

### 一氧化碳纳米管束低压相的第一性原理研究

周红才 黄树来 李桂霞 于桂凤 王娟 步红霞

#### First-principles prediction of carbon monoxide nanotube bundles in low pressure phase

Zhou Hong-Cai Huang Shu-Lai Li Gui-Xia Yu Gui-Feng Wang Juan Bu Hong-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 217101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190539

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190539>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface

物理学报. 2017, 66(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.086801>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

第一性原理研究O和S掺杂的石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub>量子点电子结构和光吸收性质

First principle study of electronic structures and optical absorption properties of O and S doped graphite phase carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>6</sub> quantum dots

物理学报. 2017, 66(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187102>

氧原子在钛晶体中扩散的第一性原理研究

First-principles investigation of oxygen diffusion mechanism in  $\alpha$ -titanium crystals

物理学报. 2017, 66(11): 116601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.116601>

## 一氧化碳纳米管束低压相的第一性原理研究\*

周红才<sup>1)</sup> 黄树来<sup>1)</sup> 李桂霞<sup>1)</sup> 于桂凤<sup>1)</sup> 王娟<sup>1)</sup> 步红霞<sup>2)†</sup>

1) (青岛农业大学理学与信息科学学院, 青岛 266109)

2) (齐鲁师范学院物理与电子工程学院, 济南 250200)

(2019年4月13日收到; 2019年7月19日收到修改稿)

对低压下一氧化碳 (CO) 晶体结构的研究已有半个多世纪, 研究其晶体内部结构的方法有很多, 实验人员通过红外设备进行红外分析, 或者通过更先进的激光设备进行拉曼分析, 以求得到精准的 CO 晶体的内部结构. 通过基于不同原理的计算分析手段, 科学家可以预言或者验证碳原子和氧原子如何排序来形成 CO 固体结构. 基于密度泛函理论, 本文设计了一种类似于碳纳米管束状结构的 CO 晶体结构. 通过分析计算, 该 CO 纳米管束状晶体是宽带隙半导体, 与目前已经研究报道的最稳定的 CO 分子晶体和链状晶体相比, 具有能量的更稳定性. 截然不同的电子结构性质以及能量上的高度稳定性, 使得该结构不仅丰富了低压下 CO 晶体结构的多样性, 还为探究低压下 CO 晶体的内部结构提供了新的思路与方向.

**关键词:** 一氧化碳晶体, 纳米管束结构, 低压相, 第一性原理

**PACS:** 71.10.-w, 71.15.Mb, 71.20.-b

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190539

## 1 引言

在自然界的气体中, 像氧气 (O<sub>2</sub>)、氮气 (N<sub>2</sub>)、氢气 (H<sub>2</sub>)、一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 等, 分子内部存在很强的相互作用力. 例如 O<sub>2</sub> 中的氧-氧双键, N<sub>2</sub> 中的氮-氮三键和 CO<sub>2</sub> 中的碳-氧双键等都具有很强的相互作用力, 或者说是共价键. 但分子间的相互作用力, 如常见的范德瓦耳斯力 (石墨层与层之间的作用力), 或者是氢键 (水分子之间的氢键) 比较弱, 其键能比共价键小 1—2 个数量级, 通过加压或者降温等物理方式, 自然界中的气体可以转化为液体、聚合物、共价键晶体甚至离子晶体等. 在最近一二十年间, 有大量的新型材料是在极端条件下被设计和预测的<sup>[1-6]</sup>. 拥有全新的力学、光学和电学等物理特性的聚合物不断地被发现和报道<sup>[1,6-13]</sup>, 其中 CO 分子晶体就是被广泛研究的

一种<sup>[14,15]</sup>. 原因在于 CO 气体比 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 气体更容易形成分子晶体, 研究发现 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 只有在高压下才能形成分子晶体, N<sub>2</sub> 需 56 GPa<sup>[11]</sup> 左右, CO<sub>2</sub> 要相对容易一些, 也需 20 GPa<sup>[12]</sup>. 而对于 CO 气体, 在 10 GPa 以下即可得到分子晶体<sup>[16-18]</sup>. N<sub>2</sub> 分子需要 110—130 GPa 的超高压才能形成高聚物<sup>[3,9,19]</sup>, CO<sub>2</sub> 分子也需要 40—80 GPa 的压强才能合成聚合物<sup>[2,4,20-24]</sup>, 而 CO 分子在 4 GPa 左右即能形成聚合物<sup>[25]</sup>. 此外, 最新研究发现聚合物状态的 CO 比 CO 分子晶体能量更低. CO 固体状态的多样性吸引着科研工作者一直致力于此方面的研究.

早在 20 世纪 70 年代, CO 的固态相变过程已经开始被人们研究. 例如低温低压下 (4 GPa, 50 K 左右), 气体就可以转化为  $\epsilon$  相聚合物, 形成菱方晶格的 CO 固体, 此时如果温度升高到 100 K 时,  $\epsilon$  相转化为  $\delta$  相, 形成立方晶格的 CO

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11604170)、山东省高校科研项目 (批准号: J16LJ06) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2014AQ018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: buhx666@163.com

固体<sup>[25]</sup>. 当压强升到 5 GPa, 共价键就会发生化学变化, 由 CO 转化为二氧化三碳 ( $C_3O_2$ ) 和三氧化二碳 ( $C_2O_3$ ), 接着  $C_3O_2$  也会分离, 仅剩余二聚体—— $C_2O_3$ <sup>[26,27]</sup>. 但在 1998 年, 有实验组经过更加精确的红外分析法和拉曼分析法得出了相悖的结论——没有任何证据证明  $C_3O_2$  分子的存在, 同时也就不能推断出  $C_2O_3$  二聚体的存在<sup>[14]</sup>. 同年, 有研究表明 CO 在低压下更易形成五环状的 CO 高聚物<sup>[15]</sup>. 随着科技的进步, CO 晶体材料的研究得到了广泛的发展, 不断有新的发现被报道, 从 0 GPa 到 80 GPa, 压强不断升高的过程中, CO 气体发生了一系列变化, 由气体到高聚物、到分子晶体、到原子晶体, Sun 等<sup>[16]</sup> 给出了系统详细的分析. 研究显示, CO 分子晶体结构要比 CO 高聚物更稳定, 链状的 CO 晶体结构要比分子晶体稳定. 当压强为 0 GPa 时,  $Pnma$  和  $P2_1/m$  空间群 CO 晶体结构要比  $\alpha$  相的 CO 分子晶体在能量上低 0.18 eV/CO, 而  $\alpha$  相的 CO 分子晶体是由液态 CO 在低温大气压下结晶形成的<sup>[18]</sup>, 在低压下,  $Pnma$  和  $P2_1/m$  空间群的 CO 晶体结构是目前研究中最稳定的结构状态.

在低压下, Sun 等<sup>[16]</sup> 认为, 通过共价键和范德瓦耳斯力形成的链状晶体结构是 CO 的最稳定结构. 纳米管束结构内部是共价键, 管与管之间是范德瓦耳斯力,  $Pnma$  和  $P2_1/m$  空间群的 CO 晶体结构也类似, 分子链内为共价键, 分子链之间为范德瓦耳斯力. 既然 CO 能够形成链状晶体, 那么 CO 能不能形成类似的管束状晶体呢? 以此推测, 本文设计了一种新型纳米管束状结构的 CO 晶体. 其内部由碳原子搭建成环状结构, 每个碳原子连接两个氧原子构成一个结构单元, 两个结构单元之间通过氧-氧共价键连接. 通过分析显示, CO 纳米管束结构中, 内部为碳五环时 (Bundles-5), 在能量上最稳定. 在 Bundles-5 中, 每个碳原子均为  $sp^3$  杂化, 且碳原子与碳原子的夹角约为  $109.5^\circ$ , 接近于金刚石的杂化方式, 因此 Bundles-5 在所有管束状结构中最稳定. 计算分析表明, 低压下 Bundles-5 晶体结构的能量比空间群为  $Pnma$  和  $P2_1/m$  的 CO 链状晶体结构更低. 通过分析电子结构性质得知, 管束状晶体结构是宽带隙半导体, 而链状 CO 晶体是金属性质, 因为密度泛函理论会低估带隙的宽度, 本文中用杂化泛函 (HSE) 理论对五环纳米管的带隙进行了校正, 约为 4.44 eV. 新型纳

米管束状结构的 CO 晶体, 填补了 CO 晶体结构中无管束状结构的空白, 同时也打破了低压下 CO 晶体结构仅为金属性质的结论, 这为研究低压下 CO 的晶体结构提供了新的方向.

## 2 计算方法

本文运用基于密度泛函理论<sup>[28,29]</sup> 的第一性原理软件包 VASP<sup>[30,31]</sup> 计算分析了 CO 晶体的几何结构、能量性质、电子性质以及管束状结构的堆积方式. 第一性原理计算所选取的方法为投影缀加平面波方法, 电子和电子之间的交换关联泛函采用的是广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来描述电子之间的相互作用<sup>[32,33]</sup>. 在 PBE 交换关联泛函的基础上, 通过杂化泛函理论<sup>[34,35]</sup> 对晶体的电子结构性质进行了校正. 通过测试, 截断能选取为 600 eV; 在结构优化的过程中, 纳米管结构的  $K$  点选为  $1 \times 1 \times 5$ ; 在电子结构性质的计算分析过程中,  $K$  点的选取更密集, 为  $1 \times 1 \times 9$ . 规定每种纳米管结构在  $z$  方向是周期性的, 而在  $x$  方向和  $y$  方向上, 固定 20 Å 的真空层, 以杜绝管与管之间的分子间相互作用力, 从而达到分析纳米管结构的目的. 对于纳米管束状结构, 依据纳米管结构横截面的不同, 采用不同的堆积方式将纳米管堆积成纳米管束状结构, 调整控制范德瓦耳斯力的参数使管与管之间存在范德瓦耳斯力. 对于纳米管束状结构, 在结构优化的过程中,  $K$  点选取为  $5 \times 5 \times 5$ , 而在电子结构性质的计算中  $K$  点为  $7 \times 7 \times 7$ . 通过 VASP 外接 PHONPY 软件包的方法计算声子谱, 进一步证明结构的稳定性, 声子谱超胞选取为  $1 \times 1 \times 9$ , 其高对称性  $K$  点的选取与 VASP 计算分析能带结构中  $K$  点的选取是一致的. 在本文中, 为体现分析的准确度, 所有对比性分析的调控参数都是完全一致的.

## 3 研究内容分析

### 3.1 纳米管结构的设计以及稳定性分析

根据碳原子与氧原子的成键方式, 本文中搭建了六种不同的 CO 纳米管. 因为碳原子最外层有四个价电子, 可以形成四条共价键, 氧原子最外层有六个价电子, 可以形成两条共价键, 因此纳米管的内部均由碳原子构成, 形成碳环, 由 3—8 个碳原

子组成, 每个碳原子除构成碳环的两条共价键, 还有连接氧原子的一条碳-氧共价键, 如图 1(a) 的内插图所示, 氧原子作为桥梁连接两个不同的碳环, 按照这个规律就构成内部由碳原子构成碳环, 通过氧原子连接碳环在  $z$  方向上形成无限长的 CO 纳米管结构. 根据 Bader 电荷分析可知, 无论是何种纳米管, 每个原胞中, 碳原子最外层的电子密度是相同的, 即碳原子是等价的, 同样氧原子最外层的电子密度也是相同的, 即原胞中每个氧原子也是等

价的, 每个原胞中, 每个碳原子向与其连接的氧原子转移 0.95—0.99 个电子, 如表 1 所列, 两者形成共价键. 在图 1(a) 中每个氧原子连接两个碳原子, 原胞中一个碳原子, 隔壁原胞中一个碳原子, 每个碳原子为氧原子提供一个电子形成共价键, 恰好与 Bader 分析相对应. 按照内环碳原子的个数, 这些纳米管被命名为 Tube-3, Tube-4, Tube-5, Tube-6, Tube-7, Tube-8, 图 2(b) 即为 Tube-3—Tube-8 的横截面图.

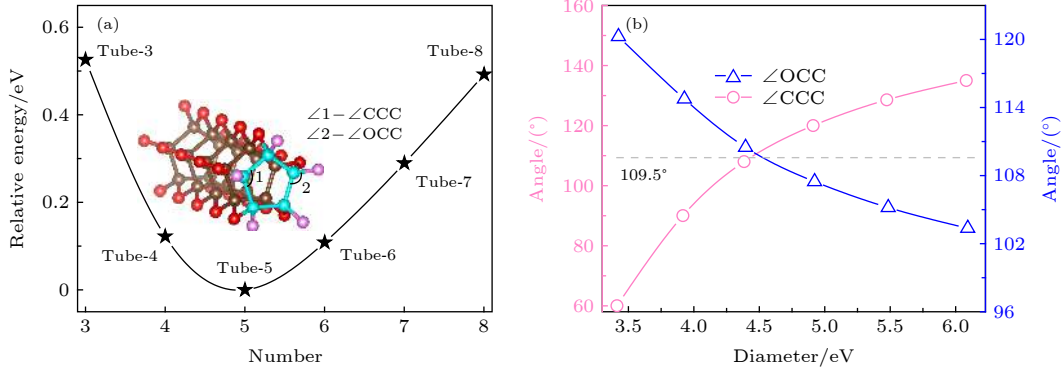


图 1 (a) 每种 CO 纳米管的相对能量; (b) 每种 CO 纳米管键角相对于直径的函数图像

Fig. 1. (a) Relative energy of each CO nanotube; (b) the bond angle as a function of the diameter of each CO nanotube.

表 1 CO 纳米管的键长  $d_{C-C}$  和  $d_{C-O}$ , 每个 CO 单元的总能量  $E_{tot}$  和形成能  $E_{coh}$ , 以及纳米管每个原胞中碳原子转移给氧原子的电荷数  $C_{CHG}-O_{CHG}$

Table 1. Structural parameters of Tube-3—Tube-7, where  $d_{C-C}$  is bond length between carbon atoms,  $d_{C-O}$  is bond length between carbon atom and oxygen atom; total energy ( $E_{tot}$ ) and cohesive energy ( $E_{coh}$ ); electron transfer from carbon atom to oxygen atom ( $C_{CHG}-O_{CHG}$ ).

	$d_{C-C}/\text{\AA}$	$d_{C-O}/\text{\AA}$	$E_{tot}/\text{eV}\cdot\text{CO}^{-1}$	$E_{coh}/\text{eV}\cdot\text{CO}^{-1}$	$C_{CHG}-O_{CHG}/e$
Tube-3	1.53	1.40	-14.61	0.16	0.99
Tube-4	1.58	1.40	-15.01	-0.24	0.99
Tube-5	1.58	1.41	-15.13	-0.36	0.98
Tube-6	1.61	1.41	-15.03	-0.25	0.95
Tube-7	1.64	1.40	-14.84	-0.07	0.96
Tube-8	1.67	1.40	-14.64	0.13	0.93

每种纳米管的重复单元 (即原胞) 的碳原子个数是不一样的, 碳环的直径也是不一样的, 也就意味着环与环之间的桥梁, 即氧原子的相对位置也是有区别的, 为了解决这些问题, 沿着周期性方向上的晶格扫描过程是必不可少的. 按照纳米管设计的原则,  $z$  方向为纳米管的周期性方向, 所以在此方向晶格基矢是放开的, 在  $x$  方向和  $y$  方向晶格基矢均为固定值, 20 Å 的真空层, 以隔绝纳米管之间的相互作用. 当然原胞中的原子坐标是放开的. 通过晶格扫描, 以纳米管在  $z$  方向上的晶格基矢长度为

横坐标, 以能量为纵坐标, 做出不同纳米管随着  $z$  方向上晶格基矢长度变化的能量分析图, 如图 2(a) 所示. 通过图像可知, 构成纳米管内部碳环的碳原子数越少即碳环直径越细, 环与环之间的距离越远, 当然, 从能量上比较碳五环结构的纳米管能量最低, 即五环纳米管结构 (Tube-5) 是最稳定的纳米管结构, 这与之前的研究有一定的相符性, CO 气体在低压下容易形成五边形结构<sup>[15]</sup>. 由图 2 的能量分析图还可以看出, 碳四环和六环的 CO 纳米管 (Tube-4 和 Tube-6) 能量相对较低, 结构较稳

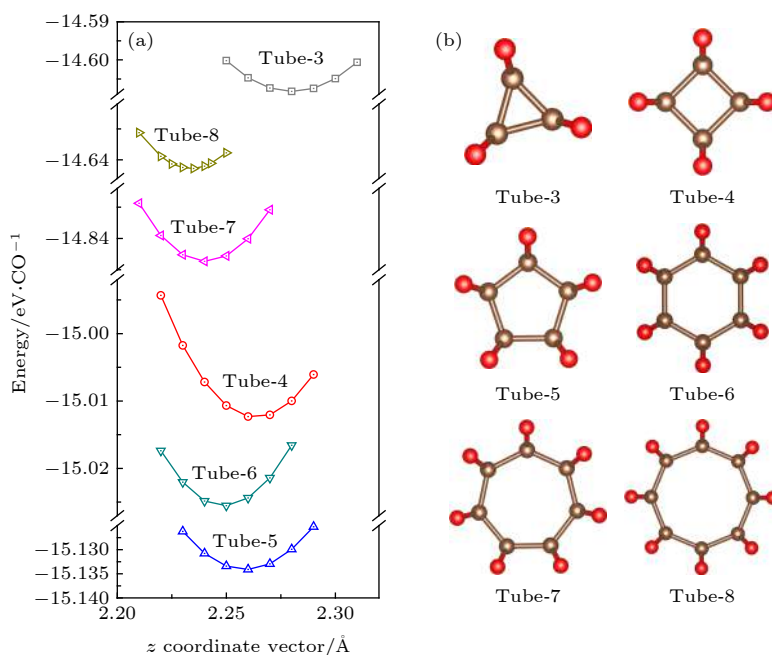

 图 2 各纳米管  $z$  方向晶格扫描能量图 (a) 和横截面图 (b)

 Fig. 2. Lattice scanning energy diagrams (a) and cross sections (b) of various nanotubes according to  $z$  direction.

定, 而碳三环、七环和八环的纳米管结构 (Tube-3, Tube-7 和 Tube-8) 能量较高. 根据形成能的计算公式  $E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{gas}}$ , 其中  $E_{\text{tot}}$  为体系平均到每个 CO 单位上的总能量,  $E_{\text{gas}}$  为气态 CO 分子的总能量, 所得到的形成能平均到每个 CO 单位上为  $E_{\text{coh}}$ , 所得结果如表 1 所列, Tube-3 和 Tube-8 的形成能大于零, 虽然 Tube-7 的数值小于零, 但是能量较高, 而 Tube-4, Tube-5 和 Tube-6 纳米管的形成能比较低, 相对更稳定. 基于以上能量分析, 在接下来的研究过程中, 本文仅对在能量上较稳定的 Tube-4, Tube-5 和 Tube-6 进行对比讨论, 而 Tube-3, Tube-7 和 Tube-8 纳米管不再讨论.

通过晶格基矢的扫描得知, Tube-5 纳米管碳环与碳环之间的距离是 2.26 Å, 即  $z$  方向上的基矢即为 2.26 Å. 以碳环的碳原子个数为横坐标, 以每种纳米管最稳定能量相对于 Tube-5 纳米管的相对能量为纵坐标, 即 Tube-5 纳米管的能量为零, 做出相对能量与碳环碳原子个数的曲线图 (图 1(a)). 通过图像可知, Tube-5 纳米管能量最低, 即最稳定.

那么 Tube-5 CO 纳米管最稳定的原因是什么呢? 图 1(a) 中, 以 Tube-5 的结构为例, 三个碳原子构成的正  $N$  边形的内角, 即碳-碳-碳角 ( $\angle 1 - \angle \text{CCC}$ ), 每个碳原子与桥梁氧原子以及相邻碳原子构成外角, 即氧-碳-碳角 ( $\angle 2 - \angle \text{OCC}$ ). 内

角和外角随 CO 纳米管直径的变化规律如图 1(b) 所示. 通过分析六种 CO 纳米管中碳原子的两种键角, 得到以下结论: 随着直径的变大, 内角越来越大, 外角越来越小. 而 Tube-5 纳米管的内角和外角分别为  $108.0^\circ$  和  $110.5^\circ$ , 恰好与金刚石的键角 ( $109.5^\circ$ ) 最为相近. 因此 Tube-5 CO 纳米管中碳原子的杂化方式, 最接近于金刚石中的碳原子, 即  $\text{sp}^3$  杂化, 而其他纳米管的碳原子杂化方式是不完全的  $\text{sp}^3$  杂化. 碳位于第四主族, 具有三种截然不同的杂化方式:  $\text{sp}$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}^3$ . 自然界中目前发现的天然碳单质为石墨 ( $\text{sp}^2$  杂化)、金刚石 ( $\text{sp}^3$  杂化) 和无定形碳. 由图 1(b) 分析可知, Tube-5 纳米管的杂化方式与金刚石最接近, 这可以解释为什么 Tube-5 纳米管最稳定. 与此同时, 对于不同纳米管的键长我们也进行了定量的分析, 如表 1 所列, 在不同的纳米管中, 碳-氧键的键长处于 1.40—1.41 Å 之间, 并不受 CO 纳米管直径变化的影响, 而碳-碳键的键长随着纳米管直径的增大而增大, 在相同的计算参数下, 金刚石碳-碳键长为 1.55 Å, 其数值介于 Tube-3—Tube-5 键长之间. 当然验证新型材料是否稳定的方式有很多种, 能量上是否收敛仅仅是一个方面. 目前, 用声子谱是否有虚频也是验证能量稳定性的方式之一, 为此, 本文通过 PHONOPY 软件包计算分析了 Tube-4, Tube-5 和 Tube-6 三种纳米管的声子谱, 如图 3(a)

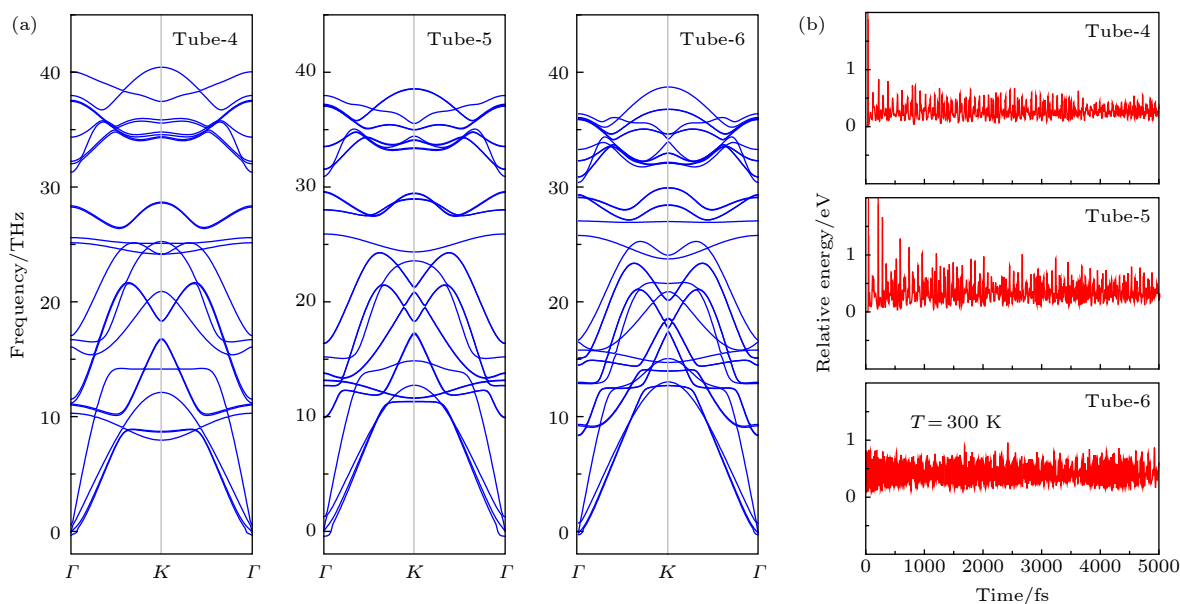


图3 (a) Tube-4—Tube-6的声子谱; (b) 分子动力学模拟图像

Fig. 3. (a) Phonon spectra and (b) evolution of energy as a function of time during the molecular dynamics simulations at 300 K of Tube-4— Tube-6.

所示, 这三种纳米管均没有虚频, 再一次验证了 Tube-4, Tube-5 和 Tube-6 三种 CO 纳米管在能量上的稳定性. 为证明纳米管的热力学稳定性, 在室温下 ( $T = 300\text{ K}$ ), 每种纳米管以 1 fs 的速度振动 5000 步, 纳米管材料的结构保持不变, 而且能量趋近于稳定值, 如图 3(b) 所示, 虽然模拟时间很短, 但也在一定程度上验证了纳米管材料的热力学稳定性.

### 3.2 CO 纳米管束的稳定性分析和电子结构性质预测

最新研究表明, 通过范德瓦耳斯力堆积而成的 CO 纳米链的晶体结构, 比 CO 分子晶体结构更稳定, 其空间群为  $Pnma$  和  $P2_1/m$ , 并且在低压下, 链状晶体结构是目前发现的最稳定结构 [16]. 而我

们提出的 CO 纳米管也可以通过范德瓦耳斯力堆积形成三维晶体结构, 类似于碳纳米管束状结构. 表 2 列出了三种纳米管按照不同的密堆积方式计算得出的总能量, 通过计算分析能量的稳定性, 三种较稳定的 CO 纳米管堆积方式如图 4 所示, 将 CO 纳米管束状晶体结构分别命名为 Bundles-4, Bundles-5 和 Bundles-6. Bundles-4 纳米管束状晶体是正方格子, 而 Bundles-5 和 Bundles-6 通过六

表 2 CO 纳米管束不同密堆积方式的总能量 (单位: eV/CO)

Table 2. Total energy of different dense packing modes of nanometer tube bundles (in eV/CO).

	Bundles-4	Bundles-5	Bundles-6
Square	-15.149	-15.268	-15.159
Hexagon	-15.146	-15.276	-15.161

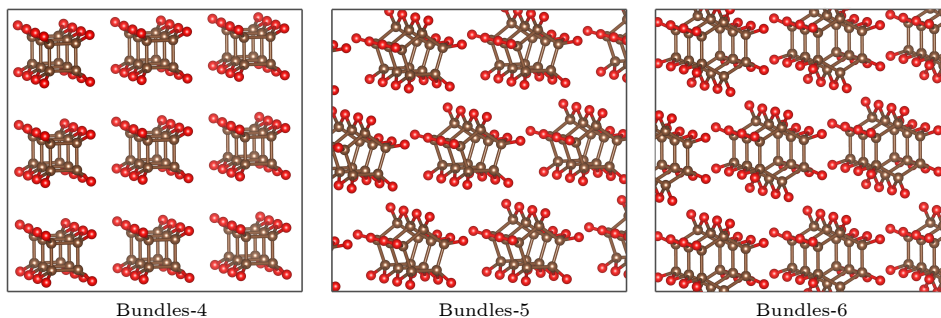


图 4 Tube-4—Tube-6 纳米管堆积而成的纳米管束结构

Fig. 4. Structure diagram of nanotube bundle.

角密堆积方式构建而成. 纳米管内是共价键相互作用, 而纳米管之间是范德瓦耳斯力相互作用, 这与碳纳米管束是完全一致的.

之前的研究显示链状晶体结构在低压下是最稳定的结构, 比 CO 分子晶体还要稳定, 而这两种链状结构和纳米管束状结构的共同点在于: 均有单条纳米带或者纳米管通过范德瓦耳斯力堆积形成晶体, 内部主要是共价键的作用, 链与链、管与管之间是范德瓦耳斯力的相互作用. 为此, 我们将 CO 纳米管束状晶体结构和  $Pnma$  和  $P2_1/m$  这两种链状结构进行分析对比, 图 5(a) 给出了这三种结构随着压强增大焓值的变化量. 其中焓值是通过公式  $H = U + PV$  计算所得,  $U$  为 0 K 下结构的内能值,  $P$  为晶体结构外部环境的静水压强,  $V$  为每个 CO 单元的体积. 通过图 5(a) 的对比分析可知, 在 10 GPa 以下的低压下, Bundles-5 纳米管束状晶体结构比  $Pnma$  和  $P2_1/m$  两种链状晶体结构更稳定. 在非常小的压强下, 如 1 GPa 以下, Bundles-4 和 Bundles-6 纳米管束状晶体结构不如  $Pnma$  和  $P2_1/m$  两种晶体结构稳定. 但随着压强的增大, 管束状结构的晶体结构变得更稳定,

特别是 Bundles-6 纳米管束晶体, 当压强大于 1 GPa 时, 它的稳定性就大于  $P2_1/m$  和  $Pnma$  两种链状晶体. 在压强大于 8.6 GPa 时, 其稳定性就超越了 Bundles-5 纳米管束状结构. 因此通过焓值的变化可以判定, 在低压下 CO 纳米管束状结构更稳定.

晶体的电子结构性质受共价键的影响比较大, 受分子间相互作用力的影响较小. 如图 5(b) 所示, 本文以 Bundles-5 CO 纳米管结构为例, 研究 CO 纳米管的晶体结构参数随压强的变化. 在图 5(b) 中, 纳米管结构的共价键对于压强的变化并不敏感, 无论是碳-碳共价键还是碳-氧共价键在压强增加时, 其变化非常小, 但是纳米管间的距离对于压强来说是十分敏感的, 压强越大, 管间距越近, 也就意味着晶格体积越小. 虽然随着压强的增加, 共价键变化很小, 分子之间的相互作用力, 即范德瓦耳斯力变化还是很大的. 但众所周知, 范德瓦耳斯力对于材料的电子结构性质的影响是有限的, 可以忽略, 所以文中用纳米管 Tube-4, Tube-5, Tube-6 的电子结构性质来预测纳米管束 Bundles-4, Bundles-5, Bundles-6 的电子结构性质. 如图 6 所示, 通过分析 Tube-4—Tube-6 CO 纳米管能带结构图可知, CO 纳米管结构均为非直接带隙的半导体, 相应的带隙大小分别为 2.60, 2.93 和 3.07 eV. 由于 PBE 泛函的交换关联算法一般都会低估材料的带隙, 因此本文采用杂化关联泛函 (HSE06) 的方式校正了纳米管结构的带隙, 校正后, Tube-5 CO 纳米管结构的带隙为 4.44 eV, 但能带随高对称性点的变化趋势是一样的. 由此可以推断出, CO 的纳米管束状晶体结构应该是宽带隙的半导体. 相对于  $Pnma$  和  $P2_1/m$  两种链状晶体的金属

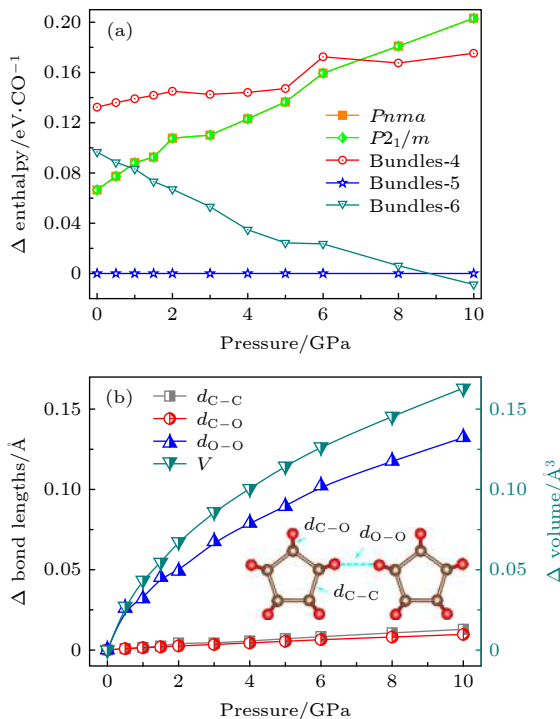


图 5 (a) 五种不同一氧化碳晶体的焓变函数; (b) Bundles-5 带隙和结构参数随压强的变化

Fig. 5. (a) Enthalpy function of five different kinds of carbon monoxide crystals; (b) band gap and structural parameters vary with pressure of Bundles-5.

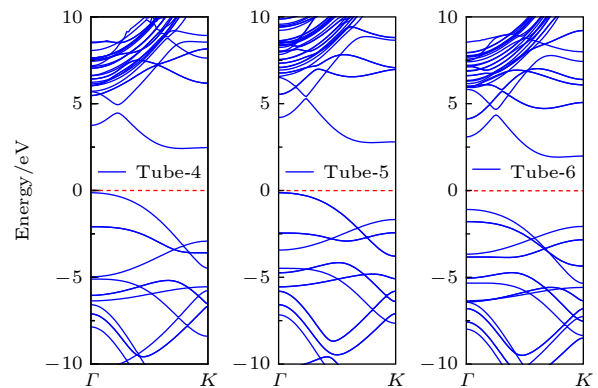


图 6 Tube-4—Tube-6 的能带结构

Fig. 6. Band gap of Tube-4—Tube-6.

性质, CO 纳米管束状晶体的电子结构与链状晶体截然不同, CO 纳米管束状结构为半导体性质. 因此可知低压下, CO 的固态相既可以是金属, 也可以是半导体.

## 4 结 论

本文设计提出一种新型 CO 低压下的固态相——纳米管束状结构. 通过晶格基矢的扫描分析, Tube-5 CO 纳米管具有能量的最稳定性, 原因主要为 Tube-5 CO 纳米管中碳原子的杂化方式与金刚石最相近. 声子谱的计算分析显示 Tube-4—Tube-6 CO 纳米管均没有虚频, 从而验证了 CO 纳米管的稳定性. 不同压强下, 焓值的结果证明 CO 纳米管束状材料比  $Pnma$  和  $P2_1/m$  空间群的链状晶体在能量上更稳定. 并且 CO 纳米管束状材料打破了 CO 固态仅为金属的猜想, 也可能是半导体, 甚至未来还会存在绝缘体. CO 纳米管束状晶体设计的提出不仅丰富了低压下 CO 晶体结构与电子性质的多样性, 还为分析 CO 固态相提供了新的研究方向.

感谢山东大学物理学院赵明文教授、山东建筑大学杨博博士以及河南农业大学刘小标老师的讨论.

## 参考文献

- [1] Ashcroft N W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 187002
- [2] Yoo C S, Cynn H, Gygi F, Galli G 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5527
- [3] Eremets M I, Gavrilin K A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nat. Mater.* **3** 558
- [4] Yoo C S 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 7949
- [5] Santoro M, Gorelli F A, Bini R, Salamat A, Garbarino G, Levelut C, Cambon O, Haines J 2014 *Nat. Commun.* **5** 3761
- [6] Zhou R L, Qu B Y, Dai J, Cheng Z 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011030
- [7] Evans W J, Lipp M J, Yoo C S, Cynn H 2006 *Chem. Mater.* **18** 10
- [8] Schettino V, Roberto B 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 1951
- [9] Raza Z, Pickard C J, Pinilla C, Saitta A M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 235501
- [10] Naghavi S S, Crespo Y, Martoná K R, Tosatti E 2015 *Phys. Rev. B* **91** 224108
- [11] Pickard C J, Needs R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 125702
- [12] Sun J, Klug D D, Martoná K R, Montoya J A, Lee M S, Scandolo S, Tosatti E 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 6077
- [13] Boulard E, Pan D, Galli G, Liu Z, Mao W L 2015 *Nat. Commun.* **6** 6311
- [14] Lipp M, Evans W J, Garcia-Baonza V, Lorenzana H E 1998 *Low Temp. Phys.* **111** 247
- [15] Bernard S, Chiarott G L, Scandolo S, Tosatti E 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2092
- [16] Sun J, Klug D D, Pickard C J, Needs R J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 145502
- [17] Lipp M J, Evans W J, Baer B J, Yoo C S 2005 *Nat. Mater.* **4** 211
- [18] Cromer D T, Schiferl D, Lesar R, Mills R T 1983 *Acta Crystallogr C* **39** 1146
- [19] Ma, Y M, Oganov A R, Li Z W, Xie Y, Kota Kos Ki J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 065501
- [20] Santoro M, Gorelli F A 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 918
- [21] Plasienska D, Martoňák R 2014 *Phys. Rev. B* **89** 134105
- [22] Lu C, Miao M, Ma Y 2013 *Am. Chem. Soc.* **135** 14167
- [23] Datchi F, Mallic K B, Salamat A, Rousse G, Ninet S, Garbarino G, Bouvier P, Mezouar M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 144101
- [24] Datchi F, Mallic K B, Salamat A, Ninet S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 125701
- [25] Polian A, Loubeyre P, Boccara N 1989 *Simple Molecular System at Very High Density* (New York: Plenum Publishing Corporation) pp221–236
- [26] Mills R L, Schiferl D, Katz A L, Olinger B W 1984 *J. Phys. Colloq.* **45** 186
- [27] Yang N L, Snow A, Haubenstock K H, Bramwell F B 1978 *J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed.* **16** 1909
- [28] Ordejón P, Artacho E, Soler J M 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10441
- [29] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [31] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [34] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M J 2006 *Chem. Phys.* **124** 219906
- [35] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207



# First-principles prediction of carbon monoxide nanotube bundles in low pressure phase\*

Zhou Hong-Cai<sup>1)</sup> Huang Shu-Lai<sup>1)</sup> Li Gui-Xia<sup>1)</sup> Yu Gui-Feng<sup>1)</sup>  
Wang Juan<sup>1)</sup> Bu Hong-Xia<sup>2)†</sup>

1) (*Science and Information College, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Engineering, Qilu Normal University, Jinan 250200, China*)

( Received 13 April 2019; revised manuscript received 19 July 2019 )

## Abstract

The crystal structure of carbon monoxide has been studied for more than half a century. The internal structures of low-pressure carbon monoxide crystals have been investigated by means of infrared analysis and Raman analysis, and the internal structure of carbon monoxide has also been studied through computational analysis. Previous studies showed that carbon monoxide can produce different phase transitions at different pressures, and thus forming new polymers with new physical properties such as electrical, optical and mechanical properties. In this paper, from first-principles calculations, we propose six nanotube structures made of carbon monoxide, named Tube-3–Tube-8. The nanotubes are packed into the nanotube bundles, and carbon monoxide nanotube bundle structures that are similar to carbon nanotube bundles are constructed by first-principles calculation. We study the structural, energy and electronic properties of the nanotubes and nanotube bundles. In order to evaluate the relative stability of the predicted nanotubes, we calculate the cohesive energy and phonon spectrum, and we also carry out the molecular dynamics analysis. The results show that there are three nanotubes (Tube-4–Tube-6) that are relatively stable, of which Tube-5 nanotube is the most stable phase. We attribute the stability of Tube-5 to  $sp^3$ -hybridized C atoms being nearest to the hybridized atoms of diamond. Then we investigate nanotube bundles from the three stable nanotubes, and accordingly name them Bundles-4–Bundles-6. We calculate the enthalpy function under pressure and compare it with the enthalpy function of several known carbon monoxide molecular crystal and chain crystal, which are the most stable structures according to the current studies. More pleasingly, we find that these nanotube bundles are more stable than these carbon monoxide molecular crystal and chain crystal at low pressure. In addition, by calculating the energy bands of Tube-4–Tube-6, we can deduce that these nanotube bundles (Bundles-4–Bundles-6) are all wide band gap semiconductors, which are entirely different from molecular and chain crystals that are metals. We expect that the discovery of nanotube bundle structures will increase the diversity of carbon monoxide crystal under low pressure, and provide a new understanding of exploring the internal structure of carbon monoxide crystal.

**Keywords:** carbon monoxide crystal, nanotube bundle structure, low-pressure phase, first-principles

**PACS:** 71.10.–w, 71.15.Mb, 71.20.–b

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190539

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604170), the Scientific Research in Universities of Shandong Province, China (Grant No. J16LJ06), and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2014AQ018).

† Corresponding author. E-mail: buhx666@163.com