

# 有限长 Y 型碳纳米管结构和性质的第一性原理研究

薛冰纯, 蔡文生, 邵学广  
(南开大学化学学院, 天津 300071)

**摘要** 采用密度泛函理论的 GGA/PW91 方法对有限长 Y 型碳纳米管的结构和性质进行了研究. 研究表明, 由于缺陷环的影响, Y 型碳纳米管与直型管的性质明显不同, 而且, Y 型碳纳米管的结构和性质与分支管长度存在一定的关系. 当分支管长度大于 1 nm 时, Y 型碳纳米管的结构、能隙和电学性质均出现周期性振荡变化的趋势.

**关键词** 有限长 Y 型碳纳米管; 几何结构; 电子结构和性质

**中图分类号** O641      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)12-2407-06

自 1991 年, Iijima<sup>[1]</sup>发现碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)以来, 由于其在电学和力学等方面的独特性能以及在分子器件与复合材料等领域的潜在应用受到了物理学、化学和材料学界的广泛关注. 研究表明, 直径、手性不同的碳纳米管连接为多端口碳纳米管异质结(Multiterminal heterojunctions, MTHJs)可作为纳米电子器件的结构单元. Y 型碳纳米管是多端口碳纳米管异质结中的一种, 由 3 个独立的直型碳纳米管通过插入五元环、七元环或者八元环等非六边形环而成. 其特有的多端口管状结构决定了从一个支管流向另一个支管的电流, 可受到第三支管电压的控制而完成开关动作. 研究结果发现, Y 型碳纳米管具有整流特性<sup>[2]</sup>、弹道开关特性<sup>[3,4]</sup>和二极管特性<sup>[5]</sup>等, 有可能作为纳米电路的电路单元, 在纳米电子器件方面具有广阔的潜在应用, 如制作单电子晶体管、作为隧道结以及整流器件等<sup>[6]</sup>. 2005 年, Bandaru 等<sup>[7]</sup>报道了完全由纳米碳管制成的电路开关, 这种成本更低、体积更小、速度更快的纳米碳管元件有望代替硅芯片.

研究证明, 有限长直型碳纳米管的电学及光学等性质与其长度有密切的关系<sup>[8]</sup>, I 型碳纳米管与长度的关系已有研究报道<sup>[9]</sup>, 但 Y 型管的长度和性质的关系尚未见报道. 本文对 Y 型和直型碳纳米管的性质作了比较, 并讨论了长度对于 Y 型碳纳米管的结构和电学性能的影响, 旨在为研制出基于这些异质结的不同电子器件基元的实验提供理论依据.

## 1 计算模型和方法

本文讨论的 Y 型碳纳米管由 3 个相同的单壁扶手椅型(4,4)碳纳米管通过 6 个七元环连接而成, 记为 Y44, 终端用氢原子饱和. 尽管 Y 型碳纳米管还可以通过五元环、八元环等缺陷环连接分支, 但研究表明, 由 6 个七元环对称分布在连接处的结构最稳定<sup>[10]</sup>. 根据分支碳纳米管长度的不同, Y44 分别记为 Y441, Y442, ..., Y4411(见图 1), 其中 Y44 $n$  中的  $n$  是在图中虚线的基础上增加碳原子的层数(相应增加的长度约为 0.1235 nm). 每增加一层碳原子, 单管增加的碳原子数为 8, 共增加碳原子个数为 24 个. Y 型管连接处由位于虚线以内的碳原子组成, 在图中标记为“Junction”, 共包括 68 个碳原子. 数字 1, 2, ..., 6 表示用于计算 Y4411 分支局域态密度的碳原子带, 由 2 层碳原子构成, 故每个碳原子带包括 16 个碳原子.

为了选择比较精确的计算方法, 先选择分支较短的 Y442 结构基于紧束缚势进行初步优化, 然后

收稿日期: 2008-10-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573102)资助.

联系人简介: 邵学广, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化学信息学研究. E-mail: xshao@nankai.edu.cn

分别使用 DMOL<sup>[11,12]</sup> 程序包中的 GGA-PW91<sup>[13]</sup> 和 LDA-VWN<sup>[14]</sup> 函数进一步优化, 均采用 DN 基组. 所得结果与应用 Gaussian 03<sup>[15]</sup> 程序包在 B3LYP/6-31G 水平上的计算结果进行比较. 将能量和七元环键长作为比较的标准, 结果列于表 1. 由表 1 可以看出, 用 LDA-VWN/DN 计算得到的键长均比由 B3LYP/6-31G 得到的键长小, 且能量偏差较大, 但由 GGA-PW91/DN 计算方法得出的结果和 B3LYP/6-31G 的结果则非常相近. 所以, 文中优化结构和性质计算均采用 GGA-PW91/DN 方法, 无对称性限制.

**Table 1 Total energies and bond lengths of Y442 at B3LYP/6-31G, GGA-PW91/DN and LDA-VWN/DN theoretical level\***

Method	$E_{\text{tot.}}/\text{Hartree}$	$R_a/\text{nm}$	$R_b/\text{nm}$	$R_c/\text{nm}$	$R_d/\text{nm}$	$R_e/\text{nm}$	$R_f/\text{nm}$	$R_g/\text{nm}$
B3LYP/6-31G	-5347.7172	0.1406	0.1432	0.1430	0.1422	0.1460	0.1454	0.1507
GGA-PW91/DN	-5347.3553	0.1406	0.1430	0.1429	0.1420	0.1459	0.1454	0.1504
LDA-VWN/DN	-5301.7486	0.1401	0.1418	0.1420	0.1408	0.1447	0.1439	0.1488

\* a, b, c, d, e, f and g denote the bonds of the heptagons shown in Fig. 1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构优化

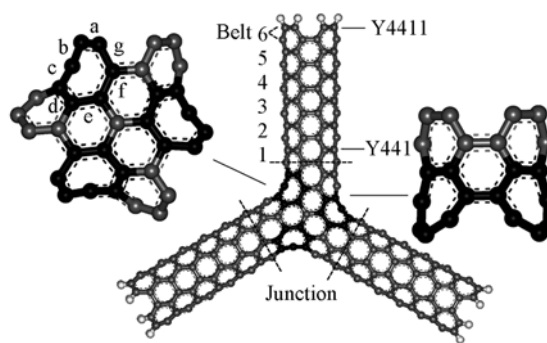
通过在连接部位加入 6 个七元环, Y 型碳纳米管的 3 个分支连接在一起, 与六元环相比, 七元环张力大, 稳定性差. 结构优化结果表明, 所有的 Y 型碳纳米管中的 C—C 键长均介于单键和双键之间, 但对于每个相应长度的 Y 型管, 七元环中的 e~g 键(图 1)都比较长, 所以, Y 型碳纳米管的稳定性和性质与直型碳纳米管有很大不同. 表 2 列出了 Y441 到 Y4411 在 GGA-PW91/DN 水平上的能量  $E$  (Y441 的结构作为能量零点)、每增加一层碳后能量的变化 ( $\Delta E$ ) 以及七元环的键长. 由表 2 可见, e~g 键较长, 其中 g 键的键长最大, 范围在 0.1490~0.1511 nm 之间, 已经接近于 C—C 单键, 说明由于连接处曲率的增大, 引起了结构张力的升高. 同时, 由于曲率的影响, 位于连接处所有六元环的键长都偏离正常碳纳米管键长, 平均为 0.1435 nm, 但分支管上距连接处超过 1 nm 的六元环几乎不受其曲率变化的影响.

**Table 2 Total energies, energies difference and bond lengths of the heptagons in the junctions\***

Species	$E_{\text{tot.}}/\text{Hartree}$	$\Delta E/\text{Hartree}$	$R_a/\text{nm}$	$R_b/\text{nm}$	$R_c/\text{nm}$	$R_d/\text{nm}$	$R_e/\text{nm}$	$R_f/\text{nm}$	$R_g/\text{nm}$
Y441	0	0	0.1444	0.1423	0.1429	0.1428	0.1448	0.1453	0.1490
Y442	-914.3078	-914.3078	0.1406	0.1430	0.1429	0.1420	0.1459	0.1454	0.1504
Y443	-1828.5701	-914.2623	0.1412	0.1424	0.1430	0.1417	0.1470	0.1454	0.1494
Y444	-2742.8779	-914.2981	0.1433	0.1422	0.1425	0.1422	0.1458	0.1470	0.1499
Y445	-3657.1857	-914.3354	0.1412	0.1427	0.1429	0.1416	0.1462	0.1461	0.1502
Y446	-4571.4935	-914.2934	0.1403	0.1432	0.1427	0.1417	0.1466	0.1459	0.1511
Y447	-5485.8013	-914.2815	0.1431	0.1423	0.1425	0.1421	0.1458	0.1469	0.1498
Y448	-6400.1091	-914.3390	0.1417	0.1427	0.1427	0.1420	0.1460	0.1465	0.1506
Y449	-7314.4169	-914.3049	0.1406	0.1430	0.1428	0.1418	0.1463	0.1461	0.1510
Y4410	-8228.7247	-914.2873	0.1411	0.1425	0.1428	0.1414	0.1468	0.1456	0.1499
Y4411	-9143.0325	-914.3238	0.1418	0.1426	0.1425	0.1419	0.1461	0.1462	0.1503

\*  $\Delta E = E_{Y44(n+1)} - E_{Y44(n)}$ . a, b, c, d, e, f and g denote the bonds of the heptagons shown in Fig. 1.

对表 2 中的  $\Delta E$  进行分析可以看出, 从 Y445 开始, 随着长度的增加, 能量的增加值以每增加 3 层碳为一个周期振荡变化(见图 2). 为考察能量周期性变化的原因, 进一步考察了 Y 型碳纳米管结构和



**Fig. 1 Structure of Y44**

Gray and black represent carbon atoms, white represent hydrogen atoms. a—f. the bonds of the heptagons.

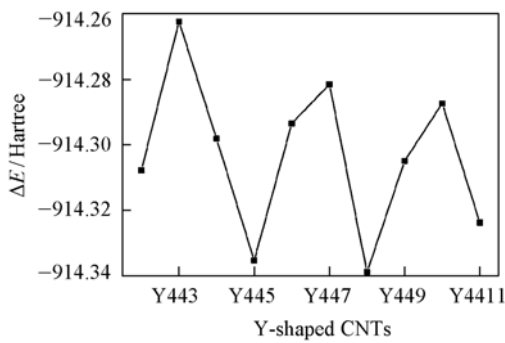


Fig. 2 Oscillation of the energy difference with the increase of length

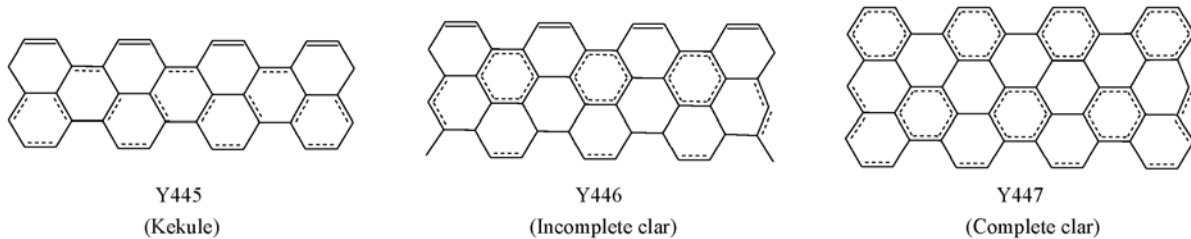


Fig. 3 Three types of structural motifs appeared at the terminal of Y44 nanotubes with length larger than 1 nm

Hydrogen atoms are omitted for clarity. Chemical bonds are schematically represented by using single-bond, double-bond (solid double line), single-bond halfway to double-bond (solid-dashed line), and Clar structures (*i. e.*, ideal benzene)

## 2.2 前线分子轨道

最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)对分子性质的影响非常重要, HOMO-LUMO 能隙(Gap)的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 在一定程度上可代表分子参与化学反应的能力.

图4给出了不同长度 Y 型碳纳米管前线分子轨道 HOMO 和 LUMO 的轨道能量和能隙. 从图4可以看到, 随着碳纳米管分支的增长, 前线轨道的能量和能级差出现以每增加 3 层碳原子为一个周期的振荡, 但总的趋势趋于稳定. 在 GGA-PW91/DN 水平上对前线轨道波函数的计算结果(图5)显示, 七元环的插入对于轨道在碳环上的分布有极大的影响, (4,4)型碳纳米管均匀分布的  $\pi$  共轭分子轨道被完全破坏, 前线轨道不再平均分布于每一个碳骨架上, 而是由非定域转为定域. 并且, Y 型管的前线轨道电子密度分布和管长的变化有极大的关系, 以每个分支增加 3 个碳环为一个周期而变化. 当 Y44n 中的  $n$  为 3 的整数倍或 3 的整数倍减 1 时, 电子云在 3 个分支上的分布是均匀的, 但是密度低于分支管的连接部位. 而当  $n$  为 3 的整数倍减 2 时(图5中 Y441 和 Y444), 电子云的分布并不均匀. 因此, 长度对于 Y 型 CNTs 的性质有重要的影响, 2/3 的 Y 型碳纳米管化学反应的活性部位在碳纳米管分支的连接处, 而 1/3 的 Y 型碳纳米管的活性部位是其中的一个或者两个分支管.

## 2.3 态密度和电学性质

为了进一步从电子结构出发讨论 Y 型碳纳米管的电学性质, 并与直型管进行比较, 以 Y4411 为例计算了 Y 型碳纳米管和周期边界条件下的(4,4)型碳纳米管的全电子态密度(Total density of state,

长度的关系, 结果发现, 从 Y445 开始, 即分支管长度大于 1 nm 时, 随着分支管长度的增加, 分支管的终端结构呈现周期性变化, 依次为 Kekule、不完全 Clar 和完全 Clar 结构(见图3). 这与 Nakamura 等<sup>[16,17]</sup>报道的有限长扶手椅型碳纳米管的结构特点一致, 说明对于分支比较短的碳纳米管, 其结构受缺陷环的影响比较大, 从 Y445 开始, 分支管所增加的碳环已经很少受到连接处缺陷环的影响, 分支管终端已经出现了直型碳纳米管的特征.

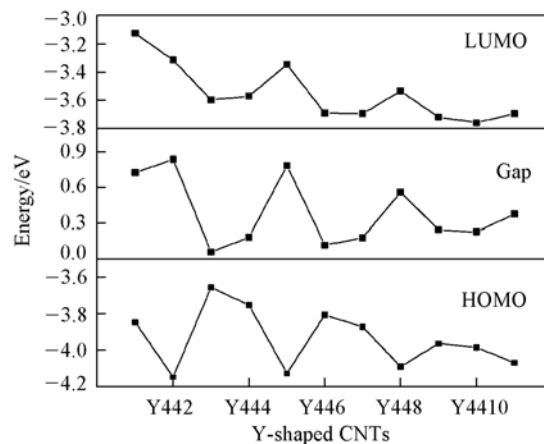


Fig. 4 HOMO/LUMO levels and band-gap oscillations of the finite-length Y44 CNTs

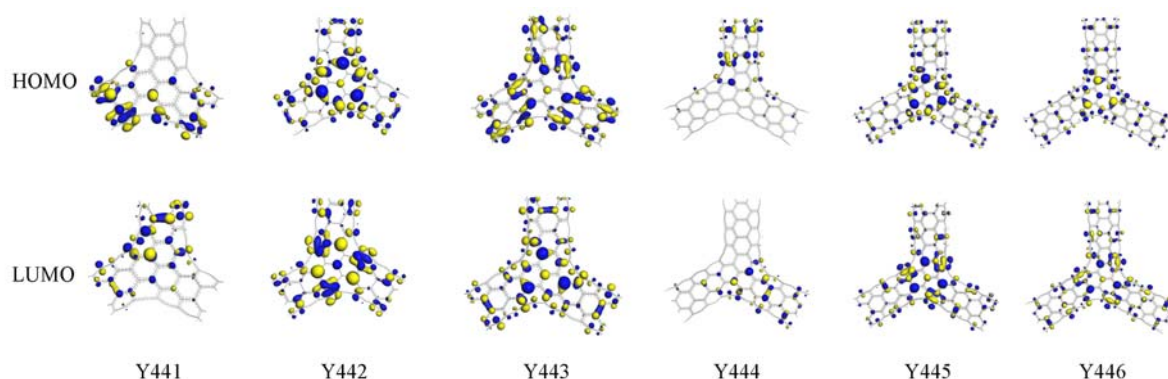


Fig. 5 Isosurfaces of the wave functions (Isovalue = 0.02)

TDOS) 和分波态密度 (Partial density of state, PDOS) (图 6, 费米能级被定为 0 eV). 从图 6 可以看出, 费米能级附近直型碳纳米管和 Y 型碳纳米管态密度的贡献几乎全部来自于  $p$  能级层, 说明直型管与 Y 型管是相似的, 都是占据多数的  $p$  轨道形成的键分布在费米能级附近. 同时, 从图 6 还可以看到, 由于缺陷环的影响, 在 Y 型碳纳米管中, 费米能级附近的态密度均向高能级方向移动, 同时还出现了一些电子能态的共振峰.

为了考察这些共振峰的来源以及 Y 型管分支的各个部分对于 Y 型碳纳米管总态密度的贡献, 计算了 Y4411 连接处和不同长度处的局域电子态密度 (Local density of state, LDOS). 不同长度处的 LDOS 以增加两层碳原子 (此处定义为 1 个碳原子带) 为单位, 计算结果见图 7. 图 7 中的数字 1~6 表示在不同碳原子带处, 所指示的位置如图 1 所示. 可以看出, 在管的连接处, 能级的简并度最低, 出现了 TDOS 中最强的共振峰, 随着距离缺陷环的位置越来越远, 费米能级处的共振峰越来越少, 也越来越弱.

对于距离缺陷环第 5 层的碳原子带, 费米能级附近的共振峰已经很弱, 说明受缺陷环的影响已经比较小, 但最外层碳原子带 (第 6 层) 费米能级处的共振峰比较多, 这是由于受终端氢原子的影响. 由此可见, Y 型纳米管费米能级处共振峰来源于连接处的七元环以及终端的氢原子, 缺陷环的存在对于 Y 型纳米管性质的影响非常大.

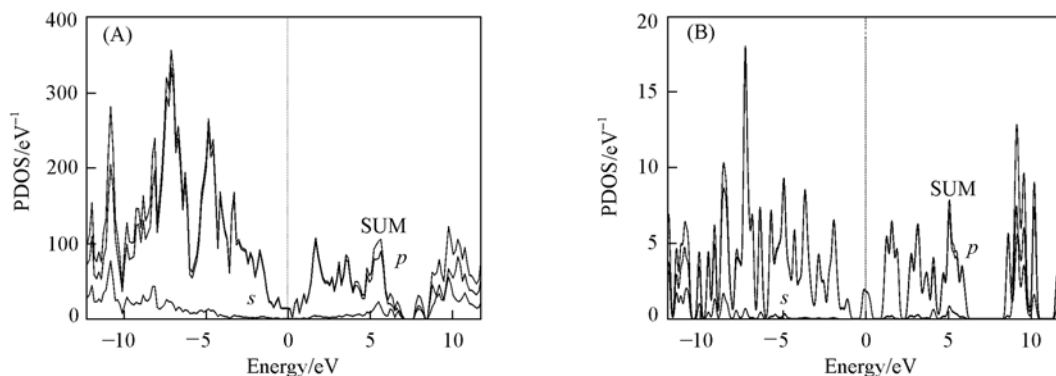
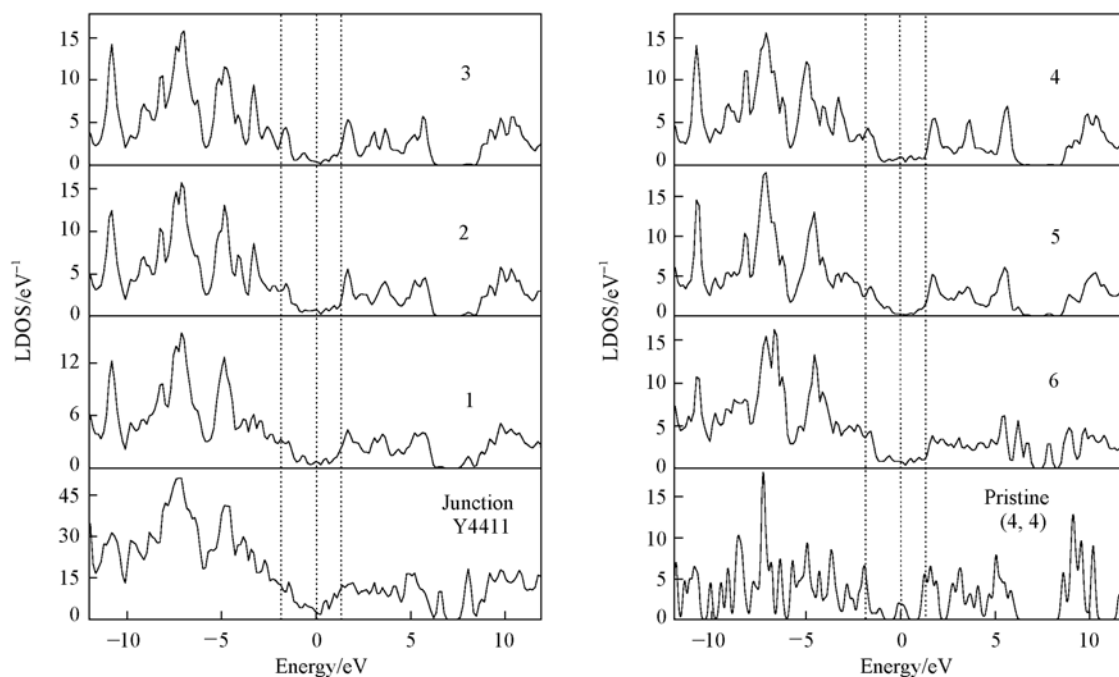


Fig. 6 Partial density of state (PDOS) of Y4411 CNT (A) and pristine (4, 4) CNT (B)

进一步比较了不同长度 Y 型碳纳米管的态密度分布 (图 8), 从图 8 可以看到, 比较短的几个 Y 型管因为受缺陷环的影响比较大, 同图 7 所示 Y 型碳纳米管的连接处能态分布比较相似, 费米能级附近出现了比较多的共振峰. 从 Y445 开始到 Y4411, 和 (4,4) 型碳纳米管相比, 费米能级附近的最强峰一致向高能级方向移动. 费米能级之上的共振峰, 以每增加 3 个碳层为一个周期, 依次出现 2 个共振峰、1 个共振峰和没有共振峰的现象, 这与得到的能量随长度增加呈周期性变化的结论一致, 因此可能来源于结构的周期性.

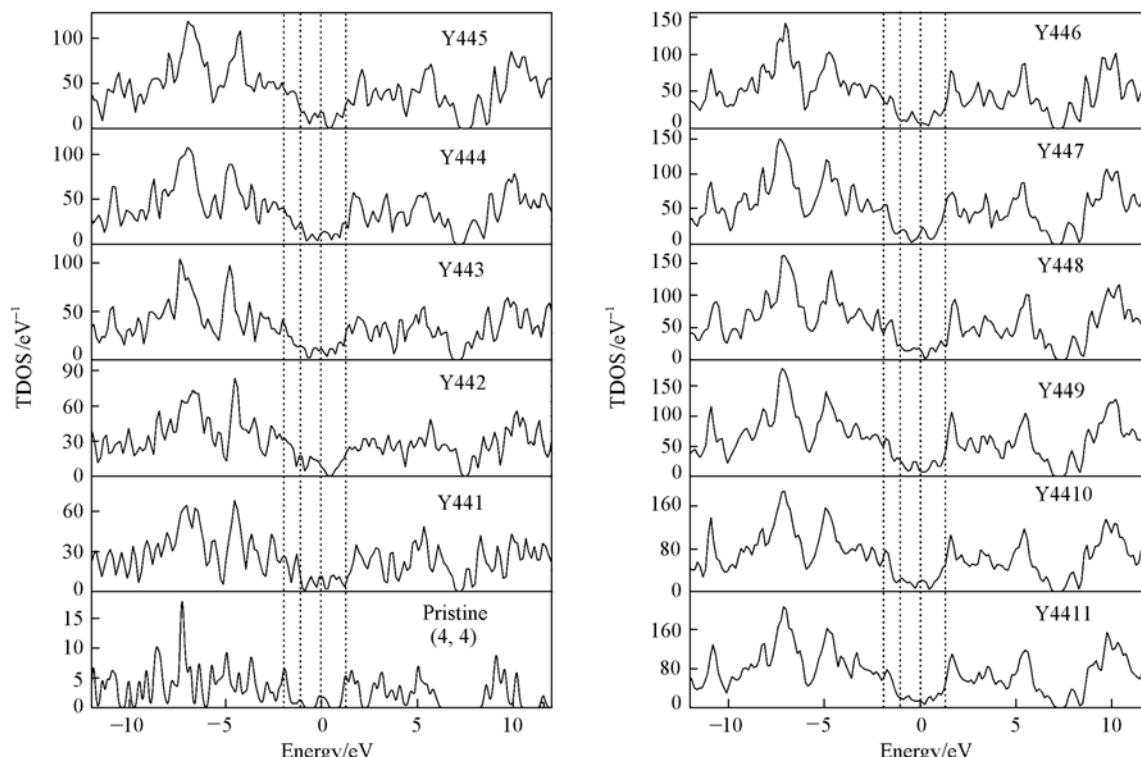
可见, Y 型管的性质同其长度有很大的关系, 一般选择分支在 1 nm 以上的纳米管才能使分支管的性质得到合理的应用, 这和文献 [18] 的结论一致.



**Fig. 7 Local density of state (LDOS) of Y4411 CNT**

Each LDOS curve corresponds to the contribution of a carbon atom belt of 16 carbon atoms.

The indices (1, 2, ..., 6) refer to the carbon belts indicated in Fig. 1.



**Fig. 8 Total density of state (TDOS) of different length Y44 CNTs**

### 3 结 论

对 Y 型碳纳米管的性质进行了计算, 对不同长度 Y 型碳纳米管的性质进行了比较, 研究结果表明: (1) 七元环拓扑缺陷的引入对碳管的结构有很大影响, 含拓扑缺陷的 Y 型碳管在连接处出现了接近于单键的碳-碳键, 说明与理想的直型 (4, 4) 碳管相比较, 结构的张力增大; (2) 当 Y 型碳纳米管分

支大于 1 nm 时,同直型扶手椅型管相似,按照管长的变化,结构可以被分为 3 类,按照 Kekule 式、不完全 Clar 式和完全 Clar 式为周期的结构有规律地变化;(3)七元环拓扑缺陷的引入,使 Y 型碳纳米管费米能级处的能态简并度急剧降低,出现了一些小的共振峰,由此使得 Y 型碳纳米管的电学性质和直型无限长碳纳米管有很大的不同。

引入拓扑缺陷后对 Y 型碳管的结构和性质有显著影响,深入研究 Y 型碳纳米管的性质以及长度对其性质的影响将对纳米器件的制造以及应用产生重要的影响。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Iijima S. . Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [ 2 ] Antonis A. N. , Menon M. , Srivastava D. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2001, **79**(2): 266—268
- [ 3 ] Li J. , Papadopoulos C. , Xu J. . Nature[J], 1999, **402**(6759): 253—254
- [ 4 ] Andriotis A. N. , Menon M. . Appl. Phys. Lett. [J], 2006, **89**: 132116(1—3)
- [ 5 ] Papadopoulos C. , Yin A. J. , Xu J. M. . Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **85**(10): 1769—1771
- [ 6 ] Perkins B. R. , Wang D. P. , Soltman D. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2005, **87**: 123504(1—3)
- [ 7 ] Bandaru P. R. , Daraio C. , Jin S. , *et al.* . Nat. Mater. [J], 2005, **4**: 663—666
- [ 8 ] Gao B. , Jiang J. , Wu Z. Y. , *et al.* . J. Chem. Phys. [J], 2008, **128**: 084707(1—8)
- [ 9 ] Rochefort A. , Avouris P. . Nano Lett. [J], 2002, **2**(3): 253—256
- [ 10 ] Xue B. C. , Shao X. G. , Cai W. S. . Comput. Mater. Sci. [J], 2008, **43**(3): 531—539
- [ 11 ] Delley B. . J. Chem. Phys. [J], 1990, **92**(1): 508—517
- [ 12 ] Delley B. . J. Chem. Phys. [J], 2000, **113**(18): 7756—7764
- [ 13 ] Perdew J. P. , Wang Y. . Phys. Rev. B[J], 1992, **45**(23): 13244—13249
- [ 14 ] Vosko S. H. , Wilk L. , Nusair M. . Can. J. Phys. [J], 1980, **58**: 1200—1211
- [ 15 ] Frisch M. J. , Trucks G. W. , Schlegel H. B. , *et al.* . Gaussian03[CP], Pittsburgh PA: Gaussian Inc. , 2003
- [ 16 ] Matsuo Y. , Tahara K. , Nakamura E. . Org. Lett. [J], 2003, **5**(18): 3181—3184
- [ 17 ] Nakamura E. , Tahara K. , Matsuo Y. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 2834—2835
- [ 18 ] Charlier J. C. , Ebbsen T. W. , Lambin P. . Phys. Rev. B[J], 1996, **53**: 11108—11113

## First-principle Theoretical Study of Structures and Properties of Finite-length Y-shaped Carbon Nanotubes

XUE Bing-Chun, CAI Wen-Sheng, SHAO Xue-Guang\*  
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract** The geometry and electronic structure of finite-length(4,4) Y-shaped carbon nanotubes(CNTs) were investigated using density functional theory with GGA-PW91 method. The results indicate that the difference between the Y-shaped CNT and the pristine one is remarkable due to the influence of the defects in the junctions of the former. Furthermore, the structures and properties of Y-shaped CNTs are found to be related to the length of the CNT branch. By comparing the properties of the Y-shaped CNTs with different lengths, the length-dependent oscillation behavior including structure, energy gap and electronic property were observed when the length is longer than 1 nm.

**Keywords** Finite-length Y-shaped carbon nanotube; Geometry; Electronic structure and property

(Ed. : S, I)