

纳米粒子在具有温度梯度的碳纳米管上 运动模式的研究

王金剑,王寅,朱小蕾

(南京工业大学化学化工学院 材料化学工程国家重点实验室 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用分子动力学 (MD) 模拟的方法 ,使用 Born-Mayer-Huggins 与 Lennard-Jones 相互作用势函数 ,研究 KI 纳米粒子负载在具有一定温度梯度的碳纳米管外壁上的运动特征. 模拟结果表明 ,在纳米粒子由碳管高温端向低温端运动的过程中有两种模式. 通过 KI 纳米粒子在具有温度梯度的碳管上的轨迹分析 ,说明了这些运动模式与碳纳米管的手性、管径和温度梯度的大小密切相关. 通过 KI 纳米粒子在具有温度梯度的碳管上的受力分析 ,解释了 KI 纳米粒子在具有温度梯度的碳管上采取特殊模式运动的原因. 本文的工作对于设计纳米尺度的马达有一定的指导意义.

[关键词] 纳米粒子 碳纳米管 分子动力学模拟 温度梯度

[中图分类号] O642.3 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2012) 03-0068-06

A Study on Motion Modes of Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes With Temperature Gradient

Wang Jinjian ,Wang Yin ,Zhu Xiaolei

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering , College of Chemistry and Chemical Engineering ,
Nanjing University of Technology , Nanjing 210009 , China)

Abstract: Molecular dynamics (MD) simulations are carried out with Born-Mayer-Huggins and Lennard-Jones interaction potentials. We investigate the motion characteristics of KI nanoparticles attached on the outside of carbon nanotubes (CNTs) with temperature gradient (∇T). The results demonstrate that there are two kinds of motion modes during KI nanoparticles move from the hot zone to the cold zone of the CNTs. Through the analysis of the trajectory of KI nanoparticles supported on the CNTs subject to temperature gradient , we find the shape of the moving route are affected by the chirality , diameter , and temperature gradient of CNT. The analysis of the force added on KI nanoparticles supported on the CNTs with temperature gradient can account for the relationship between the motion modes of KI nanoparticles and the chirality of CNT. The results of this article may be instructive in designing of novel nanoscale motors.

Key words: nanoparticles , carbon nanotubes , molecular dynamics simulation , temperature gradient

当我们将物理、化学和生物现象在纳米层次上有了更深入的理解的时候 ,技术开发将会有新的机遇. 例如 ,很多生物科学工作者致力于使用分子马达来完成诸如物质传输的任务^[1]. 同样的 ,自组装技术也为新材料的合成开辟了新的途径. 值得注意的是 ,一些宏观上可以忽略的现象往往在微观上可以直接控制或者引导物质的行为. 一种由温度梯度产生的叫做热泳的运动引起了人们的注意^[1]. 碳纳米管拥有独特的机械和电学性能 ,使它能成为新颖的纳米物质传输系统 ,如纳米传输机^[2]. 通过碳纳米管控制固体材料的传输和沉积的过程需要较高温度和较高电压 ,考察和探索物质在碳纳米管中传输的机理是极具挑战的^[3]. 前人在这方面做了一些研究. 例如: Schoen 等^[3]采用分子动力学(MD)模拟方法研究了受限在具有温度梯度的单壁碳纳米管(SWNT)内金纳米粒子的运动情况. 他们发现 ,在碳纳米管特殊的几何构型和温度梯度的影响下 ,金纳米粒子由高温端向低温端以螺旋方式运动. Zambrano 等^[4]研究了短的碳纳米管填

收稿日期: 2012-03-26.

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金(BK2008372)、国家自然科学基金(20706029 , 20876073) .

通讯联系人: 朱小蕾 教授 ,博士生导师 ,研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

充在较大的、具有温度梯度的碳纳米管内的运动特性. 深入探讨了运动速度和热泳力与温度梯度的关系. 他们发现, 热泳力与小碳管的运动速度是相关的, 速度增加时热泳力变小. Ruarli 等^[1]研究了具有温度梯度的碳纳米管内 C_{60} 的运动情况. C_{60} 的运动特性与其载体碳纳米管的手性关系不大, 碳纳米管的直径对其运动特性起到决定性的作用. 最近, Lohrasebi 等^[5]研究了 C_{60} 在具有一定温度梯度的石墨烯薄片上的运动特性. 当 C_{60} 运动到冷端时, 其自由能下降. 在 Barreiro 等^[6]的实验中, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 在不同时刻的照片, 发现了负载在有温度梯度的碳纳米管上的纳米粒子会沿着碳纳米管, 由高温端向低温端做螺旋运动.

本文通过分子动力学模拟, 考察和揭示了 KI 纳米粒子负载在具有温度梯度的扶手型和锯齿型碳纳米管外侧的运动特性. KI 这种单价盐在细胞活动中扮演着重要的角色, 此外它还具有特殊的电学性质诸如机械发光性能^[7,8]. 模拟结果揭示了 KI 纳米粒子在碳纳米管外侧的运动特征, 并且对这种特殊运动特征的形成机理进行了探讨.

1 计算细节

我们使用 LAMMPS 软件 (<http://lammps.sandia.gov/>)^[9] 研究了 KI 纳米粒子负载在具有温度梯度的碳纳米管外侧运动的情况. 考察了不同温度梯度、不同管径、不同手性的碳纳米管对这种运动的影响.

我们选用了 4 种管径分别为 13.56 Å、20.34 Å、24.41 Å 和 33.90 Å 的扶手型碳管 ((n, n) -SWNT), 即: (10, 10) -、(15, 15) -、(18, 18) - 和 (25, 25) - SWNT, 以及 4 种管径分别为 13.31 Å、20.36 Å、24.27 Å 和 33.66 Å 的锯齿型碳管 ($(n, 0)$ -SWNT), 即: (17, 0) -、(26, 0) -、(31, 0) - 和 (43, 0) - SWNT. 所有 8 种碳纳米管的长度大约为 490 Å. 负载在碳管上的 KI 纳米粒子是具有立方心结构的长方体, 共 300 个原子. 模拟过程中, 碳纳米管分为 5 个部分, 最靠近两端 5 Å 长的部分在模拟中固定不动, 以确保模拟过程中碳纳米管不会整体漂移. 紧挨着固定区域的 20 Å 长的 2 个部分为加热区域, 碳管的 2 个加热区域的温度分别为 T_c (冷端温度) 和 T_h (热端温度). 碳管中间剩余的原子组成了第五个区域. 在模拟中, 第五区域可以自由运动 (图 1). 我们将碳纳米管的 T_c 处的温度设置为 300 K, 根据不同的温度梯度的需要, T_h 分别设置为 500、700 和 900 K. 由此我们获得了温度梯度为 0.41、0.82、1.12 K/Å. 此外, 为了获得更高的温度梯度, 并且保持 KI 纳米粒子在整个模拟过程中呈现固态, 我们将 T_c 处设置为 100 K, T_h 处设置为 900 K, 以获得 1.63 K/Å 的温度梯度. 模拟工作分为 2 种情况. 第一种情况是将 KI 纳米粒子放置在具有温度梯度的碳纳米管外侧自由运动, 观察其运动情况; 第二种情况为控制 KI 纳米粒子沿着具有温度梯度的碳纳米管外壁按照一定的速度匀速前进, 测量 KI 纳米粒子在前进过程中的受力情况.

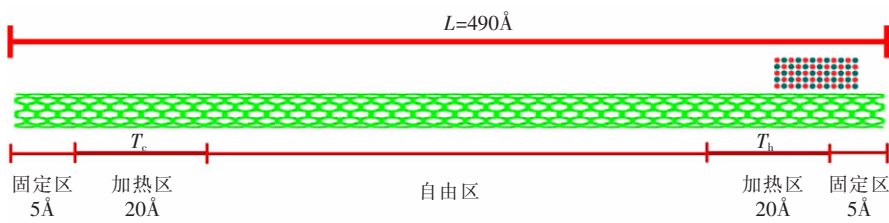


图 1 KI 纳米粒子负载在 (25,25)-SWNT 的横截面图

Fig.1 Cross-sectional view of the KI nanoparticle attached on (25,25)-SWNT

碳纳米管的碳-碳成键相互作用势函数形式如下所示^[10],

$$U = K_1 [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2 + K_2 [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2 + K_3 [1 + d \cos(n\phi)]. \quad (1)$$

有关的势参数列在表 1 中. KI 粒子的离子间的相互作用用 Born-Mayer-Huggins 势函数描述, 即:

$$U = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (2)$$

上述等式右边 3 项分别表示库仑、排斥和偶极-偶极相互作用. 势函数的参数由 Tosi 和 Fumi^[11] 获得. 离子-碳管的非键相互作用采用 Lennard-Jones 势函数描述, 其形式为:

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (3)$$

上述势函数中的势参数列在表1和表2中. MD模拟中使用 Berendsen 恒温方法^[12],时间步长采用 2 fs.

表1 碳纳米管的碳-碳相互作用的势参数

Table 1 Potential parameters for C - C of SWNT

C - C 成键	$E = K_1 [1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2$	$K_1 = 4.972 \text{ eV}$	$\alpha = 2.187 \text{ \AA}^{-1}$	$r_0 = 1.418 \text{ \AA}$
C - C 成角	$E = K_2 [\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2$	$K_2 = 2.918 \text{ eV}$	$\theta_0 = 120^\circ$	
C - C 二面角	$E = K_3 [1 + d\cos(n\phi)]$	$K_3 = 0.130 \text{ eV}$	$d = -1$	$n = 2$

参考文献[12]

表2 碳纳米管和 KI 的非键相互作用势函数的势参数

Table 2 Force field parameters for nonbonded interactions in SWNT and KI

$i - j$	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$	$\varepsilon/(\text{eV} \cdot 10^3)$	$\sigma/\text{\AA}$
K - K ^b	1 002.9	0.355	15.19		
K - I ^b	2 802.4	0.355	51.25		
I - I ^b	7 341.3	0.355	251.9		
K - C ^c				5.005	3.40
I - C ^c				6.874	3.66
C - C ^d				3.739	3.40

^b参考文献[11],^c参考文献[14],^d参考文献[15]

2 结果与讨论

2.1 温度梯度的产生

具有不同温度的碳管两端形成了温差,沿碳管方向的温度分布曲线如图2所示.图2中展示了3种不同温度梯度(∇T)的(15,15)-SWNT各个区域的温度.温度的数据是模拟100 000时间步长后获得的.图中的曲线斜率越大,说明其 ∇T 越大.可以看出,体系的温度随碳管轴向位置(Z)的变化几乎呈现线性关系,说明在这段区域,其温度梯度基本恒定.值得注意的是,曲线两端的斜率略有变化,因而对于整个碳管而言,温度变化并不是线性的.这种现象在热传导的非平衡分子动力学中是很常见的,这是由热源或冷源引起的强声子散射的结果,并可用能量沿着系统部分扩散和部分发射来解释^[13],该实验结果与前人的研究结果^[5]是类似的.

2.2 沿着轴向的运动

为了考察 KI 纳米粒子在具有温度梯度的碳纳米管影响下的运动规律,我们对每个体系模拟了 2 000 000 时间步长,并且每 200 步保存体系的坐标以供后面分析.图3展示了 KI 纳米粒子负载在不同碳纳米管外,在相同温度梯度($\nabla T = 0.41 \text{ K/\AA}$)条件下,其质心沿着管轴方向的位置随时间的变化.由图3可以看出,纳米粒子由高温端向低温端运动的过程中,存在两种不同的模式.第一种运动模式(以(25, 25)@0.41 K/ \AA 为代表)可以描述如下:纳米粒子一开始就从高温端向低温区域运动,不到1 500 ps就达到冷端,在这期间没有停留或仅有短暂的停留,我们将其称为模式 I;第二种运动模拟模式(以(17, 0)@0.41 K/ \AA 为代表)可描述如下:KI 纳米粒子在由热端向冷端运动的过程中,纳米粒子不断地改变运动方向,并且在较长时间的模拟后仍然没有达到冷端,我们称其为模式 II.有趣的是,对于模式 I,当 KI 纳米粒子到达冷端后,出现了一个反弹的过程.在反向运动的过程中,粒子质心的速度逐渐降至零,然后重新开始向冷端运动,形成一个循环.在 $\text{C}_{60}/\text{SWNT}$ 体系的分子动力学模拟^[1]中也观察到类似的现象.

表3呈现了所有8种碳管在4个不同温度梯度下引起的 KI 纳米粒子运动模式的归类.从表中可以看出,在所有(n, n)-SWNT 体系中,无论管径和温度梯度如何变化,只有一个体系采取模式 II 运动,其他均采取模式 I 运动.而对于所有($n, 0$)-SWNT 体系,随着管径和温度梯度的变化采取模式 I 和模式 II 运

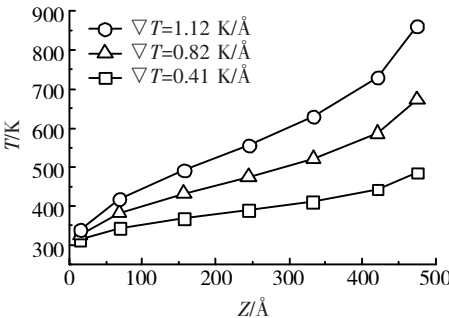


图2 (15,15)-SWNT 在不同温度梯度条件下的温度分布曲线

Fig.2 Temperature profiles of (15,15)-SWNT subjected to different temperature gradients

动. 这充分说明了碳纳米管的手性对于纳米粒子的运动模式有较大的影响. 对于属于模式 II 的 (n, n) - SWNT 体系, 即 $(10, 10)$ @ $0.41 \text{ K}/\text{\AA}$ 体系, 该体系是管径最小的体系. 而对于 $(n, 0)$ - SWNT 体系, 管径最大的 $(43, 0)$ 体系在不同的温度梯度下纳米粒子几乎均采用模式 I 运动, 因此管径对负载的纳米粒子的运动模式也有一定的影响. 因此, KI 纳米粒子的运动模式受到了 3 个因素的共同作用, 其中, 碳纳米管的类型起到决定性的作用, 体系温度梯度的大小和碳纳米管的管径对运动模式也有一定的影响.

表 3 负载在不同碳纳米管和不同温度梯度下 KI 纳米粒子的运动模式

Table 3 Motion modes of KI nanoparticles attached on different SWNTs and suffered from different ∇T

$\nabla T (\text{K}/\text{\AA})$	$(10, 10)$	$(15, 15)$	$(18, 18)$	$(25, 25)$	$(43, 0)$	$(31, 0)$	$(26, 0)$	$(17, 0)$
0.41	II	I	I	I	I	II	II	II
0.82	I	I	I	I	II	II	II	II
1.12	I	I	I	I	I	I	II	I
1.63	I	I	I	I	I	II	I	II

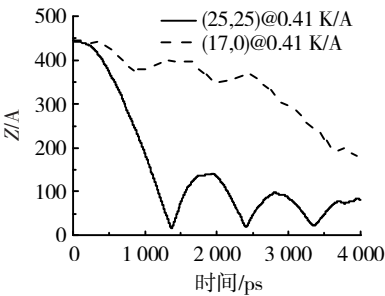


图 3 纳米粒子的位置随时间的变化图

Fig.3 Correlation of nanoparticle position with time

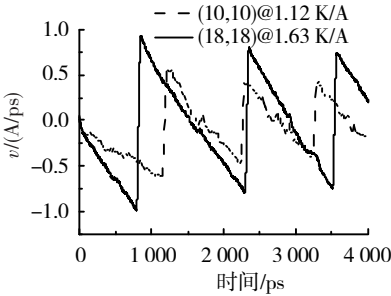


图 4 纳米粒子的速度随时间的变化

Fig.4 The velocity of nanoparticle as a function of time

为了更深入地考察不同管径和温度梯度对纳米粒子运动的影响, 我们测量了粒子质心在碳纳米管轴向运动的速度. 图 4 表示 2 个采取模式 I 运动的典型体系中纳米粒子的速度随时间的变化. 这 2 条速度 - 时间曲线都有一些突跃的现象, 这些突跃是当纳米粒子到达冷端后反弹产生的. 可以推测反弹的力很大, 因为纳米粒子的速度在很短的时间内转向相反的方向. 考虑到模拟的前 500 ps 粒子运动并不稳定, 我们将纳米粒子运动 500 ps 以后, 直到第一个突跃之前的数据进行线性拟合, 得到的斜率就是纳米粒子在由热端向冷端运动时的平均加速度. 图 5 (a) 展示了不同温度梯度下, 负载在 $(18, 18)$ - SWNT 上的纳米粒子运动的加速度; 图 5 (b) 显示了温度梯度 ∇T 为 $1.12 \text{ K}/\text{\AA}$ 时, 负载在不同管径的 (n, n) - SWNT 上的纳米粒子运动的加速度. 从图 5 (a) 和 图 5 (b) 中可以看出, 纳米粒子运动的加速度与温度梯度, 以及管径都几乎呈线性关系. 说明碳纳米管的温度梯度和管径对负载在其上的纳米粒子的运动有一定影响.

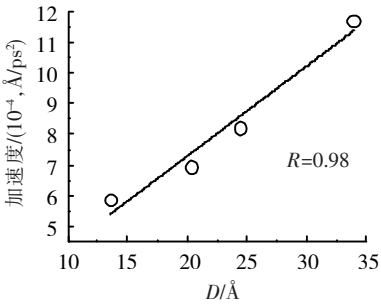
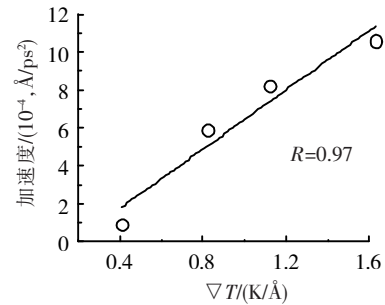


图 5 温度梯度和碳管管径对 KI 纳米粒子在 $(18, 18)$ -SWNT 上加速度的影响: (a) 温度梯度的影响; (b) 管径的影响 ($\nabla T = 1.12 \text{ K}/\text{\AA}$)

Fig.5 Influences of temperature gradient and tube radius on acceleration of KI nanoparticles supported on $(18, 18)$ -SWNT: (a) the relationship between acceleration and ∇T ; (b) the relationship between acceleration and D ($\nabla T = 1.12 \text{ K}/\text{\AA}$)

2.3 环绕轴向的运动

如上所述, 当我们沿着轴向观察 KI 纳米粒子在碳纳米管上的运动情况时, 纳米粒子在运动中有 2 种不同的运动模式, 前 500 ps 有些不稳定. 为了进一步揭示负载在碳管上的 KI 纳米粒子的运动特征, 我们需要考察纳米粒子环绕碳管轴向的运动. 我们取 KI 纳米粒子中离碳纳米管中心的最远的原子作为示踪原

子 将该原子和碳纳米管中心连线与 y 轴正方向的夹角对该原子到碳纳米管冷端的距离作图. 图 6 展示了纳米粒子在不同手性、不同管径、相同温度梯度 ($\nabla T = 0.82 \text{ K}/\text{\AA}$) 的碳纳米管上的夹角 - 位置变化. 在这里我们只分析从热端运行到冷端的过程, 当纳米粒子到达冷端后反弹的数据没有在此显示. 由图 6 中可以看出, 碳纳米管的手性对 KI 纳米粒子运动模式的选择起到决定性作用. 对于 $(n, 0)$ -SWNT, 负载的 KI 纳米粒子在整个模拟过程中不停旋转, 时而改变旋转方向, 这个过程解释了模式 II 中粒子沿着管轴时而前进时而后退的现象. 对于 (n, n) -SWNT 体系, KI 纳米粒子在模拟开始的时候也有旋转现象, 但是在旋转不到四分之一圆周的时候即停止旋转, 向冷端运动. 这不到四分之一圆周的旋转过程, 即为上文描述的前 500 ps 运动不稳定的原因.

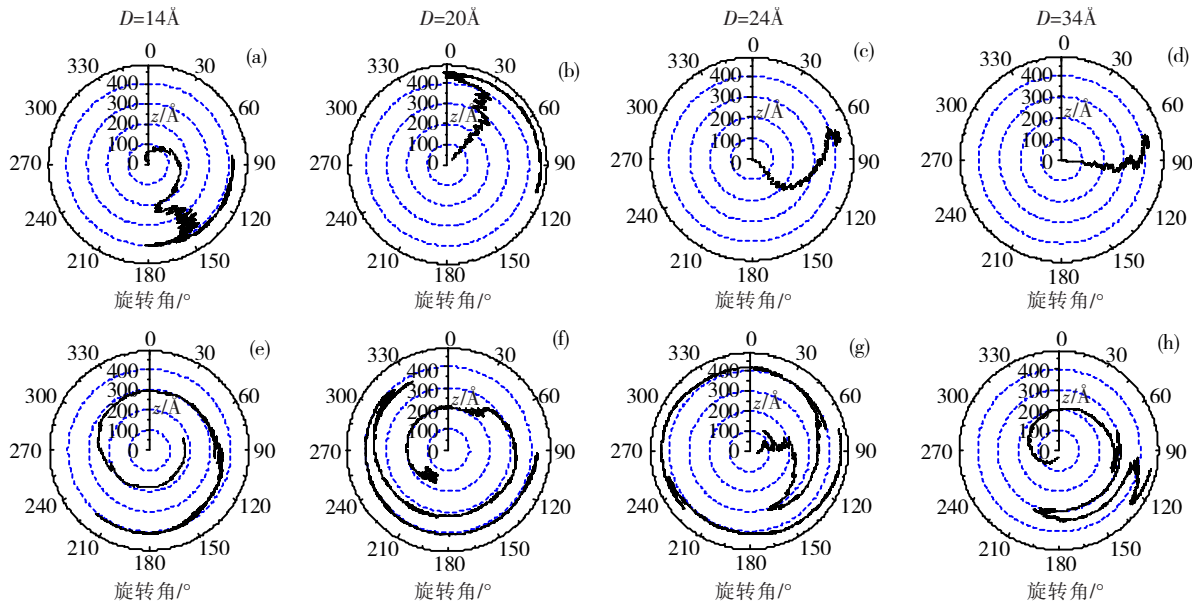


图 6 KI 纳米粒子的非约束轨迹($\nabla T=0.82 \text{ K}/\text{\AA}$). (a) ~ (d): (n,n) -SWNT; (e) ~ (h): $(n,0)$ -SWNT
Fig.6 Unconstrained trajectories of the KI nanoparticle subject to the temperature gradient of $T=0.82 \text{ K}/\text{\AA}$.
(a) ~ (d) for (n,n) -SWNT; (e) ~ (h) for $(n,0)$ -SWNT

2.4 运动中受力分析

为了揭示不同手性碳管对负载在其上的 KI 纳米粒子运动产生影响的机理, 我们对 KI 纳米粒子在不同时刻的受力进行了分析. 与前面的模拟不同, KI 纳米粒子不再自由运动, 我们将其质心运动速度固定在 $0.2 \text{ \AA}/\text{ps}$ 由高温端向低温端直线运动, 以观察纳米粒子在不同时刻的受力情况. 测量出的纳米粒子在管轴方向的受力与时间的关系如图 7 (a) 和图 7 (b) 所示. 该粒子受力 - 时间关系图明显是谐性函数形式, 我们对其按公式 (4) 拟合,

$$y = \bar{F} + A \sin \frac{\pi^* (x - \varphi)}{\lambda} \tag{4}$$

得到的 \bar{F} 是体系的平均受力大小, A , λ 和 φ 分别是振幅、波长和相位滞后. 对于图 7 (a) 和图 7 (b), 在

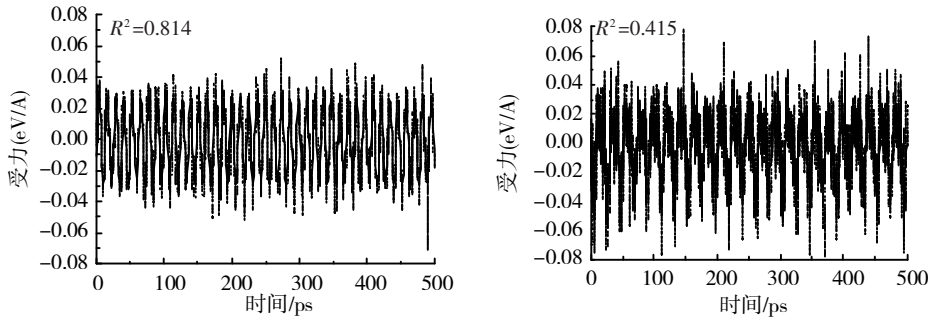


图 7 KI 纳米粒子在管轴方向的受力与时间的关系: (a) $(18,18)@0.82 \text{ K}/\text{\AA}$; (b) $(31,0)@0.82 \text{ K}/\text{\AA}$
Fig.7 The force added on KI nanoparticles as a function of time: (a) $(18,18)@0.82 \text{ K}/\text{\AA}$; (b) $(31,0)@0.82 \text{ K}/\text{\AA}$

同样的温度梯度下, 两者拟合的 R^2 值相差很大, 说明负载在 (n, n) - SWNT 上的纳米粒子在管轴方向受力呈现谐性函数变化, 这有利于纳米粒子沿着管轴由热端向冷端运动, 产生模式 I 的运动情况, 而负载在 $(n, 0)$ - SWNT 上的纳米粒子在管轴方向受力不遵循谐性函数的变化规律, 因此产生了模式 II 的运动情况。

我们进一步分析了粒子受力情况与温度梯度的关系, 求得负载在 $(18, 18)$ - SWNT 上的纳米粒子处在不同温度梯度下其管轴方向上的平均受力。由分析结果发现, 纳米粒子的受力大小与温度梯度的大小具有明显的线性关系。

3 结论

在本文中, 我们利用分子动力学模拟方法研究了 KI 纳米粒子负载在具有一定温度梯度的碳纳米管上的运动特征, 获得了下列主要结果: (1) KI 纳米粒子由碳管的高温向低温运动过程中有两种运动模式, 这与碳纳米管的手性、温度梯度及碳管管径密切相关; (2) KI 纳米粒子负载在具有温度梯度的扶手型碳纳米管 (n, n) - SWNT 上的运动时满足谐性函数, 其运动规律遵循模式 I。该研究结果对于设计纳米大小的马达有一定的帮助。

[参考文献]

- [1] Rurali R, Hernández E R. Thermally induced directed motion of fullerene clusters encapsulated in carbon nanotubes [J]. Chem Phys Lett, 2010, 497: 62-65.
- [2] Regan B C, Aloni S, Ritchie R O, et al. Carbon nanotubes as nanoscale mass conveyors [J]. Nature, 2004, 428: 924-927.
- [3] Schoen P A E, Walther J H, Arcidiacono S, et al. Nanoparticle traffic on helical tracks: thermophoretic mass transport through carbon nanotubes [J]. Nano Lett, 2006, 6(9): 1910-1917.
- [4] Zambrano H A, Walther J H, Jaffe R L. Thermally driven molecular linear motors: a molecular dynamics study [J]. J Chem Phys, 2009, 131: 241 104-241 106.
- [5] Lohrasebi A, Neek-Amal M, Ejtehadi M R. Directed motion of C_{60} on a graphene sheet subjected to a temperature gradient [J]. Phys Rev E, 2011, 83: 042 601-042 604.
- [6] Barreiro A, Rurali R, Hernández E R, et al. Subnanometer motion of cargoes driven by thermal gradients along carbon nanotubes [J]. Science, 2008, 320: 775-778.
- [7] Joung I S, Cheatham T E. Determination of alkali and halide monovalent ion parameters for use in explicitly solvated biomolecular simulations [J]. J Phys Chem B, 2008, 112: 9 020-9 041.
- [8] Chandra B P. Mechanoluminescence induced by elastic deformation of coloured alkali halide crystals using pressure steps [J]. J Lumin, 2008, 128: 1 217-1 224.
- [9] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. J Comput Phys, 1995, 117: 1-19.
- [10] Walther J H, Jaffe R, Halicioglu T, et al. Carbon nanotubes in water: structural characteristics and energetics [J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 9 980-9 987.
- [11] Tosi M P, Fumi F G. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-II [J]. J Phys Chem Solids, 1964, 25: 45-52.
- [12] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. J Chem Phys, 1984, 81: 3 684-3 690.
- [13] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity [J]. Phys Rev B, 2002, 65: 144 306-144 317.
- [14] Steele W A. The interaction of rare gas atoms with graphitized carbon black [J]. J Phys Chem, 1978, 82(7): 817-821.
- [15] Hummer G, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. Nature, 2001, 414: 188-190.

[责任编辑: 顾晓天]