

C36 团簇自组装的分子动力学研究^{*}

王 音¹⁾²⁾ 李 鹏¹⁾ 宁西京^{1)†}

¹⁾ (复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

²⁾ (复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2004 年 9 月 20 日收到, 2004 年 11 月 26 日收到修改稿)

提出了利用 C36 团簇在气相条件下自组装制备新纳米团簇的设想, 并利用分子动力学方法模拟了包括真实氦气氛作用的碳团簇生长过程, 发现环境气体温度是影响最后所生成的团簇结构的关键因素: C36 团簇在 1000 K 到 2000 K 的温度范围内, 自组装形成保持 C36 线径特征的蚕茧状新纳米团簇, 在高于 2000 K 的温度下, 最后形成的团簇趋于球状.

关键词: 分子动力学模拟, 纳米碳团簇

PACC: 6148, 7115Q, 3450, 8230C

1. 引 言

原子或分子团簇(简称团簇)是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体, 其物理和化学性质随所含的原子数目而变化. 尺寸均一和孤立的气相团簇在团簇基础研究中发挥着重要作用. 到目前为止, 人们已经可以从实验上制备并分离出较小的碳纳米团簇, 如 C36, C60 等. 利用这些小团簇自组装制备新的纳米团簇是在纳米尺度上实现有序结构的一种快捷方法.

以自组装的方法制备纳米团簇, 必须考虑团簇的扩散、聚集和融合等运动行为, 以及团簇与团簇、团簇与缓冲原子相互间作用等问题. 深入研究并有效利用这些规律, 组装不同类型的纳米结构, 已经成为当前纳米科学技术领域的一个研究热点^[1,2]. 夏曰源等^[3,4]采用分子动力学方法模拟了 C60 团簇的一般聚合行为以及小纳米碳团簇和碳原子的聚合行为. Zhao^[5]等用拓扑学的思想研究了碳纳米管的对接行为; 最近, Lee 等^[6]通过分子动力学模拟, 提出了利用金刚石纳米颗粒制备管状富勒烯的方法.

本文的基本思想是利用实验上可获得的小团簇自组装生成新的纳米团簇, 并以气相小纳米碳团簇

为例, 运用分子动力学方法, 模拟了在缓冲气体环境中由笼状 C36 自组装生成大团簇的过程, 发现环境气体温度是影响最后所生成的团簇结构的关键因素. 当环境气体温度保持在 1000 K 以下时, 两个 C36 团簇碰撞后形成哑铃状的团簇; 如果环境气体温度保持为 1000—2000 K, 则形成蚕茧状的团簇; 如果环境温度高于 2000 K, 最后所形成的团簇趋于球状.

2. 理论模型

我们考虑这样的实验模型: 在一个充有氦气的容器中^[7], 通过欧姆加热的方法使固态的 C36 团簇气化, 并保持容器的温度不变, C36 团簇在其中碰撞形成大的团簇. 如果我们把 C36 团簇的浓度控制在较低的水平, 则可期望碰撞的过程主要为两体碰撞, 即所形成的大团簇为 C72. 因此, 我们的分子动力学模拟主要关注两个 C36 碰撞形成 C72 的动力学过程.

基于以上考虑, 我们建立如下的分子动力学模型: 在一个立方体的盒子中, 放置两个 C36 团簇粒子以及若干个氦原子. 通过调节氦原子的数目, 可以控制缓冲气体的压强. 立方体盒子的线径应足够大, 以使所放入的粒子之间的平均距离明显大于粒子之间的作用力程. 由于这一立方体盒子只是实际系统中

^{*} 国家重点基础研究发展规划(973)项目(批准号 2001CB610506)资助的课题.

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

的一小部分,因此在盒子的三个方向加上了周期性边界条件.初始时刻给所有原子赋予一定温度下的麦克斯韦速率,随后整个体系按照经典力学规律绝热地演化.

在研究碳原子相互作用时,人们已经发展了一些经验势,如 Tersoff 势、Brenner 势和 TLHT 势.本文采用的是 Brenner 势,此势能是以 Tersoff 势的键次序表达式为基础建立的,适合于小尺寸碳氢化合物、石

墨以及金刚石晶体.在一个包含 N 个碳原子的原子系统中,系统的总势能用 Brenner 势表示如下^[8]:

$$\Theta = \sum_i^N E_i, \quad (1)$$

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{k \neq i}^N f_c(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - b_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (2)$$

其中 r_{ij} 为原子系统中第 i, j 个原子之间的距离,而 $f_c(r_{ij})$ 是截断方程,其表达式如下:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{1}{2} \pi (r_{ij} - R) / D\right] & R - D < r_{ij} < R + D, \\ 0 & r_{ij} > R + D, \end{cases} \quad (3)$$

V_R 和 V_A 分别表示其中的排斥力和吸引力成分, b_{ij} 表示原子系统中的三体相互作用,它们的表达式如下:

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D_e}{S-1} \exp[-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - r_e)], \quad (4)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{SD_e}{S-1} \exp[-\beta \sqrt{2/S}(r_{ij} - r_e)], \quad (5)$$

$$b_{ij} = (1 + z_{ij})^{-n}, \quad (6)$$

其中

$$z_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[m(r_{ij} - r_{ik})], \quad (7)$$

$$g(\theta_{ijk}) = \alpha \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h + \cos\theta_{ijk})^2]} \right\}. \quad (8)$$

对于碳原子系统,上列各式中对应的常数的值为: $D_e = 6.325 \text{ eV}$, $r_e = 0.128 \text{ nm}$, $\beta = 10 \text{ nm}^{-1}$, $S = 1.29$, $n = 0.8047$, $\alpha = 0.0113$, $c = 19.0$, $d = 2.5$, $h = 1.0$, $m = 22.5 \text{ nm}^{-1}$, $R = 0.21 \text{ nm}$, $D = 0.02 \text{ nm}$.

碳原子与氦原子之间的相互作用势采用 Lennar-Jones 势能函数:

$$V(r) = 4\epsilon_{\text{CHe}} \left(\left(\frac{\sigma_{\text{CHe}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{CHe}}}{r} \right)^6 \right), \quad (9)$$

其中的参数根据权威的 Lorentz-Berthelot 混合规则来确定^[9]:

$$\sigma_{\text{CHe}} = \frac{1}{2} [\sigma_{\text{CC}} + \sigma_{\text{HeHe}}], \quad (10)$$

$$\epsilon_{\text{CHe}} = [\epsilon_{\text{CC}} \epsilon_{\text{HeHe}}]^{1/2}. \quad (11)$$

3. 计算及讨论

在本文所述的工作中,我们在一个立方体盒子中放置两个 C36 团簇粒子和 120 个氦原子.立方体盒子的边长分别取为 5.9 nm, 7.4 nm, 16 nm 和 74 nm, 在室温条件下,所对应的盒内气压分别约为 $2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$, $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $1.01 \times 10^3 \text{ Pa}$.初始时刻,我们随机的赋给氦原子空间位置并保证每两个氦原子之间的最小距离大于 0.8 nm, 然后赋给这些原子在给定温度下的麦克斯韦速率;两个 C36 团簇粒子的质心距离设置为 1.5 nm, 并使其在同一条直线上相向运动,速度为同样温度下的麦克斯韦平均速率.在以后的绝热演化过程中,我们应用标准的 Verlet 方法计算所有原子的经典轨迹,积分步长取为 0.2 fs.

保持立方体盒子的边长为 7.4 nm(室温下的气压为 $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$),我们在 300 K 到 2300 K 的温度范围内模拟计算了一些不同温度条件下系统的演化过程,每一次模拟所对应的实际演化时间都为 5 ns,最后所得到的典型 C72 团簇结构如图 1 所示.

由图 1 可见,当温度低于 800 K 时,两个 C36 团簇粒子正碰后轻微接触,并且各自基本保持原有的结构,只是两个团簇中彼此靠近的两个原子成键,形成哑铃状结构(图 1(a)和(b));当系统温度为 1000—2000 K 时,两个 C36 团簇碰撞后形成一个单壁蚕茧状结构,其两端的结构与原来 C36 团簇的结构基本一致(图 1(c)和(d));当系统的温度升高到

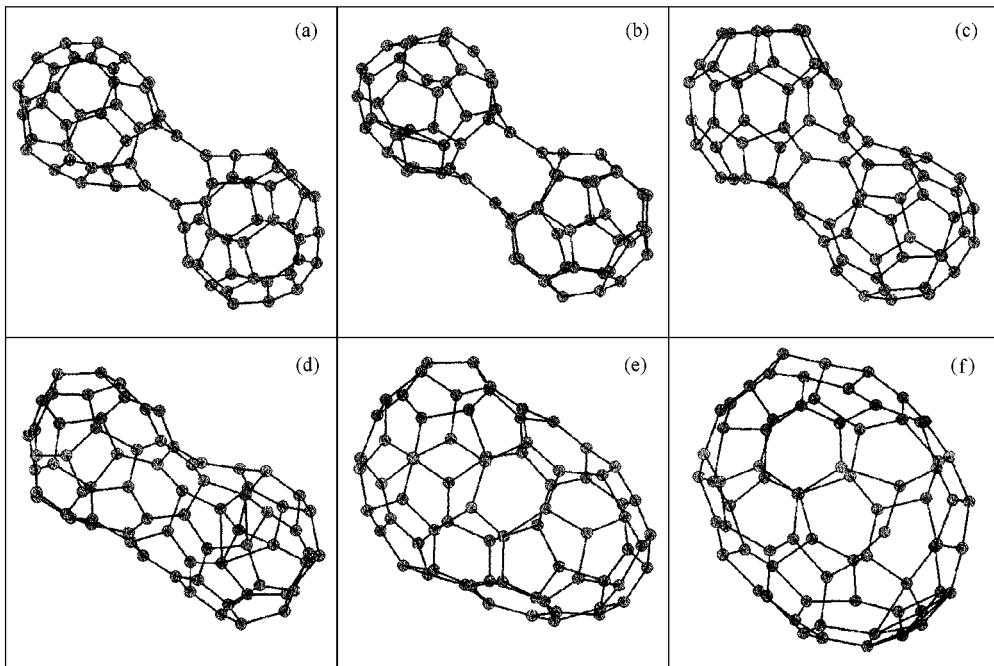


图1 不同温度下两个 C36 团簇粒子碰撞后所形成的典型大团簇
(a) 300 K (b) 800 K (c) 1000 K (d) 2000 K (e) 2100 K (f) 2300 K

2000 K 以上后,所形成的 C72 团簇不再保持 C36 的特征线径,而是逐渐向球状的团簇过渡(图 1(e)和(f)).

为了更详尽地理解温度对团簇生长动力学的影响,我们仔细观察了各种温度条件下的演化全过程中碳原子的运动轨迹,发现了如下规律.在我们的理论模型中,两个 C36 粒子在 1 ps 以内相遇,并处于“粘状态”,即彼此靠近的两个原子成键,形成如图 1(a)和(b)所示的哑铃状结构.该过程与体系的温度无关,而从粘状态向稳定团簇的转换过程是与体系的温度密切相关的.当系统温度低于 800 K 时,在我们 5 ns 的模拟过程中所形成的 C72 团簇始终处于粘状态,即保持哑铃状结构不变;当系统温度处于 1000—1200 K 时,C72 团簇仍然在较长时间内(~ 2 ns)保持哑铃状结构,但经过演化,最终会形成蚕茧状结构.当系统温度为 1500—2000 K 时,两个 C36 团簇粒子一经碰撞便在很短的时间内(< 0.1 ns)形成蚕茧状结构,并且在以后的演化过程中,蚕茧状结构的构型变化不明显;当温度高于 2000 K 后,C36 团簇一经碰撞会立即形成蚕茧状结构,并且随着演化时间的增加,蚕茧状构型趋于球形.

值得注意的是,上述的模拟过程仅仅对应于很短的实际演化时间(5 ns).因此,我们必须回答这样

的问题,即随着模拟时间的延长,最后所形成的团簇结构是否会因此而改变.为此,我们在 1500 K 的条件下,将演化时间从 5 ns 延长到 60 ns.图 2 给出了 0.05 ns、0.07 ns、20 ns 和 60 ns 时刻碳团簇的结构.在 0.05 ns 时,两个 C36 团簇只是处于粘状态,形成哑铃状结构(图 2(a));20 ps 以后,蚕茧状结构已基本形成(图 2(b)).在后续的演化过程中,C72 团簇的

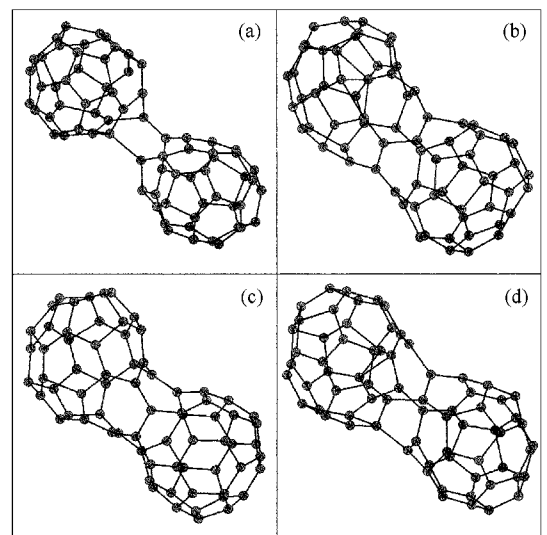


图2 1500 K 下,C36 在不同时间自组装形成的碳团簇模型图
(a) 0.05 ns ,(b) 0.07 ns ,(c) 20 ns ,(d) 60 ns

结构基本保持不变(图 3(c)和(d)).因此 5 ns 的模拟时间可以给出新团簇形成的主要动力学信息.

为了获得更多的有关团簇生长的动力学信息,系统每演化 2 ps 我们将其状态导出并冷却到 0 K,记录了此时刻碳团簇的势能.系统演化 5 ns 后,不同温

度下得到的团簇势能如图 3(a)所示,一些典型温度下的团簇生长的势能变化曲线如图 3(b),(c),(d),(e),(f)所示.由图 3(a)可见,随着体系系统温度的升高,自组装生成的纳米团簇的最后势能不断减小,并且逐渐趋于球状结构的 C72 的势能(-510.018 eV).

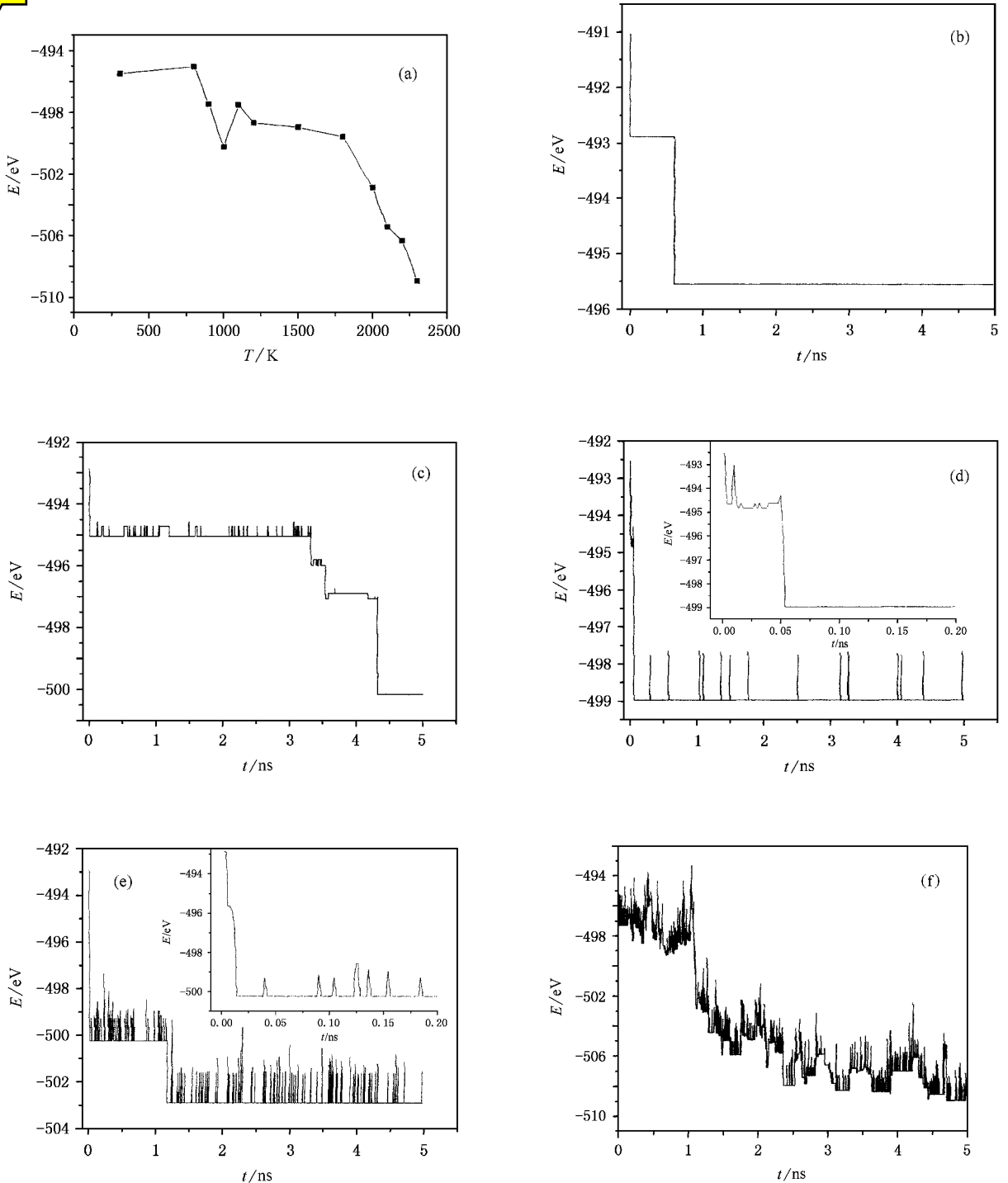


图 3 团簇演化的势能曲线

(a) 不同温度下的最后势能,(b) 300 K,(c) 1000 K,(d) 1500 K,(e) 2000 K,(f) 2300 K

系统从两个 C36(一个 C36 的势能为 -245.518 eV) 开始演化,在 300 K 时(图 3(b)),团簇碰撞后势能会立即从 -491 eV 降低到某一平台,并在较长的时间内保持这一能量.当温度为 1000 K 时(图 3(c)),团簇在 3 ns 的时间内仍旧保持哑铃状结构的势能,随后势能在极短的时间内迅速下降.当温度为 1500 K 和 2000 K 时(图 3(d))(e)),团簇势能在碰撞最初的极短时间内便达到蚕茧状结构的势能;另外,对 1500 K 温度条件下 60 ns 演化的势能值进行观察,发现在开始演化后的 54 ps 时,团簇势能便达到 -498.965 eV ,这一势能值一直保持到模拟结束.当温度为 2300 K 时(图 3(f)),团簇势能曲线不再呈现台阶结构,而是逐渐的趋于 C72 球状结构的势能.

从图 3(b),(c),(d),(e),(f)中还可可见,随着温度越高,团簇势能变化比较频繁明显,这和我们在模拟过程中观察到的随着温度的升高,团簇构形变化更加频繁明显的结果是一致的.图 3(b),(c),(e)中团簇的势能在达到蚕茧状构形的势能平台后的一段时间内(1 ns 内)会突然下降到另一个更低的平台,从而到达图 3(a)中所示的这一温度下的最后势能.可见,形成蚕茧状结构后热弛豫对形成更稳定的团簇是有利的,但是 1 ns 后,团簇已经基本达到最低势能状态,所以更长时间的弛豫意义并不大.

改变立方体盒子的边长,将气体压强先后调整为 $2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和 $1.01 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的模拟表明,压强为 $2.02 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时,形成蚕茧状结构 C72 团簇仍需要 1000 K 左右的温度,没有明显降低自组装对温度的要求;同时,升高压强还增大了氦原子和碳原子的碰撞几率,过频繁的碰撞在一定程度上破坏了 C72 的笼状结构,使其部分键断裂或在某些部位形成缺口,如图 4 所示.因此,从实验的角度考虑,没有必要使用过高的压强.将压强降低到 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,形成蚕茧状结构所需的温度提高到 1100 K.压强进一步降低到 $1.01 \times 10^3 \text{ Pa}$,形成蚕茧状结构所需要的温度提高到 1500 K.

在上述立方体盒子中再随机放置一个 C36 团簇,保证其距离另外两个 C36 团簇的距离大于 2 nm,气体压强为 $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$,所有碳原子和氦原子被赋予 1800 K 下的麦克斯韦随机速率.这一体系在演化过程中,前两个 C36 团簇由于具有相向速度而很快相撞形成 C72 团簇,新的 C72 团簇在一定的时间里再和第三个 C36 团簇相撞,形成图 5 中的各种构形.其中图 5(a)和图 5(b)中的新团簇的直径均保持了

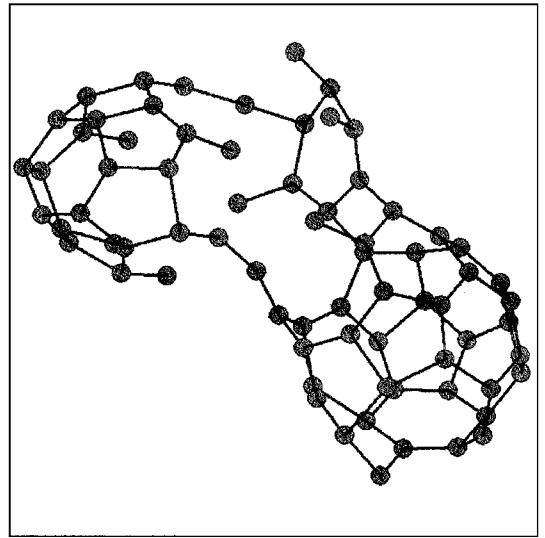


图 4 经氦频繁碰撞后的团簇模型图(2000 K 下 0.05 ns)

C36 的直径;图 3(c)(d)中的三角形构型的厚度也和 C36 的直径接近.这一模拟结果足见,用现有团簇自组装生长新的纳米团簇,可以很好地保持原先团簇的一些信息,这对我们制备具有新性质的纳米碳团簇有指导意义.

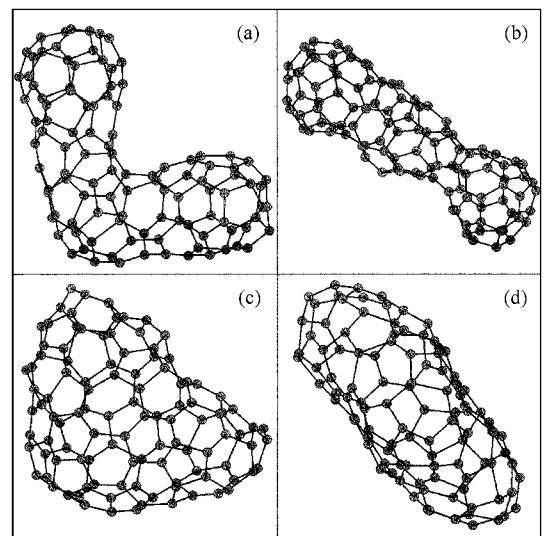


图 5 三个 C36 自组装生成 C108 的各种构型
(a)夹角形 (b)直线形 (c)三角形正面 (d)三角形侧面

4. 结 论

本文提出了通过已形成的碳团簇自组装制备新纳米团簇的设想,并建立了相应的分子动力学模型进行模拟计算,发现温度对碳团簇自组装影响最大,

C36 团簇在低于 1000 K 的温度下难以组装成笼,在 1500 K 到 2000 K 的温度范围内,极短的时间里(小于 0.1 ns)可以自组装形成新的纳米团簇,并且在以后的弛豫过程中,新团簇的结构和势能一般不发生

大的变化.本文提出的自组装方法可广泛应用于纳米团簇的制备,对于人为控制纳米团簇以及碳纳米管的生长有指导意义.

- [1] Philip M 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 297
- [2] Wang G H 2003 *Physics of Cluster* (Shanghai : Shanghai Science and Technology Press) p1 , p313 [王广厚 2003 团簇物理学 (上海 : 上海科学技术出版社) p1 , p313]
- [3] Xia Y Y *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** 13871
- [4] Xia Y Y *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14950
- [5] Yufeng Zhao , Boris I Yakobson and Richard E Smalley 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 185501
- [6] Lee Gun-Do *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 265701
- [7] Sheng Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1039 [in Chinese] 盛 阳 等 2004 物理学报 **53** 1039]
- [8] Halicioglu T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **179** 159
- [9] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford : Clarendon Press) p20

Molecular dynamics study on self-assembly of C36 clusters *

Wang Yin^{1,2)} Li Peng¹⁾ Ning Xi-Jing^{1)†}

¹⁾ *Institute of Modern Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China)*

²⁾ *Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)*

(Received 20 September 2004 ; revised manuscript received 26 November 2004)

Abstract

A tentative plan to prepare new clusters by self-assembly of C36 clusters in gas-phase is given in this paper. The growth process of the carbon clusters under a real He atmosphere is simulated by molecular dynamics method. We find that the ambient temperature is the key factor to affect the final structures of the new clusters : from 1000 to 2000 K , the new clusters keep a pod shape after self-assembly of C36 clusters ; and above 2000 K , the structures of the final clusters change into a ball shape.

Keywords : molecular dynamics simulations , nano-carbon clusters

PACC : 6148 , 7115Q , 3450 , 8230C

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (973) Projection of China (Grant No. 2001CB610506).

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