

[研究快报]

低聚乙烯链在碳纳米管侧壁上的 图案化吸附

刘 佳, 赵 莉, 吕中元, 李泽生

(吉林大学理论化学研究所, 国家理论计算重点实验室, 长春 130023)

关键词 尺寸匹配度; 碳纳米管; 低聚乙烯; 吸附; 分子动力学模拟; 异质结

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1227-03

碳纳米管(CNTs)自1991年被发现以来^[1],已经在各个领域,尤其是在材料领域被深入研究. CNT作为添加剂与高分子形成的复合材料已被大量的制备并报道^[2]. 实验室制备的CNTs中,含有5-7缺陷对的CNTs占很大一部分. Chico等^[3]引入5-7缺陷对将不同的CNTs连接起来形成类二极管的异质结. 目前,对含有异质结的CNTs的研究大都停留在CNTs本身的结构与电学性质的研究上. 而在材料领域对其与高分子形成复合材料的研究非常少. 用理论的方法从原子角度来研究含有异质结的CNTs/高分子复合材料具有实际意义.

本文利用经典动力学模拟,在纳米尺度上对低聚乙烯链(PE)在含有异质结的CNTs上的吸附进行了研究. 模拟计算结果表明,PE链在CNTs侧壁吸附所形成的构象与它和CNTs的尺寸匹配度有很大关系,仅当PE链与CNTs的尺寸相匹配时,才能形成规整的图案化构象,成为良好的自组装结构. 这对纳米尺度的图案化控制很有意义.

1 理论方法

1.1 模型构建 利用5-7缺陷对[图1(A)]将半径相近的两种碳纳米管CNT(5,5)和CNT(10,0)连接起来,组成含有异质结的碳纳米管CNT_h[图1

(B)]和CNT_p[图1(C)]. CNT_h中段的CNT(10,0)与两侧CNT(5,5)的长度相近,分别为4.1249和4.4219 nm. CNT_p中段的CNT(10,0)只有一个轴向的重复单元,平均长度为0.2253 nm,而CNT(5,5)的长度为9.2833 nm,占整个碳管的绝大部分. 选择低聚乙烯 $C_{20}H_{42}$,其直链时长度为2.3838 nm,分别建立两个体系:体系COM_h由CNT_h和50根 $C_{20}H_{42}$ 组成, $C_{20}H_{42}$ 以任意构象围绕在CNT_h周围,格子参数: $a=4.6449$ nm, $b=4.4349$ nm, $c=91.7515$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;体系COM_p由CNT_p和50根 $C_{20}H_{42}$ 组成, $C_{20}H_{42}$ 的构象与COM_h的相同,格子参数: $a=4.6449$ nm, $b=4.4349$ nm, $c=102.4590$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

1.2 模拟过程 以上述构建的模型为初始构象,在NPT系综下,首先由分子力学能量优化进行松弛体系的能量,随后从300 K升温至600 K,然后再淬火至300 K,温度梯度为25 K/2 ps. 此过程循环10次,再进行能量优化使初始构象更加合理. 将上述过程得到的构型为初始构型在600 K温度下, $P =$

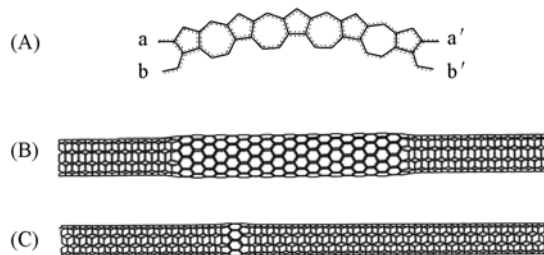


Fig. 1 Structures of heterojunction (A), when it is rolled to CNT, a, b, overlap with a', b', separately; the CNT_h (B) and CNT_p (C) composed of CNT(5,5), CNT(10,0)

收稿日期:2009-01-13.

基金项目:国家自然科学基金(批准号:20333050,20303007)资助.

联系人简介:李泽生,男,博士,教授,博士生导师,主要从事理论化学基础理论及应用研究. E-mail: zeshengli@hit.edu.cn

1×10^5 Pa 的条件下进行 100 ps 的动力学模拟使体系处于平衡. 然后以 1 K/ps 的梯度逐渐降温到 50 K, 并在选取的温度下再进行 100 ps 的 NPT 系综的模拟. 所有模拟过程采用 DREIDING 2.21 力场^[4], 模拟的时间步长为 1 ps, 热浴采用 Hoover 方法^[5], 热浴的松弛时间为 0.1 ps. 模拟选用 Accelrys 公司的 Materials Studio 和 Cerius² 软件.

2 结果与讨论

2.1 PE 在碳纳米管上吸附的形貌 PE 链可以很好地在 CNT 表面吸附, 并呈现壳状分布^[6], 进而与 CNT 形成复合物. 图 2(A) 和(B) 分别为 300 K 时, (A)

COM_h 体系和 COM_p 体系的构象. 可以看出, PE 链 $C_{20}H_{42}$ 在 CNT_h 侧壁可以很规整地沿碳纳米管轴向方向排列, 而在 CNT_p 的侧壁上只是散乱的吸附. 经过分析认为, PE 链 $C_{20}H_{42}$ 直链时长度为 2.3838 nm, 与 CNT_h 中段的 CNT(10,0) 的长度 4.1249 nm 相近. 它们的尺寸相匹配, 因此 PE 链可以很好地平铺在 CNT_h 中段的 CNT(10,0) 部分, 并形成规整的构象. 而 CNT_p 中段 CNT(10,0) 的长度过小, 仅有 0.2253 nm, 以它为中心的异质结部分相当于 CNT(5,5) 的一个凸起的疵点. PE 链在这个位置不能平铺在管的外侧壁. 只能弯曲自身以适应管的凸起, 因此也影响了与之相邻的其它 PE 链, 造成了整体的 PE 链混乱排列.

2.2 PE 链的取向参数 为了进一步证实上述现象, 利用公式(1) 计算了各条 PE 链自身的整体取向参数 $P_2(\theta)$:

$$P_2(\theta) = \left\langle \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle_{\text{bond}} \right\rangle \quad (1)$$

其中 θ 为 PE 链上两个相邻的局部键矢量(相邻的两个 C—C 键中点连接的矢量)的夹角, $\langle \dots \rangle_{\text{bond}}$ 代表对各个链上所有局部键向量的平均, 最外面的 $\langle \dots \rangle$ 表示时间平均. 同时计算了各条 PE 链对 z 轴的取向参数 $P_{2z}(\theta)$, 其中 θ 为 PE 链上局部键矢量与 z 轴的夹角.

图 3 为在不同温度下体系中 50 条 PE 链的 $P_2(\theta)$ 结果, 得出的 $P_2(\theta)$ 值代表了单条 PE 链上各个键矢量的取向, 也就是单条链的弯曲状态. 从图 3 可以看出, 随温度升高, 体系中 PE 链自身的取向参数分布变广, 这是由于温度升高, 分子热运动加剧造成的. 在 COM_h 中 $P_2(\theta)$ 值接近 1, 说明在 COM_h 中 PE 链基本上都保持了直链的构象; 而在 COM_p 中 PE 链的取向参数分布在 0 附近, 说明各条 PE 链都已扭曲, 不再保持直链的构象. 由于链的本身长度很短, 所以并不容易缠绕在一起.

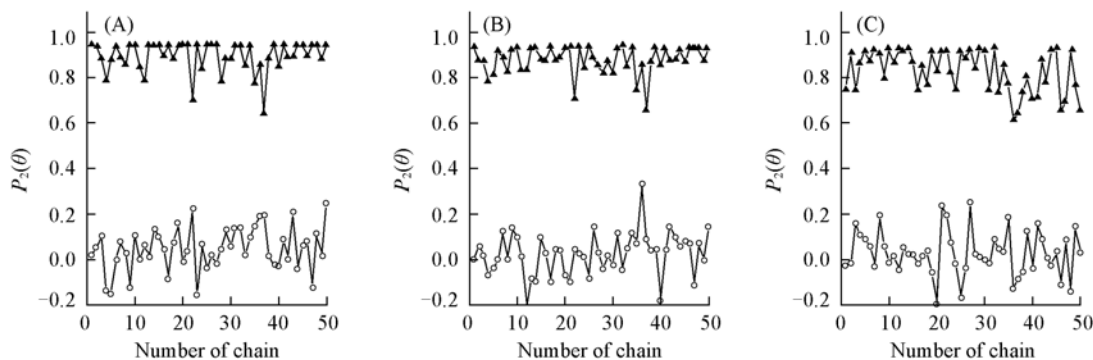


Fig. 3 $P_2(\theta)$ of each PE chain in COM_h(\blacktriangle) and COM_p(\circ) at different temperatures

(A) $T=50$ K; (B) $T=300$ K; (C) $T=600$ K.

图 4 是体系中 PE 链整体在不同温度下对 z 轴的取向参数的分布图. 由于在模拟中碳管本身的移动非常小, 基本保持了以 z 轴为轴向的构象, 因此该参数代表的是单条 PE 链整体对 CNT 轴方向的取

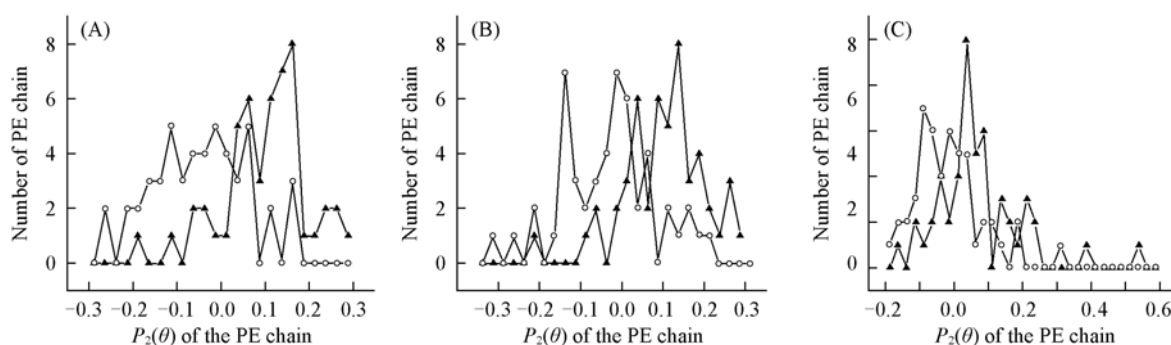


Fig. 4 Distribution of $P_{2z}(\theta)$ of PE chains in COM_h(▲) and COM_p(○) at different temperatures

(A) $T=50$ K; (B) $T=300$ K; (C) $T=600$ K.

向. 在各个温度下, COM_h 中各条链的 $P_{2z}(\theta)$ 值都要比 COM_p 中的 $P_{2z}(\theta)$ 值分布集中, 说明 COM_h 中的 PE 链彼此近乎平行地与 CNT 轴成一定角度排布, 形成较为规整的图案化构象.

3 结 论

PE 链在与 CNT 形成复合材料时, PE 链在 CNTs 侧壁吸附所形成的构象与它和 CNTs 的尺寸匹配度有很大关系, 仅当 PE 链与 CNTs 的尺寸相匹配时, 能在纳米尺度上形成规整的图案化构象. 这对纳米尺度的图案化控制的研究将具有很大的帮助.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. . Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [2] WANG Zhang-Yu(王章郁), WANG Qi(王琪), CHEN Ying-Hong(陈英红), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(3): 571—574
- [3] Chico L., Crespi V. H., Benedict L. X., *et al.* . Phys. Rev. Lett. [J], 1996, **76**: 971—974
- [4] Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard W. A. . J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 8897—8909
- [5] Sun H. . J. Phys. Chem. B[J], 1998, **102**: 7338—7364
- [6] LIU Jia(刘佳), ZHAO Li(赵莉), LÜ Zhong-Yuan(吕中元), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(12): 2389—2392

Patterning Adsorption of Polyethylene Oligomer on the Side-wall Carbon Nanotubes

LIU Jia, ZHAO Li, LÜ Zhong-Yuan, LI Ze-Sheng*

(State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry,
Jilin University, Changchun 130061, China)

Abstract The patterning adsorption of the polyethylene oligomer(PE) on the side-wall of carbon nanotubes (CNTs) composed of CNT(5,5), CNT(10,0) and heterojunction was researched using the classical molecular dynamic simulation. The configuration of the PE chains on the side-wall of the CNTs depended on the dimensional matching of PE and CNT mostly. The patterning adsorption was presented when the length of the PE chains and the pure CNT part matched.

Keywords Dimensional matching; Carbon nanotube; Polyethylene; Adsorption; Molecular dynamics simulation; Heterojunction

(Ed. :Y, I)