

高温加热单壁碳纳米管的分子动力学研究*

谢 芳¹, 朱亚波^{1,2}, 张 林²

(1. 徐州师范大学 物理与工程学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要 运用紧束缚分子动力学方法, 模拟了单壁碳纳米管(SWCNT)在真空中高温受热形变直至破裂的过程。为研究不同手性角对碳纳米管性能的影响, 选取半径相近、长度相同的(5,5)扶手椅型碳纳米管和(9,0)锯齿型碳纳米管进行模拟, 两者的手性角分别为 30° 和 0° 。结果表明, 扶手椅型碳管比锯齿型碳管具有更好的热稳定性和耐高温性。(9,0)锯齿型碳管在4700 K左右就开始破裂, 而(5,5)扶手椅型碳管在5400 K左右才开始破裂。另外在高温下扶手椅型碳管的端口比锯齿型碳管的更易封闭, 这可能意味着它们具有不同的生长方式。封口有助于减少端口的悬挂键, 降低体系的能量。

关键词 碳纳米管; 紧束缚势; 耐热性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1672-669X(2008)02-0054-03

碳纳米管自从1991年首次被发现后, 就引起了科学界的极大兴趣^[1-2]。因其独特的力学、电学、光学等性能, 在场致发射、电子开关、高温超导材料等诸多方面有广泛的应用前景。碳纳米管可以看作是由石墨烯片卷成的无缝中空管, 其基本结构参数可通过石墨烯映射到圆柱的过程来进行确定, 不同的直径和螺旋性表现出不同的性质。目前对碳纳米管结构性质方面的研究主要有生长机理^[3-5]、力学性能、热稳定性^[6-7]等。研究显示碳纳米管热稳定性能优异, 在真空中小于 2800°C , 大气中小于 750°C 都能稳定存在^[8]。在对碳纳米管的热稳定性模拟研究中, 国内的一些学者大多采用恒定温度的正则系综(NVT)动力学模拟^[6-7], 通过提高预设温度来模拟升温。本文运用分子动力学退火算法(Annealing), 模拟了两种结构的单壁碳纳米管在真空中高温受热的结构演变过程, 并对两种碳纳米管的结构演变进行了分析和比较, 这对探索碳纳米管的生长机制以及功能化应用具有重要意义。

1 模型和模拟方法

分子动力学模拟中原子间相互作用势函数的选取对模拟结果的准确性至关重要, 本文选用了牛津大学材料系 OXON 软件包中的经验势(Tersoff Po-

tential)^[9]以及紧束缚势(Bond-order Potential)^[10]。Tersoff 多体势可以考虑碳元素共价键及原子局部环境、键角等因素对键极的影响, 并能正确模拟共价键的形成与破坏, 因此被广泛应用于碳材料的计算模拟^[11]。紧束缚势能很好的处理碳系统^[12-14], 由于把量子力学原理^[15]并入作用势的计算, 与经验势相比具有更高的精度。

首先使用 Wrapping 软件构建碳管模型, 碳-碳键长取 1.42 \AA 。为研究不同手性角对碳纳米管性能的影响, 排除因碳管直径和长度不同的干扰, 选取半径相近、长度相同的(5,5)扶手椅型碳纳米管和(9,0)锯齿型碳纳米管, 两者的手性角分别为 30° 和 0° , 其中(5,5)扶手椅型碳纳米管半径为 3.42 \AA , 长 35 \AA ; (9,0)锯齿型碳纳米管, 半径为 3.57 \AA , 长 34 \AA 。为避免因初始构型能量过高而导致偏差, 两碳管模型在模拟加热前先用 Tersoff 势做了结构优化。采用共轭梯度法(Conjugate Gradient), 使得每个碳原子所受的力都小于 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}^{-1}$, 两碳管优化后的结构如图1所示。然后应用软件中的退火算法, 从2000 K开始均匀加热碳管, 时间步长取1 fs。



图1 两碳管的优化结构

* 收稿日期 2007-09-17 修回日期 2007-11-01

资助项目 江苏省高校自然科学基金项目(No. 05KJD140221)

作者简介: 谢芳(1983-)女, 硕士研究生, 研究方向为碳纳米材料的性质及应用的模拟。通讯作者: 朱亚波, E-mail: zhuyabo@163.com

2 结果与讨论

在加热过程中考察多个温度点处碳纳米管的形貌,以了解形变过程。图2(a)~(f)为(5,5)型碳管受热形变情况:在2000 K时结构基本稳定,每个碳原子仍维持在平衡位置附近作热运动,碳管形状变化不大;2500 K时该碳管端口悬键出现断裂,并且随温度升高,碳原子动能增大,断键增多,断键态向碳管壁内扩展;3500 K后碳管的一端出现五边形,继续升温导致碳管两端均出现多个五边形并向内弯曲;在4645.9~4756.8 K温区内碳管两端基本封口;当温度升至5320.4 K时,封口端又被破坏,出现 C_2 、 C_3 、 C_5 碳链;在5440.1 K时碳管受到严重的热破坏,并有 C_1 、 C_2 等碳链脱离碳管。

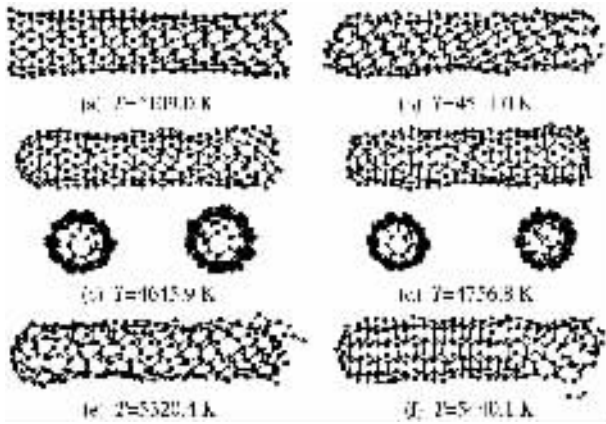


图2 (5,5)扶手椅型碳管在加热过程中结构演化图

(9,0)型碳管在2000~3000 K温度范围内,结构变化与(5,5)型碳管基本相似,只是在3000 K左右时一端就开始出现少量五边形。但与(5,5)型碳管所不同的是温度升高后,出现五边形的一端并没有演化出更多的五边形,而是向外伸展出 C_1 碳链,同时另一端结构也已经遭到破坏,出现更多种类碳链。继续加热,而当温度到达4747.6 K时(9,0)碳管结构受严重破坏并开始破裂,其中有一端向内撕裂,并伴随 C_1 、 C_2 原子团簇脱离碳管。可见(9,0)锯齿碳管的破裂温度远低于(5,5)型。图3(a)~(d)为(9,0)碳管的形变过程。

为了具体描述两种碳管的结构随温度变化而受破坏的程度,对两种碳管在2400~4000 K温度区间内产生断键的百分数进行统计,见图4。该图直观反映了随着温度的升高,两种碳管断键百分数逐渐增加,并伴随一定的涨落。当温度升至3600 K之后(9,0)型碳管的断键比明显比(5,5)型的大,这

显示在相同高温下(9,0)型结构稳定性更差。图5给出两种碳管平均总能量随着温度变化的趋势,其中(5,5)型碳管在4500~5000 K的温度范围内,能量增长趋势明显减缓,这正对应着(5,5)型碳管封口阶段,封口行为降低了体系的总能量;相比之下(9,0)型碳管的能量曲线随着温度的升高几乎是直线上升,只是在4300 K时上升趋势略微缓和,这可能也与此温度下碳管端局部悬键以五边形相连接有关,只是五边形数量很少并又很快消失,因此对能量的增长趋势并没起到多大的缓解作用。

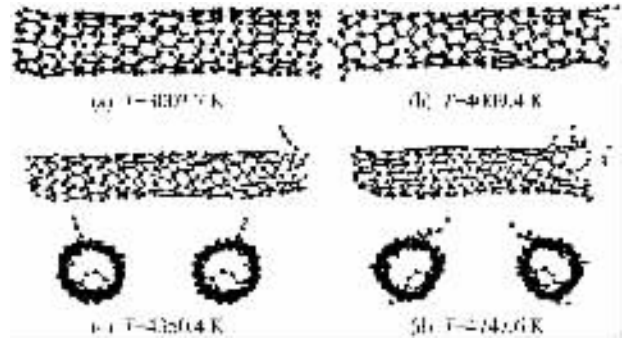


图3 (9,0)扶手椅型碳管在加热过程中结构演化图

碳原子的键理论能够对(5,5)和(9,0)型碳管稳定性予以解释。观察两种碳管的初始结构(图1)可见,沿着碳管的圆周方向(5,5)型碳管的最近邻原子间距是1.42 Å,而(9,0)锯齿型碳管最近邻间距为2.46 Å(5,5)型碳管的最近邻原子间距较短,导致 P_z 电子轨道叠加效果比较好,因 P_z 电子轨道主要用于形成 π 键,所以扶手椅型的 π 键比锯齿型的具有更强的结合能力,导致该结构的碳管比较稳定,也更能耐高温。由于开口碳管端口存在高能悬键,较不稳定,所以在碳管破裂时从端口开始,并以分解出 C_1 、 C_2 原子团簇的形式破裂。

通过以上对两种碳管在受热形变直至破裂过程的比较,发现以下特点(5,5)扶手椅型碳管比(9,0)锯齿型碳管耐高温能力强(5,5)型碳管在5400 K左右开始破裂,而(9,0)型碳管在4700 K左右就开始破裂;同时(5,5)型碳管比(9,0)型碳管更易封口,可减少端口的高能悬键,并能明显缓解因温度升高而带来的体系能量增长。文献[16]指出(5,5)型碳管端口的悬键原子比(9,0)型碳管的能量低(5,5)型碳管边缘更稳定,这与实验模拟是相一致的。由于(5,5)型碳管易于封口,在生长过程其顶端因封闭而无法插入碳原子,碳原子只能经过催化剂从其底端进入碳管结构,这种生长模式称为“底端生

长”。(5,5)和(9,0)碳管在高温环境中端口状态差异很大,这可能意味着这两种碳管在生长过程中采取不同的生长方式。

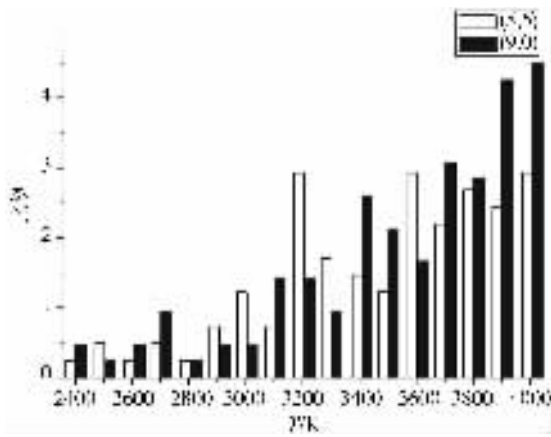


图4 两碳管断键百分比

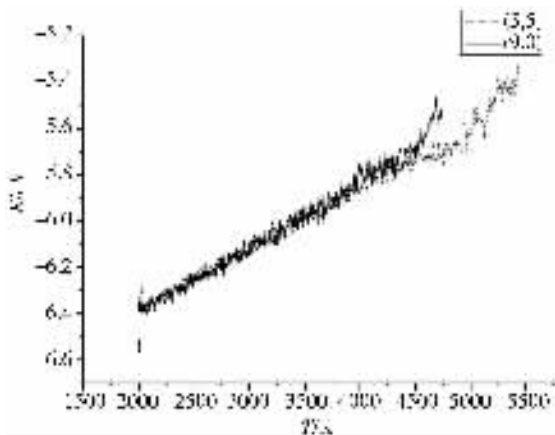


图5 两碳管平均总能量随温度变化曲线

3 结论

本文运用紧束缚分子动力学退火算法,分别模拟了两种结构的单壁碳纳米管在真空中高温加热直至破裂的过程。从模拟结果中看出(5,5)扶手椅型碳管比(9,0)锯齿型碳管耐高温性能强,(5,5)型碳管在5400 K左右开始破裂,而(9,0)型碳管在4700 K左右就开始破裂;在高温下(5,5)型碳管开口端比(9,0)型碳管更易封闭,这可能表明它们在热环境中会采用不同的生长方式。通过分析两种碳管键结构以及相应的 π 键结合力,可以解释它们热稳定性的差异。这里的研究对探索碳纳米管的生长机制以及功能化应用有一定的参考价值。

致谢 感谢牛津大学材料系提供 OXON 软件,感谢江苏省高校自然科学研究计划项目(05KJD140221)的资助!

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] 万步勇. 多壁碳纳米管膜酒精特性的研究 [J]. 重庆师范大学学报(自然科学版) 2006, 23(4): 50-53.
- [3] KWON Y K, LEE Y H, KIM S G, et al. Morphology and Stability of Growing Multiwall Carbon Nanotubes [J]. Physical Review Letters, 1997, 79: 2065-2068.
- [4] BUONGIOMO M B, BRABEC C, MAITI A, et al. Lip-lip Interactions and the Growth of Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. Physical Review Letters, 1998, 80: 313-316.
- [5] BUONGIOMO M B, ROLAND C, BERNHOLC J. Theoretical Bounds for Multiwalled Carbon Nanotube Growth [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 296: 471-476.
- [6] 沈海军. 碳、碳化硅及硅纳米管熔化与压缩特性的分子动力学研究 [J]. 材料科学与工程学报 2006, 24: 679-682.
- [7] 李琰, 朱长纯, 姚振华. 碳纳米管的分子动力学模拟 [J]. 微细加工技术 2003, 1: 9-13.
- [8] 成会明. 纳米碳管制备、结构、物性及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 28.
- [9] TERSOFF J. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems [J]. Physical Review B, 1988, 37: 6991-7000.
- [10] HORSFIELD A P, BRATKOVSKY A M, FEAM M, et al. Bond-order Potentials: Theory and Implementation [J]. Physical Review B, 1995, 53: 12694-12712.
- [11] 李锋, 白朔, 郑宏, 等. Tersoff-Brenner 势函数在纳米碳管研究中的应用 [J]. 新型炭材料 2001, 16: 73-77.
- [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]. Chemical Physics Letters, 2002, 358: 103-109.
- [13] CHE R, PENG L M, ZHANG S, et al. Energetics of High Temperature Dimmer of Desorption and Reconstruction at the End of Small Zigzag Carbon Nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 368: 20-26.
- [14] XU C H, WANG C Z, CHAN C T, et al. A Transferable Tight-binding Potential for Carbon [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992, 4: 6047-6054.
- [15] 冉鸣, 李权. LaH 分子基态 $X1\Sigma^+$ 的量子力学计算 [J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2000, 23(1): 48-50.
- [16] OH D H, LEE Y H. Stability and Cap Formation Mechanism of Single-walled Carbon Nanotubes [J]. Physical Review B, 1998, 58: 7407-7411.

Molecular Dynamics Simulations of Heating up the Single-walled Carbon Nanotube at High Temperature

*XIE Fang*¹ , *ZHU Ya-bo*^{1 2} , *ZHANG Ling*²

(1. School of Physics and Electronic Engineering , Xu Zhou Normal University , Xuzhou Jiangsu 221116 ;

2. School of Materials Science and Engineering , China University of Mining and Technology , Xuzhou Jiangsu 221008 , China)

Abstract :We use the tight-binding molecular dynamics simulation , explore the distortion of single-walled nanotubes when being heated up at high temperature in the vacuum. In order to study different properties of carbon nanotube with the different chair angles ,(5 5) armchair tube and zigzag (9 0) tube with the similar radius and same length are selected to simulate. Their chair angles are 30° and 0° separately. The results suggest that armchair carbon nanotube is more heat-resistant than zigzag. (9 0) zigzag tube begins to crack at 4700 K , while (5 5) armchair tube happens at 5400 K. Moreover , the ends of (5 5) armchair close easier than those of (9 0) zigzag when being heated up at high temperature , which might mean their growth with different model. The closing of the ends decreases the growth of the system energy by reducing the hanging bonds. Correspondingly the bond theory provides some explanation to the results. The research will be helpful to study CNT growth and their application.

Key words :carbon nanotube ; tight-binding potential ; heat-resistant

(责任编辑 欧红叶)