

# 碳纳米管吸附铜原子的密度泛函理论研究<sup>\*</sup>

张变霞<sup>1,2)</sup> 杨 春<sup>1,3)†</sup> 冯玉芳<sup>1,2)</sup> 余 毅<sup>4)</sup>

1) (四川师范大学可视化计算与虚拟现实四川省重点实验室, 成都 610068)

2) (四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068)

3) (电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

4) (四川师范大学学报编辑部自然科学版, 成都 610068)

(2008 年 10 月 22 日收到, 2008 年 11 月 10 日收到修改稿)

采用密度泛函方法对铜原子在有限长(5,5)椅型单壁碳纳米管的吸附行为进行了研究. 计算结果表明, 铜原子吸附在管外壁要比吸附在管内壁能量上更为有利, 在管外壁碳原子顶位吸附最佳, 属于明显的化学吸附. 且用前线轨道理论对其成键特性进行了分析, 表明在顶位吸附时主要由铜原子的 4s 轨道电子与碳纳米管中耦合的  $\sigma$ - $\pi$  键形成新的  $\sigma$  键. 此外还对比计算了两种典型位置电子密度, 发现顶位吸附的成键中有更大的电子云重叠. 进一步表明在某些情况下铜碳原子可以成键.

关键词: 碳纳米管, 铜原子, 成键特性

PACC: 6146, 6185, 3490, 3120A

## 1. 引言

单壁碳纳米管(single carbon nanotube, SWNT), 由于其拥有极好的机械与物理特性<sup>[1-3]</sup>, 吸引了研究人员的关注. 尤其是经过过渡金属原子修饰的碳纳米管可以显著影响其电子超导性、磁性能, 以及机械性能、耐磨性、抗菌性等性能, 广泛应用于异类催化剂、气敏原件、电极材料、磁性材料、生物装置等诸多方面<sup>[4]</sup>, 因而在实验与理论方面被广为研究. 由于铜是导电、导热性极强的金属, 故铜与碳纳米管材料的复合已经成为当前研究的一个热点. 目前, 已有实验采用铜电极电弧放电<sup>[5]</sup>、等离子体化学气相沉积<sup>[6]</sup>、在氦气氛中激光溅射铜靶<sup>[7]</sup>等方法合成铜碳纳米管(Cu@SWNT). 其铜碳纳米管的导电率可达到纯铜的电导率, 同时纤维硬度显著高于碳纳米管或铜. 关于 SWNT 与铜原子复合理论方面的报道只有 Durgun 等<sup>[8]</sup>报道了铜原子与(8,0)锯齿型单壁碳纳米管作用, 铜原子在斜桥位为最稳定的吸附位置, 有较小的吸附能, 铜原子与碳纳米管的结合猜测可能是范德华力在作用. 但是, 同时也有相关文献报道由于铜原子的惰性, 电子云很难与其他物质共享<sup>[9-11]</sup>. 那么,

由此产生采用激光溅射法制备的铜碳纳米管, 铜原子到底是采用什么方式结合, 复合物是否能够稳定存在等问题, 且实验报道椅型碳纳米管比锯齿型碳纳米管更有利于与外来原子结合<sup>[12]</sup>, 因此我们非常有必要采用典型的椅型碳纳米管构型, 运用可靠的理论计算<sup>[13,14]</sup>研究获得其实验不能观测到的微观的物理化学信息, 来进一步探讨其吸附特性.

## 2. 计算模型和方法

本文选用理论研究广泛采用的(5,5)<sup>[15,16]</sup>椅型单壁碳纳米管作为研究对象, 其构型见图 1, 包含 90 个碳原子, 终端悬挂键由 20 个氢原子饱和. 对于单个铜原子的吸附我们考虑了 5 个可能的位置: A, 顶位; B, 与轴向倾斜的桥位; C, 与轴向垂直的桥位; D, 管外六元环的中心; E, 管内六元环的中心(由于管内其他位置吸附作用与六元环中心相当, 故管内只以六元环中心为例). 其中铜原子的初始位置距离最近碳原子的距离为 0.3 nm.

运用全电子线性组合原子轨道的密度泛函理论, 采用 DMol<sup>3</sup><sup>[17]</sup>模块完成计算. 计算中价电子波函数用双数值基加极化函数展开(DNP)的基组. 采用

<sup>\*</sup> 国防预研基金(批准号 51310203, 61363)和四川省青年科技基金(批准号 07ZQ026-021)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: chunyang-2000@263.net

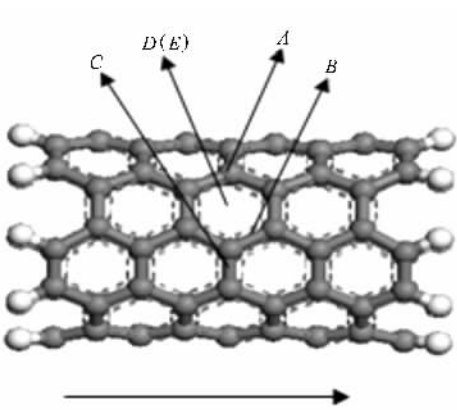


图1 (5,5)椅型SWNT结构示意图 灰色为碳原子,白色为氢原子,箭头所示方向为轴向

广义梯度近似(GGA)中的PBE交换相关函数<sup>[18]</sup>,在DMol<sup>3</sup>程序中,原子序数小于21的原子的全部电子参与计算,则C,H原子采用全电子基组,而大于21的Cu原子则只有价电子参与计算,内层电子用有效势代替<sup>[19]</sup>.且此方法已被金<sup>[16]</sup>、铈<sup>[20]</sup>等原子广泛采用.

### 3. 计算结果与讨论

#### 3.1. 几何优化与能量分析

首先在吸附前,对终端悬挂键由氢原子饱和的完美的椅型(5,5)SWNT进行优化,在整个过程中体系能量呈下降趋势,最终收敛构型中C—C键长约在0.1378—0.1448 nm之间,与文献[21]中的C—C键长0.1398—0.1442 nm之间很接近,最大误差仅为1.5%,证明我们的计算结果是可靠的.随后将铜原子置于SWNT的上述五个典型位置分别进行几何优化,经充分优化后吸附情况具体参数见表1,铜原子与优化后的完美的碳纳米管吸附能 $E_b$ 定义为 $E_b = E_{\text{SWNT}} + E_{\text{Cu}} - E_{\text{SWNT+Cu}}$ ,其中 $E_{\text{SWNT}}$ 和 $E_{\text{Cu}}$ 分别是吸附前SWNT和Cu的能量, $E_{\text{SWNT+Cu}}$ 是吸附后体系的总能量.

从优化的结果得出,铜原子与SWNT相互作用,吸附能为正值,表明铜原子吸附在SWNT上是可行的.比较以上各个位置的吸附能及铜碳键长,管内外六元环中心D,E位置的吸附,铜碳原子之间的距离为0.3100 nm左右,与铜碳原子的范德华半径之和(铜碳原子范德华半径之和为0.3150<sup>[22]</sup> nm)相当,其吸附能小于1 eV,可见其属于范德华力作用.

管外三个典型位置A顶位、B斜桥位(最终收敛于顶位)和C垂桥位的吸附能都显著大于管内外六元环中心,其中在A,B处铜碳原子间距离最小,为0.1998 nm,吸附能最大,因此其结构最稳定.综上所述,表明铜原子更有利于吸附在碳纳米管外表面,这与实验报道铜原子附着在碳纳米管的外表面的结论一致<sup>[23]</sup>.且铜原子在管外最稳定的位置为顶位(斜桥位的收敛于顶位),与同主族的金<sup>[16]</sup>原子在(5,5)型SWNT的吸附非常类似,金原子最稳定吸附位置也在碳原子顶位,其键长为0.2180 nm,吸附能为0.93 eV;而铜碳键长为0.1998 nm,吸附能为1.22 eV.比较金、铜原子在SWNT的吸附行为,铜原子与SWNT的结合力要强.这归因于铜元素的化学性质较金元素的化学性质活跃,同时也表明我们的计算是合理的.

表1 图1中所标Cu与SWNT不同位置作用时  
吸附能 $E_b$ 与铜碳键长

| SWNT      | 位置 | $E_b$ /eV | Cu—C 键长/nm     |
|-----------|----|-----------|----------------|
| (5,5)SWNT | A  | 1.22      | 0.1998         |
|           | B  | 1.22      | 0.1998         |
|           | C  | 1.16      | 0.2209(0.2159) |
|           | D  | 0.70      | 0.3100         |
|           | E  | 0.64      | 0.3089         |

#### 3.2. 最稳定的吸附结构

为了进一步研究铜原子与SWNT的吸附特性,就优化后的铜原子最稳定的顶位吸附构型进行分析,见图2,其具体的结构参数见表2.

从图2中我们可以明显看出铜原子与临近的四个碳原子(标号为1—4)形成了类似 $sp^3$ 构型,而正是因为铜原子的存在破坏了(5,5)椅型碳纳米管的镜像对称,弱化了碳纳米管的价键轨道,因而其结构相对稳定.进一步分析几何构型,铜原子在顶位优化后铜碳原子键长为0.1998 nm,略小于铜碳原子的理论共价半径之和0.2150 nm<sup>[22]</sup>,可见铜碳原子间的电子云发生了有效重叠,形成了化学键.而我们这里的计算值偏小归因于实际分子中原子间有电负性差,额外增加了吸引力,使得键长有所缩短<sup>[22]</sup>.从表2得到,在吸附前,由于存在曲率效应,使得(5,5)SWNT中碳碳键角,从120°(对于石墨)到119.576°再到118.42°变化,稍有向着 $sp^3$ 钻石(109.5°)构型转化的趋势,因此在(5,5)型SWNT中的 $sp^2$ 键也具有类似 $sp^3$ 的性质.这也就是为什么铜原子在碳

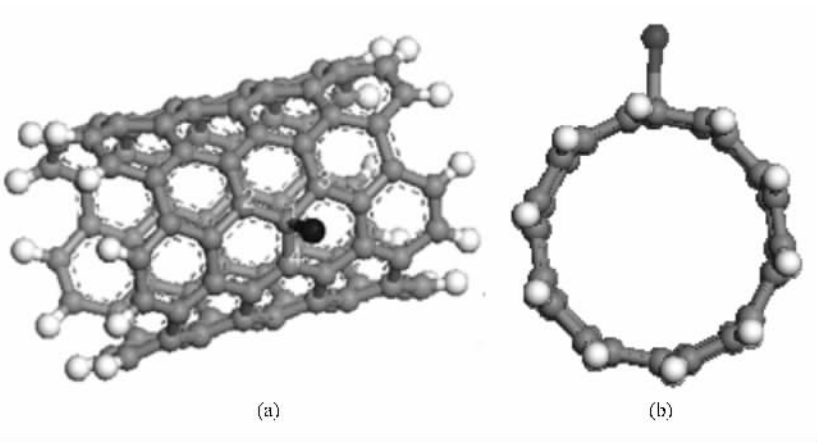


图2 优化后的铜原子顶位吸附示意图 黑色为铜原子,白色为氢原子,灰色为碳原子  
(a)一般观察图 (b)垂直轴向的横截面图

原子顶位吸附为最稳定的原因.总之,从吸附前后的几何构型分析,铜原子吸附在碳纳米管顶位时,引起的形变较小,因此吸附对于保持碳纳米管结构的稳定及某些性质非常重要.

表2 铜原子在 SWNT 顶位吸附时的几何结构参数

| 键     | 吸附前<br>SWNT<br>键长/nm | 吸附后<br>Cu@SWNT<br>键长/nm | SWNT<br>键角 | 吸附前<br>SWNT<br>键角(°) | 吸附后<br>Cu@SWNT<br>键角(°) |
|-------|----------------------|-------------------------|------------|----------------------|-------------------------|
| C1—C2 | 0.1423               | 0.1470                  | ∠213       | 119.576              | 117.162                 |
| C1—C3 | 0.1423               | 0.1470                  | ∠214       | 118.420              | 114.058                 |
| C1—C4 | 0.1431               | 0.1480                  | ∠413       | 118.421              | 114.008                 |
| C1—Cu | —                    | 0.1998                  | —          | —                    | —                       |

3.3. 前线轨道分析

量子化学的前线轨道理论认为<sup>[22]</sup>,分子参与反应,分子轨道要发生变化,优先起作用的是前线分子轨道,即最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO).通过计算,得出 SWNT(5,5)、铜原子和最稳定的吸附 Cu@SWNT 结构的 HOMO 与 LUMO,如图3所示,相应的轨道能量如表3所列.

从图3(a)(b)可以看出 SWNT(5,5)的前线轨道主要集中在与轴向垂直的碳碳键之间,HOMO 轨道主要由 C 原子的 2p<sub>x</sub>,2p<sub>y</sub> 轨道组成的 π\* 反键轨道组成,LUMO 轨道主要由耦合的 σ-π(由于碳纳米管的曲率效应,使得 C—C π 键弱化)键组成.图3(c)(d)中铜原子的 HOMO 由 4s 成键轨道组成,LUMO 由 4s\* 反键轨道组成.而铜原子的 HOMO (~4.88 eV)与 SWNT 的 LUMO (~3.71 eV)能量差为 1.17 eV,小于 6 eV.根据成键原则,能量相近,对称性匹配,轨道最大重叠.可见铜的 4s 成键轨道要转

移电子给 SWNT 的耦合的 σ-π 键形成新 σ 键.

此外,我们还计算了 Cu@SWNT 复合物的 HOMO 和 LUMO 轨道,其轨道示意图如图3(e)(f),从图中可以看出复合物的 HOMO 集中在碳原子的周围,主要来自碳原子的 2p 轨道孤对电子,LUMO 主要集中在铜原子的周围,主要来自铜原子的 4s 轨道.对比碳纳米管与铜原子的前线分子轨道示意图,进一步分析,由于铜原子的 LUMO 轨道能量与 SWNT 的 HOMO 轨道能量相等,发生了震荡,所以复合物的 HOMO 仍由碳原子的 2p 轨道 2p<sub>x</sub>,2p<sub>y</sub> 轨道组成的 π\* 反键轨道组成.而就复合物的 LUMO 可以看出是铜原子的 HOMO 提供电子给 SWNT 的 LUMO,故复合物中主要由铜原子的 4s 成键轨道组成,但是并未完全充满 SWNT 的 LUMO,因此 Cu@SWNT 复合物中的 LUMO 成分仍然有碳的 2p 轨道成分.

同时由于 HOMO,LUMO 可以揭示单个分子或复合体系的热力学稳定性,其中前线轨道能  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E_{E_{LUMO}-E_{HOMO}}$  是重要的参数.  $\Delta E$  越高,也就是  $E_{LUMO}$  越高, $E_{HOMO}$  越低,分子越不容易参与化学反应,越稳定.由表3可见对于完美的碳纳米管  $\Delta E = 0.22$  eV,顶位吸附铜原子后复合物  $\Delta E = 0.35$  eV,可见碳纳米管吸附惰性金属铜原子的复合物是可以稳定存在的.

3.4. 电子密度分析

同时,我们也计算了铜原子在 SWNT 最稳定顶位吸附,与最不稳定的六元环中心吸附时的电子密度.如图4(a),(b)所示,明亮的区域代表电子富集

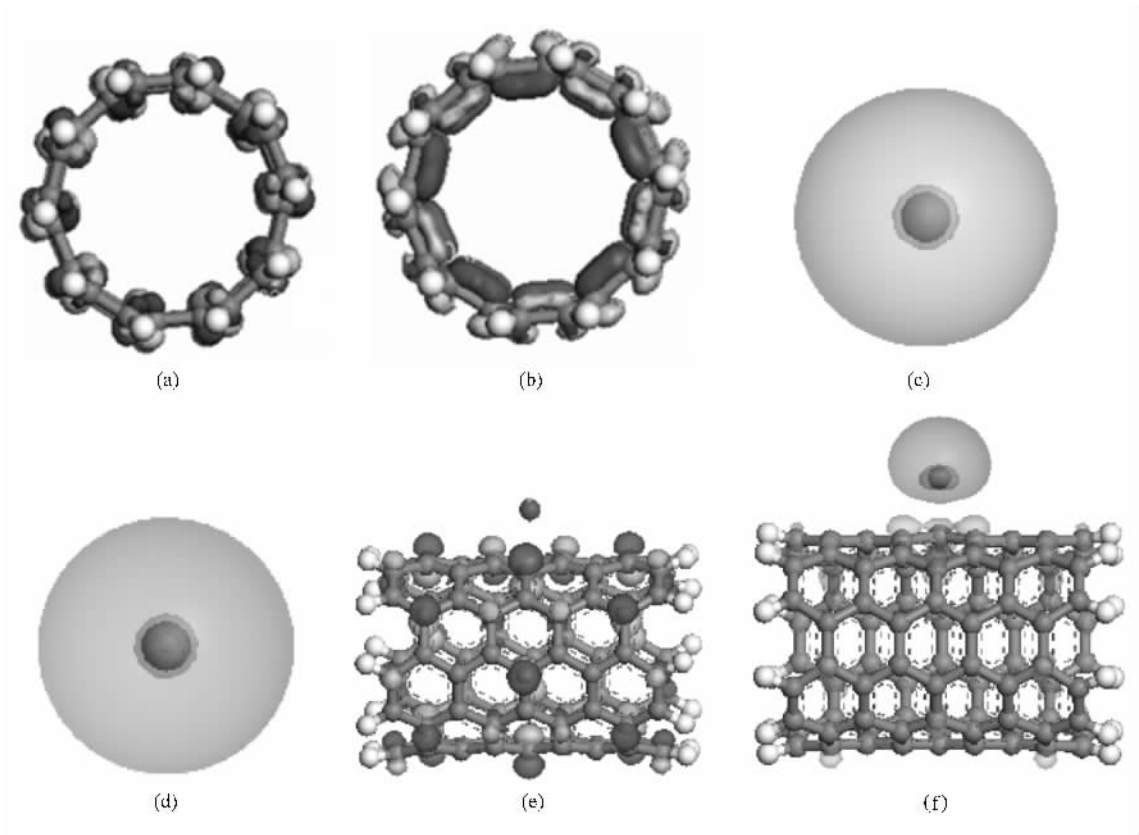


图3 SWNT, Cu 和 Cu@SWNT 的 HOMO 和 LUMO 示意图 (a)SWNT 的 HOMO (b)SWNT 的 LUMO (c)铜原子的 HOMO (d)铜原子的 LUMO((c)(d)图无明显区别) (e)Cu@SWNT 复合物的 HOMO (f)Cu@SWNT 复合物的 LUMO

区,当形成化学键时电子密度发生重叠.在图 4( a )中我们发现铜原子在碳纳米管顶位吸附电子密度值在 2.0 附近,铜原子与 SWNT 电子密度发生了有效重叠,显然是铜原子的 4s 电子与 SWNT 的电子耦合形成化学吸附.而在图 4( b )中铜碳原子间,电子密度值在 1.0—1.5 之间,未见明显的相互作用,可见其未形成化学键.从而也进一步表明了在某些情况

下铜碳原子电子云可以共享.

| 表 3 Cu ,SWNT 和 Cu@SWNT 复合物的 HOMO 能量 $E_{HOMO}$ ,<br>LUMO 能量 $E_{LUMO}$ 及 LUMO 与 HOMO 能量差 $\Delta E_{E_{LUMO}-E_{HOMO}}$ |                      |                      |                                          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------------|
| 物质                                                                                                                      | $E_{HOMO}/\text{eV}$ | $E_{LUMO}/\text{eV}$ | $\Delta E_{E_{LUMO}-E_{HOMO}}/\text{eV}$ |
| SWNT( 5,5 )                                                                                                             | - 3.93               | - 3.71               | 0.22                                     |
| Cu                                                                                                                      | - 4.88               | - 3.93               | 0.95                                     |
| Cu@SWNT( 5,5 )                                                                                                          | - 3.91               | - 3.56               | 0.35                                     |

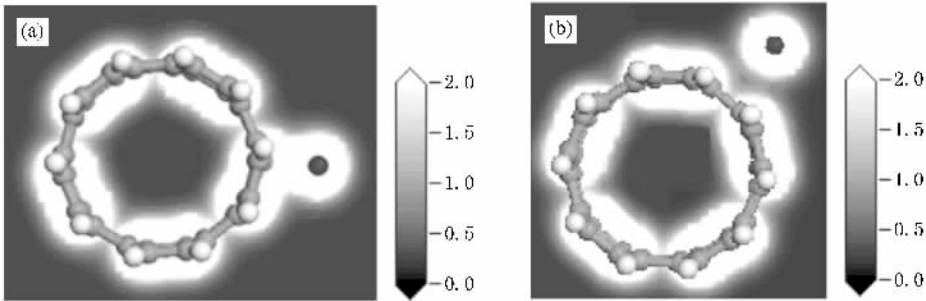


图4 电子密度轮廓图 (通过铜、碳原子且与轴向垂直的横截面)(a)铜原子在碳原子顶位吸附 (b)铜原子六元环中心吸附

## 4. 结 论

本文采用密度泛函方法对(5,5)椅型碳纳米管吸附铜原子后的电子结构进行了详细研究.结果表明,铜原子在碳纳米管内部及管外六元环中心的吸附属于物理吸附,在与轴向垂直的桥位吸附为弱的化学吸附,而在碳原子顶位及与轴向倾斜的桥位吸附最终构型收敛于顶位)时形成了类似  $sp^3$  构型,

为明显的化学吸附,铜碳键长为 0.1998 nm. 主要由铜原子的 4s 轨道电子与 SWNT 的耦合的  $\sigma$ - $\pi$  键形成新的  $\sigma$  键,且顶位吸附的成键中有更大的电子云重叠,进一步表明铜碳原子可以成键.通过铜原子在顶位吸附的几何构型及  $\Delta E_{E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}}$  分析,铜原子的吸附引起碳纳米管的形变较小,有利于保持碳纳米管结构的稳定性,铜碳纳米管复合物可以稳定存在.

- 
- [1] Gao G H, Cagin T, Goddard W A 1998 *Nanotechnology* **9** 184
- [2] Walters D A, Ericson L M, Casavant M J, Liu J, Colbert D T, Smith K A, Smalley R E 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3803
- [3] Yu M F, Files B S, Arepalli S, Ruoff R S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5552
- [4] Xu C, Wu G, Liu Z, Wu D, Meek T T, Han Q 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 1499
- [5] Dai J Y, Lauerhaas J M, Setlur A A, Chang R P H 1996 *Chem. Phys. Lett.* **258** 547
- [6] Zhang G Y, Wang E G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1926
- [7] Liu T, Tang H Q, Zhang X H, Zhao J, Cui R Z, Sun X L 2008 *Chin. J. Vacuum Sci. & Tech.* **27** 286 (in Chinese) [刘桐、唐慧琴、张学华、赵杰、崔让庄、孙学良 2008 真空科学与技术学报 **27** 286]
- [8] Durgun E, Dag S, Ciraci S, Gullseren O 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 575
- [9] Choi W Y, Kang J W, Hwang H J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 193405
- [10] Ivanov V, Fonseca A, Nagy J B, Lucas A, Lambin P, Bernaerts D, Zhang X B 1995 *Carbon* **33** 1727
- [11] Kosolapova T Y 1971 *Carbides* (New York: Plenum)
- [12] Park N, Miyamoto Y, Lee K, Choi W I, Ihm J, Yu J, Han S 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 135
- [13] Yang C, Yu Y, Li Y R, Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5907 (in Chinese) [杨春、余毅、李言荣、刘永华 2005 物理学报 **54** 5907]
- [14] Yang C, Li Y R, Yan Q L, Liu Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2364 (in Chinese) [杨春、李言荣、颜其礼、刘永华 2005 物理学报 **54** 2364]
- [15] Lu X, Sun C H, Li F, Cheng H M 2008 *Chem. Phys. Lett.* **454** 305
- [16] Pannopard P, Khongpracha P, Probst M, Limtrakul J 2008 *J. Molecular Graphics and Modelling* **26** 1066
- [17] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 580
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Hay P J, Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299
- [20] Duana X F, Akdim B, Pachter R 2005 *Appl. Surf. Sci.* **243** 11
- [21] Zhang M X, Zhang Y F, Li Y, Li J Q 2003 *Chin. J. Struct. Chem.* **22** 447 (in Chinese) [张明昕、章永凡、李奕、李俊 2003 结构化学 **22** 447]
- [22] Zhou G D, Duan L Y 2002 *Structural Chemistry Base* (Beijing: Peking University Press) p242; p178; p164 (in Chinese) [周公度、段连运 2002 结构化学基础 (北京: 北京大学出版社) 第 242 页, 第 178 页, 第 164 页]
- [23] Yang Y L, Wang Y D, Ren Y, He C S, Deng J N, Nan J, Chen J G, Zuo L 2008 *Mater. Lett.* **62** 47

# A density functional theory study of the absorption behavior of copper on single-walled carbon nanotubes<sup>\*</sup>

Zhang Bian-Xia<sup>1,2)</sup> Yang Chun<sup>1,3)†</sup> Feng Yu-Fang<sup>1,2)</sup> Yu Yi<sup>4)</sup>

1)( Key Laboratory of Visual Computing and Virtual Reality of Sichuan Province , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China )

2)( College of Chemistry and Material Science , Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China )

3)( State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices , University of Electronic Science and Technology of China , Chengdu 610054 , China )

4)( Editorial Office of Journal of Sichuan Normal University , Chengdu 610068 , China )

( Received 22 October 2008 ; revised manuscript received 10 November 2008 )

## Abstract

The absorption behavior of copper atoms on the armchair( 5 5 ) single wall carbon nanotube is investigated by the density functional theory . It is shown that the absorption on the outside nanotube is energetically preferred to that on the inside nanotube , Moreover , the adsorbed copper atom on the top of carbon is more stable than that on the other outside sites . At the same time , the characteristic of the forming bond on the top of carbon between copper and SWNT is detailed . The absorption behavior belongs to chemical absorption , and based on the analysis of frontier orbital , it is shown that the new  $\sigma$  bond is mainly due to the interaction of 4s valence state of copper and coupling  $\sigma$ - $\pi$  bond of SWNT. Furthermore , the calculated electron densities of two representative adsorption positions show that electron clouds overlap more on the top of carbon adsorbed copper atom , which further confirms that copper and carbon atoms can form chemical bond in a sense .

**Keywords :** carbon nanotube , copper atom , characteristic of the forming-bond

**PACC :** 6146 6185 3490 3120A

<sup>\*</sup> Project supported by the Advanced Research Foundation for National Defense of China ( Grant Nos. 51310203 61363 ) and the Science and Technology Foundation for Young Scientists of Sichuan Province , China ( Grant No. 07ZQ026-021 )

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : chunyang-2000@263.net