

(BN)_n 富勒烯和单层 BN 纳米管的图形理论方法研究

柯宏伟, 张乾二

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 应用图形理论方法对(BN)₁₂等富勒烯和单层BN纳米管的能级分布及其稳定性进行研究,发现(BN)_n比同构型的(C₂)_n稳定,且与用DFT方法计算的结果一致.计算结果表明,采用图形理论方法是一种很有意义的解释和预测BN纳米材料的结构和性质的定性研究方法

关键词 氮化硼; 图形理论方法; 富勒烯; 纳米管

中图分类号 O641 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2004)03-0543-04

自从1985年Kroto等^[1]发现C₆₀和1991年Iijima^[2,3],发现碳纳米管以来,纳米材料的研究已成为科学领域的一个热门课题.由于与石墨的相似性,对BN纳米结构和性质已进行了多方面的理论研究^[4-11],而且,已在实验室中通过各种方法,成功地合成了BN团簇和纳米管^[12-18]等氮化硼纳米材料.本文采用图形理论方法^[19]和密度泛函方法(DFT),对(BN)_n富勒烯及单层BN纳米管进行研究,解释了BN纳米材料的结构、稳定性和导电性等.

1 对BN的理论研究

在图形理论方法中,杂原子交替出现的Hückel图(HG)的本征值 x 与同构型的交替烃^[19]HG本征值的关系为

$$x(z - \delta) = \lambda^2 \quad (1)$$

其中, δ 为以 β 为单位的两种原子库仑积分之差,即

$$x = \frac{1}{2}(\delta \pm \sqrt{\delta^2 + 4\lambda^2}) \quad (2)$$

$$\epsilon = \alpha + x\beta \quad (3)$$

目前,实验上所发现的(BN)_n团簇和纳米管均为交替二色图结构.因此,我们利用上述方法,同时采用DFT方法,对闭合型(BN)_n团簇与纳米管和相应构型的碳纳米材料进行研究.

1.1 闭合型(BN)_n团簇

实验上发现(BN)₁₂, (BN)₁₆和(BN)₃₆为闭合型的簇结构,它们是封闭型多面体.若只由四边形和六边形组成,则必须满足如下4个方程:

$$n + f = l + 2, 3n = 2l, f_4 + f_6 = f, 4f_4 + 6f_6 = 2l \quad (4)$$

式中,第一式为Euler公式^[20].求得 $f_4 = 6$,即四边形的个数为6个.

(BN)₁₂是我们找到的满足上述方程的最小团簇.如图1(A), (BN)₁₂具有 T_h 点群对称性.将(BN)₁₂变为如图1(B)的B₂₄,其点群对称性为 O_h .然后沿一个 C_4 轴和垂直于该轴的对称面 σ_h 进行图形约化^[19],得到如图1(C), (D)所示的两个简单图形.同时,对(BN)₁₆和(BN)₃₆采用同样的约化方法(图2),得到的 λ 值列于表1.

收稿日期: 2003-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90206038)和福建省重大项目基金(批准号: 2002F010)资助

联系人简介: 张乾二(1928年出生),男,教授,博士生导师,中国科学院院士,主要从事理论化学研究

E-mail: qezhang@xmu.edu.cn

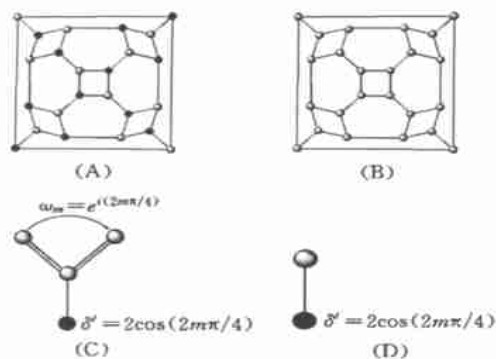


Fig 1 (BN)₁₂ and its HG

(A), (B) boron atom, nitrogen atom; (C) show s the HG of (A), (B) boron atom, nitrogen atom; (D) the HG of dissymmetry MOs

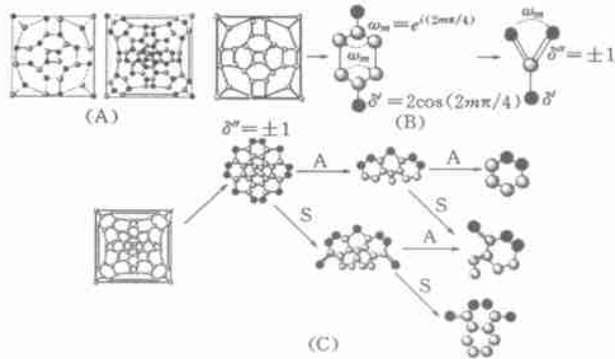


Fig 2 (BN)₁₆, (BN)₃₆ their HG

Table 1 The λ of (BN)₁₂, (BN)₁₆ and (BN)₃₆

Molecular formula	λ
(BN) ₁₂	$\pm 1(3^*), \pm(1 \pm \sqrt{2})(3), \pm\sqrt{3}(2), \pm 3$
(BN) ₁₆	$\pm 0(6), \pm 0.2892, \pm 1(3), \pm 1.5616(3), \pm 2, \pm 2.4893, \pm 2.5616(3), \pm 2.7785$
(BN) ₃₆	$\pm 0.3146(2), \pm 0.3183, \pm 0.4450(3), \pm 0.8794, \pm 0.903, \pm 0.9097, \pm 1(2), \pm 1.1885(2), \pm 1.2026, \pm 1.2294, \pm 1.2470(3), \pm 1.3473, \pm 1.6071, \pm 1.7425(3), \pm 1.8019(3), \pm 2.0389(2), \pm 2.303, \pm 2.3392(2), \pm 2.3403, \pm 2.5321, \pm 2.6568, \pm 2.8035, \pm 2.9639$

* The value of degeneracy.

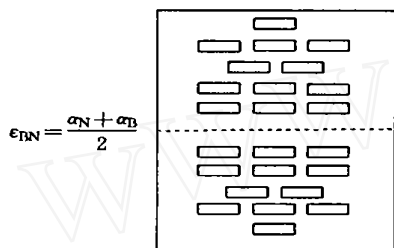


Fig 3 The MO energy level diagram for the surface orbitals of (BN)₁₂

从(BN)₁₂的能级分布图(图3)可见,分子轨道成对地分布于能级 $\epsilon = \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_N)$ 的两侧 由式(2)和式(3)得

$$\epsilon_{BN} = \frac{1}{2}(\alpha_B + \alpha_N) \pm \left[\frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4\lambda^2} \right] \beta \quad (5)$$

对于一个体系,当 λ 值最小时,其最高占据轨道(HOMO)取“+”,最低占据轨道(LUMO)取“-” 因此当 λ 为0时,HOMO存在一个最大值,

而LUMO存在一个最小值,即 $\epsilon_{in}^{HOMO} = \alpha_B, \epsilon_{in}^{LUMO} = \alpha_N$, 两者之差为 $\Delta\epsilon_{in} = \alpha_N - \alpha_B$.

1.2 BN 纳米管

利用公式(3),由已知的碳纳米管的本征值^[21],可求得BN 纳米管的 x_{BN} . 同时利用密度泛函方法,采用B3LYP/3-21G 基组,对(5,5)BN 纳米管进行研究 对于(n,n)碳纳米管,先将沿管轴方向的锯齿型碳链约化成双原子团Hückel图,其双原子间的键比为

$$\eta = 2\cos \frac{k\pi}{l+1}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \text{int}[(l+1)/2], l \text{ 为层数} \quad (6)$$

因此,椅型碳纳米管Hückel图的本征值为:

$$x_c = \pm \sqrt{1 + \eta + 2\eta\cos(t/n)\pi}, \quad t = 0, 1, 2, \dots, (2n-1) \quad (7)$$

从而可以得到BN 纳米管的Hückel图本征值:

$$\lambda = \pm \sqrt{1 + \eta + 2\eta\cos(t/n)\pi}$$

$$x_{BN} = \frac{1}{2} \left\{ \delta \pm \sqrt{\delta^2 + 4[1 + \eta + 2\eta\cos(t/n)\pi]} \right\}, \quad t = 0, 1, 2, \dots, (2n-1) \quad (8)$$

由式(5)可知,(n,n)型BN 纳米管的能级是成对出现的,而且当(l+1)能被3整除时,则 λ 存在最小值 $\lambda_{in} = 0$ 此时,BN 纳米管的HOMO和LUMO两轨道的能级差最小,为 $\Delta\epsilon = \alpha_N - \alpha_B$ [图4(A)],随着l

增加, Δε呈锯齿状下降 当 $l \rightarrow \infty$ 即纳米管趋于无限长时, 键比 η 可认为是连续的, 变化范围为 $0 < \eta < 2$, 从而产生价带和导带 但是价带和导带之间的带隙 $\Delta\epsilon = \alpha_N - \alpha_B$, 说明 (n, n) 型BN 纳米管是良好半导体或绝缘体, 而且此性质并不随着纳米管的直径增加而改变

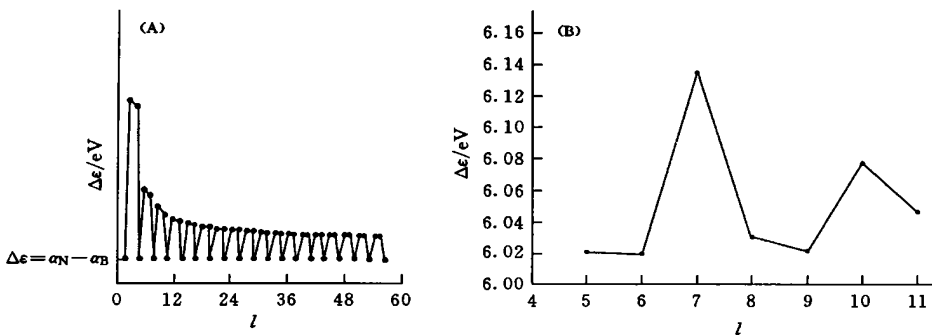


Fig 4 The band gap energy of (n, n) BN nanotubes

图 4(B) 为采用 B3LYP/3-21G, $(5, 5)$ 型BN 纳米管 HOMO 和 LUMO 的能量差对层数 l 作图 从图 4 可以看出, 随着层数 l 的增加, 带隙呈锯齿状下降, 而且 $\Delta\epsilon$ 在 0.6 eV 左右, 与许多文献的报道结果一致 (n, n) 型BN 纳米管的 Hückel 图本征值如下:

$$x_{BN} = \frac{1}{2} \left\{ \delta \pm \sqrt{\delta^2 + 4[(\eta + \cos 2\varphi)^2 + \sin^2 2\varphi]} \right\} \quad (9)$$

式中, $\eta = 2\cos(k\pi/n)$, $k = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, φ 满足如下边界条件:

$$\sin[(2l+1)\varphi + \Delta] = 0, \tan \Delta = (\eta - 1)/(\eta + 1) \tan \varphi \quad (10)$$

所以, 当 $\eta = 2\cos(k\pi/n) = \pm 1$, 即 n 能被 3 整除时, $(n, 0)$ 型BN 纳米管的 HOMO 和 LUMO 之间的能级差最小, 同样为 $\Delta\epsilon_{min} = \alpha_N - \alpha_B$. 说明 $(n, 0)$ 型BN 纳米管也是良好的半导体或绝缘体

1.3 与 C 纳米材料的比较

对于与 $(BN)_{12}$ 和 $(BN)_{16}$ 构型相似的 C_{24} 和 C_{32} 等一系列富勒烯, 从上面的分析可以知道其本征值 x_C 在数值上等于 λ 所以对于其 $\epsilon_{C}^{HOMO} = \alpha_C + x_C \beta_C = \alpha_C + |\lambda| \beta$, $\epsilon_{C}^{LUMO} = \alpha_C + x_C \beta_C = \alpha_C - |\lambda| \beta$, 两者之差 $\Delta\epsilon_C = 2|\lambda| \beta$. 由式(5)可知, $\epsilon_{BN}^{HOMO} < \epsilon_C^{HOMO}$, $\epsilon_{BN}^{LUMO} > \epsilon_C^{LUMO}$, 得 $\Delta\epsilon_{BN}^{HOMO} > \Delta\epsilon_C^{HOMO}$, 所以 $(BN)_n$ 的离域能大于同构型的 C_{2n} , 即在化学稳定性上, $(BN)_n$ 比 C_{2n} 稳定 表 2 是采用 DFT 方法计算的结果 表 2 中同构型的 C_{24} 与 $B_{12}N_{12}$ 的总能量 E 和 ΔE 均说明 $B_{12}N_{12}$ 比 C_{24} 稳定, 这与用图论方法所讨论的结果一致

Table 2 The comparison of $(BN)_{12}$ and C_{24}

Molecular formula	$E/a.u.$	ϵ_{HOMO}/eV	ϵ_{LUMO}/eV	$\Delta\epsilon/eV$
$B_{12}N_{12}$	- 913.531	- 7.623	- 1.555	6.068
C_{24}	- 955.747	- 6.355	- 3.337	2.998

Table 3 The comparison of $(BN)_n$ and $(C_2)_n$

Molecular formula	$E/a.u.$	ϵ_{HOMO}/eV	ϵ_{LUMO}/eV	$\Delta\epsilon/eV$
$B_{27}N_{27}$	- 2151.038	- 7.25	- 1.27	5.99
C_{54}	- 2056.211	- 5.38	- 3.41	1.97
$B_{28}N_{28}$	- 2230.820	- 7.03	- 2.02	5.01
C_{56}	- 2132.471	- 4.59	- 4.17	0.42

采用 B3LYP/6-31G 的计算结果见表 3 由公式(5)及文献[21]可知, 对于 (n, n) 型碳纳米管, 随着层数 l 的增加, 带隙呈锯齿状下降, 这与 BN 纳米管一致 但当 $(l+1)$ 能被 3 整除时, 碳纳米管存在非键轨道 另外, 对于 $(n, 0)$ 型碳纳米管的 HOMO 和 LUMO 之间的能级差为 $\Delta\epsilon_C < \Delta\epsilon_{BN}$. 所以碳纳米管是良好的导体, 而 BN 纳米管只能是良好的

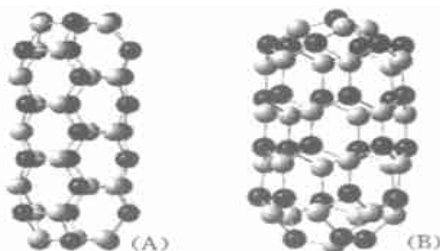


Fig 5 $B_{27}N_{27}$ (A) and $B_{28}N_{28}$ (B)

半导体或绝缘体 同时,对两端封闭的BN 纳米管以及和它们同构型的碳纳米管进行DFT 研究 (BN)₂₇ 两端由(BN)₁₂ 进行封闭,而(BN)₂₈ 两端由(BN)₁₆ 进行封闭(图 5).从表 3 可知,BN 纳米管的 $\Delta E_{\text{GN}} > \Delta E_{\text{C}}$ 约 5~ 6 eV,说明两端封闭的BN 纳米管比同构型的碳纳米管稳定

2 结 论

综上所述,在图形理论方法中,无论是(BN)_n富勒烯,还是BN 纳米管,它们的HOMO 和LUMO 之间都存在着最小能级差,且 $\Delta E_{\text{C}} < \Delta E_{\text{GN}}$,说明在化学稳定性方面,(BN)_n要比同构型C_{2n}稳定 这一点与我们用DFT 方法计算的结果相一致 同时可知,BN 纳米管是良好的半导体或绝缘体材料,其带隙在 6 eV,这与许多的理论研究和实验工作相吻合 因此,可以通过图形理论方法,定性地解释并预测BN 纳米材料的结构和性质

参 考 文 献

- [1] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. *et al.* Nature[J], 1985, **318**: 162
- [2] Iijima S. J. Microsc [J], 1980, **119**: 99—111
- [3] Iijima S. Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [4] Vladimir V. P., Valery V. S., Galina S. O. *et al.* J. Solid State Chem. [J], 2000, **154**: 214—222
- [5] Jensen F., Toftlund H. Chem. Phys Lett [J], 1993, **201**: 89—96
- [6] Alexandre S. S., Mazzoni M. S., Chacham H. Appl Phys Lett [J], 1999, **75**: 61—63
- [7] Rubio A., Corcill J. L., Cohen M. L. Phys Rev [J], 1994, B **49**: 5 081—5 084
- [8] Blase X., Rubio A., Louie S. G. *et al.* Europhys Lett [J], 1994, **28**: 335—340
- [9] Miyamoto Y., Rubio A., Cohen M. L. *et al.* Louie Phys Rev [J], 1994, B **50**: 4 976—4 979
- [10] Zhu H. -Y., Klein G. J., Seitz W. A. *et al.* March Inorg Chem. [J], 1995, **34**: 1 377—1 383
- [11] Hernandez E., Goze C., Bernier P. *et al.* Appl Phys [J], 1999, A **68**: 287—292
- [12] Chopra N. G., Luyken R. J., Cherrey K. *et al.* Science[J], 1995, **269**: 966—967
- [13] Loiseau A., Willaime F., Demoncey N. *et al.* Science[J], 1997, **278**: 653—655
- [14] Suenaga K., Colliex C., Demoncey N. *et al.* Phys Rev Lett [J], 1996, **76**: 4 737—4 740
- [15] Golberg D., Bando Y., Eremets M. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1996, **69**: 2 045—2 047
- [16] Bartniskaya T. S., Oleinik G. S., Pokropivny A. V. *et al.* JETP Lett [J], 1999, **69**: 163—168
- [17] Suenaga K., Willaime F., Loiseau A. *et al.* Appl Phys [J], 1999, A **68**: 301—308
- [18] Chen Y., Chadderton L. T., Gerald J. F. *et al.* Appl Phys Lett [J], 1999, **74**: 2 960—2 962
- [19] ZHANG Qian-Er(张乾二), LIN Lian-Tang(林连堂), WANG Nan-Qin(王南钦). The Hückel Matrix Graphic Method(休克尔矩阵图形方法)[M], Beijing: Science Press, 1981
- [20] Coxeter H. S. M. Introduction to Geometry[M], New York: Wiley, 1961
- [21] ZHANG Li-Ling(张理玲). Master Dissertation[D], Chem. Dept Xiamen Univ., 2002

A Study of (BN)_n Fullerene and BN Mono-layer Nanotubes by Graphic Theory

KE Hong-Wei, ZHANG Qian-Er*

(State Key Laboratory of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract The stabilities of (BN)₁₂, (BN)₁₆ and BN nanotubes was studied by graphic theory and density functional theory (DFT). The results of the two methods both show that BN nanostructures are more stable than the same structure of C. So it is significant that BN nanostructures are studied qualitatively by graphic theory.

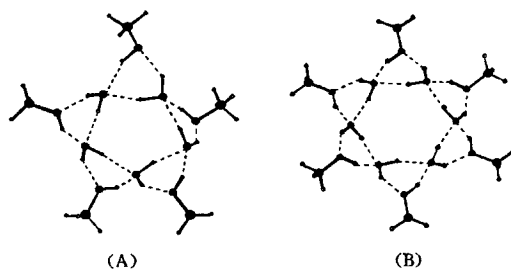
Keywords Boron nitride; Graphic theory; Fullerene; Nanotube

(Ed : I, X)

542 **Hydrogen-bonding Interaction in Water/Methanol Mixed Solvent and Theoretical Studies on Solubility of Polymer Chain**

GONG Zhen, LI Xiang-Yuan*, LI Ze-Rong

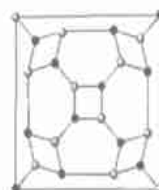
Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 539_542



546 **A Study of (BN)_n Fullerene and BN Monolayer Nanotubes by Graphic Theory**

KE Hong-Wei, ZHANG Qian-Er*

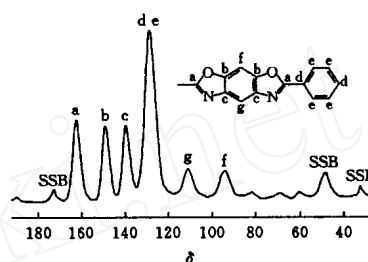
Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 543_546



559 **A New Method for Synthesis of DAR · 2HCl and Its Polymerization with Terephthalic Acid**

ZHANG Chun-Yan, SHI Zi-Xing*, ZHU Zi-Kang, XU Ji-Ping

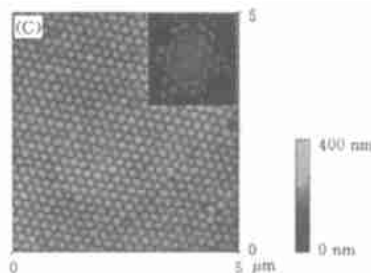
Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 556_559



564 **Investigation on Colloidal Crystals Fabricated by Rapid Self-assembly of Monodispersed Cross-linked Carboxy-modified Polymer Microspheres**

CHEN Zhi-Min, CHEN Xin, ZHANG Kai, CUI Tie-Yu, CUI Zhan-Chen, YANG Bai*

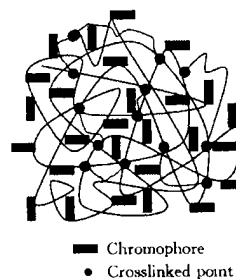
Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 560_564



569 **Synthesis and Characterization of the Cross-linkable PMMA and PS Types of Polymers with High Thermal Stability for Nonlinear Optics**

WANG Yao, FU Na, CHUA Xiao-Hong, LU Chang-Li, CUI Zhan-Chen*, ZHANG Da-Ming, YIM ao-Bin, LU Shi-Yong, YANG Bai

Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 565_569



574 **Studies on the Preparation of Sm(AA)₃/NBR Composites by in situ Reaction Method and Their Fluorescent Properties**

LU Li, ZHANG Xiu-Juan, JIN Ri-Guang, YANG Cheng, HE Lei, ZHANG Wan, ZHANG Li-Qun*

Chan. J. Chinese Univ., 2004, 25(3), 570_574

