吸附越稳定.

3. 结果与讨论

3.1. 吸附构型和吸附能

为研究 Rh 原子和碳纳米管的相互作用，首先优化了 Rh 原子吸附在(6,6)管内外所有可能的构型，优化后的构型如图 4 所示。在(6,6)管内吸附有两种稳定构型：一种是 Rh 原子略偏离六元环中心洞位

(H2)，分别与(6,6)管的四个碳原子(C_1-C_4)成键，如图 4(a)所示。Rh— C_1 与 Rh— C_4 键长为 2.169 Å，Rh— C_2 与 Rh— C_3 键长为 2.232 Å；另一种稳定构型为 Rh 原子吸附在六元环中心洞位(H1)，如图 4(b)图所示，分别与 C_1 、 C_4 成键，键长分别为 2.148 Å 和 2.161 Å。两种构型的吸附能均为 -1.80 eV，是强的化学吸附。Rh 原子吸附在管内的顶位、桥位的初始构型不稳定，优化后均转化为 I-H2 构型。

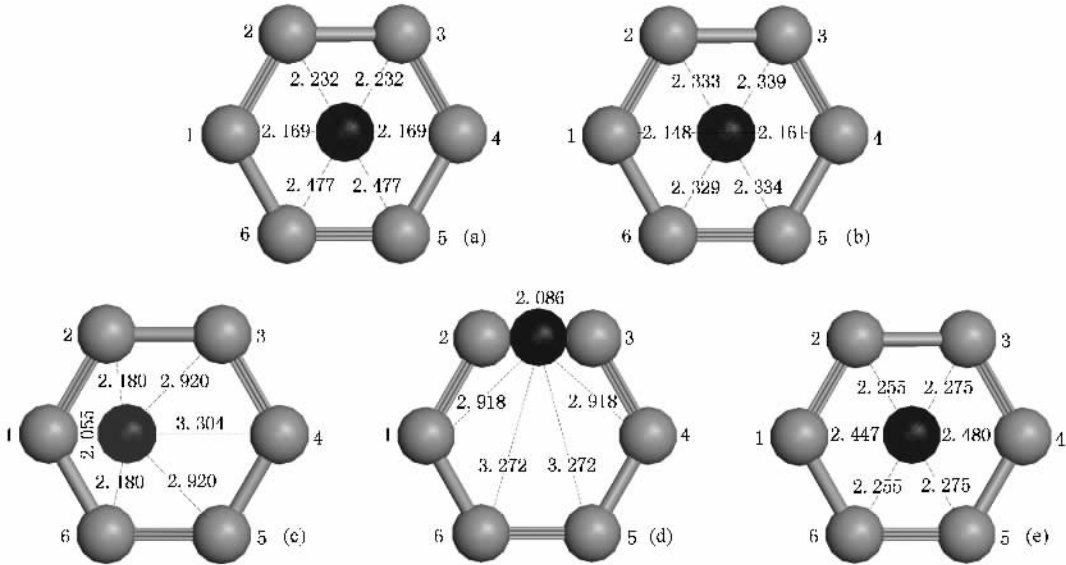


图 4 Rh 原子吸附在(6,6)管上的优化构型

Rh 在管外吸附有三种稳定构型，分别如图 4(c)–(e)所示。从图 4(c)可以看出，Rh 原子略偏离六元环中心洞位，但与管内构型图 4(a)不同的是，它与(6,6)管的三个 C 原子(C_1 , C_2 , C_6)成键，Rh— C_1 键长为 2.055 Å，Rh— C_2 与 Rh— C_6 键长均为 2.180 Å；图 4(d)的构型 Rh 原子位于 B1 位，与 C_2 和 C_3 成键，键长为 2.086 Å；图 4(e)的构型是位于六元环中心的洞位，Rh 分别与四个碳原子(C_2 , C_3 , C_5 , C_6)成键，Rh— C_2 与 Rh— C_6 键长为 2.255 Å，Rh— C_3 与 Rh— C_5 键长为 2.275 Å。与管内结果类似，Rh 原子吸附在管外顶位初始构型亦不稳定，优化

后转换为 O-H2。从吸附能数据来看，管外三种构型吸附能依次为 -2.29，-2.02，-2.14 eV，较管内要约高 0.22—0.49 eV。管外比管内吸附强的主要原因可能是由于石墨片层卷成单壁碳纳米管时的卷曲效应造成的，即原来石墨片层上下均匀的电荷由于卷曲造成管内外分布不均匀。由于 SWCNTs 内电子云的排斥作用，造成管外电荷密度比管内的电荷密度大。因此 Rh 原子与管外的吸附比管内强，吸附更稳定。为验证这种推断，并进一步阐述管内外吸附构型电子机理的差异，以下分别从电荷密度、态密度及能带来探讨造成这种差异的电子机理。

表 1 Rh 吸附在(6,6)SWCNTs 上稳定构型的吸附能和及主要几何参数

吸附构型	吸附能/eV	Rh—C 键长/Å					
		C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
I-H1	-1.80	2.148	2.333	2.339	2.161	2.334	2.329
I-H2	-1.80	2.169	2.232	2.232	2.169	2.477	2.477
O-H1	-2.14	2.447	2.255	2.275	2.480	2.275	2.255
O-H2	-2.29	2.055	2.180	2.920	3.304	2.920	2.180
O-B1	-2.02	2.918	2.086	2.086	2.918	3.272	3.272

3.2. 电荷密度

(6,6)SWCNTs 原胞(100)面电荷密度如图 5 所示. 图 5 中 o 表示管中心, 从 o 到 c 或 d 为管内电荷密度, 从 c 到 a (或 d 到 b) 为管外电荷密度, c 与 d 所对应的虚线为管内外的分界线. 电荷密度的大小可由图中颜色的深浅、等高线的密集程度表示: 颜色越深, 等高线越密集则电荷密度越大. 从图 5 管内外颜色深浅及等高线密集程度可以看出, 管外电荷密度比管内高, 这一结果与前面推测的单壁碳纳米管的卷曲效应造成管内外电荷密度分布不均匀, 管外电荷密度比管内高的结论相一致. 正是由于管外电荷密度高, 使得 Rh 原子与碳原子相互作用更强, 导致 Rh 在管外吸附比管内更稳定.

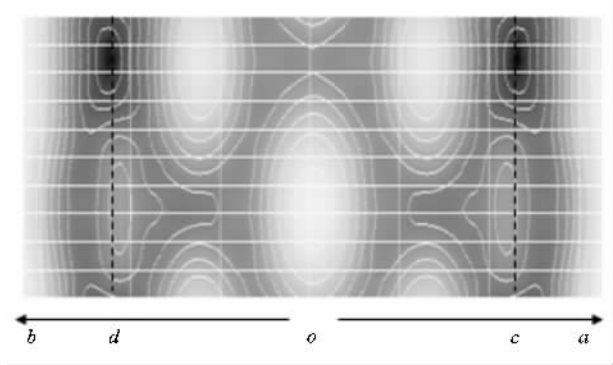


图 5 (6,6)SWCNT(100)面的二维电荷密度图

3.3. 电子态密度及布居分析

为了进一步研究 Rh 原子与(6,6)SWCNTs 之间的相互作用, 本文计算了单个 Rh 原子及吸附在 SWCNTs 内外 Rh 原子的局域态密度 (partial density of states, PDOS), 结果如图 6 所示. 由图 6(a) 单个 Rh

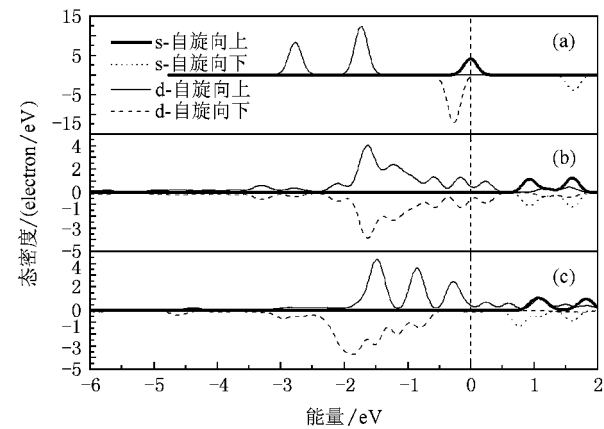


图 6 Rh 原子的局域态密度 (a) 单个 Rh 原子; (b) 管内; (c) 管外

原子的态密度图可以看出, Rh 的价层电子排布为 $4d^8 5s^1$, $5s$ 电子在费米能级处. 当 Rh 吸附在 SWCNTs 时, 由于 Rh 原子与相邻的碳原子发生强的相互作用, 导致 PDOS 图中 Rh 的部分峰重叠. 由图 6(b) 与 (c) 可以看出, Rh 吸附到(6,6)管上后, 费米能级以下均为 $4d$ 电子, 即 Rh 的 $5s$ 电子在与 SWCNTs 相互作用过程中转移到 $4d$ 轨道上. 图 6(b) 态密度图中各电子峰上下基本对称, 即吸附在管内的 Rh 原子自旋基本相同, 因此磁性应较弱; 而图 6(c) 中自旋向上与向下的各电子峰的峰形、峰面积 (即电子数) 相差较大, 可以推断当 Rh 原子吸附在 SWCNTs 管外时的磁性较管内强.

通过对管内外吸附 Rh 原子态密度图中费米能级以下各峰进行积分得到管内外 Rh 原子电子数分别为 8.53 及 8.55, 小于单个 Rh 原子的电子数 (9 个), 说明 Rh 在与 SWCNTs 相互作用的过程中有部分电子转移到碳纳米管上了. 为进一步验证该结论, 对 Rh 与 SWCNTs 进行了 Mulliken 电荷分析, 相应数据列于表 2; 同时对 Rh 原子相邻的六个碳原子的局域态密度进行了分析, 相应态密度图如图 7 所示.

表 2 Rh 吸附在(6,6)管上稳定构型的磁矩及 Mulliken 电荷

吸附构型	磁矩/ μ_B	Mulliken 电荷	
		Rh	(6,6)
O-H1	0.86	0.72	-0.70
O-H2	0.66	0.56	-0.57
O-B1	0.77	0.50	-0.50
I-H1	0.30	1.06	-1.00
I-H2	0.29	1.03	-0.99

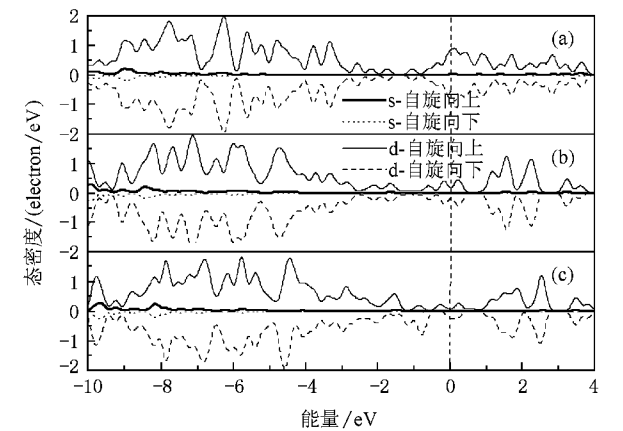


图 7 与吸附 Rh 原子相邻的碳原子的局域态密度 (a) SWCNTs; (b) 管内; (c) 管外

由表 2 中的 Mulliken 电荷可以看出, 吸附在

SWCNTs 上的 Rh 原子电子转移到碳管上,使 Rh 原子带正电,碳管带负电.同时吸附在管内时,Rh 原子转移到碳管上的电子总数比管外多,相应的正负电荷较大.

由图 7 SWCNTs 的碳原子局域态密度图可以看出,在价带附近主要由碳原子的 p 轨道组成,与 Rh 原子的 d 轨道相互作用,形成 Rh—C 键.与单独的 SWCNTs 的态密度图相比,管内外吸附 Rh 原子的碳原子局域态密度图中 p 轨道主要电子峰的能量向低能级方向移动,说明 Rh 原子的相互作用使得碳原子能量降低.同时管内碳原子局域态密度图中自旋向上、向下电子峰基本对称,说明 Rh 原子吸附在管内磁性较弱,这与 Rh 原子的局域态密度图及表 2 中管内构型磁矩较弱的结论相一致.与之不同,管外 p 电子在 $-5-0$ eV 自旋向上、向下峰的峰形及峰面积相差较大,因此当 Rh 吸附在管外时其磁性较大,这与管外 Rh 原子的局域态密度图及表 2 中管外构型磁矩较大的结论也是一致的.

3.4. 能带结构分析

为进一步阐述 Rh 在管内外吸附行为差异的电

子机理,本文计算了(6,6)SWCNTs 及 Rh 吸附在管内外吸附稳定构型 H1 的能带图,如图 8 所示.图 8(a)是(6,6)SWCNTs 原胞的能带图,其能带贯穿于费米能级,因此扶手椅型(6,6)SWCNTs 呈金属性,与文献报道的计算结果相一致^[33].为与 Rh 吸附构型的能带图比较,本文亦计算了 $1 \times 1 \times 2$ 的 SWCNTs 超原胞能带图,如图 8(b)所示.与图 8(a)相比,由于原子数加倍,能带曲线增多.由图 8(a)与(b)可以看出,自旋向上与向下的能带均相互重叠,因此(6,6)SWCNTs 没有磁性.比较图 8(c)(d)可以发现:吸附 Rh 原子的碳管费米能级附近出现掺杂能带,贯穿价带及导带,即吸附 Rh 后的碳纳米管仍呈金属性.结合态密度的分析可知,该掺杂能带是由 Rh 的 4d 电子构成;由于 Rh 原子的 4d 电子与(6,6)碳管价带顶相互作用,碳纳米管简并的能级发生分裂,导致能带数增加,如图 8(c)与(d)所示.当 Rh 吸附在管内时,其自旋向上与向下的能带基本重叠,说明此时体系磁性较弱;而 Rh 原子吸附在管外时,其在费米能级附近自旋向上与向下的能带不重叠,说明其磁性较强,这与 Rh 原子及其相邻碳原子局域态密度分析及表 2 磁性结果相一致.

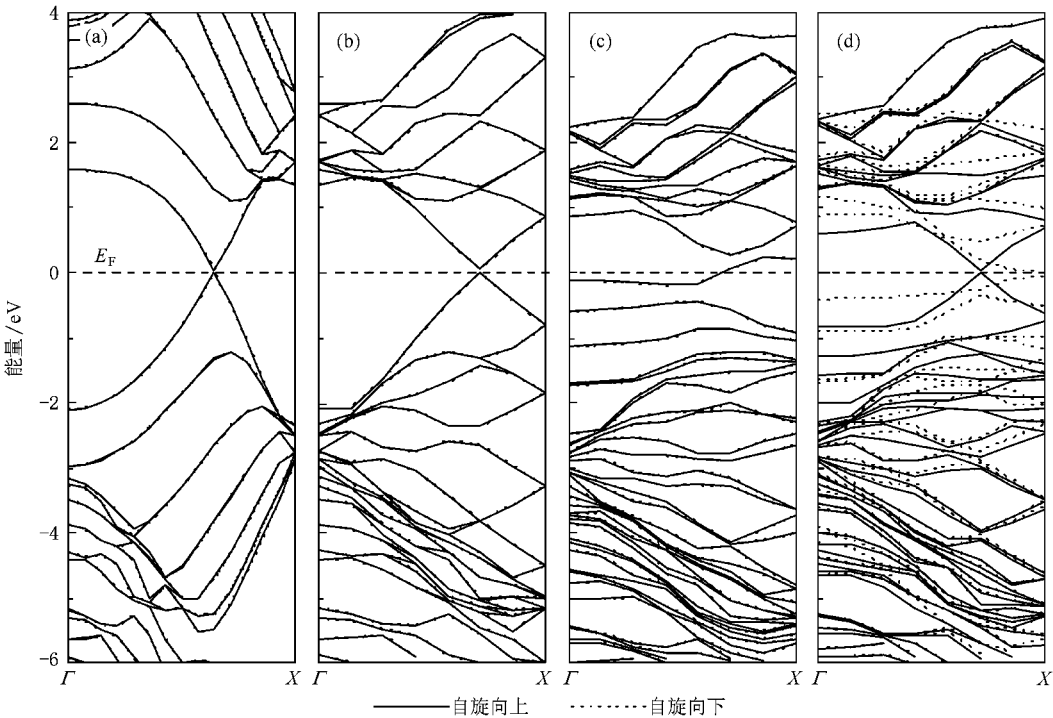


图 8 能带图 (a)(6,6)SWCNTs 原胞;(b)(6,6)SWCNTs 超原胞;(c)Rh 吸附在管内 H1 位;(d)Rh 吸附在管外 H1 位

4. 结 论

本文利用密度泛函理论系统研究了金属 Rh 原子在 (6,6) SWCNTs 上的吸附行为,通过比较电荷密度、态密度及能带结构详细阐述了 Rh 原子在管内外吸附行为差异的电子机理,得到以下结论:

1. Rh 在 (6,6) 管外的吸附构型比管内稳定;

2. SWCNTs 电荷密度分析表明,由于 SWCNTs 的卷曲效应,管外的电荷密度比管内大,是 Rh 原子在管外吸附比管内更稳定的主要原因;

3. 态密度结果表明, Rh 的 5s 电子转移到 4d 轨道上,结合 Mulliken 电荷分析, Rh 的 4d 轨道上的电子转移到碳管上,因此 Rh 带正电,碳管带负电;

4. 态密度及能带分析表明, Rh 原子吸附在管内磁性较弱,而吸附在管外较强。

-
- [1] Liu Z F 2007 *Carbon nanotube—Science and Application* (Beijing: Science Press) [in Chinese] 刘忠范译 2007 碳纳米管-科学与应用(北京:科学出版社)
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [3] Bezryadin A, Lau C N, Tinkham M 2000 *Nature* **404** 971
- [4] Zhang Y, Franklin N W, Chen R J, Dai H J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **331** 35
- [5] Leonhardt A, Ritschel M, Elefant D, Mattem N, Biedermann K, Hampel S, Müller C, Gemming T, Büchner B 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 074315
- [6] Wang S, Yu G J, Gong J L, Li Q T, Xu H J, Zhu D Z, Zhu Z Y 2006 *Nanotechnology* **17** 1594
- [7] Winkler A, Mühl T, Siegfried M, Kozuharova-Koseva R, Hampel S, Leonhard A, Büchner B 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 104905
- [8] Jia J M, Shi D N, Zhao J J, Wang B L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165420
- [9] Yan g S H, Shin W H, Kang J K 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 084705
- [10] Gülseren O, Yildirim T, Ciraci S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 116802
- [11] Yagi Y, Briere T M, Sluiter M H F, Kumar V, Farajian A A, Kawazon Y 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075414
- [12] Bagci V M K, Gülseren O, Yildirim T, Gedik Z, Ciraci S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 045409
- [13] Choi W Y, Kang J W, Hwang H J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 193405
- [14] Weissmann M, García G, Kiwi M, Ramírez R, Fu C C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125435
- [15] Ivanovskaya V V, Köhler C, Seifert G. 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075410
- [16] Durgun E, Dag S, Bagci V M K, Gülseren O, Yildirim T, Ciraci S 2003 *Phys. Rev. B* **67** 201401
- [17] Liu H J, Chan C T, Liu Z Y, Shi J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075437
- [18] Miao L, Liu H J, Wen Y W, Zhou X, Hu C Z 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 016106
- [19] Liang J W, Hu H F, Wei W, Peng P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2877 (in Chinese) 梁君武、胡慧芳、韦建卫、彭平 2005 物理学报 **54** 2877
- [20] Yuan S J, Kong Y, Wen F S, Li F S 2007 *J. Phys.: Condens. Matt.* **19** 466203
- [21] Li W F, Zhao M W, Xia Y Y, He T, Song C, Lin X H, Liu X D, Mei L M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195421
- [22] Zhao M W, Xia Y Y, Mei L M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165413
- [23] Sun Y, Yang X B, Ni J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 035407
- [24] Pan X L, Fan Z L, Chen W *et al* 2007 *Nature Materials* **6** 507
- [25] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [26] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M P, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [30] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Su W S, Leung T C, Chan C T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235413

Density functional theory study of rhodium adsorption on single-wall carbon nanotubes^{*}

Yang Pei-Fang¹⁾ Hu Juan-Mei¹⁾ Teng Bo-Tao²⁾ Wu Feng-Min^{1)†} Jiang Shi-Yu²⁾

¹⁾ *Institute of Condensed Matter Physics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*

²⁾ *College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China*

(Received 24 August 2008 ; revised manuscript received 31 October 2008)

Abstract

Rhodium adsorption on (6, 6) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) was systematically investigated by density functional theory (DFT). According to the analysis of adsorption configurations and adsorption energies, it is found that the most stable configurations are I-H1, I-H2, O-H1, O-H2 and O-B1. The adsorption energy of O-H2 is -2.29 eV, which is 0.49 eV higher than that of I-H2. This might be attributed to the graphite's winding effect, which the well-proportioned charge density on the graphite redistributes during the formation process of SWCNTs and then induces more charge to the outside of SWCNTs than the inside. Based on the partial density of states (PDOS) and Mulliken charge analysis, it is found that 5s electrons of Rh transfer to 4d orbit, while 4d electrons transfer to SWCNTs. Therefore, the Rh atom is positively charged, while the (6, 6) SWCNTs is negatively charged. Combining the PDOS calculations with the band structure results, the magnetism of Rh adsorbed outside of SWCNTs is higher than that inside SWCNTs.

Keywords: density functional theory, single-wall carbon nanotubes, rhodium atom, adsorption

PACC: 7115J, 7125W, 7120C, 7125

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. RC02069).

[†] E-mail: wfm@zjnu.cn