

单壁碳纳米管端口连接过程的计算模拟

何向东, 罗成林

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 利用紧束缚分子动力学模拟方法, 模拟计算了 (4, 0) 型单壁碳纳米管构成的“V”型结构在不同温度下端口连接的过程. 计算结果表明, 对于端口不固定的 V 型结构, 在确定的温度以上, 2 根碳管将实现接口处的平滑连接而最终演变成直的完美单管, 接口的痕迹和历史可以完全消除, 这可能是产生直单壁管的一种方式.

[关键词] 碳纳米管, 紧束缚近似, 分子动力学

[中图分类号] O 481. 1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2010)04-0044-04

Simulation Calculation for SWNT's Ports Junctions Process

He Xiangdong, Luo Chenglin

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract We have simulated the junctions of V-shaped carbon nanotube by tight-binding approximation with molecular dynamics (TBMDs). The simulation results imply that with a proper temperature, two nanotubes will connect together to form a long straight nanotube if motions of all atoms are without constraint. If atoms on the far ends of two nanotubes are fixed, the junction of two nanotubes will not be implemented.

Key words junction of carbon nanotube; tight binding approximation; molecular dynamics

碳纳米管的生长机制一直是人们非常感兴趣的问题, 也是目前碳纳米管研究领域极具争议的问题. 碳纳米管的制备方法主要有电弧放电法 (Arc-discharge)^[1]、激光熔融法 (Laser ablation)^[2] 和化学气相沉积 (Chemical vapour deposition) 法^[3]. 由于碳纳米管具有独特的机械和电子特性, 使得它在纳米电子学、电场效应晶体管、场发射装置等许多领域具有潜在和广阔的应用前景. 本论文采用紧束缚分子动力学模拟方法, 研究一定温度下 2 根相同结构单壁碳纳米管“V”型结构的端口连接.

1 理论方法

我们所用的紧束缚分子动力学势 (TBMD) 理论采用 C. H. Xu^[4] 等人提出的碳的紧束缚势能函数, 该势函数能很好地处理碳原子系统^[5-7], 包括碳氢化合物中的原子间相互作用, 因此适用于计算碳纳米管的结构、化学键、以及碳键断开和形成的动态过程.

在紧束缚理论中, 系统的总能量为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_n | H_{\text{TB}} | \phi_n \rangle + E_{\text{rep}} \quad (1)$$

其中第一项是粒子的动能, 第二项是全部电子态上电子能量本征值之和, E_{rep} 是短程排斥能, 具体计算参数可见参考文献 [8-13]. 然后, 利用费曼定理计算每个碳原子所受的力从而实现系统的结构优化.

2 计算过程与结果分析

模拟采用 NVT (系统的粒子数、体积和温度保持不变) 系综, 针对 2 根 (4, 0) 单壁碳纳米管组成的“V”

收稿日期: 2009-04-20

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK2008047)、教育部博士点基金 (200803190004).

通讯联系人: 何向东, 讲师, 研究方向: 材料物理. E-mail: 06087@njnu.edu.cn

型结构, 分别在碳管远端端口原子不固定与固定的条件下, 计算了各种温度情况下端口连接的动力学行为. 模拟初始温度为 300 K ~ 3 000 K.

2.1 端口不固定的“V”型碳纳米管端口连接分析

首先考虑 2 根 (4 0) 碳管, 原胞中包含 256 个碳原子, 每根管长度为 34.08 Å 碳管直径为 3.13 Å 管与管之间的夹角为 50°. 图 1 给出了 (4 0) – (4 0) 管的初始结构.

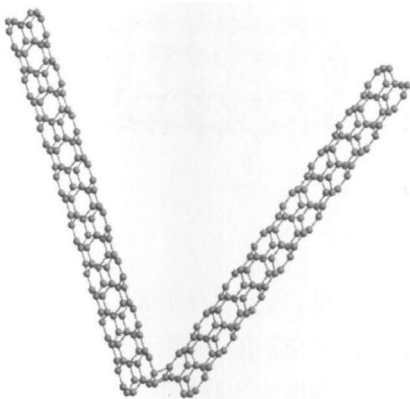


图 1 (4,0)–(4,0)碳纳米管 50°角
Fig.1 (4,0)–(4,0) nanotube with 50°

由系统的初始结构可以得知, 2 根碳管相邻端口处 3 对最近原子间的距离分别为 1.662 Å 1.662 Å 1.566 Å 由计算结果发现, 在 300 K ~ 1 000 K 之间, 系统在不同温度作用下呈现不同的结果. 图 2 给出温度为 1 000 K 时 2 根碳管端口连接的微观动力学过程.

如图 2 (a)所示, 初始时 2 个碳管端口处距离最近的 1 对原子由于热运动而相互靠近; 在 $t = 0.5$ ps 时, 键长缩短为 1.565 Å 上下 2 对原子的键长增大为 1.664 Å 并且 2 根碳管间的平面角增大, 如图 2 (b)所示; 在 $t = 1.0$ ps 时, 中间 1 对碳原子之间的碳碳键断开, 上下 2 对碳原子的键长分别缩短为 1.374 Å 和 1.417 Å 如图 2 (c)所示.

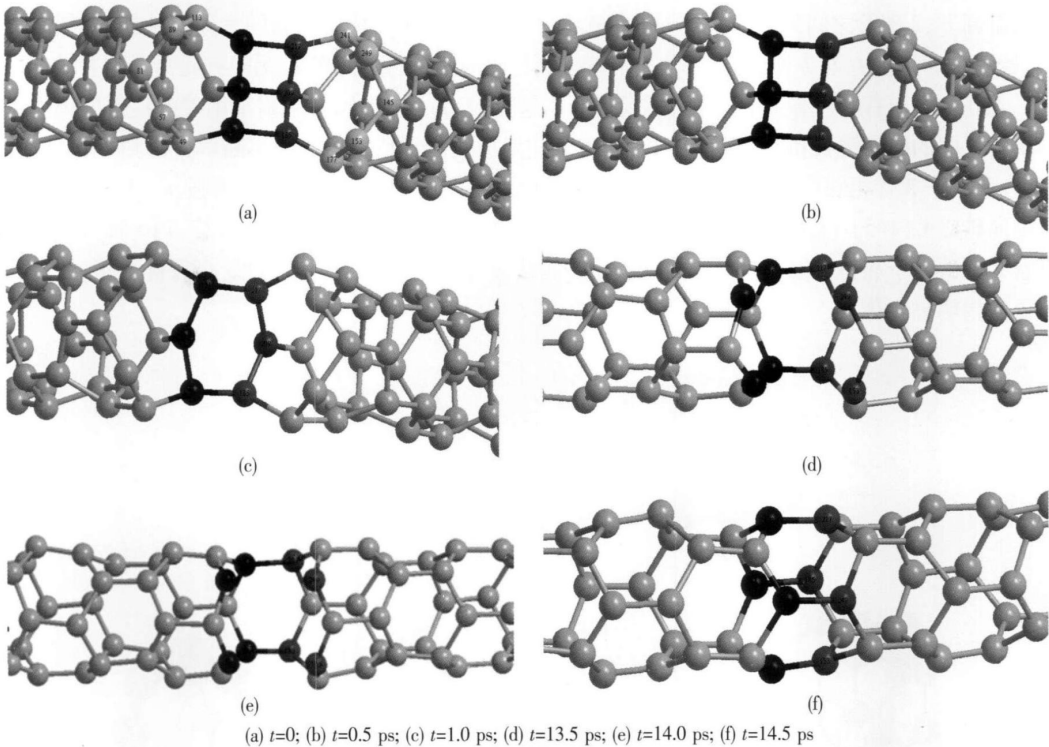


图 2 端口不固定、温度在 1 000 K 时(4,0)–(4,0)连接的微观结构图
Fig.2 The snapshots of end closure of (4,0)–(4,0) nanotube at 1 000 K

从 1.0 ps 到 14.0 ps 这段时间内, 碳管间的平面角不断增大, 随着时间的延长, 一侧碳管的非连接端端口, 有 1 对轴向的碳键断开, 然后重组. 例如, 在 $t = 3.5$ ps 时, 1 个轴向碳键断开, 使得该端口具有不饱和键的碳原子 (φ^2 型) 由 4 个增加至 5 个, 端口出现 1 个五边形和 1 个七边形结构, $t = 4.0$ ps 时, 断开的碳键发生重组, 在 $t = 6.0$ ps 时, 该端口再一次出现碳键断开, 此后, 该键一直处于断开状态. 我们猜测这个现象出现的原因是端口在连接时, 必定出现缺陷, 为消除连接处的缺陷, 从而形成碳管所需的六圆环, 碳原子必须重新排列, 导致缺陷从连接处向碳管的远端传递, 这个过程需要伴随着碳键的断开和重组, 所以碳管远端没有约束条件可能是实现这类连接的基本条件.

$t = 14.5$ ps 时, 2 根碳管相邻端口处 8 个具有不饱和键的碳原子, 通过 4 个碳键将 2 根碳管连接成 1

根碳管,如图 2(f)所示.同时,在另一根碳管的外端口也有一轴向碳键断开.新生成碳管的一端形成由七边形、九边形和五边形结构构成的封闭端,而另一端形成由四边形、五边形和七边形构成的封闭端,图 3 为 1 000 K 时 (4 0)—(4 0)管连接的最终结构.

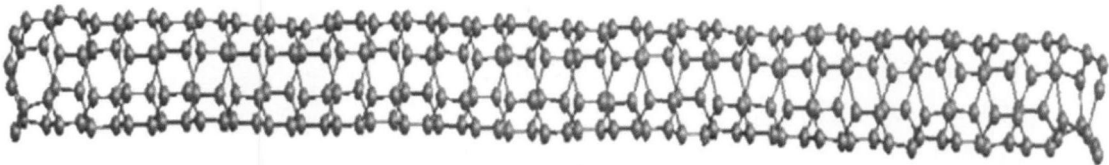


图 3 温度在 1 000 K 时(4,0)–(4,0)碳纳米管连接的最终结构图

Fig.3 The closure of (4,0)–(4,0) nanotube at 1 000 K

可见,当温度在 1 000 K 时,这种双管 V 型连接状态将最终演变成长直的完美单管,接口的痕迹和历史可以完全消除,表明 2 段较短的相同单壁管在一定温度下可以实现无缝拼接而形成一根长管.

在温度为 300 K 时,计算表明,由于热运动小,300 K 时 2 根碳管连接所需时间较长,大约需要 63.5 ps 完成 4 组碳键的连接,最终系统仍演变成长直的完美单管.

图 4 给出了温度 800 K 时 2 管连接的微观动力学过程. $t=0$ 时,2 根碳管通过 3 个碳键连接,分别为 C (121) – C (217)、C (17) – C (209)、C (25) – C (185),如图 4 (a)所示; $t=1.0$ ps 时,右碳管中 217 号、185 号碳原子分别与右碳管相邻的 241 号、177 号碳原子之间的键断开,同时 209 号碳原子与左碳管 17 号原子所成的键断开,2 碳管之间只通过 1 个碳键相连接,并在左碳管中形成 1 个新的六边形结构,如图 4 (b)所示;初始的 (4 0)管中,有 2 种键长:一种是沿着圆周径向的,键长为 1.393 Å 另一种是沿着碳管轴向的,键长为 1.420 Å 由于右碳管有 2 个径向的碳键断开引起内应力相应减小,从而对周围碳键拉伸的幅度减弱,使得 2 管之间的碳键键长和原来相比变长.随着时间增加,2 个碳管间的夹角不断增大,2 管间的碳键键长随之缩短.由于 2 管相邻端口原子间的距离不断减小,原子间的相互作用也不断增强, $t=3.5$ ps 时右管中一个轴向碳键 C (145) – C (137)断开,出现一个十边形的碳环,如图 4 (c)所示; $t=27.5$ ps 时,每根碳管的管口有 2 个碳原子和另一根管管口的 2 个碳原子相接成键.至此,2 个碳管通过 3 个碳键连接,此后,结构没有再发生明显变化.

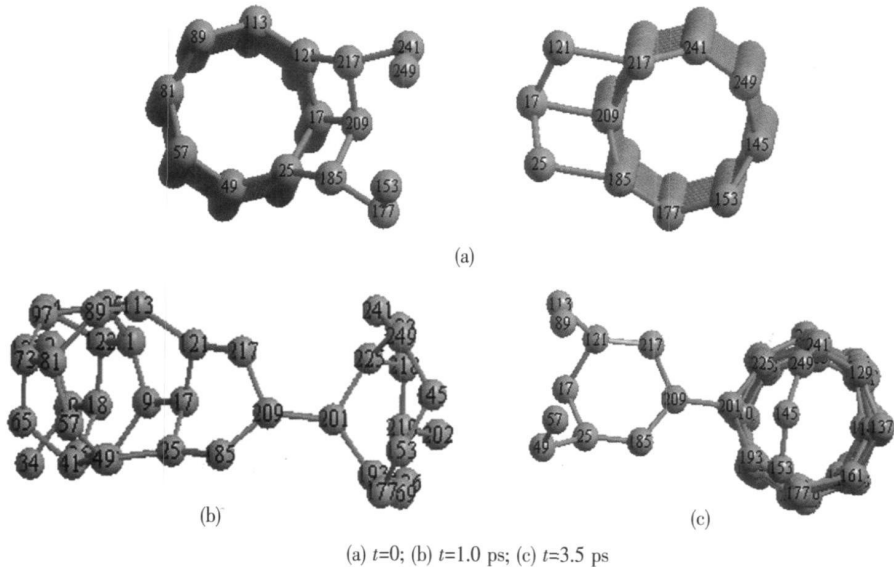


图 4 温度在 800 K 时 (4,0)–(4,0)连接的微观结构图

Fig.4 The snapshots of end closure of (4,0)–(4,0) nanotube at $T=800$ K

温度为 1 500 K、2 000 K 时,2 个碳管连接过程和 1 000 K 情况下的过程基本相同,只是随着温度的提升,连接加快,即两碳管由 V 型结构转变成单根长直碳管的过程加快.

2.2 端口固定的“V”型碳纳米管端口连接分析

为了证实前面关于端口连接碳管远端应无约束条件的猜测,我们使“V”型结构远端口固定.固定 2 根管外端口共 16 个原子,设定模拟温度分别为 800 K、1 000 K、1 500 K、2 000 K 和 3 000 K.计算发现,所有温

度条件下, 两碳管均不能发生连接. 端口原子运动与重排进程以温度为 1 500 K 时为例, 图 5 为 2 个碳管初始结构的截面图.

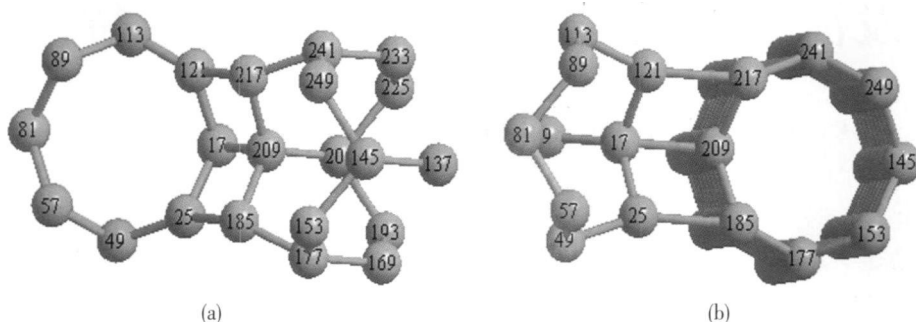


图 5 两个碳管初始结构的截面图

Fig.5 The section of two carbon nanotubes' initial structure

图 6 给出了温度为 1 500 K 时端口原子运动的动力学过程. 初始时, 2 个碳管由于原子的热运动而发生一定程度的向内弯曲, $t = 1.2 \text{ ps}$ 时, 连接 2 个碳管的 $\text{C}(17) - \text{C}(209)$ 键由于被拉伸而断开; $t = 4.2 \text{ ps}$ 时, 右管端口 $\text{C}(209) - \text{C}(217)$ 键断开, 使得 217 号原子形成不饱和键, 同时, 209 号原子和左碳管端口 17 号原子重新成键, 左端口 25 号原子与渐渐向管口中心移动的 81 号原子连接成键, 并导致左碳管出现 2 个五边形结构. 左侧碳管由于五边形结构的出现引起端口向内弯曲, 如图 2. 6 (a) 所示; $t = 5.4 \text{ ps}$ 时, 217 号碳原子与 81 号连接成键, 使得左碳管出现 3 个五边形结构, 从而导致左管端口弯曲程度进一步加强, 如图 2. 6 (b) 所示, 而右管端口则无明显结构上的变化. 并且随着模拟时间的增加, 系统结构没有发生较明显的变化, 右管偶尔出现原子间的碳键断开后又重新建立的情况.

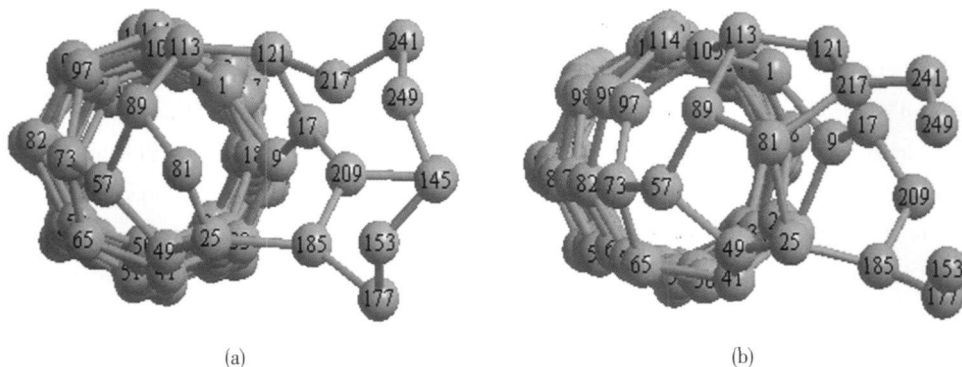


图 6 温度为 1 500 K 时, 两根碳管端口连接结构的截面图

Fig.6 The section of two carbon nanotubes' port connection structure at $T=1\ 500\ \text{K}$

显然, 远端端口被固定, 使碳管连接处的缺陷无法通过原子的有效驰豫而从连接处输运到碳管远端, 由于连接处缺陷无法消除, 导致连接不能发生.

3 结论

本论文利用紧束缚势模型结合分子动力学方法, 模拟分析了由 (4 0) 单壁碳纳米管构成的“V”型结构的碳管在不同温度下端口连接的过程. 计算结果表明, 对于端口不固定的 V 型结构, 在适当的温度下, 2 根碳管将最终演变成成长直的完美单管, 接口的痕迹和历史可以完全消除. 表明 2 段较短的相同单壁管在一定温度下可以实现无缝拼接而形成一根长管. 这或许是长直单壁碳管产生的一种可能方式. 对于远端端口固定“V”型, 系统无法向远端口传递结构缺陷, 连接处缺陷无法消除, 导致两碳管完全封闭连接不可能发生.

(下转第 52 页)

- [4] Tenenoff J S, Mikos A G. Review: Tissue engineering for regeneration of articular cartilage[J]. *Biomaterials*, 2000, 21 (5): 431-440.
- [5] Drumright R E, Gubler P R, Henton D E. Polylactic acid technology[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(23): 1841-1846.
- [6] Mikos A G, Sarakinos G, Leite S M, et al. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 1993, 14(5): 323-330.
- [7] Lo H, Kadiyali S, Guggino S E, et al. Poly(L-lactic acid) foams with cell seeding and controlled-release capacity[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1996, 30(4): 475-484.
- [8] Mikos A G, Bao Y, Cima L G, et al. Preparation of poly(glycolic acid) bonded fiber structures for cell attachment and transplantation[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1993, 27(2): 183-189.
- [9] Lo H, Ponticello M S, Leong K W. Fabrication of controlled release biodegradable foams by phase separation[J]. *Tissue Engineering*, 1995, 23(1): 15-28.
- [10] Wang X X, Kumar V, Li W. Low density sub-critical CO₂-blown solid-state PLA foams[J]. *Cellular Polymers*, 2007, 26 (1): 11-35.
- [11] 张润, 邓政兴, 李立华, 等. 用超临界 CO₂ 法制备聚乳酸三维多孔支架材料[J]. *材料研究学报*, 2003, 17(6): 665-672.
- [12] Wang X X, Li W, Kumar V. A method for solvent-free fabrication of porous polymer using solid-state foaming and ultrasound for tissue engineering applications[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(10): 1924-1929.
- [13] Zou H T, Yi C H, Wang L X, et al. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97(3): 929-935.
- [14] 冯晓健, 王伟, 赵敏. 聚乳酸头孢唑啉钠微球的制备及其释药性能[J]. *南京师大学报: 自然科学版*, 2008, 31(3): 76-80.
- [15] 傅忠君, 郑化, 于鲁汕. 差热分析在聚乳酸纤维染色中的应用[J]. *山东理工大学学报: 自然科学版*, 2008, 22(2): 31-36.

[责任编辑: 顾晓天]

(上接第 47 页)

[参考文献]

- [1] Joumet C, Maser W K, Bemier P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc technique[J]. *Nature*, 1977, 388: 756-758.
- [2] Thess A, Lee R, Nikochev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes[J]. *Science*, 1996, 273(5274): 483-487.
- [3] Tans S J, Devoret M H, Dai H J, et al. Individual single-walled carbon nanotubes as quantum wires: quantum conductance of carbon nanotubes[J]. *Nature*, 1997, 386: 474-477.
- [4] Xu C H, Wang C Z, Chan C T, et al. A transferable tight-binding potential for carbon[J]. *J Phys Condens Matter*, 1992, 4: 6047-6054.
- [5] Pettifor D G. New many-body potential for the bond order[J]. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 2480-2483.
- [6] Masato A. Rapidly convergent bond order expansion for atomistic simulations[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 3842.
- [7] Horsfield A, Bratkovsky A M. O(N) tight-binding methods with finite electronic temperature[J]. *Phys Rev B*, 1996, 53: 15381-15385.
- [8] Sutton A P. *Electronic Structure of Materials*[J]. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [9] Pettifor D G, Aoki M. Bonding and structure of intermetallics: a new bond order potential[J]. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 1991, 334: 439-449.
- [10] Horsfield A P, Bratkovsky A M, Feam D G, et al. Bond-order potentials: theory and implementation[J]. *Phys Rev B*, 1996, 53: 12694-12696.
- [11] Horsfield A P, Bratkovsky A M, Pettifor D G, et al. Bond-order potential and cluster recursion for the description of chemical bonds: efficient real-space methods for tight-binding molecular dynamics[J]. *Phys Rev B*, 1996, 53: 1656-1658.
- [12] Che R, Peng L M, Zhang S, et al. Formation energetics of *n*-member rings at the end of small zigzag carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 2002, 358: 103-109.
- [13] Che R, Peng L M, Zhang S, et al. Energetics of high temperature dimer desorption and reconstruction at the end of small zigzag carbon nanotubes[J]. *Chem Phys Lett*, 2003, 368: 20-26.

[责任编辑: 顾晓天]