

一维纳米限域物质的结构

常静 陈基

One-dimensional structures in nanoconfinement

Chang Jing Chen Ji

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 126101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220035

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220035>

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

纳米结构及浸润性对液滴润湿行为的影响

Effects of base angle and wettability of nanostructures on droplet wetting behaviors

物理学报. 2021, 70(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201584>

低维限域结构中水与物质的输运

Water and mass transport in low-dimensional confined structures

物理学报. 2019, 68(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182131>

钙钛矿电池纳米陷光结构的研究进展

Review of the research on nano-structure used as light harvesting in perovskite solar cells

物理学报. 2020, 69(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191660>

纳米结构超疏水表面冷凝现象的三维格子玻尔兹曼方法模拟

Three-dimensional lattice Boltzmann modeling of droplet condensation on superhydrophobic nanostructured surfaces

物理学报. 2019, 68(3): 030501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181665>

基于一维弹道导体的三端纳米线制冷机的性能优化

Performance optimization of three-terminal nanowire refrigerator based on one-dimensional ballistic conductor

物理学报. 2022, 71(2): 020501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211077>

金纳米结构表面二次电子发射特性

Secondary electron emission characteristics of gold nanostructures

物理学报. 2018, 67(8): 087902 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180079>

专题: 低维材料的新奇物性

一维纳米限域物质的结构*

常静 陈基†

(北京大学物理学院, 北京 100871)

(2022 年 1 月 6 日收到; 2022 年 2 月 25 日收到修改稿)

低维材料的结构探索是我们全面认识元素物态的关键. 近年来, 研究方法的发展使包括一维原子链在内的各种低维结构逐渐被报道. 根据一维限域材料的发展现状, 本文重点对直径 1 nm 以下单质材料的结构和物理性质进行了综述, 并简要总结了此类研究中常用的实验技术和理论方法. 希望通过材料结构特性的解读和研究方法的讨论, 说明目前理论计算层面存在的困难及需要面临的挑战, 并以此对一维限域材料的研究前景进行展望.

关键词: 一维材料, 纳米结构, 纳米限域环境**PACS:** 61.46.-w, 61.50.Ah, 61.43.Bn**DOI:** 10.7498/aps.71.20220035

1 引言

新物质和新结构的探索一直以来都是材料领域的重要研究内容. 外在物理条件的调控是实验上获得新结构的一种常用方法. 例如, 压强的调节可以使原子之间不同种类的成键方式 (包括共价键、离子键、氢键、金属键和范德瓦耳斯力) 和键合强度发生相对变化, 从而引起原子排列的改变. 原子之间成键方式越丰富, 不同种类的键合强度越接近, 其可能存在的结构越多样. 以冰为例, 它在不同压力区间存在丰富的相结构, 目前已知的冰相已超过 17 个^[1].

除了化合物, 物质结构的多样性也体现在单质材料上. 例如碳材料, 金刚石、石墨烯、碳纳米管、碳纳米带、碳纳米锥和碳巴基球等分别对应了碳元素的三维、二维、准一维和准零维结构, 它们都是极其重要的碳同素异形体^[2]. 其中, 以石墨烯和碳纳米管为首的低维材料是近些年的研究热点, 其性质与三维材料存在着较大的差异, 在许多应用中展

现出了优良的性能^[3].

事实上, 实验研究中的低维材料在自然环境中广泛存在^[4], 但制备方法的发展至关重要. 对于一般的诸如二维石墨烯和准一维碳纳米管等材料的研究, 目前主要采用至下而上的外延生长和至上而下的精细剥离等方法. 对于稳定性较低且制备难度较高的小尺度原子分子一维链结构的研究, 实验上一般通过将一维结构嵌入中空碳纳米管的方式来实现. 虽然这种方式形成的一维结构不是严格意义上的自由一维结构, 但是由于碳纳米管的化学活性比较低, 因此被认为是保持一维链结构稳定性和化学性质的一种较为有效的方式. 同时, 由于碳纳米管的一维约束空间有限且尺度变化多样, 所以它能以较为精确的方式调节限域材料的结构. 需要提到的是, 在碳纳米管的研究中, 手性指数是一个重要的参数, 它决定了碳纳米管的直径和电子结构^[5]. 在关于一维限域材料的讨论中, 碳纳米管的直径对限域材料的稳定性起主要作用, 但碳纳米管的手性是否会对限域材料的稳定性产生影响有待研究.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974024) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ji.chen@pku.edu.cn

一维限域材料的稳定性问题也是理论研究的重点. 自由的一维链状结构一般不稳定, 容易在结构优化过程中塌缩成其他的结构, 所以需要考虑加入约束原子的限域环境. 类比实验, 构建以碳纳米管为载体的经验势场是一种最直接高效的方式, 但是这种方法的问题在于精确的势场建立非常困难. 人们更多采用第一性原理密度泛函理论方法对碳纳米管和一维链组成的异质结构做相对准确的计算. 然而, 由于限域一维结构和碳纳米管在径向的晶格通常是非公度的, 直接的第一性原理计算同样存在困难. 一方面, 周期性匹配的结构意味着超胞体系的构建及随之而来的超额计算量. 另一方面, 碳纳米管的加入使周期性异质结材料内部一维链结构的晶格常数被固定, 极大地限制了链结构的搜索范围.

本文将通过对纳米限域环境下多种非金属单质一维结构的综述, 讨论上述实验及理论方法中存在的问题, 并结合自己的研究探讨理论上的可行性方案. 文章具体内容安排如下: 第 2 节将化学性质相似的元素归类在一起, 分别讨论第三、四主族(碳、硅、硼), 第五主族(氮、磷、砷、锑), 第六主族(氧、硫、硒)和第七主族(碘)的一维限域结构; 第 3 节讨论相关的实验技术和理论方法; 第 4 节为总结与展望.

2 限域材料的结构

2.1 第三、四主族元素

碳元素是第三主族元素中极其重要的元素, 其在自然界中的分布十分广泛. 碳原子的活性高, 成键方式独特, 以烷烃、烯烃和炔烃碳基分子结构为代表的 sp , sp^2 和 sp^3 杂化态是碳原子价电子轨道常见的杂化类型. 3 种杂化态组合构成了凝聚态材料体系中丰富的物质结构, 如包含 sp^3 杂化态的金刚石和非晶碳, 包含 sp^2 杂化态的石墨、石墨烯、纳米带和纳米管, 以及我们关注的含有 sp 杂化态的线性碳链等.

线性碳链的研究最早可以追溯到 20 个世纪 50 年代, Pitzer 和 Clementi^[6] 最先在实验中发现了 C_2 , C_3 或 C_5 链状基团. 随后, 人们利用石墨转化法、炔烃催化缩聚法及聚卤代乙烯还原法等方法制备出了一定长度的线性碳链(也称为卡宾链)^[7]. 为了有效延长和控制卡宾链的长度, Chalifoux 和

Tykwinski^[8] 提出了碳链末端加基团的方法使不同长度碳链结构能够在真空中维持稳定. 近年来, 随着技术的发展, 实验上成功制备出了原子数更多的碳链结构, 如 Shi 等^[9] 于 2016 年在碳纳米管中合成了最长由 6000 多个碳原子构成的多烯型碳链, 并通过透射电子显微术确认了它的稳定性. 除了卡宾型的碳链, 如图 1 所示的螺旋碳链结构也备受关注. 由于螺旋型碳链结构比较丰富且实验制备复杂, 其稳定性的讨论主要来自于理论研究. Yao 等^[10] 2016 年较为系统地研究了螺旋结构, 他们构建了不同参数的螺旋结构模型, 并使用力场方法对这些螺旋结构在不同管径碳纳米管的稳定性进行了讨论.

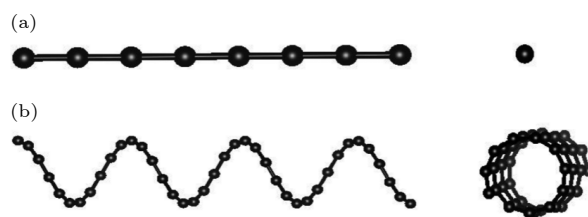


图 1 碳元素一维结构示意图 (a) C 元素一维卡宾直链; (b) C 元素一维螺旋链. 左侧为径向视角, 右侧为接近轴向的视角

Fig. 1. Schematic diagram of one-dimensional structures of carbon: (a) Carbyne chain; (b) carbon helical chain. Left and right panels are radial and axial view.

Si 元素与 C 元素属于同一族, 因此它们在结构和成键规律上有许多的相似性. 在已有的 Si 结构中, 真空中最为稳定的结构是与金刚石相似的 sp^3 成键态结构, 包括 Si-I, Si_5 , m- Si_{20} , Si_{136} , Si_{10} , Si_6 , hP- Si_{12} -Si 和 Si_{24} 等^[11-14]. sp^2 杂化态则主要出现在更低维的硅纳米线、硅纳米管^[15,16]、硅原子分子球型结构及硅烯中^[17,18], 但包含稳定 sp 杂化态的结构目前还没有报道. 事实上, 由于 Si—Si 键相对较弱, 改变 Si 原子的周围环境很容易改变其原子的结合方式而产生新的结构. 例如, 压力能够引起 Si—Si 键的变形、断裂和重组^[19], 从而诱导硅纳米晶的结构发生相变并产生丰富的亚稳态结构. 因此, 虽然目前还没有在实验和理论研究发现稳定的一维硅原子链, 但实验已经在二维的硅网络结构中发现了 sp 杂化的信号, 预示了稳定硅原子链存在的可能性^[20].

除了 C 和 Si 之外, B 原子也可能存在一维结构. B 原子之间的成键类型与 C 和 Si 相似, 目前报道的包括层状 B 结构在内的同素异构体至少有

16 种^[21]. 由于层状 B 结构与石墨烯结构相似, 因此类似卡宾链的线性 B 结构也极有可能存在. 2017 年, Liu 等^[22]通过理论计算发现了与 C 类似的 B 单原子直链和 B 纳米带一维结构, 验证了这种推测的合理性. 但由于这两种结构在实验中还没有相关的报道, 它们的热力学稳定性需要进一步的讨论.

2.2 第五主族元素

氮元素是第五族元素中的第一位元素, 其核外有 5 个价电子, 因而在特定条件下具有形成单键、双键和三键的能力. 自然状态下, 氮原子之间的三键作用较强, 所以氮元素最常见的单质形态是气态. 然而, 气态氮在高压条件下并不稳定, 线性氮三键能够断裂产生各种共价键态的聚合氮结构, 同时释放较高的能量, 所以氮材料也是一种非常典型的高能量密度材料^[23].

基于氮原子键态的变化规律, 研究发现氮元素在碳纳米限域条件下的聚合能够再现其高压下的键合方式而产生新的低维结构. Abou-Rachid 等^[24]通过密度泛函理论计算结构预测的方法发现了手性指数为 (5, 5) 的碳纳米管中扶手椅状 N_8 聚合链的形成. 他们从氮链与碳纳米管间电荷转移的角度出发, 解释了 N_8 聚合链的稳定性, 并指出 N_8 链保持原子链形状的关键是氮链和碳纳米管之间的排斥相互作用. 随后, Ji 等^[25]2019 年的扶手椅氮 N_8 原子链势垒研究中, 对扶手椅氮原子链的稳定性提出了质疑, 认为 N_8 链只是一种亚稳态结构. 为了理解扶手椅氮原子链稳定性的争议, Li 等^[26]

进一步研究了氮原子链与碳纳米管的相互作用. 他们考虑了一组不同的碳纳米管, 发现扶手椅结构与手性指数为 (9, 0) 的纳米相互作用确实比手性指数为 (5, 5) 的碳纳米管更强, 说明扶手椅型的氮链结构更有可能在 (9, 0) 限域碳纳米管中稳定存在. 比较遗憾的是, 实验中没有在限域碳纳米管中发现任何氮链稳定存在的证据, 只在手性指数为 (6, 6) 和 (7, 7) 的碳纳米管中观察到了 N_2 分子结构^[27]. 其原因一方面是由于氮分子的氮-氮三键极强, 只在极高的压力和温度条件下才能被打开从而形成单键和双键结构. 另一方面, 由于现有封装技术的不成熟, 氮原子填充率依然较小导致实验中无法观察到完整的聚合链结构.

与氮元素相比, 磷元素的同素异形体更加丰富, 例如常温常压条件下的三维黄磷和白磷结构, 二维黑磷和紫磷结构, 以及一维限域环境下发现的磷链结构等. Hart 等^[28]在磷原子限域实验研究中, 将磷加热气化后封装进碳纳米管中, 观测到了如图 2 所示的几种一维磷链结构. 这些一维结构在不同尺寸碳纳米管中出现频率的差异预示了碳纳米管直径对结构稳定性的影响, 需要更深入的讨论. 然而, 实验中的透射电子显微镜并不具备足够高的分辨率来表征所有复杂磷链结构的原子排列, 理论对碳纳米管限域环境下的一维磷结构的系统研究显得尤为重要. 为此, 通过第一性原理结合势场的方法, Hart 等^[28]进行了大量的结构搜索和稳定性计算. 他们在解释了实验已有观测图像的同时发现了几种新的一维磷结构, 并建立了这些一维磷结构稳定性随碳纳米管直径变化的关系. 如图 2 所示,

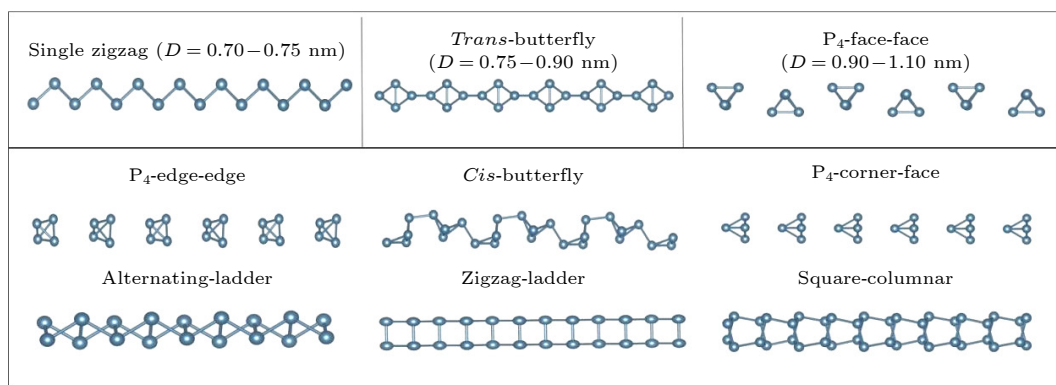


图 2 磷元素一维同素异形体链结构示意图. 其中第一行括号中 D 代表纳米管的直径, 不同一维限域磷结构稳定存在于相应的区间^[28]

Fig. 2. Structures of one-dimensional phosphorus. The D values in the bracket of the first row indicate the widths of carbon nanotube where the corresponding confined one-dimensional phosphorus are stable^[28].

研究结果显示随着限域尺寸的增大, 最稳定的链结构逐渐从简单的锯齿状链结构 (single zigzag) 转变成蝶状结构 (*trans*-butterfly) 及 P_4 分子链结构 (P_4 -face-face). 这些理论计算结果中的锯齿链结构和 P_4 分子链结构也分别是不同直径碳纳米管实验观察的结果^[28]. 理论结果的一致性在一定程度上说明了 Hart 等理论计算方法在结构预测中的可靠性, 但是实验与理论的结果也存在差异, 例如, 理论上 1 nm 左右碳纳米管限域环境中稳定存在的蝶状一维链结构在实验中尚未被发现; 实验图像暗示的稳定锯齿状梯形结构 (zigzag-ladder) 在理论计算中则是亚稳相, 需要进一步的解释.

此外, Zhang 等和 Deringer 等也对 P 元素的链状结构进行了研究. Zhang 等^[29]通过密度泛函理论预测了一种新型方形柱状一维磷结构, 认为这一结构具有更高的稳定性. Deringer 等^[30]总结了之前研究中关于 P 同素异形体结构的成键特征和基本单元, 并通过结构随机搜索的方式提出了包括螺旋链在内的以 P_8 单元为主体的多种 P 同素异形体结构. 研究扩充了 P 同素异形体的结构体系, 但是我们仍然不清楚这些复杂结构的稳定性情况.

与磷同族的 As 元素和 Sb 元素的探索也来自于 Hart 等^[31,32]一系列的研究. As 链结构的研究结果与 P 族元素相似, 图 3 给出了 As 元素限域实验中观察到的锯齿状 As 链、 As_4 链以及梯形锯齿 As 链结构图样, 而理论计算预测的稳定蝶状结构在实验中未能被观测到. 对于 Sb 元素的一维结构, 理论计算显示 Sb 一维链结构具有与 P 和 As 元素类似的特征. 但 Sb 原子尺寸大于 P 和 As, 实验填充操作比 P 和 As 更加困难, 所以 Hart 等在实验中只观察到了稳定的锯齿状梯形结构, 而理论计算中更稳定的 Sb 四面体结构结构也没有被发现.

从上面的讨论中, 无论实验研究还是理论计算, 现有技术及方法的不成熟导致目前的研究并不完善, 不同结构的稳定性在理论和实验上存在着较大的争议. 同时, 不同计算方法也影响结构稳定性的判断, 很难在不同限域结构的稳定性问题上给出定论. 需要通过改进理论计算方法, 提升实验技术进一步解决这些争议. Hart 等^[32]对 P, As 和 Sb 结构的研究中, 对链结构的电子性质也做了简单的讨论: P, As 和 Sb 三种元素的不同链状结构的性质跨越了金属、半导体和非金属, 这些性质研究是一维材料在未来电子学领域发挥重要价值的基础.

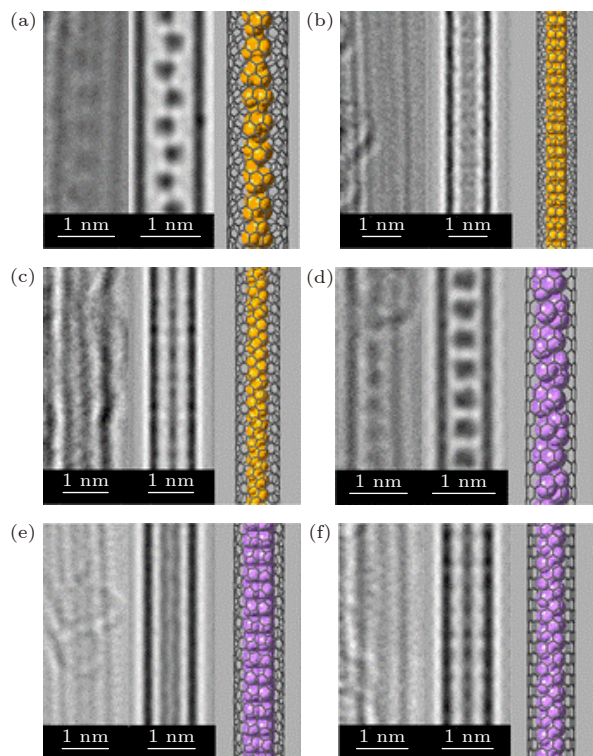


图 3 碳纳米管中一维 P((a)–(c)) 和 As((d)–(f)) 链结构高分辨率透射电子显微镜图像及其相应的结构示意图^[32]. 每幅图显示了实验图像(左)、模拟图像(中)以及相应原子模型(右). 结构包括 P_4/As_4 结构((a)和(d)), 锯齿梯形结构((b)和(e)), 以及锯齿单链结构((c)和(f))

Fig. 3. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imaging and structure models for one-dimensional phosphorus ((a)–(c)) and arsenic ((d)–(f)) in carbon nanotube^[32]. In each panel, from left to right is experimental image, simulated image and structure model, respectively. The structures include the tetrahedral molecular structure ((a), (d)), the zigzag ladder structure ((b), (e)) and the single zigzag chain structure ((c), (f)).

2.3 第六主族元素

从氧元素开始讨论第六主族元素. 通常, 我们所了解的氧单质结构是无序的气体分子结构. 2002 年, Kitaura 等^[33]在实验的微孔材料中, 观察到了一维限域氧原子排列结构的存在, 说明了氧元素在限域环境下形成链结构的潜在可能. 随后的研究中, Hanami 等^[34]利用分子动力学方法模拟了不同碳纳米管中可能出现的各种一维氧链结构(包括锯齿单链、直单链、锯齿梯形链、交叉梯形链等)并计算了它们的稳定性(图 4). 2014 年, Hagiwara 等^[35]提出了霍尔丹态的概念, 并指明氧分子具有 $S = 1$ 的自旋态, 这引发了更多关于氧元素一维结构存在性问题的思考. 与此同时, Massote 和 Mazzoni^[36]采用密度泛函理论的方法发现了一种长方体笼型

O₈ 链结构, 并讨论了 O₈ 链封装碳纳米管体系的电学性质.

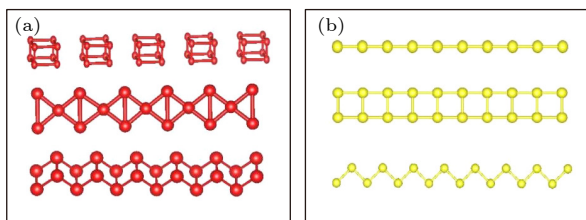


图 4 O 元素 (a) 和 S 元素 (b) 的典型一维同素异形体链结构示意图 [34] (a) 从上到下分别是长方体笼型 O₈ 链、交叉梯形结构和锯齿梯形结构; (b) 从上往下依次是单链结构、双链结构和锯齿单链结构

Fig. 4. One-dimensional allotropes of oxygen (a) and sulfur (b) [34]: (a) It shows a O₈ chain, an alternating ladder structure and a zigzag ladder structure from top to bottom; (b) It shows a single chain, a double chain and a zigzag chain structure from top to bottom.

其次讨论硫元素, S 元素因其在锂硫电池中的潜在应用价值而受到了广泛的关注 [37]. 单质硫的限域结构研究始于 20 世纪 80 年代 Springborg 和 Jones [38] 的密度泛函理论预测, 他们提出了直链和锯齿硫链结构在小管径碳纳米管中稳定存在的可能. 随后, Fujimori 等 [39] 通过高分辨透射电子显微镜, 确认了这些直链和锯齿限域链结构的存在, 并证实了硫链的金属性质 (图 5). 他们同时还报道了约束较小的大尺寸碳纳米管中类双锯齿型硫链结构的出现, 但是这一结构还没有被完全解析.

硒是第六主族中的第 3 个元素, 其当前的研究

主要集中在实验方面. 例如, Chancolon 等 [40] 在 2005 年对碳纳米管中的限域 Se 进行了 X 射线衍射实验, 观察到了 Se 结构的变化并发现了 Se 环的形成. 2013 年, 更特殊的 Se 双螺旋链结构也在 Fujimori 等 [41] 的高分辨透射电子显微镜实验中被观察到, 体现了其与 Se 体相结构相似的特征. 鉴于限域 Se 元素在理论方面研究的相对欠缺, 更多的一维结构有望在未来的研究中被进一步的发现.

2.4 第七主族元素

卤族元素的一维限域结构研究中, 碘原子的一维结构研究最为广泛. 前 3 种氟、氯和溴元素的原子结合倾向于形成强共价键的双原子惰性分子, 因而在真空中往往是气态, 其在一维限域环境中也只可能形成与氧气分子类似的弱连接分子链. 碘元素较为特殊, 一方面由于其具有比其他卤素原子更高的原子活性, 所以更容易形成多种聚合态. 另一方面, 碘原子与碳纳米管的结合相对较弱, 在填充过程中不易发生解离, 能够形成有限链结构. 事实上, 实验通过将碘元素注入到碳纳米管的方法成功制备了碘链结构 [42]. 较早的报道是 2000 年 Fan 等 [43] 实验观察到的碘双螺旋链. 在此基础上, 2007 年 Guan 等 [44] 进行了更系统的研究, 他们在透射电子显微镜下观察到了不同直径碳纳米管中稳定的单螺旋链、双螺旋链以及三螺旋链结构 (如图 6 所示). 2017 年, Komsa 等 [45] 在实验中观察到了限域环境下碘的常规锯齿状和线性原子链结构, 并通过

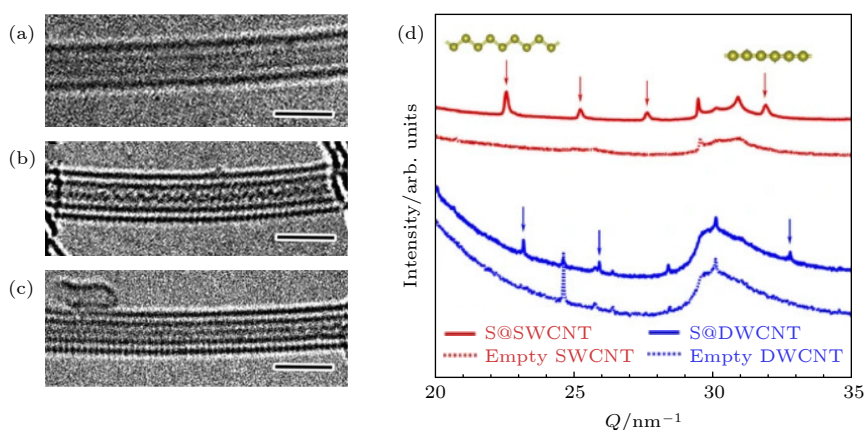


图 5 (a) 单臂碳纳米管中一维直线型硫链的高分辨透射电子显微镜图像 [39]; (b) 单臂碳纳米管中锯齿型硫链结构的高分辨透射电子显微镜图像 [39]; (c) 双臂碳纳米管中的一维线性链的高分辨透射电子显微镜图像 [39]; (d) 图 (a)–(c) 中结构对应的 X 射线衍射谱 [39]

Fig. 5. (a) HRTEM images of one-dimensional linear sulfur chain in single-wall carbon nanotube (CNT) [39]; (b) HRTEM images of the zigzag sulfur chain in single-wall CNT [39]; (c) HRTEM images of linear sulfur chain in double-wall CNT [39]; (d) X-ray diffraction curves of structures in panels (a)–(c) [39].

密度泛函理论方法, 提出了碘单原子链一维结构的变化规律:

1) 当填充密度较高时, 原子间平均距离较小的锯齿链最稳定. 而随着原子间距离的增加, 碘和碳纳米管之间的电荷转移发生变化, 碘链逐渐转变为线性链, 并发生不同程度的二聚和三聚化.

2) 对于不带电的碘线性链, 最稳定的状态是二聚化的链, 当碘线性链带电时, 会引起电荷密度波的不稳定性, 最终导致三聚体结构.

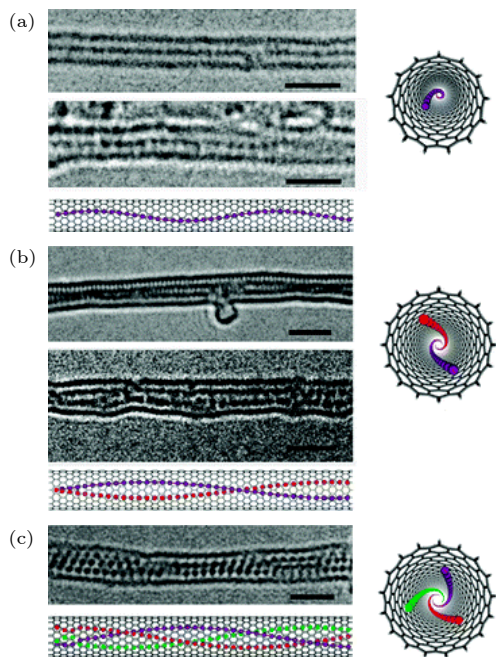


图 6 用单壁碳纳米管封装的碘原子链的高分辨电子显微镜图像^[44] (a) 直径 (1.05 ± 0.05) nm 单壁碳纳米管中的单螺旋碘链结构; (b) 直径 (1.30 ± 0.05) nm 单壁碳纳米管中的双螺旋碘链结构; (c) 直径 (1.40 ± 0.05) nm 单壁碳纳米管中的三螺旋碘链结构图

Fig. 6. HRTEM images of one-dimensional iodine chain in single-wall CNT^[44]: (a) Single helical iodine structure in CNT with diameter of (1.05 ± 0.05) nm; (b) double helical iodine structure in CNT with diameter of (1.35 ± 0.05) nm; (c) triple helical iodine structure in CNT with diameter of (1.45 ± 0.05) nm.

3 研究方法

3.1 实验研究

纳米限域尺度下一维结构的实验研究具有的挑战主要总结为两个方面. 一方面, 大多数的一维结构只在限域环境下才能稳定, 但是目前常用的碳纳米管封装方法依然不成熟, 一维限域结构不容易制备. 目前为止, Hart 等^[28,31] 在磷族元素上的尝

试是较为成功的例子之一, 但这些实验手段能否普遍的应用于其他元素有待观察. 另一方面, 实验上无法精确表征纳米管中的复杂封装结构是另一个难点. 现有的表征技术手段中, X 射线衍射技术比较常用, 它通常能够给出晶体的晶格结构, 但是无法给出一维材料的原子排布信息. 例如, 在氧链的研究中, 氧链的结构主要由氧分子的存在形式及其分子排列决定, 但是 X 射线衍射技术并不能够完整给出原子结构信息. 透射电子显微术是目前最好的原子结构表征技术, 但是目前报告的工作中还未能实现精确的原子级分辨. 原子链结构稍微复杂时, 这种方法的解析就变得非常困难. 以磷元素的研究为例, 目前的实验测量中仍然不能完整分辨出 P_4 分子的内部结构, 很难确定真实链结构的精确原子排列. 另外, 电子显微镜中更高能量分辨率的电子能量损失谱等也是辅助进一步确定原子结构排列方式和成键方式的一种手段. 除了结构的直接表征, 拉曼光谱等谱学测量技术也是一种相对较为便捷的方式, 它可以提供原子链的振动信息以辅助确定限域一维材料的结构.

3.2 理论计算

这一部分讨论纳米尺度下限域一维材料理论计算中的困难. 理论对于材料研究的第 1 个要素是对给定的结构进行能量计算. 正如前面引言中提到的, 目前大部分的研究都是采用单一的基于第一性原理的密度泛函理论或基于经验力场的分子动力学模拟方法, 但是这两类方法都存在各自的弊端. 前者在考虑一维限域结构的同时还需要处理碳纳米管的周期性问题, 计算量可能非常大. 对于分子动力学模拟, 由于一维限域材料研究较少, 可靠的经验力场匮乏, 而能够同时考虑一维限域材料和碳纳米管整个体系的势场则是更加稀缺. 目前的研究中, Hart 等^[28,31] 采用的混合密度泛函理论结合力场的方式是最准确高效的综合方案. 他们的基本思路是利用密度泛函理论处理一维材料之间的相互作用, 而将一维材料与纳米管之间的相互作用考虑成一个简单的限域势函数. 这种处理方式的优势在于: 一方面不再需要对碳纳米管的原子进行第一性原理计算; 另一方面, 由于碳纳米管与一维材料之间的相互作用比较弱且比较均匀, 所以这种处理能够最低程度地影响计算的精度. 但是这种方法也有缺陷, 比如当考虑的多个结构之间的能量差较小

时,力场部分的精度是一个可能影响预测准确性的重要因素.未来的研究中,可以通过采用机器学习的方法获得更加准确的限域势来实现更高精度的混合第一性原理计算.我们还可以使用机器学习力场取代混合计算中受限结构的第一性原理计算.需要指出的是,第一性原理的密度泛函理论本身也存在误差,为了得到更准确的结构稳定性数据,未来需要采用更精确的第一性原理总能计算方法(如量子蒙特卡罗方法)对不同结构进行计算.量子蒙特卡罗方法的使用不仅能够实现更加精确的计算,也可以提高力场的精度.

材料理论计算研究的第2个要素是结构预测.由于实验无法短时间内实现系统的结构预测,因此该领域主要的贡献来自于理论研究.三维和二维材料的研究中,结构搜索方法已经展示出了非常强大的预测能力.相比之下,一维限域结构的结构复杂性更低,所以主要的困难是如何将结构搜索与一维限域体系总能和力等物理量的计算结合.首要考虑的是分子动力学模拟方案,这种方法对于气态或者液态的结构的研究比较有效,而对于更加稳定的一维晶体结构研究存在一定的局限性.这里我们认为将 Hart 等^[28,31]采用的基于混合第一性原理计算的随机结构搜索方案进一步发展,可以作为目前比较适用的方案,并且可以拓展到其他元素中实现有效的结构预测.

4 总结与展望

一维材料因其明显区别于二维及三维材料的特殊性质而引起人们的关注.由于结构探索及稳定性的确定是材料研究首要关注的内容,因此本文重点综述了目前关于一维单质限域材料结构方面的研究.限域体系研究中,不同结构的稳定性通常取决于原子成键类型以及链结构原子间的相互作用,一维结构的稳定性很大程度上取决于限域环境.在不同尺度的限域空间中,变化的力场会影响原子的热力学稳定性,使原子排列方式发生变化而呈现新的结构.碳纳米管等限域空间是目前我们深入挖掘原子更多可能结合方式以及探索潜在一维材料的重要载体,且一维限域空间的引入能够实现一维材料结构应用层面的精准调控.

当然,系统地研究一维结构是相当复杂的,涉及对元素的深入理解,实验技术的应用和理论方法

的发展等多方面的内容.在碳纳米管的限域研究实验中,常用碳纳米管的直径只有几纳米甚至更小,对周围的环境、封装效率等操作有着极高的要求,这导致在理想条件下制备一维结构非常困难.除此之外,实验观测难点和理论计算方法的限制都是阻碍一维材料领域发展的重要因素.纵观本文提及的所有限域结构,即使是最简单的单质同素异形体结构的研究也存在较大空缺,复杂化合物限域结构的研究更是凤毛麟角,这也是本次讨论的重要结论之一.我们希望通过分析一维结构的现有研究,讨论理论和实验研究过程中需要克服的困难,来深入认识元素在限域环境下变化的本质,并相对全面地了解一维材料研究的发展现状.另外,本文虽然主要讨论的是一维限域物质的结构特征,但是仍然需要提到它们的性质研究.有研究表明,同元素材料的不同链结构可能会具有包括力学性质、电子结构、反应活性等方面的物理化学性质差异.总体而言,一维限域物质的研究还处于基础阶段.随着更可控材料生长方法的实现,更高分辨表征技术的突破,以及更精确计算方法的发展,一维限域材料丰富的结构和物性研究有望被进一步挖掘,这些都是未来有效利用一维材料的重要基础.

参考文献

- [1] Zhu C Q, Gao Y R, Zhu W D, Liu Y, Francisco J S, Zeng X C 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 7449
- [2] Georgakilas V, Perman J A, Tucek J, Zboril R 2015 *Chem. Rev.* **115** 4744
- [3] De Volder M F L, Tawfik S H, Baughman R H, Hart A 2013 *Science* **339** 535
- [4] Allen M J, Tung V C, Kaner R B 2010 *Chem. Rev.* **110** 132
- [5] Charlier J C, Blase X, Roche S 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 677
- [6] Pitzer K S, Clementi E 1959 *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4477
- [7] Gibtner T, Hampel F, Gisselbrecht J P, Hirsch A 2002 *Chem. Eur. J.* **8** 408
- [8] Chalifoux W A, Tykwinski R R 2010 *Nat. Chem.* **2** 967
- [9] Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer J C, Peterlik H, Wanko M, Cahangirov S, Rubio A, Lapin Z J, Novotny L, Ayala P, Pichler T 2016 *Nat. Mater.* **15** 634
- [10] Yao Z, Liu C J, Li Y, Jing X D, Meng F S, Zheng S P, Zhao X, Li J H, Qiu Z Y, Yuan Y, Wang W X, Bi L, Liu H, Zhang Y P, Liu B B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 096105
- [11] Fan L L, Yang D R, Li D S 2021 *Materials* **14** 3964
- [12] Luo K, Zhao Z S, Ma M D, Zhang S S, Yuan X H, Gao G Y, Zhou X F, He J L, Yu D L, Liu Z G, Xu B, Tian Y J 2016 *Chem. Mater.* **28** 6441
- [13] Sung H J, Han W H, Lee I H, Chang K J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 157001
- [14] Huang W Q, Ouyang T, Tang C, He C Y, Li J, Zhang C X, Zhong J X 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 215108
- [15] Yang T H, Chen C H, Chatterjee A, Li H Y, Lo J T, Wu C

- T, Chen K H, Chen L C 2003 *Chem. Phys. Lett.* **379** 155
- [16] Wu H, Chan G, Choi J W, Ryu I, Yao Y, McDowell M T, Lee S W, Jackson A, Yang Y, Hu L B, Cui Y 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 310
- [17] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [18] Yao Y, McDowell M T, Ryu I, Wu H, Liu N, Hu L B, Nix W D, Cui Y 2011 *Nano Lett.* **11** 2949
- [19] Olijnyk H, Sikka S K, Holzapfel W B 1984 *Phys. Lett. A* **103** 137
- [20] Khokhlov A F, Mashin A I, Khokhlov D A 1998 *JETP Lett.* **67** 675
- [21] Oganov A R, Chen J H, Gatti C, Ma Y Z, Ma Y M, Glass C W, Liu Z X, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
- [22] Liu M J, Artyukhov V I, Yakobson B I 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2111
- [23] Eremets M I, Gavriluk A G, Trojan I A, Dzivenko D A, Boehler R 2004 *Nat. Mater.* **3** 558
- [24] Abou-Rachid H, Hu A G, Timoshevskii V, Song Y F, Lussier L S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 196401
- [25] Ji W, Timoshevskii V, Guo H, Abou-Rachid H, Lussier L S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 021904
- [26] Li Y L, Bai H C, Lin F X, Huang Y H 2018 *Physica E* **103** 444
- [27] Kramberger C, Thurakitseree T, Koh H, Izumi Y, Kinoshita T, Muro T, Einarsson E, Maruyama S 2013 *Carbon* **55** 196
- [28] Hart M, White E R, Chen J, McGilvery C M, Pickard C J, Michaelides A, Sella A, Shaffer M S P, Salzmann C G 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 8144
- [29] Zhang J Y, Fu C C, Song S X, Du H C, Zhao D, Huang H Y, Zhang L H, Guan J, Zhang Y F, Zhao X L, Ma C S, Jia C L, Tománek D 2020 *Nano Lett.* **20** 1280
- [30] Deringer V L, Pickard C J, Proserpio D M. 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 15880
- [31] Hart M, Chen J, Michaelides A, Sella A, Shaffer M S P, Salzmann C G 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 11649
- [32] Hart M, Chen J, Michaelides A, Sella A, Shaffer M S P, Salzmann C G 2019 *Inorg. Chem.* **58** 15216
- [33] Kitauro R, Kitagawa S, Kubota Y, Kobayashi Tatsuo C, Kindo K, Mita Y, Matsuo A, Kobayashi M, Chang H C, Ozawa T C, Suzuki M, Sakata M, Masaki T 2002 *Science* **298** 2358
- [34] Hanami K, Umesaki T, Matsuda K, Miyata Y, Kataura H, Okabe Y, Maniwa Y 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 023601
- [35] Hagiwara M, Ikeda M, Kida T, Matsuda K, Tadera S, Kyakuno H, Yanagi K, Maniwa Y, Okunishi K 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 113706
- [36] Massote D V P, Mazzoni M S C 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 24741
- [37] Ji X L, Lee K T, Nazar L F 2009 *Nat. Mater.* **8** 500
- [38] Springborg M, Jones R O 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1145
- [39] Fujimori T, Morelos A, Zhu Z, Muramatsu H, Futamura I R, Urita K, Terrones M, Hayashi T, Endo M, Hong S Y, Choi Y C, Tomanek D, Kaneko Katsumi 2013 *Nat. Commun.* **4** 2162
- [40] Chancelon J, Archaimbault F, Bonnamy S, Traverse A, Olivi L, Vlaic G 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 99
- [41] Fujimori T, dos Santos R B, Hayashi T, Endo M, Kaneko K, Tománek D 2013 *ACS Nano* **7** 5607
- [42] Grigorian L, Williams K A, Fang S, Sumanasekera G U, Loper A L, Dickey E C, Pennycook S J, Eklund P C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 5560
- [43] Fan X, Dickey E C, Eklund P C, Williams K A, Grigorian L, Buczko R, Pantelides S T, Pennycook S J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4621
- [44] Guan L H, Suenaga K, Shi Z J, Gu Z N, Iijima S 2007 *Nano Lett.* **7** 1532
- [45] Komsa H P, Senga R, Suenaga K, Krashennnikov A V 2017 *Nano Lett.* **17** 3694

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

One-dimensional structures in nanoconfinement^{*}

Chang Jing Chen Ji[†]

(*School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 6 January 2022; revised manuscript received 25 February 2022)

Abstract

Exploring the structure of low-dimensional materials is a key step towards a complete understanding of condensed matter. In recent years, owing to the fast developing of research tools, novel structures of many elements have been reported, revealing the possibility of new properties. Refining the investigation of one-dimensional atomic chain structures has thus received a great amount of attention in the field of condensed matter physics, materials science and chemistry. In this paper, we review the recent advances in the study of confined structures under nanometer environments. We mainly discuss the most interesting structures revealed and the experimental and theoretical methods adopted in these researches, and we also briefly discuss the properties related to the new structures. We particularly focus on elemental materials, which show the richness of one-dimensional structures in vacuum and in nanoconfinement. By understanding the binding and stability of various structures and their properties, we expect that one-dimensional materials should attract a broad range of interest in new materials discovery and new applications. Moreover, we reveal the challenges in accurate theoretical simulations of one-dimensional materials in nanoconfinement, and we provide an outlook of how to overcome such challenges in the future.

Keywords: one-dimensional material, nano-structure, nanoconfinement

PACS: 61.46.-w, 61.50.Ah, 61.43.Bn

DOI: [10.7498/aps.71.20220035](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220035)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974024).

[†] Corresponding author. E-mail: ji.chen@pku.edu.cn