



Title	Space aware carbon nanotube modelling
Author(s)	Cao, L; Koo, SK; Sun, J; Wang, WP
Citation	The 6th CSIAM Geometric Design & Computing (GDC 2013), Dalian, China, 18-22 July 2013.
Issued Date	2013
URL	http://hdl.handle.net/10722/189623
Rights	Creative Commons: Attribution 3.0 Hong Kong License

空间感知的碳纳米管模型生成*

曹力¹⁺, 顾兆光², 孙健², 王文平¹

¹(计算机科学系, 香港大学, 中国香港)

²(化学系, 香港大学, 中国香港)

摘要: 碳纳米管在纳米新材料和新一代半导体器件的研制中有广泛应用。在进行设计时,需要搜索与现有碳纳米管体积差最小的替换结构用以生成尺寸相近的新器件。直接搜索体积相近的碳纳米管结构,所需的时间复杂度是 $O(n^2)$ 。在对搜索空间进行大幅缩简后,提出一种时间复杂度为 $O(n)$ 的快速搜索方法。在多个应用实例中,本算法的有效性得到了较好的验证。

关键词: 计算机辅助设计; 碳纳米管; 手性向量设计; 整数规划

中图法分类号: TP391.72

1 研究背景

碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)在新一代半导体器件研发^[1,2,3,4]、新纳米材料制备^[5]及生物医药领域^[6,7]中有广泛的应用。它可以看成是从无限大的石墨烯(Graphene)材料上按特定方向剪裁并弯曲得到的,如图 1 所示。常用一对整数 (n,m) ,称为手性向量(Chiral vector: $n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, \vec{a}_1 和 \vec{a}_2 为定义在石墨烯蜂窝结构上的单位向量,夹角为 60°),来描述不同剪裁方法得到的不同碳纳米管模型^[8]。不同的 (n,m) 组合表示不同的碳纳米管并表征了其电器性能,例如金属或半导体材料。以 CNT(10,1)和 CNT(8,4)为例,它们有几乎一致的端面半径($r_{(10,1)} = 0.412492nm$, $r_{(8,4)} = 0.414347nm$)但属性迥异,前者是类似金属的材料,而后者则是半导体材料。因此,手性向量是可以表示碳纳米管结构特征的参数。在实际应用中,不同的碳纳米管结构会用于组成各种元器件进行性能模拟,依此来找到理想的设计方案。

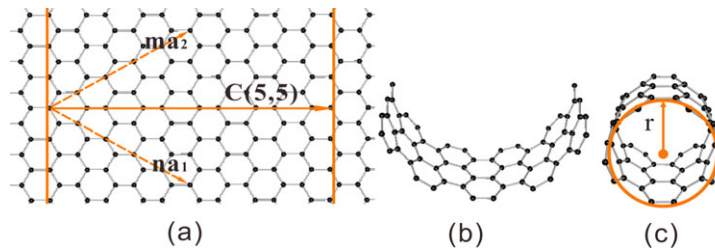


图 1 (a)在石墨烯上定义的手性向量 (n,m) (b)按 C(5,5)裁剪出的一块石墨烯材料弯曲的状态 (c)由(b)中材料进一步弯曲形成的碳纳米管,两侧管口为端面, r 为其端面半径。

利用现有部件的信息生成新模型是一种有效的设计方法^[9]。为了实现这一目标,本文在对现有碳纳米管结构进行自动判别的基础上,通过大幅缩简搜索空间,提出了一种快速的碳纳米管结构参数搜索算法。以下内容的结构安排是,第 2 节将给出碳纳米管设计中参数设计的问题定义;第 3 节说明快速搜索算法的原理并给出了设计实例;第 4 节是结论与展望。

2 参数设计问题定义

现有碳纳米管的体积 V 可以依据其长度 L 和端面半径 r (如图 1(c)所示)精确地计算得到。由于任一端面原子组成的形状是不规则多边形,无法准确地计算其半径。而通过表征结构的参数,即手性向量 (n,m) ,可以计算得到其准确的半径,从而得到碳纳米管精确的体积,为搜索替代结构提供准确的信息。因此,为了设计新的碳纳米管参数,识别现有结构中的碳纳

*基金项目: 本项目受香港特区政府大学教育资助委员会 AoE/P-04/08 项目资助

作者简介: 曹力,男,1982年生,博士,香港大学计算机系研究助理,研究方向包括计算机辅助几何设计,远程渲染与可视化

米管参数，即手性向量是必要的第一步。识别流程如下：

- 找到端面上的所有成键少于三个的碳原子（理想石墨烯材料中的每个碳原子应有三个 C-C 键），将这些原子的索引放入队列 F 。
- 如果队列 F 中的任意两个原子有共同的成键，选择其中一个碳原子，将其从 F 队列中移出放入队列 G 。
- 返回 n 和 m ， n 为 F 中的原子数目， m 为 G 中的原子数目。

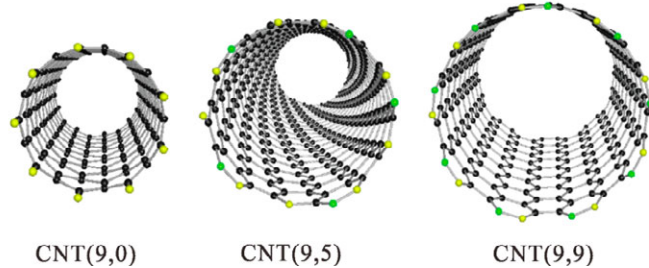


图 2 一组识别出的碳纳米管结构。端面上黄色碳原子属于队列 F ，绿色属于队列 G

依上述步骤，可得到给定碳纳米管的手性向量 (n_0, m_0) 。CNT (n, m) 和 CNT (m, n) 互为镜像，不失一般性，可以假设 $n \geq m$ 。此外，满足 $n - m = 3h (h \in \mathbb{N}^0)$ 的碳纳米管结构的电器性能更接近金属材料，而非半导体材料^[7]。图 2 中显示了一组碳纳米管和其识别结果。从这些结构也可以看出，不同整数对 n 和 m 所代表的碳纳米管差异也较大。

在设计中，碳纳米管结构由若干个沿中心轴方向的可重复单元组成。碳纳米管在器件中所占体积是由其长度和端面面积共同决定的，其长度 $L (L \gg r)$ 可以通过增加若干个重复单元后，删减其中一端多余的碳原子来进行控制。因而搜索体积相近的碳纳米管的搜索问题就转化成搜索端面面积差最小的手性向量搜索问题。即对于任意给定的 CNT (n_0, m_0) ，找到新的 CNT (n_x, m_x) 与其端面的面积差最小，也就是最小化函数 $f = \pi(r^2 - r_0^2)$ ，其中， r 和 r_0 分别为 CNT (n, m) 与 CNT (n_0, m_0) 的半径。如图 1(a) 所示，半径可以通过碳纳米管的手性向量计算得到，因为端面周长为碳纳米管管口一侧在弯曲前的矩形的边长： $C = |n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2|$ 。 $n\vec{a}_1$ 与 $m\vec{a}_2$ 之间的夹角是 120° 。因此对已知手性向量的 CNT (n, m) ，端面半径可依据下式进行计算：

$$r = \frac{|a|}{2\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}, \quad |a| = 0.246nm$$

基于此，参数搜索问题就变成找到一组新的 (n, m) ，使其满足以下的条件：

$$\min : f(n, m) = \frac{|a|^2}{4\pi} \left((n^2 + nm + m^2) - (n_0^2 + n_0m_0 + m_0^2) \right)^2$$

$$\text{s.t} \begin{cases} n > m \\ m > 0 \\ n - m \neq 3h (h \in \mathbb{N}^0) \end{cases}$$

其中，目标函数可以简化为：

$$\min : f(n, m) = (n^2 + nm + m^2 - n_0^2 - n_0m_0 - m_0^2)^2 \quad (1)$$

3 快速碳纳米管参数搜索

3.1 直接搜索法 (Direct Chiral vector Search, DCS)

上节提到的目标函数有两个未知参数，而等式只有一个，无法直接求解。但因 n 和 m 是非负整数，因而其最小值可以用整数规划中的分支定界法求解，所有在 (n_0, m_0) 附近的可能整数组合 ($n \in \mathbb{N}^+, m \in \mathbb{N}^0$) 都需要进行测试以找到最优解。即使参数 n 的搜索范围缩简到 $[\sqrt{A/3}, \sqrt{A}]$ ($A = n_0^2 + n_0m_0 + m_0^2$ ，这一范围的计算过程将在下一小节进行讨论)，在 n_0 和 m_0 较大时，还是有很多可能的整数组合，对于在此范围内的每一个 n_x, m_x 组整数组合都需要进行计算和与 CNT (n_0, m_0) 进行比较。找到与给定碳纳米管最小面积差的新参数对的时间复杂

度是 $O(n^2)$ 。

3.2 快速搜索法 (Efficient Chiral vector Search, ECS)

假设公式(1)中的 n 和 m 是连续可微的, 观察 $f(n, m)$ 关于 n 和 m 的偏导数, 可以发现其最小值存在于由下述两个方程所构成的解空间中,

$$\frac{\partial f}{\partial n} = 4n(n^2 + nm + m^2 - n_0^2 - n_0m_0 - m_0^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial m} = 4m(n^2 + nm + m^2 - n_0^2 - n_0m_0 - m_0^2)$$

基于上述等式, 最小值应该存在于曲面 $n^2 + nm + m^2 - n_0^2 - n_0m_0 - m_0^2 = 0$ 与 $Z = 0$ 的交线。这一曲线是椭圆方程 $n^2 + nm + m^2 = n_0^2 + n_0m_0 + m_0^2$ 的一部分。假设 $A = n_0^2 + n_0m_0 + m_0^2$, 则可以得到椭圆方程:

$$3(n+m)^2 + (n-m)^2 = 4A \quad (2)$$

且需要满足 $n \geq m$ 和 $m \geq 0$ 。如果是搜索半导体属性的碳纳米管, 还需要满足 $n - m \neq 3h (h \in \mathbb{N}^0)$ 。基于等式(2), n 可能的整数解在 $[\sqrt{A/3}, \sqrt{A}]$ 这一范围内。对此搜索范围中每个 n , 对应有一个或两个 $m (m \in \mathbb{N}^0)$ 离等式(2)所表示的椭圆线段最接近。这些 n 和 m 整数组合就是满足端面面积差最小的整数对。因而需要计算的整数对与 n 之间是线性关系, 计算复杂度为 $O(n)$ 。

3.3 应用实例

在下一代电子元器件的模拟计算中, 需要对含有碳纳米管器件的性能进行分析, 以了解其电器属性。因此, 需要能够生成多种体积相近但结构不同的碳纳米管模型, 用于找出最优的设计。依据上节中手性向量参数的搜索算法, 本节给出了一个空间感知的碳纳米管参数设计流程。这一流程的具体步骤如下:

- 识别出已有结构中的碳纳米管参数信息: (n_0, m_0) ;
- 依 (n_0, m_0) 确定 n 的搜索范围, 用 ECS 算法计算新手性向量参数: (n_x, m_y) ;
- 用新参数 (n_x, m_y) 生成和原来长度一致的碳纳米管, 替换原有结构。

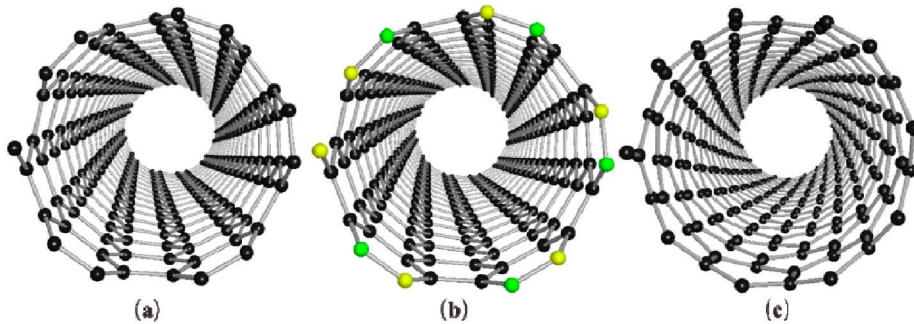


图 3 空间感知的碳纳米管设计流程: (a) 现有的结构 (b) 识别出手性向量参数 CNT(6, 5) (c) 用 ECS 算法搜索并生成的新结构 CNT(9, 1)

图 3 给出了依上述替换流程, 按最优解进行搜索的一个应用实例。表 1 中给出了多组按最优解进行搜索的相关数据。表中的给定 CNT 手性向量是自动识别的结果, 由 DCS 算法和 ECS 算法再分别搜索出最优解; 搜索范围是指参数 n 的可能取值范围; 搜索数是指在搜索范围内需要计算的整数对数目; 搜索时间是在 CPU 为 Intel Xeon 3.33GHz, 内存为 12.0GB 的服务器上运行 10,000 次各组测试数据所需的时间, 单位为秒(s); 缩简比例显示 ECS 算法在搜索结果一致时, 搜索的参数只是 DCS 算法的一小部分。

表 1 DCS 算法和 ECS 算法的比较

给定 CNT 的手性向量	n 的搜索范围	新 CNT 的手性向量	DCS 算法搜索数和时间(s)	ECS 算法搜索数和时间(s)	缩简比例 (ECS:DCS)
(6,5)	[5,10]	(9,1)	32 (0.0316)	6 (0.0062)	0.1875
(10,6)	[8,15]	(14,0)	64 (0.0596)	8 (0.0070)	0.125
(16,15)	[15,27]	(24,5)	186 (0.1664)	14 (0.0145)	0.0753

从表 1 的数据可以发现,随着 n 的搜索范围变化,DCS 算法的搜索数呈平方关系变化,而 ECS 算法的搜索数是线性变化,这些数据验证了对这两个算法计算复杂度的预测,实际测得的搜索时间也满足相应的比例关系。因而 ECS 算法可以提高参数搜索的效率。n 和 m 的值越大,空间缩简的效果越明显。

4 结论与展望

碳纳米管是一种在新一代纳米半导体元器件和纳米材料设计中常见的组件。搜索指定体积或半径的碳纳米管需要通过对大量整数组合的计算和比较来实现。通过对碳纳米管半径和其手性向量之间的关系进行分析,在缩简搜索空间的基础上,本文提出了一种快速参数搜索算法(ECS)。该算法将时间复杂度降到 $O(n)$,大幅减少了搜索时的计算量。

下一步工作将会把 ECS 算法集成到设计纳米元器件模型的软件中,作为碳纳米管生成和编辑的辅助工具提供给用户使用。

参考文献:

- [1] H. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni and C. Dekker, Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature, *Science*, 293(5527),2001: 75-79.
- [2] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, T. J. and A. P., Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 87(25), 2001.
- [3] S. Hong and S. Myung, Nanotube electronics: A flexible approach to mobility, *Nature Nanotechnology*, Vol. 2, 2007: 207-208.
- [4] S. Wen, S. K. Koo, C. Y. Yam, X. Zheng, Y. Y. Jing, Z. M. Su, K. N. Fan, L. Cao, W. Wang and G. H. Chen, Time-Dependent Current Distributions of a Two-Terminal Carbon Nanotube-Based Electronic Device, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(18), 2011: 5519-5525.
- [5] G. Dimitrakakis, E. Tylianakis and G. Froudakis, Pillared graphene:A new 3-d network nanostructure for enhanced hydrogen storage, *Nano Letter*, 8(10) 2008: 3166-3170.
- [6] L. P. Zanello, B. Zhao, H. Hu and R. C. Haddon, Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, Vol. 6, 2006: 3562-3567.
- [7] V. Lovat, D. Pantarotto, L. Lagostena, B. Cacciari, M. Grandolfo, M. Righi, G. Spalluto, M. Prato and L. Ballerini, Carbon nanotube substrates boost neuronal electrical signaling, *Nano Letters*, 5(6), 2005: 1107-1110.
- [8] P. Avouris, Z. H. C. Chen and V. Perebeinos, Carbon-based electronics, *Nature : Nanotechnol*, 2(10), 2007: 605-615.
- [9] 张欣, 莫蓉, 陈涛, 宫中伟, 面向设计意图不变的三维 CAD 模型重用方法, *计算机辅助设计与图形学学报*, 24(10), 2012:1356-1362 .