

文章编号: 1007-4627(2005)04-0419-04

氦原子注入缺陷性纳米碳管的机理*

金年庆, 胡永金, 赵江, 曾祥华#

(扬州大学物理科学与技术学院, 江苏扬州 225002)

摘要: 采用经典分子动力学方法和 TLHT 势模型, 研究了 He 注入不同管壁缺陷的单壁纳米碳管(SWNCT)的动力学过程, 发现对应不同入射能量, He 有 4 种典型的运动模式。管壁缺陷的尺寸对 He 在 SWNCT 中的吸附存储行为有很大影响。

关键词: 缺陷; 单壁纳米碳管; 分子动力学; 注入

中图分类号: O561.5 **文献标识码:** A

1 引言

自 1991 年 Iijima 发现纳米碳管(NCT)以来^[1], NCT 因其独特的物理化学特性和诱人的应用前景得到人们的广泛关注。其中碳管在吸附和存储其它物质方面显示出的巨大优势, 使其有望成为新型燃料电池的最佳载体^[2-4]。因此人们用不同方法对多种物质在完整纳米碳管中的吸附填充行为进行了详细的研究, 如碳管束对 H₂, NO₂, NH₃, CO₂ 和 H₂O 等气体的吸附行为^[5-7]、富勒烯及其金属衍生物在单壁纳米碳管中填充行为等^[8-9]。目前绝大部分理论工作的研究对象都是结构完整的 NCT, 然而实际的 NCT 中存在大量拓扑学缺陷, 例如螺旋缺陷、Stone-Wales 缺陷和一些非拓扑结构缺陷等^[10]。因此研究纳米碳管各类缺陷对其特性的影响具有重要的现实意义。最近 Wei Shi 和 Karl Johnson^[11] 的模拟也表明: 与完整管束相比, 带缺陷纳米碳管束对 CH₄, Ar 和 Xe 的吸附与实验符合得更好。由于稀有气体原子相对稳定, 可以观测到它们的原子尺寸效应, 而且已有不少关于稀有气体与完整结构的 NCT 碰撞的研究可比较, 因此我们选用 He 来模拟。本文利用经典分子动力学(CMD)模型模拟了 He 注入不同管壁缺陷的单壁碳纳米管的动力学过程, 研究了它以不同初始能量从管壁入射的情况, 分析得出了封装它的最佳缺陷半径 r 。

2 势模型描述

分子动力学模拟的关键是原子间相互作用势函数的选取, 本文采用文献[12]中所介绍的 TLHT 势来描述碳原子间的两体和三体相互作用, 忽略了高次作用项, 它能够得到金刚石、石墨及 C₆₀ 的正确结构和结合能。我们用 TLHT 势计算的 C₆₀ 的平均结合能为 7.02 eV, 与文献[13]给出的 6.99 eV 符合得很好。TLFHT 势形式如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j \neq i} U_{ijk},$$
$$U_{ij} = e^{(q_1 - q_2 r_{ij})} - q_3 \left[\frac{1}{2} - \frac{\arctan(q_4 (r_{ij} - q_5))}{\pi} \right]^{12},$$
$$U_{ijk} = Z \{ P + (\cos\theta_i + H)(\cos\theta_j + H) \times (\cos\theta_k + H) \} e^{-B^2 (r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)},$$

式中, $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ 及 r_{ij}, r_{ik}, r_{jk} 分别表示 i, j, k 3 个碳原子形成的三角形的 3 个角度及 3 条边; q, Z, P, H 和 B 为势可调参量(见表 1)。

对于 He 与碳原子间的作用, 我们用 Lennard-Jones(LJ)势^[14]来描述其长程部分。由于 LJ 势的短程作用与量子力学的计算值不符合, 因此短程部分用 Kr-C 形式的屏蔽库仑势^[15]来描述。这样 He 与碳原子间的作用可表述为

$$E = \begin{cases} V_{\text{Kr-C}}(r_{ij}), & r_{ij} < r_0 \\ V_{\text{LJ}}(r_{ij}), & r_{ij} \geq r_0 \end{cases}$$

收稿日期: 2005-08-02

* 基金项目: 江苏省教育厅基金资助项目(03KJB140152)

作者简介: 金年庆(1980-), 男(汉族), 江苏东台人, 硕士研究生, 从事纳米碳管的研究。

联系人: 曾祥华, E-mail: xzheng@yzu.edu.cn

式中 r_{ij} 为 He 与碳原子之间的距离, r_0 由 $V_{K-C}(r_0) = V_{LJ}(r_0)$ 决定。

表 1 TLHT 势参数

两体部分	三体部分
$q_1 = 10.149\ 804$	$Z = 20.0\ \text{eV}$
$q_2 = 79.369\ 86\ \text{nm}^{-1}$	$H = 0.205$
$q_3 = 261.527\ 033\ \text{eV}$	$P = 1.340$
$q_4 = 5.272\ 63\ \text{nm}^{-1}$	$B = 5.88\ \text{nm}^{-1}$
$q_5 = 0.307\ 122\ 1\ \text{nm}^{-1}$	

本文选取半径为 $3.39\ \text{\AA}$, 管长 $24.59\ \text{\AA}$ 的(5, 5)扶手椅型单壁纳米碳管为研究对象, 其缺陷位于管壁中间位置(见图 1), 图中黑线部分为缺陷。首先在完整 SWNCT 上去除给定范围内的碳原子, 然后让其自由演化 $2\ 000\ \text{fs}$, 得到稳定的缺陷碳管初始结构。计算中选取的缺陷半径 r 分别为 $2.0, 3.0, 3.5$ 和 $4.5\ \text{\AA}$ 。在模拟过程中, He 沿 x 正方向, 从最易注入的碳管侧面六元环或缺陷中心入射。

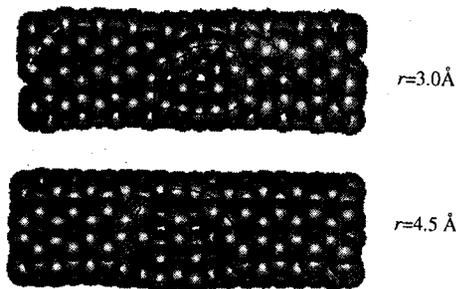


图 1 带缺陷 SWNCT 结构

3 结果与讨论

对完整结构的 SWNCT, 模拟中观测到 3 种情形: (1) He 原子被弹回, 未能进入 SWNCT(反弹); (2) He 原子进入碳管, 且在碳管中运动(封装); (3) He 原子从另一侧管壁穿透 SWNCT(穿透)。而带缺陷的 SWNCT 除出现上述 3 种情况外, 还观测到另一种特殊情况, 即 (4) He 原子从缺陷进入 SWNCT 后, 又被另一侧的管壁从缺陷处弹出(单壁反弹)。图 2 给出了 He 原子分别以不同的初始动能 E_{k0} 从半径为 $2.0\ \text{\AA}$ 的缺陷中心入射时, 它与 SWNCT 质心间的距离 R 随时间 t 的演化, 其中的(a), (b), (c)和(d)分别对应了上述的(1), (2),

(4)和(3)的情况。从图中可以很直观地看出: 初始时刻它们都在距 SWNCT 质心 $10\ \text{\AA}$ 处, 与碳管没有相互作用; E_{k0} 为 $3\ \text{eV}$ 时, He 原子距 SWNCT 质心 $4\ \text{\AA}$ 处就被反弹, 没有能够进入碳管; E_{k0} 为 $20\ \text{eV}$ 时, He 进入 SWNCT 后在其质心附近来回振荡; E_{k0} 为 $29\ \text{eV}$ 时, He 进入 SWNCT 且越过了其质心位置, 即图中所示的 $R < 0$, 然后被 SWNCT 的另一侧管壁从缺陷处弹回; E_{k0} 为 $49\ \text{eV}$ 时, He 进入 SWNCT 后又从另一侧管壁穿透。

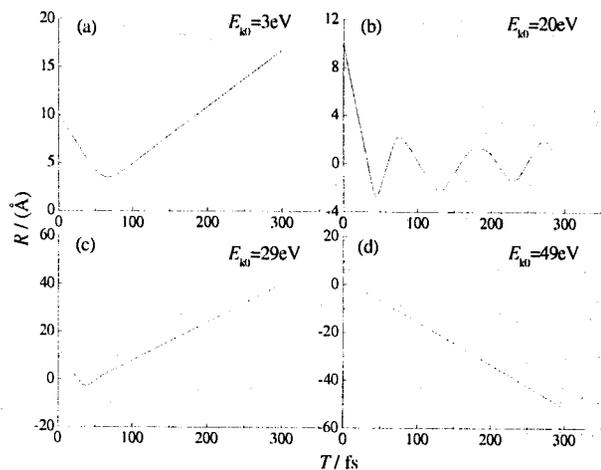


图 2 He 原子与 SWNCT 质心距离 R 随时间 t 的演化

不同缺陷情况下 He 原子入射时, 上述 4 种情况对应的入射能量区间分布如表 2 所示。从表中可以看出: 缺陷半径为 $2.0\ \text{\AA}$ 时, He 原子能进入纳米碳管的能量阈值为 $4\ \text{eV}$, 随着入射能量增加, 依次出现上述 4 种现象。但在能量区间 $35 - 41\ \text{eV}$ 出现了反常现象, 即出现单壁反弹后, 随着能量的增加没有出现穿透现象, 而是封装在 SWNCT 中。这是因为: 以这一区间内能量入射的 He 原子进入 SWNCT 后, 在其管轴方向发生了偏移而被封装在 SWNCT 中。缺陷半径为 $3.0\ \text{\AA}$ 的现象与 $2.0\ \text{\AA}$ 时的类似, 但出现了更多的反常现象, 这是由于 He 原子受到 SWNCT 中碳原子的作用而在 SWNCT 管轴方向发生偏移引起的。缺陷半径为 3.5 和 $4.5\ \text{\AA}$ 的情况比前面两种情况特殊, 即都不会出现反弹现象, 而且 $r = 4.5\ \text{\AA}$ 时没有封装现象, 这两种情况在表 2 中都用 * 表示。从表 2 中还可以看出, 缺陷半径为 $2.0, 3.5$ 和 $4.5\ \text{\AA}$ 所对应的穿透 SWNCT 的能量阈值都相同, 这是因为 He 都是打在 SWNCT 中的碳-碳键上, 在 SWNCT 管壁上产

生一个缺口后穿透 SWNCT; He 穿透缺陷半径为 3.0 Å 的 SWNCT 时, 打在两个位置上; 管壁六元环的中心、管壁上的碳原子, 对应的能量区间分别为 17—24 eV 和大于 69 eV。值得指出的是, 当 He 的人射能量大于 10 eV 时, SWNCT 会发生形变, 随着入射能量的增加形变增大, 特别是发生单壁反

弹和穿透现象时, SWNCT 中的碳原子被 He 击飞而产生无法修复的形变。

我们最关心的是 He 原子能封装在 SWNCT 中的情况。从表 2 中可以看出, 随着缺陷半径的增加, 能量阈值减小, 即 He 原子越容易封装在 SWNCT 中。但是当缺陷半径增加到 4.5 Å 时, He 原子却不能封装在 SWNCT 中。再结合前面的分析, 可以得出结论: 缺陷半径为 3.5 Å 时, He 能封装在 SWNCT 中的能量阈值最小。也就是说, 3.5 Å 是最有效封装 He 原子的缺陷半径。

本文详细地研究了 He 原子注入 4 种不同半径缺陷的 SWNCT 的动力学过程, 分析了出现的 4 种现象, 并计算出了对应的入射能量区间分布, 找到了最有效封装 He 原子的缺陷半径为 3.5 Å。

本工作有助于从分子层面上了解碳管吸附气体的动力学过程, 为寻找最佳存储途径提供了方法, 也为实验上提供了增加气体储存量的理论依据。进一步系统地研究稀有气体原子封装在纳米碳管中的工作正在进行。

表 2 不同缺陷半径时对应 4 种情况的入射能量区间分布 eV

	$r=2.0 \text{ \AA}$	$r=3.0 \text{ \AA}$	$r=3.5 \text{ \AA}$	$r=4.5 \text{ \AA}$
反弹	0—3	0—1.4	*	*
封装	4—24	1.5—11	0—0.04	*
	35—41	43—62	2.8—3.5	
单壁反弹		12—16	0.05—2.7	
	25—34	25—42	3.6—39	0—41
		63—68		
穿透		17—24		
	>42	>69	>42	>42

参 考 文 献:

- [1] Iijima S. Nature, 1991, **354**: 56.
- [2] Iijima S, Ichihashi T. Nature, 1993, **363**: 603.
- [3] Bethune D S, Klang C H, de Vries M S. Nature, 1993, **363**: 605.
- [4] Levesque D, Gicquel A, Lamari Darkrim F. J Phys Condens Matter, 2002, **14**: 9 285.
- [5] Stan G, Bojan M J, Curtarolo S. Phys Rev, 2000, **B62**: 2 173.
- [6] Simonyan V V, Johnson J K, Kuznetsova A. J Chem Phys, 2001, **114**: 4 180.
- [7] Cui F Z, Ma J, Huo D Y, et al. J Chem Phys Lett, 2004, **A288**: 207.
- [8] Hirahara K, Suenaga K, Bandow S. Phys Rev Lett, 2000, **85**: 5 384.
- [9] 王 锋, 曾祥华, 徐秀莲. 物理学报, 2002, **51**: 1 778.
- [10] Stone A J, Wales D J. Chem Phys Lett, 1986, **128**: 501.
- [11] Shi Wei, Karl Johnson J. Phys Rev Lett, 2003, **91**: 015504.
- [12] Takai T, Lee C, Halicioglu T. J Phys Chem, 1990, **95**: 4 480.
- [13] 谢 军, 潘正瑛, 满振勇. 核技术, 1998, **21**(7): 397.
- [14] Amos A T, Palmer T F, Walters A. Chem Phys Lett, 1990, **172**: 503.
- [15] Zigler J, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Rang of Ions in Solids. Vol. 1 New York: Pergamon, 1985, 45.

(下转第 428 页)

Stability of Color-flavor-locked Phase and Its Phase Transition *

FANG Chun-yu, ZHANG Xiao-bing, NING Ping-zhi

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Quark matter at high density has a rich phase structure. Goldstone-mode may condense in the color-flavor-locked (CFL) phase matter. We review the stability of CFL phase and its phase transition, as well as the effect of nonzero strangeness chemical potential on the CFL phase of dense quark matter. It is pointed out that, depending on the value of μ_s , both K^0 and \bar{K}^0 may condense in the CFL matter. As a function of quark chemical potential, other phases may intervene between the nuclear-matter and CFL phase. The simplest possibility, however, is a transition between nuclear and CFL matter. Such a transition could occur either at a single sharp interface or through a mixed phase region. The effect of discontinuous K^- -meson condensation on the phase transition is also discussed.

Key words: color superconducting; color-flavor-locked matter; condensation; nuclear matter; phase structure

(上接第 421 页)

Injection Mechanism of Helium Atom into Wall-defective Carbon Nanotube **

JIN Nian-qing, HU Yong-jin, ZHAO Jiang, ZENG Xiang-hua

(College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

Abstract: Based on the classical molecular dynamics method and TLHT potential model, the injection processes of He atom into SWCNT with wall defects of different radius are studied. The calculated results indicate that there are four typical moving patterns of He atom with different injective energy and the size of wall defects make a great difference to the absorption and storage behavior of He into SWNT.

Key words: defect; single-wall carbon nanotube; molecular dynamics; injection

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10275037, 10405012)

** **Foundation item:** Foundation of the Education Bureau of Jiangsu Province, China(03KJB140152)