

单壁碳纳米管声子谱及比热计算*

吴延昭† 谢 宁 刘建静 焦永芳

(天津科技大学理学院, 天津 300222)

(2009 年 3 月 4 日收到, 2009 年 4 月 30 日收到修改稿)

利用卷曲法计算了有限长单壁碳纳米管的声子色散关系, 讨论了单壁碳纳米管的比热随管径、温度的变化趋势. 结果表明碳管的比热随温度、管径的增大而增大, 并逐渐趋于一恒定数值. 根据色散关系的计算结果, 给出了有限长(5,5)型单壁碳纳米管的振动模式以及部分振动模式的频率随长度的变化关系.

关键词: 碳纳米管, 声子, 比热

PACC: 6148, 6322

1. 引 言

理论上碳纳米管可以看成由石墨平面卷曲而成. 根据管壁包含碳原子层数不同, 可分为多壁碳纳米管和单壁碳纳米管. 单壁碳纳米管做为一种典型的准一维材料, 具有独特的力学、电学、热学性质, 因此引起了广泛的关注. 碳纳米管的性质和结构紧密相关. 目前研究碳纳米管结构性质最有效的方法之一是拉曼光谱, 其理论基础是相关的声子谱计算. 利用声子谱的计算结果还可以进一步讨论碳管的比热、散射强度^[1]、振动模分类^[2,3]等物理性质. 碳纳米管声子谱的计算方法很多^[4-9], 可适用于不同类型的碳管. 理论研究主要关注碳管的手性和管径对声子谱的影响, 通常把研究对象考虑为无限长碳管. 然而在实际的样品中, 碳纳米管的长度都在微米量级, 因此研究有限长碳纳米管的声子谱有助于我们了解碳纳米管声子频率随长度的变化趋势, 建立起有限长与无限长振动模之间的联系.

本文在对无限长单壁碳管声子谱计算结果^[10]的基础上, 进一步讨论了单壁碳管的比热性质. 同时采用卷曲法^[4,10]计算了有限长单壁碳纳米管的声子谱, 给出了(5,5)管拉曼活性的 A'_1 模振动频率与碳管长度的关系.

2. 无限长单壁碳纳米管的比热

碳纳米管的准一维特性使得其比热不同于一般的体材料. 实验上发现多壁碳纳米管在 10—300 K 温度范围内比热与温度呈线性关系^[11]. 进一步的研究表明, 如果假设碳管声学支的频率与波矢 q 具有线性依赖关系, 则不能解释单壁碳纳米管束在低温下比热的实验测量结果^[12].

单壁碳纳米管的晶格振动对比热的贡献由下式给出:

$$C(T) = k_B \int \frac{(\hbar\omega/k_B T) \exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} D(\omega) d\omega, \quad (1)$$

式中 \hbar 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, ω 为声子频率, $D(\omega)$ 为声子态密度(PDOS). 根据文献^[10]有关声子谱的计算结果, 图 1 给出了(10,10)管比热与温度的关系.

从图 1 可以看出, 温度较低时比热随温度的增加而增加, 其高温极限值约为 $3k_B/M \approx 2080$ mJ/gK, 其中 M 为碳原子的质量, 显然此数值与具体的碳管无关. 低温下单壁碳纳米管的比热性质与其温度密切相关. 如果最低的光学声子的频率为 ω_0 , 则当温度低于 $T_0 \approx \frac{\hbar\omega_0}{6k_B}$ 时, 光学声子的贡献可以忽略^[13], 声学支的贡献是主要的. 例如 (10,10)

* 天津科技大学引进人才科研启动基金(批准号 20060441)资助的课题.

† E-mail: wuyan Zhao@tust.edu.cn

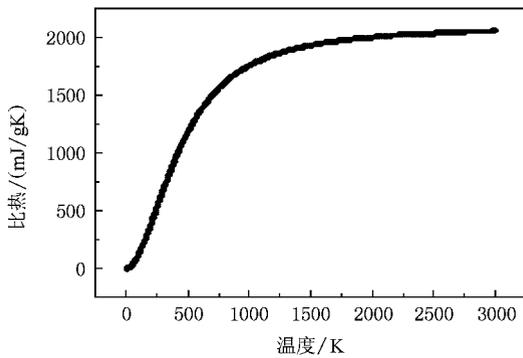


图1 (10,10)扶手椅管比热与温度的关系

管最低光学声子的频率约 20 cm^{-1} , $T_0 \approx 5\text{K}$. 对石墨体材料,低温情形下三个声学支 $\omega \propto q$, $D(\omega) \propto \omega^2$, $\alpha(T) \propto T^3$. 对二维石墨平面,面内径向(LA)和横向(TA)声学支的频率与波矢的关系为 $\omega \propto q$, 因此 $\alpha(T) \propto T^2$; 而面外声学声子(ZA) $\omega \propto q^2$, $D(\omega) = \text{const}$, $\alpha(T) \propto T$. 单壁碳纳米管具有四个声学支: 径向(LA), 弯曲(TW), 横向(TA). LA 和 TW 声学支频率与波矢关系为 $\omega \propto q$, $\alpha(T) \propto T$; 而 TA 声子 $\omega \propto q^2$, $D(\omega) = \omega^{-1/2}$, $\alpha(T) \propto T^{1/2}$. 随着温度的升高,光学声子对比热的影响逐渐增大. 温度较高时,所有声子全部激发,比热不再随温度升高而变化,趋于一恒定值.

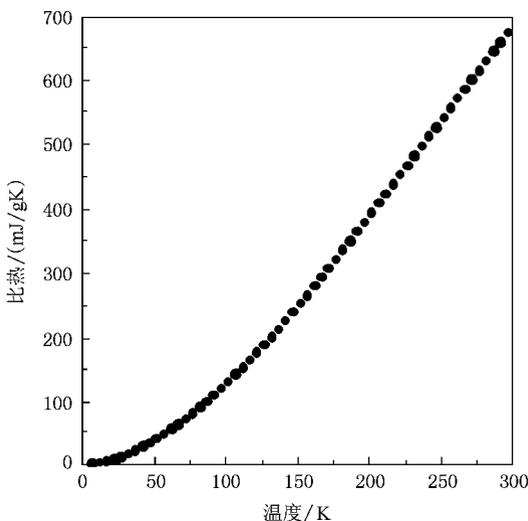


图2 0—300 K时(10,10)管比热与温度的关系

图2给出了(10,10)管在0—300 K范围内比热随温度的变化趋势. 与 Yi^[11], Hone^[14]等人的实验结果一致,在此范围内比热随温度线性增加.

图3给出了不同直径的扶手椅管和锯齿管在

$T = 300 \text{ K}$ 时比热与管子直径的关系. 从图中可以看出,当碳管直径较小时,比热随直径的增加而迅速增加. 随着碳管直径的增大,比热随管径增加的速度逐渐变慢,直至趋于一恒定数值 692 mJ/gK . 这一数值与 Hone 等人在 $T = 300 \text{ K}$ 时对碳纳米管比热的测量结果^[14]基本一致.

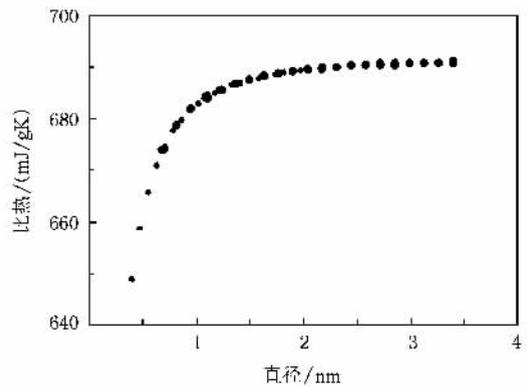


图3 扶手椅管和锯齿管比热与管径的关系

3. 有限长单壁碳管的结构、对称性

无限长(n, n)型扶手椅管原胞内有 $4n$ 个原子,原胞沿轴向具有平移对称性. 我们选取无限长碳管的若干个原胞作为有限长碳管的长度. 原胞个数的取值范围是4—26个.(5,5)管的直径约为 0.678 nm ,当原胞个数为26时,管子的长度直径比为9.4. 图4所示为三个原胞的有限长(5,5)管. 计算中,从石墨平面的经验力常数出发,用卷曲法获得有限长碳纳米管原子相互作用力常数张量. 原子的相互作用

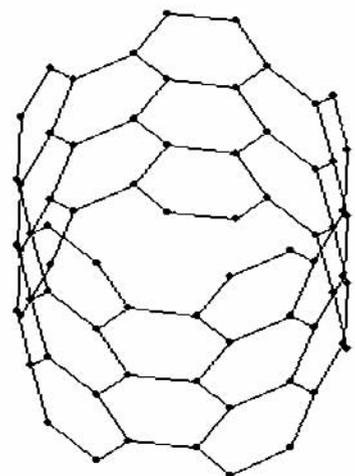


图4 有限长(5,5)管原胞示意图

用考虑到第四近邻共 18 个原子. 对于有限长碳管两端的原子, 相互作用也涉及到周围第四近邻内原子, 但是与其有相互作用的原子数要低于 18 个. 与有限长碳管最末端原子有相互作用的原子数为 10 个, 向内依次为 14 个、17 个.

有限长 (n, n) 型扶手椅管对称性属于 D_{nh} 点群 $(n, 0)$ 型锯齿管对称性属于 D_{nd} 点群. 振动模的对称性分类结果如下.

1) (n, n) 型扶手椅管:

n 为奇数时,

$$\begin{aligned} & (2 + 3l)A'_1 + (2 + 3l)A'_2 + (1 + 3l)A''_1 \\ & + (1 + 3l)A''_2 + (4 + 6l)E'_1 + (4 + 6l)E'_2 \\ & + \dots + (4 + 6l)E'_{\left(\frac{n-1}{2}\right)} + (2 + 6l)E''_1 + \dots \\ & + (2 + 6l)E''_{\left(\frac{n-1}{2}\right)}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 l 为有限长碳纳米管中原胞的个数.

n 为偶数时,

$$\begin{aligned} & (2 + 3l)A_{1g} + (2 + 3l)A_{2g} + (1 + 3l)B_{1g} \\ & + (1 + 3l)B_{2g} + (1 + 3l)A_{1u} + (1 + 3l)A_{2u} \\ & + (2 + 3l)B_{1u} + (2 + 3l)B_{2u} + (2 + 6l)E_{1g} \\ & + (4 + 6l)E_{2g} + \dots + (p_1 + 6l)E_{\left(\frac{n-2}{2}\right)g} \\ & + (4 + 6l)E_{1u} + (2 + 6l)E_{2u} \\ & + \dots (p_2 + 6l)E_{\left(\frac{n-2}{2}\right)u}, \end{aligned} \quad (3)$$

当 $n/2$ 为奇数时, $p_1 = 4, p_2 = 2$; 当 $n/2$ 为偶数时, $p_1 = 2, p_2 = 4$.

2) $(n, 0)$ 型锯齿管:

n 为奇数时,

$$\begin{aligned} & (3 + 3l)A_{1g} + 3lA_{2g} + 3lA_{1u} + (3l + 3)A_{2u} \\ & + (3 + 6l)E_{1g} + \dots + (3 + 6l)E_{\left(\frac{n-2}{2}\right)g} \\ & + (3 + 6l)E_{1u} + \dots + (3 + 6l)E_{\left(\frac{n-2}{2}\right)u}. \end{aligned} \quad (4)$$

n 为偶数时,

$$\begin{aligned} & (3 + 3l)A_1 + 3lA_2 + 3lB_1 + (3 + 3l)B_2 \\ & + (3 + 6l)E_1 + \dots + (3 + 6l)E_{n-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

4. 有限长单壁碳纳米管的振动频率和振动模式

图 5 中给出了有限长 $(5, 5)$ 管的两个低频 A'_1 模振动频率与碳管长度的关系. 这两个低频 A'_1 模中原子振动相位相同, 大部分原子振动方向沿径向. 由于边界效应的影响, 靠近两端的原子振动有沿轴向

的分量, 如图 6 所示(为了看清振动模式, 画图时调整了碳管的长度直径比, 图中各振动模式的长度直径比均小于实际情况). 从图 5 中可以看出, 随着碳管的生长, 这两个振动模的频率逐渐减小. 其中图 5 (a)所示低频 A'_1 模随着碳管长度增加, 频率逐渐趋近于 14.6 cm^{-1} ; 图 5 (b)所示的低频 A'_1 模, 当 $l = 26$ 时, 频率为 328.92 cm^{-1} . 我们知道无限长 $(5, 5)$ 型碳纳米管的呼吸模频率为 328.57 cm^{-1} , 由此可见图 5 (b)所示 A'_1 模对应无限长碳纳米管的呼吸模.

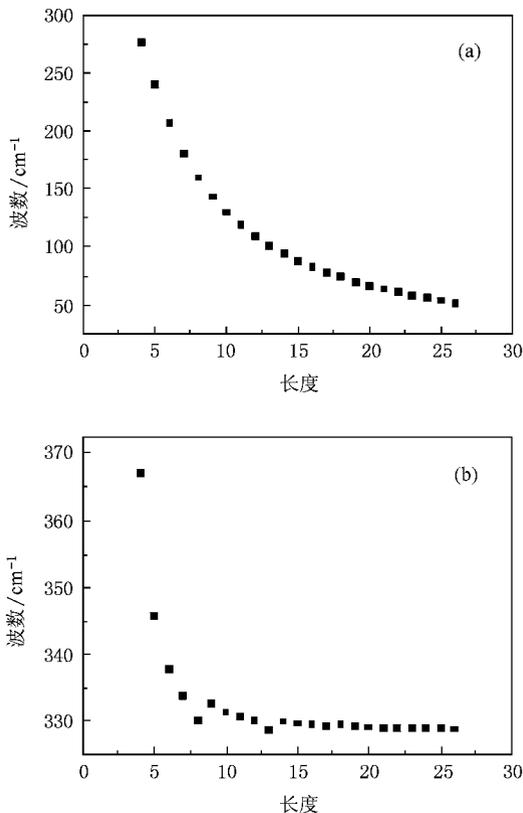


图 5 有限长 $(5, 5)$ 管低频 A'_1 模振动频率与长度关系

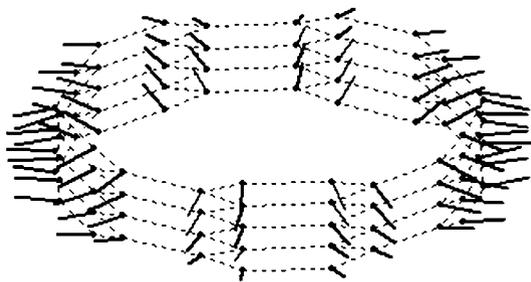


图 6 有限长 $(5, 5)$ 管低频 A'_1 振动模

图 7 中给出了高频 A'_1 模振动频率与碳管长度的关系. 高频 A'_1 模随碳管长度增加振动频率增大,

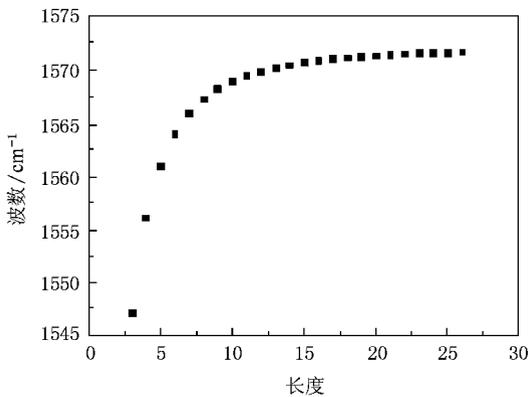


图 7 有限长(5,5)管高频 A' 模振动频率与长度关系

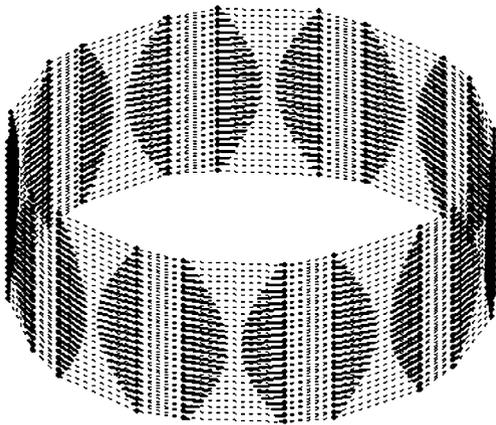


图 8 有限长(5,5)管高频 A' 振动模

当 $l = 26$ 时, 频率为 1571.66 cm^{-1} , 与无限长(5,5)管高频 A_{1g} 模 1572.2 cm^{-1} 的振动频率非常接近. 两者的振动模式也非常相似(图 8, 图 9 所示), 原子沿碳管圆周切向振动, 相邻原子振动相位相反. 由于边界效应, 有限长(5,5)管壁上, 连线沿轴向的原子振动幅度不同.

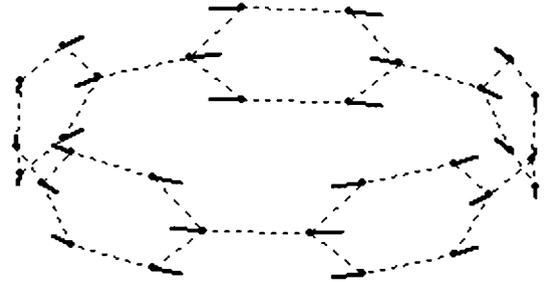


图 9 无限长(5,5)管高频 A_{1g} 振动模

5. 结 论

碳纳米管的比热性质与温度有关. 在足够低的温度下, 光学声子的贡献可以忽略不计, 声学支的贡献是主要的. 温度较低时, 比热随温度升高而增大; 高温时趋于某一恒定数值.

有限长碳纳米管的拉曼活性模数目取决于其长度. 声子谱计算结果表明, 振动频率不但与手性、管径有关, 与碳管长度也有密切关系.

- [1] Wu Y Z, Yu P, Wang Y F, Jin Q H, Ding D T, Lan G X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5262 (in Chinese) [吴延昭、于平、王玉芳、金庆华、丁大同、蓝国祥 2005 物理学报 **54** 5262]
- [2] 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]
- [3] Peng Y J, Zhang H P, Jin Q H, Wang Y F, Li B H, Ding D T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2860 (in Chinese) [彭永进、张慧鹏、金庆华、王玉芳、李宝会、丁大同 2006 物理学报 **55** 2860]
- [4] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press) 35
- [5] Wang Z P, Han H X, Li W H 1999 *The Journal of Light Scattering* **11** 28 (in Chinese) [王兆平、韩和相、李维华 1999 光散射学报 **11** 28]
- [6] Wang Y F, Lan G X 1999 *The Journal of Light Scattering* **11** 36 (in Chinese) [王玉芳、蓝国祥 1999 光散射学报 **11** 36]
- [7] Jishi R A, Dresselhaus L, Dresselhaus M S *et al* 1993 *Chem. Phys. Lett.* **209** 77
- [8] Sanchez-Portal D, Artacho E, Soler J M *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12678
- [9] White C T, Robertson D H, Mintmire J W 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5485
- [10] Wu Y Z, Wang Y F, Jin Q H *et al* 2003 *The Journal of Light Scattering* **15** 284 (in Chinese) [吴延昭、王玉芳、金庆华等 2003 光散射学报 **15** 284]
- [11] Yi W, Lu L, Zhang D L *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9015
- [12] Mizel A *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 3264
- [13] Benedict L X, Louie S G, Cohen M L 1996 *Solid State Commun* **100** 177
- [14] Hone J, Batlogg B, Benes Z *et al* 2000 *Science* **289** 1730

Phonon spectra and specific heat calculation of single wall carbon nanotube^{*}

Wu Yan-Zhao[†] Xie Ning Liu Jian-Jing Jiao Yong-Fang

(School of Science ,Tianjin University of Science & Technology Tianjin 300222 ,China)

(Received 4 March 2009 ; revised manuscript received 30 April 2009)

Abstract

In this paper , the phonon spectra of infinite length single-wall carbon nanotubes are calculated based on the force constant model . The dependence of specific heat on the tube diameter and temperature is discussed . It is found that the specific heat will increase with increasing temperature and diameter and approaches to a constant value . Also , the vibrational spectra of the finite length (5 5) carbon nanotube are calculated . The relationships between the vibrational frequency and length are presented for some particularly modes .

Keywords : carbon nanotube , phonon spectra , specific heat

PACC : 6148 , 6322

^{*} Project supported by the Talents Recruitment Foundation of Tianjin University of Science & Technology (Grant No. 20060441)

[†] E-mail : wuyan Zhao@tust . edu . cn