

# 单壁碳纳米管手性角对声子振动频率的影响

张慧鹏 金庆华 王玉芳 李宝会 丁大同<sup>†</sup>

(南开大学物理系, 天津 300071)

(2004 年 11 月 30 日收到, 2005 年 1 月 12 日收到修改稿)

报道了用卷曲法对一系列手性单壁碳纳米管计及卷曲效应声子振动谱的计算结果. 基于实际的数值计算, 讨论了 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点手性管晶格振动模的分类, 得出了其 12 个非简并的本征频率与手性和管径的关系.

关键词: 单壁碳纳米管, 手性管, 振动模式

PACC: 6320D, 6322

## 1. 引 言

自从发现碳纳米管以来<sup>[1]</sup>, 国际上掀起研究碳纳米管的热潮<sup>[2]</sup>. 由石墨碳原子层卷曲而成的碳管, 因为其结构上的特殊性, 所以具有很多奇异性能. 碳纳米管有不同种类, 即使是同类碳纳米管, 在直径和物理结构上存在的微小差别也可能造成特性的显著不同. 因此, 有效区分不同手性的碳纳米管, 对碳纳米管研究开发和产业化都具有十分重要的意义.

现有的单壁碳纳米管(SWCNT)区分方法通常需要几个小时的烦琐测试才能得出结果, 而光谱分析手段有望大大缩短这一过程. 光谱分析(包括拉曼散射<sup>[3]</sup>、中子衍射实验)将是纳米研究的重要工具, 因为它通过简单的测量就可揭示出纳米管样品的构成.

SWCNT 可视为由二维石墨片卷曲而成的圆柱体<sup>[4,5]</sup>; 许多性质可用基于二维石墨片的理论方案来解释<sup>[6]</sup>. 引用石墨经验力常数计算碳纳米管声子色散关系时必须处理由二维平面卷曲形成三维实体纳米管所引入的问题. 我们已经报道了一系列扶手椅和锯齿单壁碳纳米管计及卷曲效应在 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点的晶格振动模的分类<sup>[7,8]</sup>. 本文在此基础上进一步计算了一系列手性单壁碳纳米管, 并对其结果进行了讨论.

## 2. 手性单壁碳纳米管 $\Gamma$ 点声子谱的对称性

蜂窝状网格六方结构的石墨层有两个可用  $a_1, a_2$

基矢描述的不等价位( $A, B$ ). 由它卷曲所形成 SWCNT 的大圆  $C_h$  与二维石墨网格上的矢量  $C_h = na_1 + ma_2$  对应. 这样  $n, m$  可作为唯一确定或表征 SWCNT 结构的一对整数. 但凡  $n = m$  者是所谓“扶手椅”管、 $m = 0$  者是所谓“锯齿”管; 更为一般的 SWCNT 因  $n \neq m$  而具有螺旋结构, 称之为“手性”管.  $C_h$  是所谓手性矢量.

SWCNT 的 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点晶格振动模的对称性分类是按与其空间群的因子群同构的点群不可约表示进行的. 本文第二节介绍我们用卷曲方法计算手性管 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点振动模的分类结果及其振动频率与手性的关系.

表 1 单壁碳纳米管具有拉曼活性和红外活性的振动模式

碳纳米管类型	拉曼活性	红外活性
扶手椅管	$2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g}$	$3E_{1u}$
锯齿管	$2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g}$	$A_{2u} + 2E_{1u}$
手性管	$3A_1 + 5E_1 + 6E_2$	$A_2 + 5E_1$

我们计算了  $n:m$  为 2:1 的一系列手性管 (6, 3)(8, 4)(10, 5)(12, 6)(14, 7)(16, 8)(18, 9), (20, 10)(22, 11)(24, 12)管在 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点的本征频率和本征矢, 从非简并本征值的振动模式得到具有对称性为  $A_1, A_2, B_1, B_2$  的分类. 同时与  $n:m$  为 3:2 的(6, 4)(9, 6)(12, 8)(15, 10)(18, 12)(21, 14)管及  $n:m$  为 3:1 的(9, 3)(12, 4)(15, 5)(18, 6)(21, 7)和(24, 8)管的分类结果进行比较, 得到一些有益的结果, 可供拉曼、红外、中子衍射等实验参考, 也可提供理论分析碳纳米管输运等问

<sup>†</sup> E-mail: dingdt@nankai.edu.cn

题(声子散射作用时)的参考.

手性管对称性为  $A_1$  且沿径向振动的模式用  $A_{1r}$  表示,其频率随管径变化很大,管径从 0.6—2.5nm 变化时,对应的频率变化为 360—90 $cm^{-1}$ ,见表 2.该振动模式与扶手椅  $(n, n)$  和锯齿管  $(n, 0)$  的呼吸模(低频  $A_{1g}$ )相同,图 1 给出了上述手性管以及管径在

此范围内的  $(n, n)$   $(n, 0)$  管呼吸模的振动频率与管径的关系,可看出它们几乎不随手性变化.图 1 中纵坐标是 SWCNT 的频率,横坐标是管的直径  $d$ ;由于  $A, B$  位原子在垂直于管轴的截面上投影相距太近,故用内、外圈分别予以表示.显然,  $A$  和  $B$  位碳原子振动的相位相同.

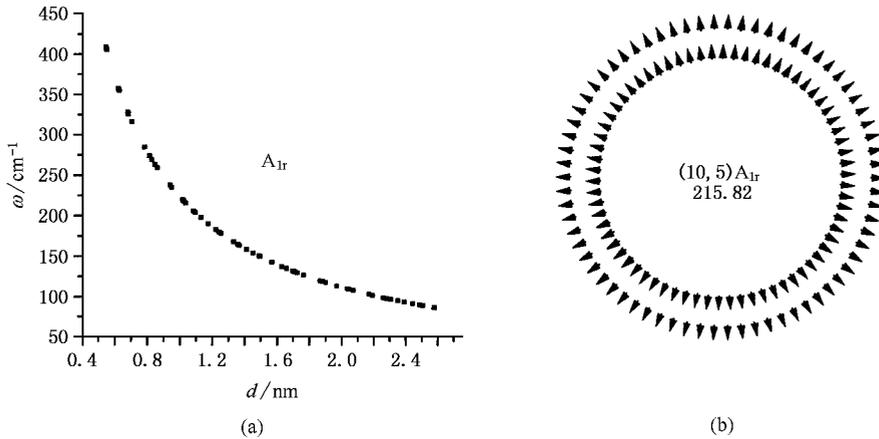


图 1  $A_{1r}$ 呼吸模频率与管径的关系及其振动模式

表 2 中呼吸模频率与管径的乘积在 223.2—224.0 范围内,除  $(6, 3)$  管、 $(6, 4)$  管因管径小于 0.8nm 以外<sup>[8]</sup>,这个结果与 Bandow 实验观测分析的

结果相符<sup>[9]</sup>,与我们对扶手椅、锯齿管的计算<sup>[8]</sup>以及 Dresselhaus 等人的计算结论  $\omega_r(cm^{-1}) = 223.75/d$  (nm)也很相近<sup>[5]</sup>.

表 2 手性管振动模式  $A_{1r}$  频率与管径

管型	d/nm	$\omega/cm^{-1}$	管型	d/nm	$\omega/cm^{-1}$
(6, 3)	0.62152	358.18	(9, 6)	1.02336	218.3
(8, 4)	0.82877	269.42	(12, 8)	1.3653	163.9
(10, 5)	1.03591	215.82	(15, 10)	1.70724	131.18
(12, 6)	1.24304	179.97	(18, 12)	2.04672	109.34
(14, 7)	1.45017	154.32	(21, 14)	2.38866	93.74
(16, 8)	1.65804	135.07	(9, 3)	0.84699	263.67
(18, 9)	1.86468	120.08	(12, 4)	1.12914	198.04
(20, 10)	2.07181	108.09	(15, 5)	1.41204	158.54
(22, 11)	2.27894	98.27	(18, 6)	1.69494	132.16
(24, 12)	2.48608	90.09	(21, 7)	1.96874	113.3
(6, 4)	0.68265	326.46	(24, 8)	2.25828	99.154

手性管对称性为  $A_1$  且沿管壁切向振动的模在高频段,我们用  $A_{1t}$  表示.该振动模式对应的频率与扶手椅  $(n, n)$  管高频  $A_{1g}$  模和锯齿管  $(n, 0)$  的高频  $A_{2u}$  模的相同.图 2(a) 给出了上述手性管以及管径在同样范围内,相同振动模式的  $(n, n)$   $(n, 0)$  管的频

率与管径的关系.可看出它们的频率随管径变化不大,管径从 0.8nm—2.5nm 变化,对应的频率变化仅为 1578—1587 $cm^{-1}$ ,变化趋势虽不同于径向模式,但它也不随手性变化;显然,图 2(b) 给出的手性管该模式  $A$  和  $B$  位碳原子振动的相位相反.

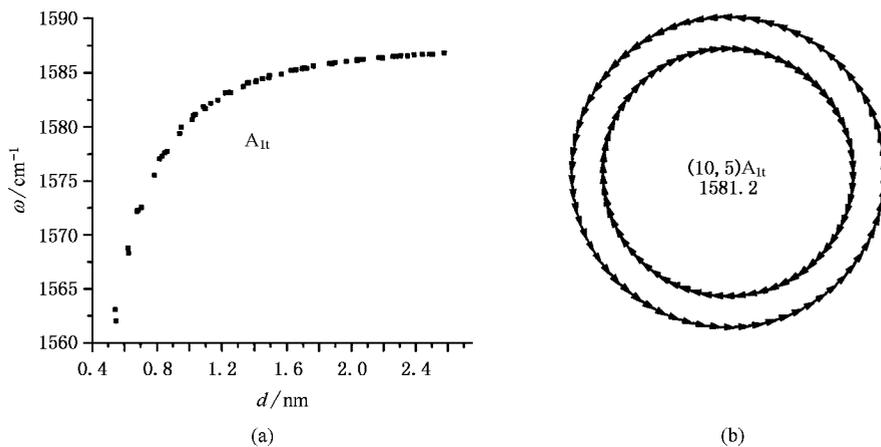


图 2  $A_{1t}$  模频率与管径的关系及其振动模式

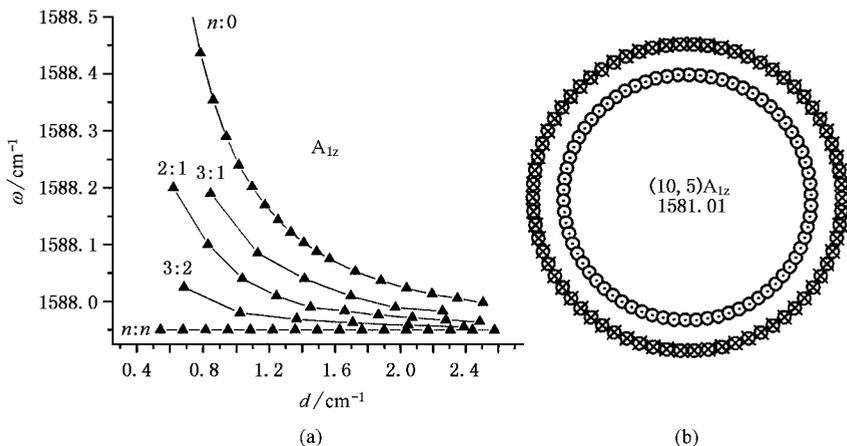


图 3  $A_{1z}$  模频率与管径的关系及其振动模式

手性管对称性为  $A_1$  且沿管轴方向的振动模在高频段,用  $A_{1z}$  表示.其频率随管径变化极小,管径从 0.6nm—2.5nm 变化,对应的频率变化只有 1588.1—

1587.96 $cm^{-1}$ .但从图 3(a)可看出它随手性有变化, $n:m$  为 3:2,2:1,3:1 的系列管当管径相同时对应  $A_{1z}$  模的频率依次升高,随着管径的增加  $A_{1z}$  模频率

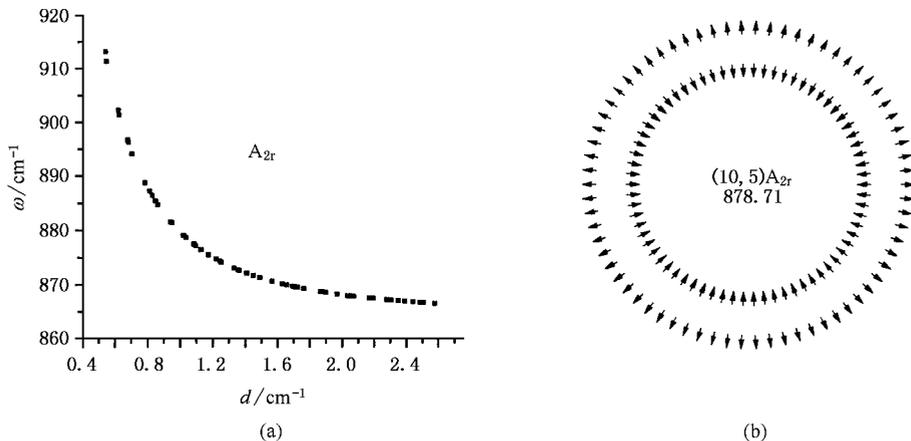


图 4  $A_{2r}$  模频率与管径的关系及其振动模式

趋于  $1587.96$ 。图中还给出振动频率与之相近的  $(n, n)$  管高频  $A_{1u}$  模和  $(n, 0)$  管高频  $A_{1g}$  模的结果。从图 3 (b) 可看出该振动模式沿管轴方向振动的  $A$  位和  $B$  位碳原子相位相反。

手性管具有 3 个  $A_2$  模, 其中两个本征值为零, 非零的  $A_2$  模式是沿径向振动用  $A_{2r}$  表示, 具有红外活性。图 4 (a) 给出上述手性管以及管径在同样范围内相同振动模式的  $(n, n)$  管  $A_{2g}$  ( $n, 0$ ) 管  $A_{1u}$  的频率与管径的关系。可看出它们的频率随管径变化不

大, 管径从  $0.6\text{nm}$ — $2.5\text{nm}$  变化, 对应的频率变化为  $902.3$ — $866.8\text{cm}^{-1}$ , 从图 4 (a) 可看出它不随手性变化。随着管径的增加该频率趋于  $863\text{cm}^{-1}$ 。图 4 (b) 看出  $A_{2r}$  振动模  $A$  和  $B$  位碳原子振动的相位相反。

手性管有 12 个非简并的本征振动模式, 其中 3 个具有拉曼活性, 一个具有红外活性, 还有六个非简并的本征振动模式对称性为  $B$ , 按其振动模式分为  $B_1$ 、 $B_2$ , 图 5 给出随着管径的增加各  $B$  模频率的变化曲线, 它们分布在中、高频段。可得出在同样管径处

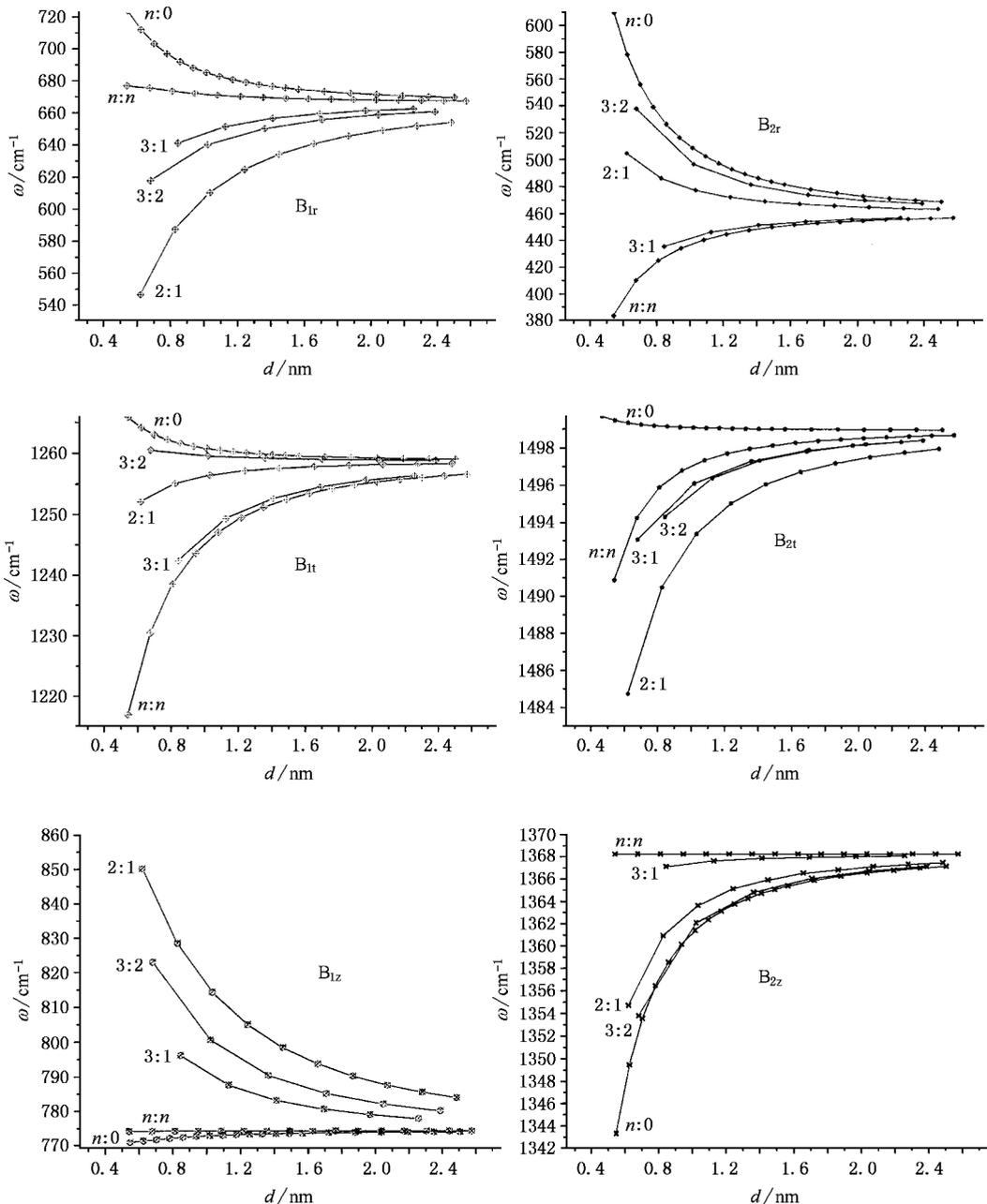


图 5  $B_1$ 、 $B_2$  模的频率与管径的关系

$B_1$ 、 $B_2$  频率与手性的关系,最大差值约为  $100\text{cm}^{-1}$ . 我们预期由此可分辨出不同手性和管径的单壁碳纳米管.

图 5 给出手性管的各 B 模式图,同时也给出了  $(n, n)$ 、 $(n, 0)$  管相应振动频率的计算结果,可以看出它们均与手性明显相关. 需要特别指出的是在  $B_{1r}$  和  $B_{2r}$  图中  $(n, m)$ 、 $(n, 0)$  管相应频率的振动模式与手性管的相同,均沿管的径向振动. 除沿管的径向(垂直于二维石墨平面)振动的频率支以外,其他两支的振动模式,可从本征矢在二维石墨平面的分量分析得出. 计算结果表明:1)  $(n, m)$  管中与  $(n, n)$  管的切向模式相同频率支的模式(比如图 5 的  $B_{1t}$  图),其振动方向在二维石墨平面中可用夹角  $\beta_1$  (振动方向与  $a_1$  矢量的夹角)来表示. 如图 6(a)所示,当  $n:$

$m = 3:1$  时,  $\beta_1 = 150^\circ$ ;  $n:m = 2:1$  时,  $\beta_1 = 30^\circ$ ;  $n:m = 3:2$  时,  $\beta_1 = 90^\circ$ . 其振动频率在  $(n, n)$  管和  $(n, 0)$  管所对应的频率间变化. 2)  $(n, m)$  管中与  $(n, n)$  管的轴向模式相同频率支的模式(比如图 5 的  $B_{1z}$  图),其振动方向在二维石墨平面中可用夹角  $\beta_2$  (振动方向和  $a_1$  矢量的夹角)表示. 如图 6(b)所示,  $n:m = 3:1$  时,  $\beta_2 = 60^\circ$ ;  $n:m = 2:1$  时,  $\beta_2 = 120^\circ$ ;  $n:m = 3:2$  时,  $\beta_2 = 0^\circ$ . 相同管径下手性管对应的振动频率略高于扶手椅和锯齿管的频率. 图 5 的  $B_{2t}$  和  $B_{2z}$  图可作类似的讨论. 计算表明,手性管的  $B_{1t}$ 、 $B_{2t}$  只有图 6(a)中所示的三个方向,  $B_{1z}$ 、 $B_{2z}$  只有图 6(b)中所示的三个方向,相同手性角管子的  $B_{1t}$ 、 $B_{2t}$ 、 $B_{1z}$ 、 $B_{2z}$  振动方向分别相同,并且若从任意原子(比如某一 A 原子)出发,沿着其振动方向做一条直线,则落在直线

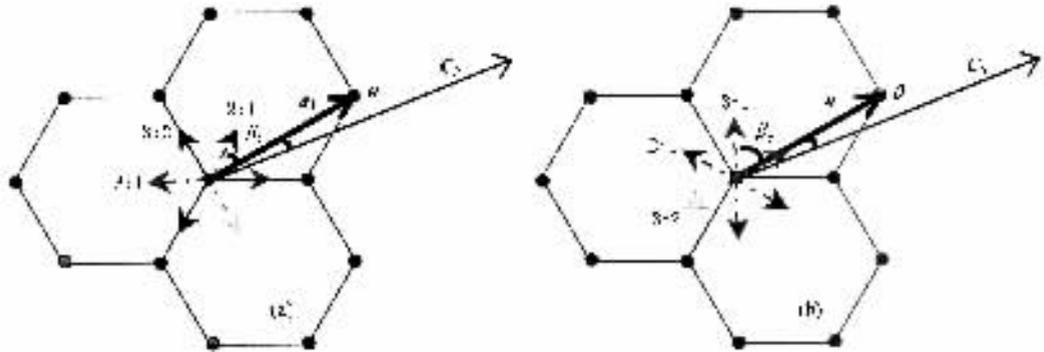


图 6 (a)手性管  $B_1$  模振动方向 (b)手性管  $B_2$  模振动方向

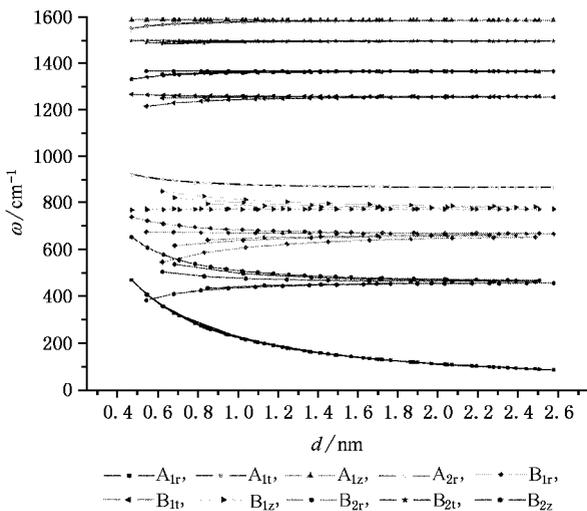


图 7 手性管 10 个非简并模频率与管径的关系

上的同类原子振动方向均相同.

本文根据手性管的结构及空间群的描述,得出手性管具有拉曼和红外活性的模式,如表 1 所示;又用卷曲方法计算了 22 个手性管在 Brillouin 区中心  $\Gamma$  点的晶格振动频率,并对其非简并的振动模进行了分类,得出与手性角有关和无关的各支的分析. 图 7 给出手性管 10 个非简并本征振动频率随着管径的变化曲线(另有两个为零  $A_2$  模). 从中可看到管径在  $0.8\text{nm} \sim 2.0\text{nm}$  范围,频率对应应在  $400\text{—}900\text{cm}^{-1}$  间的两个  $B_1$  和一个  $B_2$  模与手性明显相关,因此可望利用这些谱峰的位置作为分析产品中碳纳米管直径和类型的依据,为研制相应的纳米电子学器件提供重要的理论依据.

- [ 1 ] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [ 2 ] Iijima S 1993 *Nature* **363** 603  
Chopra N G ,Lugken R J ,Cherrey K *et al* 1995 *Science* **269** 966  
Thess A ,Lee R ,Nikolaev P *et al* 1996 *Science* **273** 483  
Falvo M R ,Clary G J ,Taylor II R M *et al* 1997 *Nature*( London ) **389** 582  
Journet C ,Master W K ,Bernier P *et al* 1997 *Nature*( London ) **388** 756  
Rao A M ,Richter E ,Bandow S *et al* 1997 *Science* **275** 187  
Wildoer J W G ,Venema L C ,Rinzler A G *et al* 1998 *Nature* ( London ) **391** 59
- [ 3 ] Li H N , Xu Y B , Li H Y , He P M and Bao S N 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 273 [ in Chinese ] 李宏年、徐亚伯、李海洋、何丕模、鲍世宁 1999 *物理学报* **48** 273 ]
- [ 4 ] Dresselhaus M S , Dresselhaus G and Eklund P C 1996 *Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes*( san Diego :Academic Press )
- [ 5 ] Dresselhaus M S and Eklund P C 2000 *Adv. Phys.* **49** 705
- [ 6 ] Saito R , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes*( London : Imperial College Press )
- [ 7 ] Xiao Y , Yan X H , Cao J X and Ding J W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1720 [ in Chinese ] 肖 杨、颜晓红、曹觉先、丁建文 2003 *物理学报* **52** 1720 ]
- [ 8 ] Zhang B , Wang Y F , Jin Q H , Li B H and Ding D T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 333 [ in Chinese ] 张 滨、王玉芳、金庆华、李宝会、丁大同 2005 *物理学报* **54** 333 ]
- [ 9 ] Bandow S ,Asaka S ,Saito Y *et al* 1998 *Phys Rev.* B **80** 3779

## Effect of single-wall carbon nonotubes ' chiral angle for the phonon frequency

Zhang Hui-Peng Jin Qing-Hua Wang Yu-Fang Li Bao-Hui Ding Da-Tong<sup>†</sup>

( Department of Physics , Nankai University , Tianjin 300071 , China )

( Received 30 November 2004 ; revised manuscript received 12 January 2005 )

### Abstract

The phonon frequencies at the center of Brillouin zone in a series of chiral single-wall carbon nanotubes were calculated numerically , in which the curvature effect was treated appropriately . According to the numerical results , the classification of the vibration modes for chiral tubes at the center of Brillouin zone were analysed . The relations between frequency-chirality and frequency-tube diameter for 12 non-degenerate vibration modes were illustrated .

**Keywords** : single wall carbon nanotube , chiral nanotube , vibrational mode

**PACC** : 6320D , 6322

<sup>†</sup> E-mail : dingdt@nankai.edu.cn