

# 碳纳米管填充和润湿的密度泛函研究\*

崔树稳\*\* 朱如曾\*\*\* 闫红

中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室 LNM, 北京, 100080

**摘要** 本文采用第一原理方法中的局域密度泛函理论, 以碳、硫、硒为例, 研究了这些原子在碳纳米管的填充和润湿。研究结果表明对填充和润湿, 碳纳米管的管径有影响, 而长度在超过 3.6 埃后几乎无影响。这些结论基本符合已知的实验事实, 因此对碳纳米管的未来应用有一定的参考价值。

**关键词** 碳纳米管; 密度泛函理论; 填充; 润湿;

## 1. 引言

自从 1991 年 Iijima 发现碳纳米管(carbon nanotubes, CNT)<sup>[1]</sup>以来, 因其独特的结构和性能而引起了极为广泛的关注。由于碳纳米管具有接近理想的准一维纳米中空内腔结构, 有可能填充外来物质, 故可成为纳米试管、虹吸管、超级吸附剂、催化剂载体和储能材料等。物质填充进入碳纳米管的基础是碳纳米管表面被润湿而发生毛细作用。因此碳纳米管中空管腔的润湿和填充是目前有关碳纳米管研究的热点。

在碳纳米管被发现不久, Pederson 和 Broughton<sup>[2]</sup>通过计算机模拟, 得出碳纳米管通过毛细作用可以被液体填充, 随后, 大量关于碳纳米管填充和润湿方面的研究便相继展开。Ajayan<sup>[3]</sup>等人 1993 年首次报道了熔融态的铅在多壁碳纳米管中空管腔中填充的实验。Dujardin 等人<sup>[4]</sup>总结了不同元素的润湿实验结果, 认为只有表面张力低于 100~200 mN/m 的物质, 如 S、Se、Ce 等, 才能与碳纳米管发生润湿作用。Ugarte<sup>[5]</sup>等人通过实验发现毛细作用与碳纳米管中空管腔内径有一定的关系, 特定的物质只选择性地进入特定尺寸的碳纳米管中。对于实验的解释, 多套用宏观公式, 也有一些非宏观的理论计算报道。吴等人<sup>[6]</sup>基于单个原子与碳纳米管的结合能密度泛函计算分析了 Pb, C, Al, S 的填充问题, 鉴于目前计算机的计算能力限制, 这种简单计算不失为一种有益的尝试。但他们的计算只限于一个管径, 故不能反映管径对可填充性的影响。本文将研究管径对填充的影响, 并与已有实验进行比较。

## 2. 模型构建和计算方法

我们限于研究 C, S 和 Se 的填充问题。通过 TubeGen<sup>[7,8]</sup>建立两端开口、有限长度单壁碳纳米管模型。模拟中, 填充物质的原子通过静态的方法放在 CNT 中心轴的不同位

\* 国家自然科学基金(纳米尺度毛细作用学研究, 批准号: 10472128), 中国科学院知识创新工程重要方向(批准号: KJCX2-SW-L2) 资助课题。

\*\* 崔树稳(1974-), 女, 博士研究生, 从事纳米毛细作用学研究。

\*\*\* 通讯作者, E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn; 电话号码:010-82543915。作者简介: 朱如曾(1941-), 男, 研究员, 主要从事纳米微米化学物理力学研究。

置上, 将碳纳米管和填充原子视为一个系统, 通过计算系统的结合能, 借以分析被填充物质的润湿性。结合能的计算公式是

$$E_b = -(E_{tot} - (E_{CNT} + E_{fm})) \quad (1)$$

其中  $E_{tot}$ 、 $E_{CNT}$  和  $E_{fm}$  分别是系统的总能量、碳纳米管的能量和填充原子的能量, 它们用密度泛函理论(DFT)<sup>[9]</sup>中的局域密度近似(LDA)方法计算。

### 3. 结果和分析

#### 3.1 碳纳米管的长度对填充的影响

计算中选用管径  $r=2.71\text{Å}$ , 管长  $l=3.69\text{Å}$ ,  $6.15\text{Å}$ ,  $8.61\text{Å}$  的扶手椅型(4, 4)碳纳米管。结合能随填充原子位置变化的曲线示于图 1。图中两条竖直虚线代表纳米管的两端口的

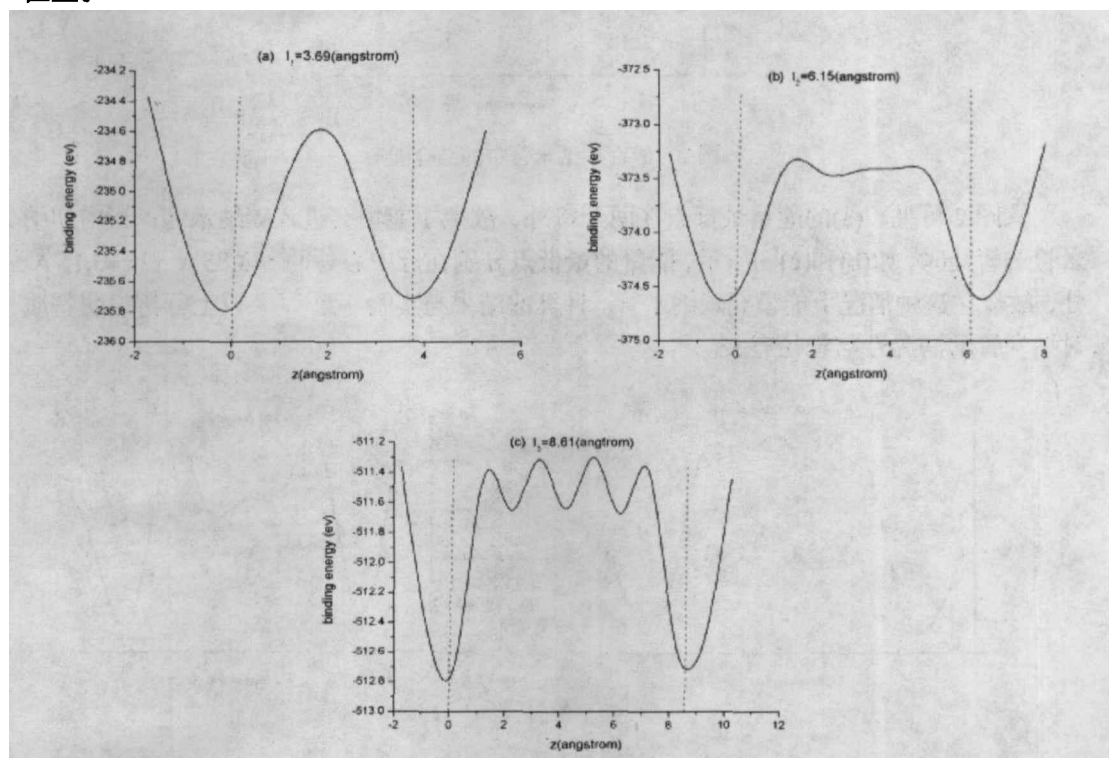


图 1 碳在纳米管中的结合能

从图中可以看出: 三幅图中结合能的最低点都在管口处, 因此碳不能填充到纳米管中, 易于呆在管口处。这表明在  $l$  大于  $3.6\text{Å}$  的情况下, 碳纳米管的长度对填充的影响可以忽略不计。所以在后面的计算中, 我们固定管长  $l=6.15\text{Å}$ 。

#### 3.2 碳纳米管的管径对填充的影响

我们采用  $l=6.15\text{Å}$ ,  $r=2.71\text{Å}$ ,  $3.39\text{Å}$ ,  $4.07\text{Å}$  的扶手椅型( $n, n$ )碳纳米管, 来研究硫和硒的填充情况, 结果示于图 2。

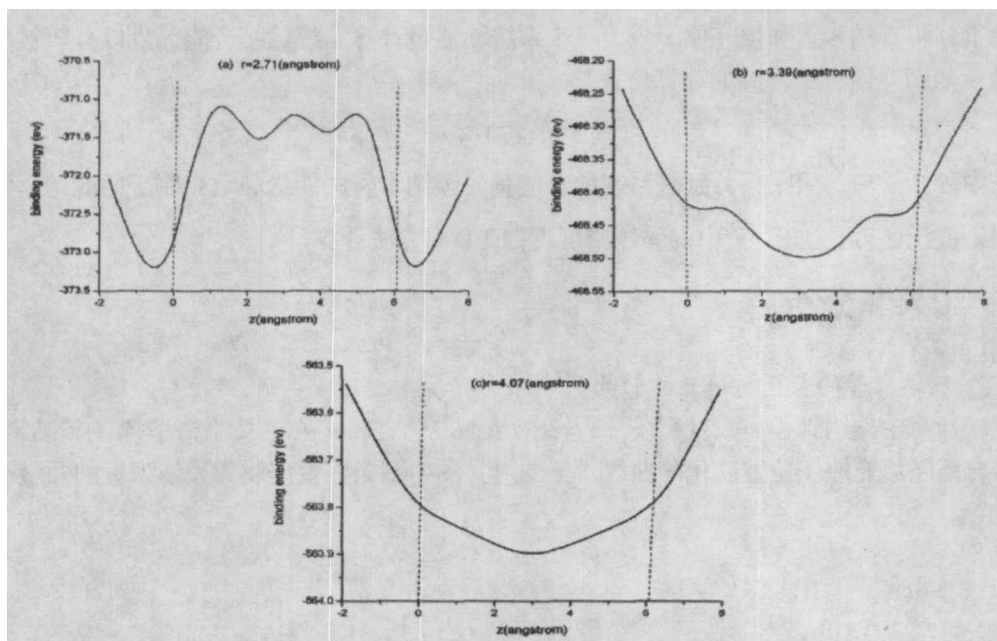


图2 硫在碳纳米管中的结合能

从图2可见, (a)的能量最低点在两开口外, 故硫不能填充进入碳纳米管; 当增加纳米管的管径时, 如(b)和(c)图所示, 能量的最低点分别在近中心处的 $z=3.85 \text{ \AA}$ 和 $z=3.15 \text{ \AA}$ 处, 故硫在这种情况下能填充碳纳米管。计算的结果与实验一致<sup>[7, 8]</sup>。以上分析说明物质对纳米管的润湿性与管径有关。

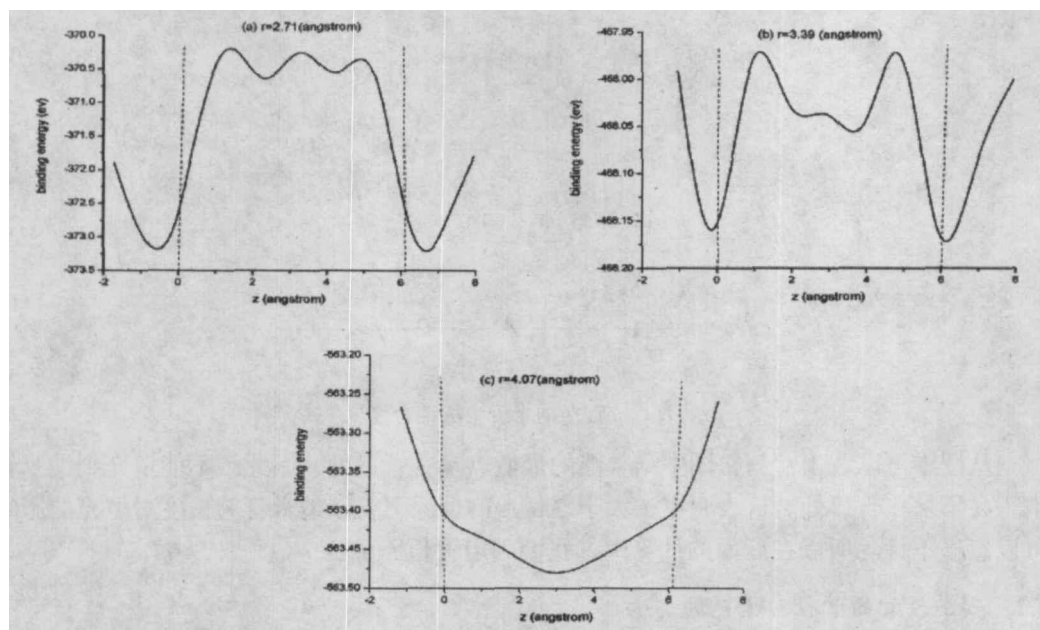


图3 硒填充进碳纳米管的结合能

从图 3 见: (a)的能量最低点在两开口外, 故硒不能填充纳米管; 当增加纳米管的管径时, 如(b)图, 能量的最低点在管口处, 故硒虽然更靠近了管口, 但仍然不能填充进去; 当继续增加纳米管的管径时, 如(c)图, 能量的最低点在近中心  $z=2.48 \text{ \AA}$  处, 故硒可以填充纳米管。计算的结果与实验一致<sup>[7,8]</sup>。

## 4. 结论和展望

采用第一原理方法中的局域密度泛函理论, 以碳、硫、硒为例, 研究了这些原子在碳纳米管的填充问题。结果表明碳纳米管的管长超过  $3.6 \text{ \AA}$  后, 对可填充性几乎没有影响, 管径对可填充性则有影响。我们的研究对碳纳米管的实验研究等方面提供理论参考。由于计算机条件的限制, 在本文中, 我们只是计算了一些单质的填充和润湿情况, 对于复杂物质的填充和润湿, 这种方法也应该是适用的, 但需要更高的计算条件。此外本文的单原子近似显然有可改进之处。

### 参 考 文 献

- [1] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58
- [2] Pederson, M. R.; Broughton, J. Q. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Letts.* 1992, 69: 2689-2692
- [3] Ajayan, P. M.; Iijima, S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 1993, 361: 333-334
- [4] Dujardin, E. et al., Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, 1994, 265: 1850-1851
- [5] Ugarte, D.; Châtelain, A.; de Heer, W. A. Nanocapillarity and chemistry in carbon nanotubes. *Science*, 1996, 274: 1897
- [6] Wu, J. et al., The study on the filling of atoms in a carbon nanotube *International Journal of Modern Physica B*, 1997, 12: 1601
- [7] <http://turin.nss.udel.edu/research/tubegenonline.html>
- [8] Brothers, W. N.; Kudin, K. N.; Scuseria, G. E. Transverse polarizabilities of carbon nanotubes: A hartree-Fock and density function study. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 033402(1-4)
- [9] Lin, M. H. Calculation model and application of quantum chemistry. Beijing: Science and Technology Press, 2004: 116 [林梦海. 量子化学计算方法与应用. 北京: 科学出版社, 2004: 116]

## Density Functional Calculation of Filling and Wetting of Carbon Nanotubes

Cui Shuwen, Zhu Ruzeng, Yan Hong

State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080

**Abstract** With C, S and Se atoms as example, we have studied the filling and wetting of these atoms into carbon nanotubes by using local density functional theory. The results suggest that the effect of nanotube length, if longer than  $3.6 \text{ \AA}$ , is negligible, but that of nanotube diameter is important. Our studies would be helpful for further use of carbon nanotubes.

**Keywords** carbon nanotubes; density functional theory; filling; wetting