

单壁手性碳纳米管 Γ 点 E_1 和 E_2 振动模式*

彭永进 张慧鹏 金庆华 王玉芳 李宝会 丁大同†

(南开大学物理系, 天津 300071)

(2005 年 5 月 24 日收到, 2006 年 1 月 8 日收到修改稿)

在卷曲法计算得到的单壁碳纳米管 12 个非简并的本征频率与手性和管径关系的基础上, 继续讨论了简并的本征频率中 E_1 和 E_2 的振动模式, 以及其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

我们已经报道了一系列扶手椅、锯齿和手性单壁碳纳米管(SWCNT)计及卷曲效应^[1-3]在 Brillouin 区中心 Γ 点的晶格振动模的分类^[4-6], 基于实际的数值计算得出了其 12 个非简并的本征频率与手性和管径的关系. 本文在此基础上进一步讨论这些单壁碳纳米管简并的本征模式, 描述它们中的 E_1, E_2 振动模式以及它们的频率与手性和管径的关系.

SWCNT 的 Brillouin 区中心 Γ 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, 已经得到如下的结果^[4]:

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	$3A_1 + 5E_1 + 6E_2$	$A_2 + 5E_1$

计算了一些扶手椅管(6,6)–(19,19), 锯齿管(11,0)–(20,0)和一系列手性管, 其中包括 $n:m$ 为 2:1 的(8,4)(10,5)(12,6)(14,7)(16,8)(18,9)(20,10)(22,11)(24,12)管, $n:m$ 为 3:2 的(9,6)(12,8)(15,10)(18,12)(21,14)管, $n:m$ 为 3:1 的(9,3)(12,4)(15,5)(18,6)(21,7)和(24,8)

管, 以及其他一些手性的管子(10,6)(11,5)(13,7)(13,10)(15,9)(16,10)在 Brillouin 区中心 Γ 点的本征频率和本征矢, 从其简并本征值的振动模式得到具有对称性 E_1, E_2 的分类. 可供如拉曼、红外、中子衍射等实验参考, 也可提供理论分析碳纳米管电声相互作用时参考. 上述管子的管径(直径)范围为 0.8—2.6nm.

2. SWCNT Γ 点 E_1 模的分析

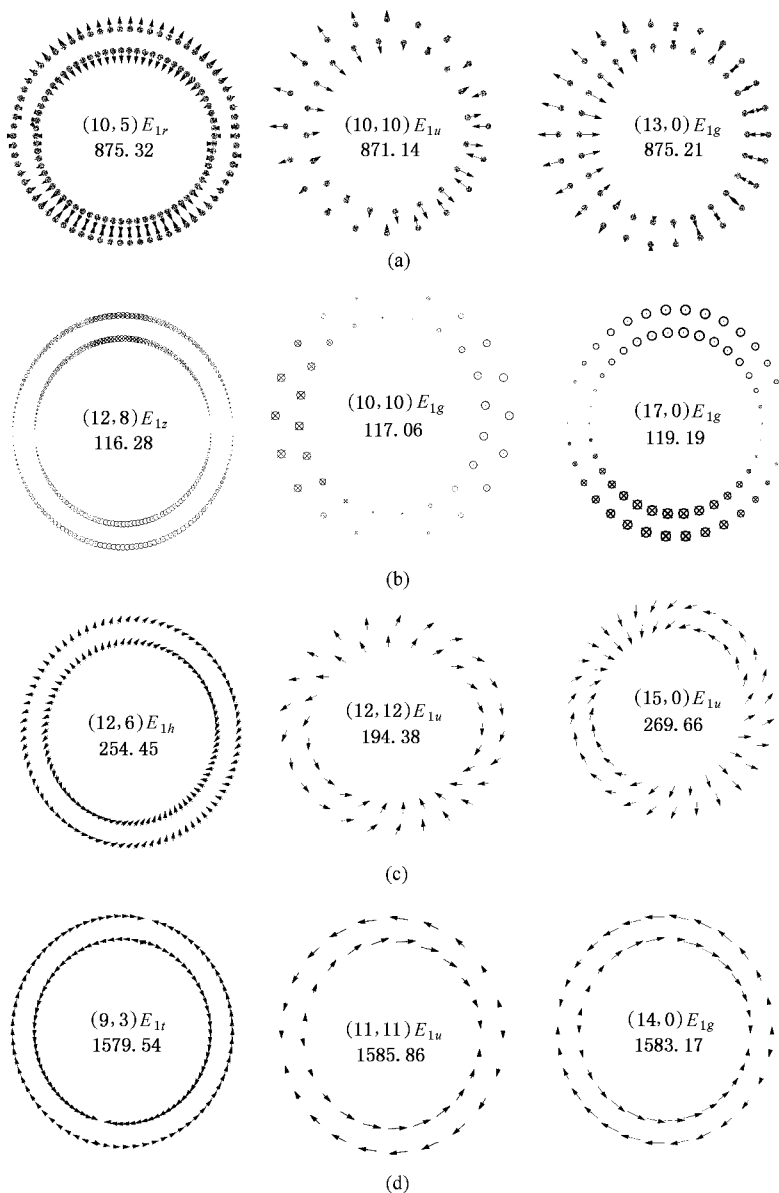
手性管具有 6 个 E_1 模, 其中一个频率值为零. 手性管 E_1 振动模式的分析见表 2, 沿径向振动的形式用 E_{1r} 来表示, 扶手椅管和锯齿管中具有同样振动形式的分别是中频的 E_{1u} 和 E_{1g} 模; 沿管轴方向振动的形式用 E_{1z} 来表示, 每一手性管有两支该振动形式: 一个低频支和一个高频支. 同样按振动形式分类: 手性管低频的 E_{1z} 对应扶手椅管和锯齿管的低频 E_{1g} 模; 手性管高频的 E_{1z} 对应扶手椅管的高频 E_{1g} 模和锯齿管的高频 E_{1u} 模; 在垂直于管轴的平面内的振动用 E_{1u} 来表示, 对应扶手椅管和锯齿管的低频 E_{1u} 模; 沿管子切线方向振动的形式用 E_{1t} 来表示, 对应扶手椅管的高频 E_{1u} 模和锯齿管的高频 E_{1g} 模. 另外还有一支频率为零的 E_1 , 它对应整体平移. (按惯例, 在声子谱中频率 ω 即指波数).

* 教育部南开大学、天津大学两校共建项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dingdt@nankai.edu.cn

表 2 单壁碳纳米管具有对称性 E_1 的振动模式

	类型	径向振动	轴向振动	轴向振动	垂直管轴平面内的振动	切向振动	整体平移
管型	(n, m)	E_{1r}	E_{1z}	E_{1z}	E_{1h}	E_{1t}	E_1
	(n, n)	E_{1u}	E_{1g}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1u}	E_{1u}
	$(n, 0)$	E_{1g}	E_{1g}	E_{1u}	E_{1u}	E_{1g}	E_{1u}
频率范围/ cm^{-1}		866.23—881.14	61.70—194.39	1574.94—1586.64	122.83—387.0	1575.51—1587.30	0
振动形式		振幅变化 有一个周期 的驻波形态	振幅变化 有一个周期 的驻波形态	振幅变化 有一个周期 的驻波形态	振幅不变 相位变化有 一个周期的 驻波形态	振幅变化 有一个周期 的驻波形态	

图 1 E_1 的振动形式图 (a) 径向振动 (b) 轴向振动 (c) 垂直管轴平面内的振动 (d) 切向振动

从表 1 可知,扶手椅管和锯齿管的 E_{1g} 模都具有拉曼活性,而 E_{1u} 模(不包括频率为零的一支)具有红外活性,但手性管的 E_1 模(频率为零的除外)既具有拉曼活性又具有红外活性.由表 2 可看出,相同频率范围内的振动模,由于不同手性的管子有着不同的对称性,因而具有不同的活性.例如手性管的 E_{1r} 既有拉曼又有红外活性,而对应的扶手椅管 E_{1u} 模具有红外活性,锯齿管 E_{1g} 模具有拉曼活性.

图 1 是 E_1 的振动形式图,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.图中标出了管型、振动模式和振动频率.图 1 分别给出径向振动、轴向振动、垂直管轴平面内的振动和切向振动的形式.对于同一振动形式,我们又分别给出手性管,扶手椅管和锯齿管的一个例子.由于 E_1 均为二重简并,两支相互简并的本征矢对应的振动有 $\pi/2$ 的相位差.

图 2 给出一系列手性管的各支 E_1 模(包括扶

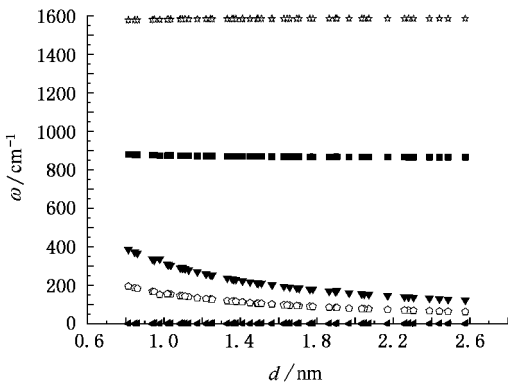


图 2 E_1 模频率 ω 与管径 d 的关系

对应的手椅、锯齿管各模)振动频率 ω 与管径 d (直径)的关系,在高频 $1575\text{--}1587\text{cm}^{-1}$ 范围内有两支 E_1 模,其频率随管径稍许递增,其他三支 E_1 模频率随管径有明显的递减关系.从图中还可看出各 E_1 模频率与管子的手性关系不大.

3. SWCNT Γ 点 E_2 模的分析

手性管具有 6 个 E_2 模,表 3 给出手性管 E_2 振动模式的分析.其中手性管具有对称性 E_2 且沿径向振动的形式用 E_{2r} 来表示,与手性管 E_{2r} 模具有相同振动形式的,在扶手椅管中是中频 E_{2g} 模,而在锯齿管中是中频 E_{2u} 模;沿管子切线方向振动的形式用 E_{2t} 来表示,对应扶手椅管的高频 E_{2g} 模和锯齿管的高频 E_{2u} 模;沿管轴方向振动的形式用 E_{2z} 来表示,每一手性管有两支该振动形式:一个低频支和一个高频支.同样按振动形式分类:高频的 E_{2z} 模对应扶手椅管的高频 E_{2u} 模和锯齿管的高频 E_{2g} 模;低频的 E_{2z} 模对应扶手椅管和锯齿管的低频 E_{2u} 模;在垂直于管轴平面内振动的也有两支,都用 E_{2h} 来表示,两支都对应扶手椅和锯齿管的低频 E_{2g} 模.

手性管的 6 个 E_2 模、扶手椅和锯齿管的所有的 E_{2g} 模都具有拉曼活性,所有手性管 E_2 模都没有红外活性.从表 3 可看出,相同频率范围内的振动模,不同手性的管子具有的活性也不相同.例如 E_{2r} 具有拉曼活性,对应扶手椅管的是 E_{2g} 模,也具有拉曼活性,而对应锯齿管的是 E_{2u} 模,不具有拉曼活性.

表 3 单壁碳纳米管具有对称性 E_2 的振动模式

类型	径向振动	切向振动	轴向振动	轴向振动	垂直管轴平面内的振动	垂直管轴平面内的振动
管型	(n, m) E_{2r}	E_{2t}	E_{2z}	E_{2z}	E_{2h}	E_{2h}
	(n, n) E_{2g}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2g}
	$(n, 0)$ E_{2u}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2u}	E_{2g}	E_{2g}
频率范围/ cm^{-1}	860.09—865.90	1578.29—1588.64	1537.49—1582.73	123.19—380.98	4.64—59.82	194.10—602.17
振动形式	振幅变化 有两个周期 的驻波形态	振幅变化 有两个周期 的驻波形态	振幅变化 有两个周期 的驻波形态	振幅变化 有两个周期 的驻波形态	振幅、相位 变化均有两个 周期的驻波 形态	振幅、相位 变化均有两个 周期的驻波 形态

图 3 a—e) 分别给出径向、切向、轴向和两个垂直管轴平面内的振动形式,对于手性管,扶手椅管和

锯齿管的同一振动形式,我们只给出一个图例.从图中可看出它们的振幅变化都有两个周期的驻波形

态. 由于 E_2 也为二重简并, 两支相互简并的本征矢 对应的振动也有 $\pi/2$ 的相位差.

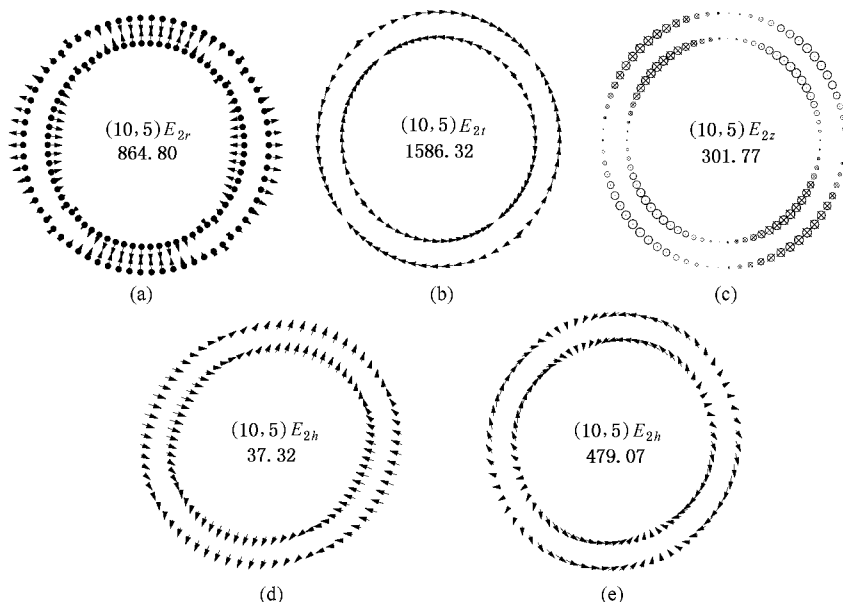


图 3 E_2 的振动形式图 (a) 径向振动 (b) 切向振动 (c) 轴向振动 (d) 垂直管轴平面内的振动, (e) 垂直管轴平面内的振动

图 4 给出一系列手性管的各支 E_2 模(包括对应的扶手椅、锯齿管的各模)的振动频率随管径的变化. 在高频处有两支 E_2 模, 其频率随管径稍许递增, 其他 4 支 E_2 模频率随管径增大而递减. 对图 4 更仔细分析得知, 其中 E_{2t}, E_{2r} 在 0.8—1.8nm 的管径范围内, 其频率变化与手性有关, 而其他 4 支 E_2 模振动频率与管子的手性关系不大, 见图 5.

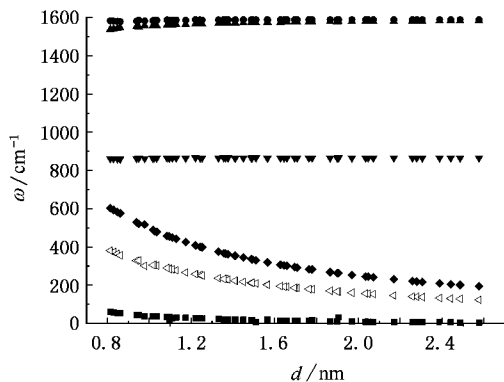


图 4 E_2 模频率与管径的关系

图 5 给出单壁碳纳米管简并的 E_2 模式中沿切向 E_{2t} 模和径向 E_{2r} 模振动的频率(即波数)与管径和手性的变化关系. 不同手性的管子对应的振动频率用不同形状的符号(三角、圆圈、方块、五角星)来表示, 其中有 $n:m$ 为 3:2 的管、 $n:m$ 为 2:1 的管、 $n:m$ 为 3:1 的管、($n, 0$)管和 (n, n)管, 图中“其他”包

$n:m$ 为 3:1 的管、($n, 0$)管和 (n, n)管, 图中“其他”包

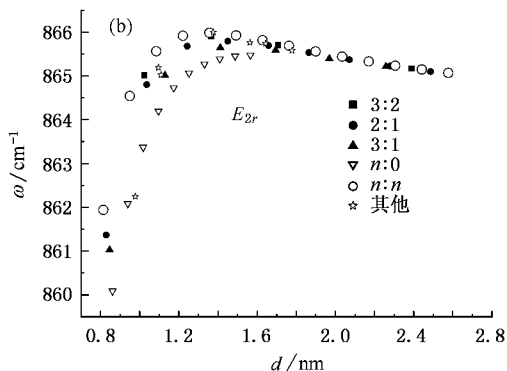
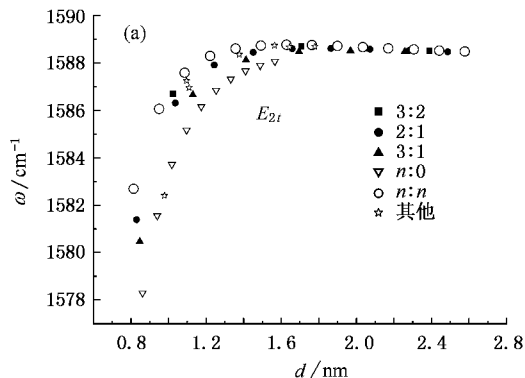


图 5 E_{2t}, E_{2r} 模频率与管径的关系 (a) E_{2t} 模 (b) E_{2r} 模

括了(10,6)(11,5)(13,7)(13,10)(15,9)(16,10)管的计算结果.从图中可看出:对应的 E_{2l} 和 E_{2r} 模的频率在小于1.8nm的相同管径处随手性角增加而增大,手性角最大的管是(n,n)管(图中用空心圆圈○表示),手性角最小的管是($n,0$)管(图中用空心下三角▽表示).

4. 结 论

本文应用力常数模型^[3]和卷曲方法计算了各种

不同手性的单壁碳纳米管(52个)在 Brillouin 区中心 Γ 点的晶格振动频率,得出 SWCNT 具有拉曼和红外活性的模式,如表 1 所示;从计算结果给出其简并的 E_1, E_2 模振动频率与其管径和手性的关系,并给出它们的振动形式.得出管径在 0.8nm—2.6nm 范围 E_1, E_2 模频率与管子的手性关系不算大(在实验测量的精度内),而频率在 400—900 cm^{-1} 间的非简并本征频率对应的两个 B_1 和一个 B_2 模与手性明显相关^[1].这些可望能提供分析产品中碳纳米管直径和类型的依据.

- [1] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C 1996 *Science of Fullerenes & Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press)
- [2] Dresselhaus M S, Eklund P C 2000 *Adv. Phys.* **49** 705
- [3] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press)
- [4] Zhang H P, Jin Q H, Wang Y F, Li B H, Ding D T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4279 [in Chinese] [张慧鹏、金庆华、王玉芳、李宝

- 会、丁大同 2005 物理学报 **54** 4279]
- [5] Xiao Y, Yan X H, Cao J X, 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]
- [6] Zhang B, Wang Y F, Jin Q H, Li B H, Ding D T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1325 [in Chinese] [张 滨、王玉芳、金庆华、李宝会、丁大同 2005 物理学报 **54** 1325]

The E_1 and E_2 vibrational modes at Γ point for chiral single wall carbon nanotubes^{*}

Peng Yong-Jin Zhang Hui-Peng Jin Qing-Hua Wang Yu-Fang Li Bao-Hui Ding Da-Tong[†]

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

(Received 24 May 2005; revised manuscript received 8 January 2006)

Abstract

The 12 non-degenerate phonon vibrational modes at the center of Brillouin zone for a series of single-wall carbon nanotubes have been analysed in a previous paper.^[1] The E_1 and E_2 of degenerate phonon vibrational modes are further discussed in this paper and the relations between frequency-chirality and frequency-tube diameter for E_1 and E_2 vibrational modes are also demonstrated.

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

PACC: 6320D, 6322

^{*} Project supported by the Joint-Research Foundation of the Ministry of Education of China to Nankai and Tianjin Universities

[†] Corresponding author. E-mail: dingdt@nankai.edu.cn