

DOI: 10.3969/j.issn/1671-6841.2012.02.014

# 含单空位的(10,10)碳纳米管的振动性质和拉曼谱

常旭, 刘献凯, 吴攀

(商丘师范学院 物理与电气信息学院 河南 商丘 476000)

摘要: 运用 Brenner 经验势计算了碳原子间力常数和具体的振动模式,在此基础上利用经验键极化模型计算了含有单空位的(10,10)碳管的非共振拉曼谱.计算结果表明,单空位造成的局域模式所对应的拉曼峰位于完整碳管的G带之外,因此在实验上可以用这一特性来探测碳管中的单空位.同时,当单空位浓度较小时,碳管的管径几乎不发生变化,仅仅是在拉曼谱中R带上劈裂出一些新的峰,这一现象主要源自于空位带来的对称性破缺.

关键词: 碳纳米管; 单空位; 振动性质; 特征模式; 非共振拉曼谱

中图分类号: O 469

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2012)02-0062-05

## 0 引言

单壁碳纳米管(SWCNT)是由单层石墨片卷曲而成的一种管状结构<sup>[1]</sup>,它拥有很多独特的电学、光学、热学和机械性质<sup>[2-3]</sup>,因此,碳纳米管(简称为碳管)在理论和实验上都得到了广泛的关注.其中,人们对碳管的晶格动力学性质做了大量的研究,并且发现碳管的振动性质和碳管自身的结构紧密联系<sup>[4]</sup>.对于完整碳管,径向呼吸模的频率几乎与碳管的螺旋度无关,而是与管径成反比,在这些模式中,相邻两个碳原子的振动是同相的.高频振动模式中,相邻原子的振动是反相的,并且均平行于碳管的表面.这些模式对碳管的局部结构比较敏感<sup>[5-6]</sup>.而在实际中碳管经常是不完整的,往往包含了各种类型的缺陷,例如 Stone-Wales 缺陷(简称为 SW)<sup>[7]</sup>、单空位(monovacancy, MV)<sup>[8]</sup>、双空位(divacancy, DV)<sup>[9]</sup>以及这些缺陷的衍生结构<sup>[10]</sup>.当这些缺陷存在时,即使其浓度很小,也会极大地影响碳管的物理和化学性质<sup>[11]</sup>.因此,深入了解缺陷存在时对碳管性质的影响,具有十分重要的意义.

到目前为止,人们对于包含缺陷的碳管的研究,主要集中在缺陷对碳管的结构和电学性质的影响上,着重讨论缺陷对碳管中电子输运性质的改变,这些研究为碳管在量子线和场效应管等方面的潜在应用提供了理论依据<sup>[11]</sup>.同时,这些缺陷无疑也会影响碳管的振动性质.另一方面,拉曼谱可以用来探测碳管的几何结构,Wu等<sup>[7]</sup>曾经计算了碳管内分子结的非共振拉曼谱,借此可以在实验上探测碳管分子结的存在,其理论结果得到了聚焦拉曼谱成像实验的支持<sup>[12]</sup>.振动性质时常被用于研究材料的结构特征,例如, Miyamoto等<sup>[13]</sup>利用密度泛函理论计算了包含有 SW 缺陷的(3,3)碳管的特征声子模式;实验上则利用振动特性来区分氮化硅中的氮空位<sup>[14]</sup>.2008年,文献[15-16]分别利用密度泛函理论和紧束缚近似的方法,计算了含有单空位的 zigzag 管的声子频率.然而,对于含有单空位的 armchair 管的振动性质以及相关的拉曼谱特征尚未被系统地研究.

作者将以(10,10)碳管为例,利用晶格动力学方法,探讨含有单空位的 armchair 碳管的振动特性以及单空位存在时对碳管非共振拉曼谱的影响.

## 1 计算模型和方法

选择了包含5个平移元胞的(10,10)碳管,其轴向长度为1.231 nm,且在管轴方向利用了周期性边界

收稿日期:2011-11-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目,编号11074160;商丘师范学院青年科研基金资助项目,编号2011QN13、2009QN13;商丘师范学院大学生创新性实验计划资助项目,编号2010-DXS-22.

作者简介:常旭(1982-),女,讲师,博士研究生,主要从事凝聚态理论研究. E-mail: chx2113@gmail.com.

条件. 使用经验的 Brenner 势函数描述碳原子之间的相互作用<sup>[17]</sup>. 利用晶格动力学方法计算碳原子之间的力常数和振动模式, 力常数矩阵元可以表示为

$$\Phi_{\alpha\beta}(il, jm) = \frac{\partial^2 E}{\partial x_{\alpha}(il) \partial x_{\beta}(jm)}, \quad (1)$$

其中  $i$  和  $j$  表示不同的碳原子  $l$  和  $m$  为元胞指标  $\alpha$  和  $\beta$  表示三维笛卡尔坐标  $x, y, z$ .

采用数学上常用的 BFGS 优化方法对碳管进行结构优化<sup>[18]</sup>, 当原子间的力小于  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/nm 时, 即认为系统达到最稳定的状态. 对该状态下的力常数矩阵进行傅里叶变换即可以得到动力学矩阵, 再将动力学矩阵对角化并求解久期方程, 就可以得到所有的振动模式. 需要说明的是, 在下面的拉曼谱计算中, 为了满足光子和声子的动量守恒, 只有波矢  $k=0$  的声子能与入射光耦合, 所以在这里仅仅需要计算布里渊区中  $\Gamma$  点的声子模式<sup>[5]</sup>. 以振动频率和振动模式为基础, 接下来利用经验键极化模型计算碳管的非共振拉曼谱<sup>[19]</sup>.

## 2 结果与讨论

实验表明, 当用粒子轰击碳管表面时, 有可能使碳原子脱离碳管从而形成单空位, 这样就出现了 3 个悬挂键. 通常情况下, 这样的结构是不稳定的, 因此, 悬挂键要重组从而形成新的 C—C 键, 最终剩余 1 个悬挂键. 于是, 单空位经过结构优化之后转化为五边形和 1 个悬挂键的复合结构, 也就是所谓的“5-1DB”缺陷<sup>[9]</sup>, 如图 1 所示. 左侧箭头代表管轴方向. 碳管中新形成的 C—C 键用黑色着重显示, 并且用“NB”标志, 考虑到单空位处新形成的 C—C 键相对于管轴有 2 种不同的取向, 如图 1(a) 中, 新形成的键和管轴方向平行, 称这种构型为“5-1DB-parallel”(简称为“5-1DB-p”); 在图 1(b) 中, 新形成的键相对于管轴是倾斜的, 称这种结构为“5-1DB-tilt”(简称为“5-1DB-t”).

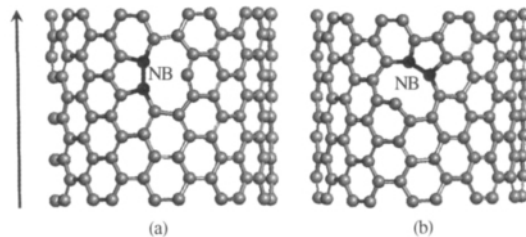


图 1 (10,10) 碳管表面去掉 1 个碳原子后形成的新结构

Fig. 1 Schematics for the reconstructed geometrical structures of the defective (10,10) SWCNT with MV

在计算中, 这 2 种构型都是稳定的. 比较了长度为 1.231 nm 的元胞中包含不同个数的单空位时, 2 种构型中单空位的形成能的大小, 形成能的计算公式<sup>[20]</sup>为

$$E_f^{\text{vac}} = E_t^{\text{def}} - (l-1) E_t^{\text{per}} / l, \quad (2)$$

其中  $E_f^{\text{vac}}$  为单空位的形成能,  $E_t^{\text{def}}$  为含有单空位的碳管的总能量,  $E_t^{\text{per}}$  为完整碳管的总能量,  $l$  为碳管中碳原子的个数. 图 2 给出了这 2 种构型下单空位的形成能曲线. 计算了 2 种情况下, 分别包含 1~4 个单空位时的空位形成能. 从图 2 可以得到: ① 2 种结构中, 空位的形成能都随着空位浓度呈现线性增长的关系, 这说明空位浓度越大, 碳管结构越不稳定, 这和作者的推测是一致的; ② 比较 2 种构型对应的空位形成能, “5-1DB-t”构型中空位形成能比较小, 表明“5-1DB-t”结构的碳管更加稳定. 因此, 将以“5-1DB-t”类型的(10,10)碳管为研究对象, 展开关于振动性质的讨论.

接下来计算了完整的(10,10)碳管和包含一

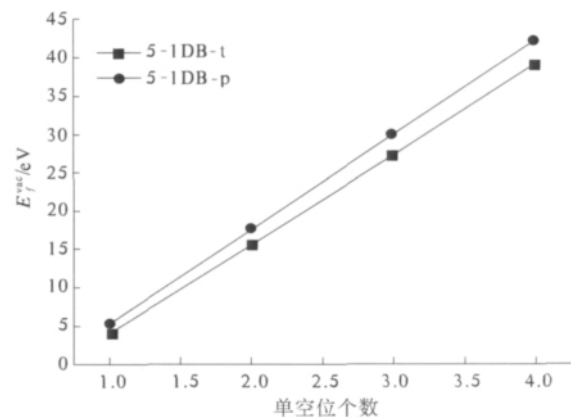


图 2 2 种构型下单空位的形成能随着单空位个数的变化曲线

Fig. 2 The formation energy of the MVs vs the number of the MVs in the two structures

个单空位的(10,10)碳管的声子谱,如图3所示.从图3(a)可以看出,完整碳管的最高频率在 $1700\text{ cm}^{-1}$ 左右,这比第一性原理计算的结果要高大约 $100\text{ cm}^{-1}$ <sup>[21]</sup>,这是因为 Brenner 势会高估 C—C 键的强度,但是所得结果和紧束缚的计算结果在定量上符合得很好<sup>[22]</sup>.图3(b)给出了有1个单空位存在时碳管的声子谱,对比两图可以看出,当单空位存在时,高频区域的频率发生明显的蓝移,尤其是在 $1741\text{ cm}^{-1}$ 和 $1792\text{ cm}^{-1}$ 处出现了2条平带,猜想这2个振动模式可能对应着单空位,会提供一些关于单空位的信息.

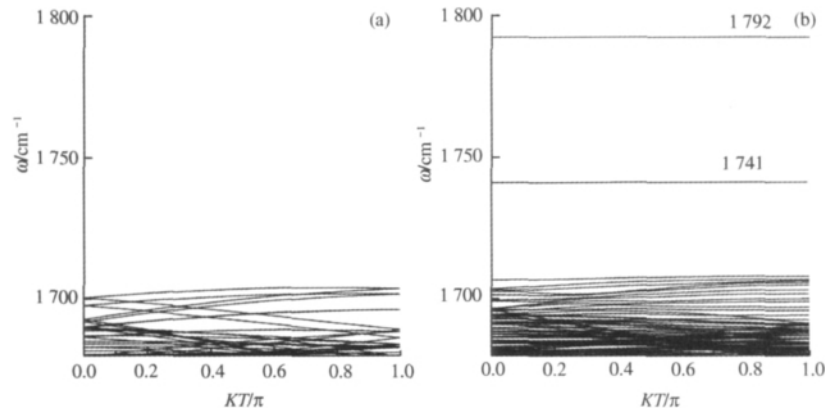


图3 完整的(10,10)碳管(a)和包含一个单空位的(10,10)碳管(b)的声子谱

Fig. 3 The phonon dispersion curves for the perfect (10,10) SWCNT (a) and the defective one (b)

为了进一步研究单空位对碳管振动性质的影响,还计算了完整碳管和包含1个单空位的碳管的非共振拉曼谱,如图4所示.

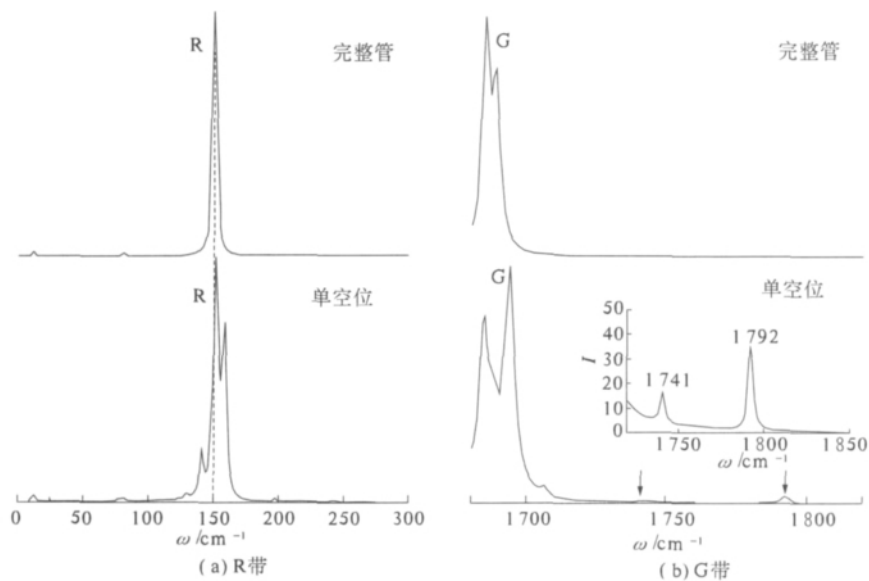


图4 R带和G带中含有单空位的(10,10)碳管的非共振拉曼谱

Fig. 4 The nonresonant Raman spectra of the defective (10,10) SWCNT with MV in R-band and G-band

上下两条曲线分别对应于完整管和单空位的情况.图4(a)中,虚线代表了完整碳管中径向呼吸模的频率位置;图4(b)中,插入图代表箭头所标识处的2个拉曼峰.图4(b)对应的是高频区域,首先,相对于完整管的情况,当单空位存在时,高频G带发生了一定程度的蓝移,并且在G带劈裂出了更多的峰,猜想这是因为单空位造成的对称性破缺打破了原有能级的简并.更为重要的是,在G带外侧出现一些新的峰,并且它们的频率值和图3中的2条平带对应的数值是相同的,从而再次印证了这2个拉曼峰确实可以提供单空位的信息.

为了弄清这2个拉曼峰的来源,详细考察G带外侧这2个峰对应的振动模式,不妨选取相对强度较大的1个拉曼峰,即振动频率为 $1792\text{ cm}^{-1}$ 的峰,其振动模式在图5中给出,图中箭头表示空位处原子振动的大

小和方向.可以看出,在单空位的周围,碳原子的振幅最大,并且随着距空位的距离增大而减小,这意味着该模式正是由单空位带来的特征模式.猜想其原因如下:高频拉曼模式对局部C—C键的性质非常敏感,特别是键长的改变会影响力常数从而间接影响到高频的振动频率.在计算中,完整碳管的C—C键长是0.145 nm,当单空位存在时,空位周围的C—C键长会发生调整,其中最短的键长为0.141 nm,使得这些键周围的力常数要大于完整管的情况,最终在远离G带的区域出现了一些新的拉曼峰.因此,可以方便地借助非共振拉曼谱来探测碳管中单空位的信息,这在碳管的结构探测中是很有意义的.

此外关注了R带的变化情况.从图4(a)可以看出,当单空位存在时,径向呼吸模的频率基本上没有改变,这意味着碳管管径几乎不变.需要指出的是,在计算中单空位的浓度只有0.5%,如果增大单空位的浓度,管径是否会发生变化,这将在后续工作中加以讨论.此外,注意到在径向呼吸模对应的拉曼峰的两侧劈裂出一些新峰,猜想这是由于空位出现引起了对称性破缺而造成的.

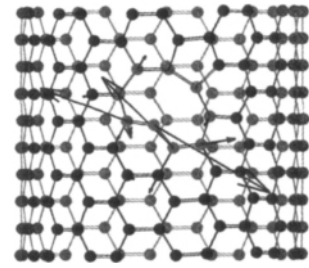


图5 (10,10)碳管中单空位对应的频率为 $1792\text{ cm}^{-1}$ 的特征振动模式

Fig. 5 The characteristic vibration mode at  $1792\text{ cm}^{-1}$  of the (10,10) SWCNT with MV

### 3 结语

利用经验的Brenner势函数描述碳管中碳原子之间的相互作用,讨论了包含单空位的(10,10)碳管的结构稳定性和振动性质,并在此基础上计算了碳管的非共振拉曼谱.结果发现,单空位存在时,在G带的外侧出现了空位的特征峰,利用这一性质可以探测单空位的存在,这将对实验有着一定的指导意义.同时,在R带劈裂出一些小的拉曼峰,这可能源于空位带来的对称性破缺.计算结果还表明,在0.5%这样的低空位浓度下,碳管的管径几乎没有变化.

### 参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354: 56–58.
- [2] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2001: 80–84.
- [3] 潘立军, 胡行. 碳纳米管和硼纳米管热膨胀性能的第一性原理研究[J]. *郑州大学学报: 理学版*, 2011, 43(2): 83–87.
- [4] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* [M]. New York: Academic Press, 1996: 32–36.
- [5] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* [M]. London: Imperial College Press, 2005: 163–178.
- [6] Wu Gang, Zhou Jian, Dong Jinming. Raman modes of the deformed single-wall carbon nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(11): 115411.
- [7] Wu Gang, Dong Jinming. Raman characteristic peaks induced by the topological defects of carbon nanotube intramolecular junction [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(24): 245414.
- [8] Rossato J, Baierle R J, Fazzio A, et al. Vacancy formation process in carbon nanotubes: first-principles approach [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(1): 197–200.
- [9] Lu Aijiang, Pan Bicai. Nature of single vacancy in achiral carbon nanotubes [J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 92(10): 105504.
- [10] Popov V N, Lambin P. Theoretical resonant Raman spectra of nanotube (7,0) with point defects [J]. *Phys Status Solid B*, 2009, 246(11/12): 2602–2605.
- [11] Biel B, Garcia-Vidal F J, Rubio A, et al. Anderson localization in carbon nanotubes: defect density and temperature effects [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95(26): 266801.
- [12] Doorn S K, O'Connell M J, Zheng Lianxi, et al. Raman spectral imaging of a carbon nanotube intramolecular junction [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94(1): 016802.
- [13] Miyamoto Y, Rubio A, Berber S, et al. Spectroscopic characterization of Stone-Wales defects in nanotubes [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69(12): 121413.

- [14] Goss J P , Hahn I , Jones R , et al. Vibrational modes and electronic properties of nitrogen defects in silicon [J]. Phys Rev B , 2003 , 67( 4) : 045206.
- [15] He Huiye , Pan Bica. Characteristic vibrational modes of a single vacancy in a zigzag carbon nanotube [J]. Phys Rev B , 2008 , 77( 7) : 073410.
- [16] Malola S , Häkkinen H , Koskinen P. Raman spectra of single-walled carbon nanotubes with vacancies [J]. Phys Rev B , 2008 , 77( 15) : 155412.
- [17] Brenner D W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films [J]. Phys Rev B , 1990 , 42( 9) : 9458 – 9471.
- [18] Liu Dongcai , Nocedal J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization [J]. Mathematical Programming B , 1989 , 45( 5) : 503 – 528.
- [19] Wirtz L , Lazzeri M , Mauri F , et al. Raman spectra of BN nanotubes: ab initio and bond-polarizability model calculations [J]. Phys Rev B , 2005 , 71( 24) : 241402.
- [20] Gerber I C , Puech P , Gannouni A , et al. Influence of nitrogen doping on the radial breathing mode in carbon nanotubes [J]. Phys Rev B , 2009 , 79( 7) : 075423.
- [21] Rao A M , Richter E , Bandow S , et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes [J]. Science , 1997 , 275( 5297) : 187 – 191.
- [22] Kahn D , Lu Jianping. Vibrational modes of carbon nanotubes and nanoropes [J]. Phys Rev B , 1999 , 60( 9) : 6535 – 6540.

## Vibrational Properties and Raman Spectra of ( 10 , 10) Carbon Nanotubes with Monovacancy

CHANG Xu , LIU Xian-kai , WU Pan

( Department of Physics and Electric Information , Shangqiu Normal University , Shangqiu 476000 , China)

**Abstract:** Using the empirical Brenner potential , the force constant matrix and vibrational modes of ( 10 , 10) single-walled carbon nanotubes ( SWCNTs) with monovacancy were calculated , based upon which their nonresonant Raman spectra were calculated by the empirical bond polarizability model. It was found that the monovacancy-induced Raman peaks lied out of the SWCNT' s G-band , which could be used to experimentally detect the monovacancy in SWCNT. In the calculations , it was found that the diameter of a SWCNT with monovacancy was almost the same as that of a perfect SWCNT. However , some new peaks in the R-band of the defective SWCNTs were found , which could be considered as a new kind of defective modes.

**Key words:** carbon nanotube; monovacancy; vibrational property; characteristic mode; nonresonant Raman spectrum