

接枝羧基对单壁碳纳米管弹性性质的影响

袁剑辉^{1,2} 程玉民^{1,*}(¹上海大学上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072; ²长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

摘要: 采用分子动力学方法对端口接枝不同数量羧基的扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管弹性模量进行了模拟研究. 结果表明, 扶手椅型(5, 5)、(10, 10)管和锯齿型(9, 0)、(18, 0)管在未接枝状态下杨氏模量分别为 948、901 GPa 和 804、860 GPa. 在接枝 2-8 个羧基情况下, 扶手椅型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量基本不随接枝数量的增加而发生变化, 而锯齿型单壁碳纳米管则不同, 接枝状态下的弹性模量比未接枝状态小很多, 但随接枝数量的增加又呈略增趋势. 分别从接枝后碳纳米管变形电子密度等值线结构变化、键长变化和系统势能变化规律等方面, 对单壁碳纳米管弹性模量的接枝效应进行了分析.

关键词: 碳纳米管; 分子动力学; 接枝效应; 羧基; 杨氏模量

中图分类号: O643; O733; O343

Effects of the Grafted Carboxyl on the Elastic Properties of Single-walled Carbon Nanotubes

Yuan Jian-Hui^{1,2} Cheng Yu-Min^{1,*}

(¹Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China;

²School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, P. R. China)

Abstract: The molecular dynamics method was used to investigate the elastic properties of armchair and zigzag single-walled carbon nanotubes grafted by carboxyls on their ports. The results showed that the Young's moduli of ungrafted armchair (5, 5), (10, 10) and zigzag (9, 0), (18, 0) single-walled carbon nanotubes were 948, 901 GPa and 804, 860 GPa, respectively. When the single-walled carbon nanotubes were grafted by 2 to 8 carboxylic functional groups, the Young's modulus of the armchair single-walled carbon nanotubes had few varieties, while the zigzag single-walled carbon nanotubes were different, namely, the Young's modulus of the nanotubes decreased significantly due to the grafting and the Young's modulus increased appreciably with increasing of the grafts. The reasons were analyzed in terms of the isoline structure of deformation electron density, the bond-length and the system potential energy varieties of the carbon nanotubes with different graft numbers.

Key Words: Carbon nanotubes; Molecular dynamics; Effects of grafts; Carboxyl; Young's modulus

碳纳米管以其优异的光、电、磁、热及力学性能引起了科学界的广泛关注, 对其性能的研究在场发射、STM 探针、CNT 晶体管、材料增韧等方面取得了一系列进展^[1-6]. 碳纳米管具有密度低、尺寸小、高弹性模量、高强度和韧性等性能, 这些良好的力学性质已被实验证实^[1,2,7], 并有着非常广泛的应用前景, 已

成为纳米力学领域的研究热点. 由于碳纳米管的尺寸很小、结构独特, 采用扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 等实验手段精确测量其力学行为变得十分困难, 因此, 借助计算机软件进行模拟研究在揭示纳米碳管的力学行为方面就具有特别重要的意义.

Received: January 2, 2007; Revised: February 6, 2007; Published on Web: April 27, 2007.

*Corresponding author. Email: ymcheng@staff.shu.edu.cn; Tel: +8621-56331043.

上海市重点学科建设项目(Y0103)和湖南省教育厅科研计划项目(05C265)资助

表征原子间的结合力的弹性模量是材料力学性能的基本参数之一. 具有共价键结构的碳纳米管, 两个原子间相互作用势函数决定了其理想晶体的弹性性质. 科学家们在碳纳米管弹性模量的测量方面做了很多实验, 但大部分实验都是进行间接测量. 最早的实验是由Treacy等^[1]完成的, 他们在透射电镜中用电子束加热碳纳米管, 由碳纳米管的振幅得到弹性模量. Wong等^[2]利用原子力显微镜测量了多壁碳纳米管的弯曲力, 通过拟合得到了弹性模量. Gao等^[9]在单根碳纳米管上外加一个交变电压来激发碳纳米管产生振动, 由碳纳米管受迫振动的频率推算出其弹性模量.

近年来, 有关碳纳米管的力学应用研究大多集中在将碳纳米管作为一种复合材料的增强相, 被认为是新一代高性能复合材料的理想增强体^[10-13]. 但由于碳纳米管的化学性质非常稳定, 与一般的聚合物相容性极差, 这使得它很难均匀分散在基体中, 极大地制约了其应用性能的研究. 因此对碳纳米管表面改性的研究已成为一个新的研究热点. 目前碳纳米管表面改性的方法主要有聚合物包裹法^[14]、高能改性法^[15]和化学处理法^[16-20]等. 其中, 化学处理法可有效地在碳纳米管上接枝不同的功能基团, 并通过红外光谱已发现羧基、羟基等分子官能团能够被接枝到碳纳米管上, 因为这些官能团具有一定的活性, 可以与一些功能基团或含功能基团的分子链发生反应达到进一步改性的效果. 对于复合材料而言, 这类化学处理使得碳纳米管与尼龙、聚酰亚胺等极性高分子有着更好的相容性, 两者之间甚至还有可能发生化学反应, 形成牢固界面, 充分利用了碳纳米管的优良力学性能, 因此用改性后的碳纳米管作为增强相制备的复合材料具有更好的耐磨性、耐腐蚀性, 更高的硬度、强度及弹性性能等. 但这些实验研究主要集中在通过改性处理, 接枝官能团的碳纳米管作为增强相能制备出性能更优良的复合材料, 并没有研究接枝官能团对碳纳米管本身力学性能的变化. 而被接枝的官能团对碳纳米管力学性能的影响关系到复合材料性能的增强机理, 这对碳纳米管复合材料的研究是至关重要的. 为获取更优良力学性能的碳纳米管复合材料, 作为增强相的碳纳米管, 如何进行有效的化学处理, 使得接枝功能基团的种类、数量、位置等恰到好处, 显得非常必要.

碳纳米管的接枝一般可分为两种类型, 端头接枝和侧壁接枝. 根据文献[21], 端头接枝主要集中于

羧基化碳管的研究. 故本文通过分子动力学方法计算了端口接枝不同数量羧基的扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管弹性模量. 通过碳纳米管变形电子密度等值线结构变化, 键长变化和系统势能变化等特征, 对其弹性模量变化规律进行了分析.

1 单壁碳纳米管杨氏模量接枝效应的计算

1.1 单壁碳纳米管接枝模型

根据扶手椅型和锯齿型单壁碳纳米管结构特征计算出原子坐标, 选定原子为碳, 建立坐标文件, 导入MS Modeling软件并对近邻碳原子联键后得到相应的单壁碳纳米管原子结构模型. 通常碳纳米管存在开口型和封闭型两种基本形态, 但考虑到开口的碳纳米管活性较大, 常被选作复合材料的实际增强相, 故选取2-8个羧基官能团对称接上纳米管两头端口, 羧基官能团中箭头所指原子被接枝在碳管端口某一碳原子上, 并使接枝处C—C键平行碳纳米管管轴方向, 如图1所示. 通过DMol3软件 [MS Modeling Version 3.0.] 对其结构优化, 并计算相关电子属性. 将获得的优化结构剪去接枝, 建立周期性结构单元, 碳纳米管基本单元被置于长方体晶格内, 管的一端位于 xy 面内, 另一端位于相对的侧面上, 其轴平行于 z 轴, 分别通过相对的两侧面. 为尽量减小碳纳米管之间影响, 选取远大于管径的晶格参数 $a=b=10$ nm. 最后选取力场COMPASS(condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies)^[22], 进行分子动力学模拟计算.

1.2 单壁碳纳米管杨氏模量的接枝效应

图2表示管长为2个六边形单元的扶手椅型(5, 5)、(10, 10)和锯齿型(9, 0)、(18, 0)单壁碳纳米管拉伸杨氏模量与接枝不同数量羧基的关系. 可以看到, 扶手椅型(5, 5)、(10, 10)管和锯齿型(9, 0)、(18, 0)管在未接枝状态下的杨氏模量分别为948、901 GPa

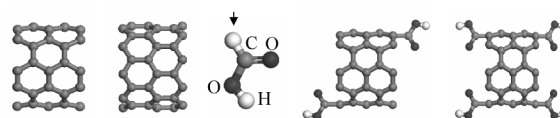


图1 接枝不同数量的(5, 5)和(9, 0)单壁碳纳米管原子结构示意图

Fig.1 The atom structures of the (5, 5) and (9, 0) single-walled carbon nanotubes with different numbers of grafted carboxyls

和 804、860 GPa; 扶手椅型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量受接枝影响很小, 而锯齿型单壁碳纳米管在接枝状态下的弹性模量比未接枝状态小很多, 且随接枝数量的增加又呈略增趋势. 单壁碳纳米管拉伸杨氏模量很大, 无缺陷时(5, 5)碳纳米管高达948 GPa. 该数值比文献[23]中杨氏模量实测值 0.45 TPa 大, 但和近期文献^[24]报道的杨氏模量值0.94 TPa非常接近, 其差别可认为是如下原因所造成: ①碳纳米管拓扑结构不同, 文献[23]中的碳纳米管是多壁碳纳米管; ②尺寸不同, 文献[23]中的碳纳米管直径为 20 nm, 总长度为 1.95 nm, 自由长度为 0.92 nm; ③力场模型的系统误差等. 在端口接枝不同数量的羧基对扶手椅型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量影响很小, 但对锯齿型单壁碳纳米管的拉伸杨氏模量影响较大. 接枝明显减小锯齿型碳纳米管的弹性模量, 管长为两个六边形单元的(9, 0)管, 接枝 2 个羧基官能团, 其弹性模量减小到未接枝状态的 32.5%, 随着接枝数量增加, 其弹性模量随之得以恢复, 到接枝 8 个羧基分子官能团时, 其弹性模量恢复到 44.5%左右.

2 结果分析

因同类型的碳纳米管的弹性模量受接枝数量的影响具有相似变化规律, 故在此仅选取(5, 5)和(9, 0)管化学键受接枝的影响. 图 3、图 4 为采用密度泛函近似方法(LDA)模拟对接枝 0~6 个羧基的(5, 5)和(9, 0)单壁碳纳米管模型进行分析得到的变形电子云密度分布状态及其截面等值线可视化图形. 同一等值线上电子密度相同, 垂直等值线的灰度深浅表示变

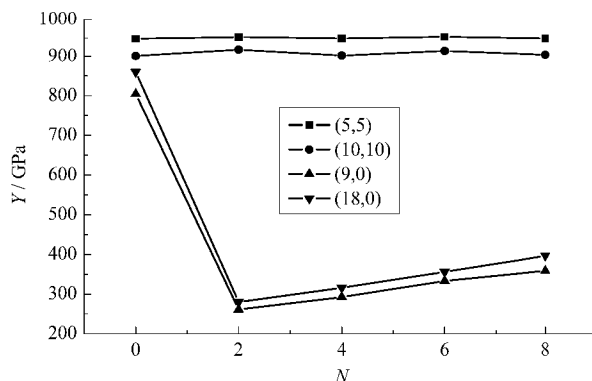


图 2 单壁碳纳米管杨氏模量(Y)与接枝数量 N 的关系

Fig.2 The Young's moduli (Y) of the single-walled carbon nanotubes with different numbers of grafted carboxyls

形电子密度大小. 等值线间距反映电子局域状况, 间距越大, 局域性减弱, 电子相对自由, 间距越小, 电子局域性强, 电子受到较强的束缚作用. 从描述扶手椅管的图 3 中可明显看出, 扶手椅管变形电子云密度基本不随接枝与否及接枝数量的变化而变化, 等值线间距随接枝数量增加变化不大. 描述锯齿管的图 4 则不同, 接枝后在碳纳米管的管体区, 等值线间距随接枝数量增加明显变得密集, 以致内层呈现较大深色区域, 表明 s 电子定域性增强, 且电子密度变化较大. 随着接枝数量的增加, 内层 s 电子等值线深色区域开始淡化, 且等值线间距又呈稀疏状态, 表明 s 电子受原子核束缚作用减弱, 其电子密度变化逐渐恢复到未接枝状态. 外层电子是共价键的主要成因,

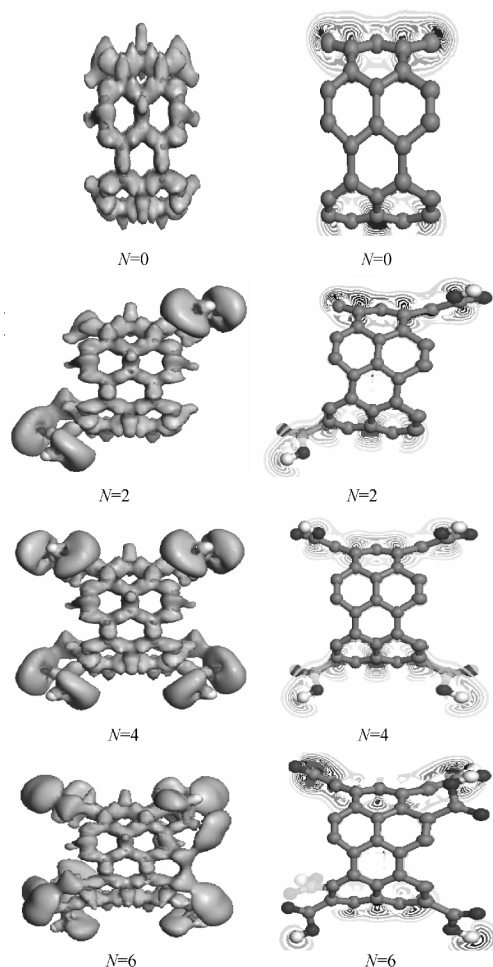


图 3 不同接枝数量(N)的(5, 5)单壁碳纳米管变形电子云密度(左)及其截面等值线结构(右)

Fig.3 The deformation electron density and its isosurface structure of (5, 5) single-walled carbon nanotubes with different graft numbers

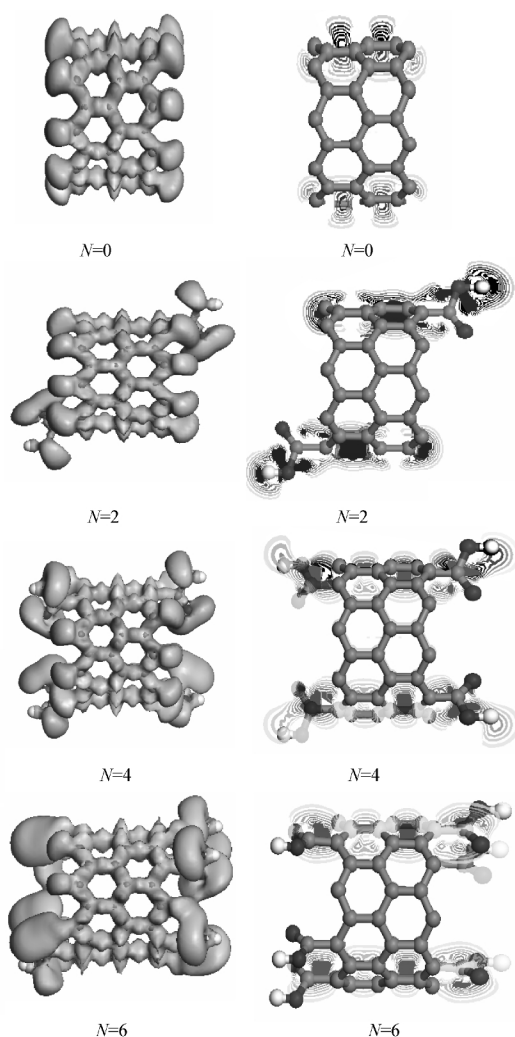


图4 不同接枝数量(N)的(9,0)单壁碳纳米管变形电子云密度(左)及其截面等值线结构(右)

Fig.4 The deformation electron density and its isoline structure of (9,0) single-walled carbon nanotubes with different graft numbers

s 电子受核束缚越强, $2s$ 电子激发到 $2p$ 可能性越小, sp 杂化概率下降, 可成键的外层电子数相对减少, 自然成键数量减少, 结构稳定性相对下降, 表现出弹性模量变小. 同时, 我们也看到接枝后, 不同原子外层电子密度等值线呈连通趋势, 且枝上呈现较大变形电子密度, 表明接枝后引起 p 电子在管轴方向非定域性大 π 键增多, 导电性增强, 但结构稳定性下降. 随着接枝数量增加, 枝上变形电子密度减少, 也逐渐恢复成未接枝状态. 图3、图4反映的变形电子云密度的变化规律基本对应着弹性模量的变化规律(图2).

因为接枝, 引起碳纳米管 C—C 键长发生变化, 如表1、2所示. C—C 共价键长短与其杂化轨道中

s 、 p 各所占成分密切相关. 杂化轨道中 p 成分减少, s 成分相对增加, 导致键长变短. 这是因为 s 轨道空间构形决定了电子云离原子核较近, 轨道半径较小; p 电子云空间构形决定了电子云离原子核较远, 轨道半径较大. 碳原子杂化形式通常有三种, 即 sp^3 、 sp^2 、 sp . 在杂化轨道中, s 成分增大时, 轨道能量减少, 有效半径减小, 共价键的键长相应缩短^[25]. 碳纳米管是由多个碳六元环组成的类似于石墨的平面按一定方式卷曲而成的纳米级管状结构, 其中每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围3个碳原子键合, 可形成局域化较强的 σ 键和可离域化的 π 键.

由表1、表2可以看出, 扶手椅型(5,5)管优化后中央部位周向和轴向 C—C 键长差别小, 表明结构均衡, 稳定性大, 且接枝对其影响也很小. 但锯齿型(9,0)管则完全不同, 锯齿型管经优化后中央部位周向和轴向 C—C 键长差别较大, 表明结构稳定性不及扶手椅型碳纳米管, 与前述未接枝扶手椅管弹性模量大于锯齿管完全吻合. 同时, 接枝对锯齿管 C—C 键长影响也较大. 可以看到, 锯齿管在接枝后, 管中央部位轴向键长明显变短, 周向键长略增, 端口近枝 C—C 键明显增长现象, 这可归因于耦合成键的 p 电子数量的转移, 纳米管中央轴向 p 电子向周向和端口接枝处转移. 导致轴向杂化轨道成键中 p 成分减少, s 成分相对增大, 周向杂化轨道成键中 p 成

表1 优化后的接枝(5,5)管 C—C 键长

Table 1 The C—C bond length (nm) of the optimized (5,5) nanotubes with grafts

Graft's number	Centre		Port(direction of circumference)	
	direction of circumference	direction of axis	further bond from graft	near by graft
0	0.1468	0.1468	0.1253	0.1253
2	0.1467	0.1467	0.1251	0.1369
4	0.1466	0.1469	0.1249	0.1362
6	0.1464	0.1464	0.1248	0.1362
8	0.1463	0.1466	0.1247	0.1360

表2 优化后的接枝(9,0)管 C—C 键长

Table 2 The C—C bond length (nm) of the optimized (9,0) nanotubes with grafts

Graft's number	Centre		Port(direction of circumference)	
	direction of circumference	direction of axis	further from graft	near by graft
0	0.1431	0.1489	0.1406	0.1406
2	0.1433	0.1479	0.1408	0.1426
4	0.1435	0.1472	0.1409	0.1427
6	0.1436	0.1466	0.1410	0.1440
8	0.1438	0.1460	0.1412	0.1443

分增加, s 成分相对减少. 对碳纳米管而言, 碳原子外层电子耦合可形成 σ 键和 π 键, σ 键和 π 键对其弹性模量均可能产生影响, 但对弹性模量的贡献主要来源于 σ 键. 因 σ 键相对稳定, 其成键电子不可能有大的迁移, π 键电子可移动性较大, 与导电性能直接相关. 故锯齿管中央轴向电子的迁移可分为两类, 其一是少量形成 σ 键的电子因接枝向近邻周向转移, 其二是较多的形成 π 键的电子向远处端口接枝处迁移. 随接枝数量的增加, 周向 C—C 键长略增, 轴向 C—C 呈进一步缩短趋势. 在键长变化不是很大的情况下, 键长越短, 原子间距越小, 拆开共价键形成原子时吸收的能量越大, 键能大, 键稳定性增强, 表现出弹性模量越大, 这是锯齿管在接枝后随接枝数量增加, 其弹性模量略增的原因.

为了进一步分析接枝对单壁碳纳米管的杨氏模量的影响, 对不同接枝状态下碳纳米管的变形弹性势能进行了模拟计算. 图 5, 图 6 分别为端口接枝 0—8 个羧基在温度 298K 下单壁碳纳米管(5, 5)和(9, 0)结构优化后剪去接枝的变形弹性势能模拟结果. 可以看出, (5, 5)管达到稳定状态时, 弹性势能基本处于 $2646 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, 与接枝与否及接枝数量关系均不大. 而(9, 0)管在未接枝状态下, 其稳定弹性势能为 $3140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 接枝 2 个时, 系统弹性势能骤然下降到 $1884 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 然后随接枝数量增加到 8 个时, 其系统弹性势能略增加到 $2051 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右. 其变化规律和前述接枝数量对单壁碳纳米管杨氏模量的影响变化规律(图 2)完全吻合. 在相同外界拉伸应力条件下, 系统变形大, 应变大, 表现为杨氏模量下降. 系统应变, 造成系统原子间距的变化. 当原子之间的距离较大时, 原子间会出现某种形式的引力,

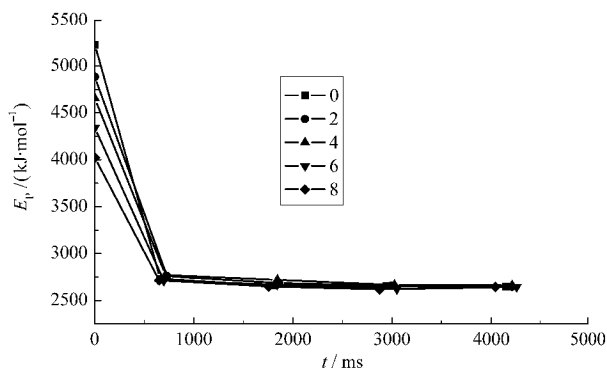


图 5 不同接枝数量对单壁碳纳米管(5, 5)势能的影响
Fig.5 The potential energy of the (5, 5) single-walled carbon nanotubes with different graft numbers
 $T=298 \text{ K}$

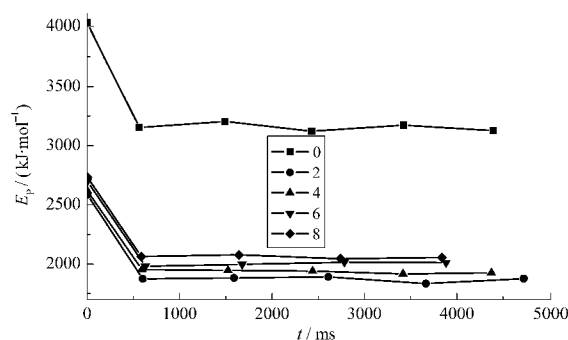


图 6 不同接枝数量对单壁碳纳米管(9, 0)势能的影响
Fig.6 The potential energy of the (9, 0) single-walled carbon nanotubes with different graft numbers
 $T=298 \text{ K}$

当原子之间的距离较小时, 由泡利不相容原理引起的电子云的斥力就会迅速起作用. 这两种相反的作用决定着平衡状态时的原子间距, 在平衡位置附近, 一对原子间的净作用力与其间距相对于平衡值的偏移成正比. 系统体积一定时, 分子平衡间距基本不变, 系统能量增大, 说明分子间弹性较大.

3 结论

扶手椅型(5, 5)、(10, 10)管和锯齿型(9, 0)、(18, 0)单壁碳纳米管在未接枝时杨氏模量分别为 948、901 GPa 和 804、860 GPa, 随着接枝数量的增加, 扶手椅型单壁碳纳米管拉伸杨氏模量变化很小, 而锯齿型单壁碳纳米管接枝状态下的弹性模量比未接枝状态小很多, 且随接枝数量的增加又呈略增趋势.

扶手椅管变形电子密度结构基本不随接枝与否及接枝数量的变化而变化, 而锯齿管在接枝后变形电子密度等值线间距随接枝数量增加明显变得密集, 且不同原子外层电子密度等值线呈连通趋势, 表明 s 电子受原子核束缚增强, 杂化成键数量减少. p 电子非定域性增强, 结构稳定性下降. 随着接枝数量增加, 枝上变形电子密度减少, 逐渐恢复成未接枝状态.

扶手椅型管优化后中央部位周向和轴向 C—C 键长差别小, 表明结构均衡, 稳定性大, 接枝对其影响也很小. 但锯齿型管则完全不同, 优化后的锯齿型管中央部位周向和轴向 C—C 键长差别较大, 接枝后中央部位轴向键长明显变短, 周向键长略增, 端口近枝 C—C 键明显增长, 这可归因于锯齿管中央轴向少量形成 σ 键的电子因接枝向近邻周向转移和较多的形成 π 键的电子向远处端口接枝处迁移. 随接枝数量的增加, 周向 C—C 键长略增, 轴向 C—C 呈进一步缩短趋势. 归因于轴向原子间距减小, 键能

大, 键稳定性增强, 表现出弹性模量增大.

扶手椅型变形弹性势能与接枝与否及接枝数量关系均不大. 而锯齿型管在接枝状态下, 系统弹性势能骤然下降, 然后随接枝数量增加, 其系统弹性势能略微增加. 其变化规律和接枝数量对单壁碳纳米管杨氏模量的影响变化规律完全吻合.

References

- 1 Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature*, **1996**, **381**: 678
- 2 Walters, D. A.; Ericson, L. M.; Casavant, M. J.; Liu, J.; Colbert, D. T.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Applied Physics Letters*, **1999**, **74** (25): 3803
- 3 Journet, C.; Master, W. K.; Bemier, P.; Loiseau, A.; Chapelle, M. D.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. *Nature*, **1997**, **388**: 756
- 4 Dai, H. J.; Hafner, J. H.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Nature*, **1996**, **384**: 147
- 5 Rueckes, T.; Kim, K.; Joselevich, E.; Tseng, G. Y.; Cheung, C. L.; Lieber, C. M. *Science*, **2000**, **289**(5476): 94
- 6 Henk, W. C.; Postma, T. T.; Yao, Z.; Grifoni, M.; Dekker, C. *Science*, **2001**, **293**(5527): 76
- 7 Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S. *Science*, **2000**, **287**(5453): 637
- 8 Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science*, **1997**, **277** (5334): 1971
- 9 Gao, G. H.; Cagin, T.; Goddard, W. A. *Nanotechnology*, **1998**, **9** (3): 184
- 10 Dai, H. *Surf. Sci.*, **2002**, **500**: 218
- 11 Jin, Z.; Pramoda, K. P.; Xu, G.; Goh, H. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **337**(1): 43
- 12 Dong, S. R.; Tu, J. P.; Zhang, X. B. *Mater. Sci. Eng. A*, **2001**, **313** (1-2): 83
- 13 Flahaut, E.; Peigney, A.; Laurent, C.; Marliere, C.; Chastel, F.; Rousset, A. *Acta Mater.*, **2000**, **48**(11): 3803
- 14 Shaffer, M. S. P.; Fan, X.; Windle, A. H. *Carbon*, **1998**, **36**(11): 1603
- 15 Bubert, H.; Haiber, S.; Brandl, W.; Marginean, G.; Heintze, M.; Bruser, V. *Dia. Rel. Mat.*, **2003**, **12**(3-7): 811
- 16 Esumi, K.; Ishigami, M.; Nakajima, A.; Sawada, K.; Honda, H. *Carbon*, **1996**, **34**(2): 279
- 17 Saito, T.; Matsushige, K.; Tanaka, K. *Physica B*, **2002**, **323**: 280
- 18 Weglikowska, U. D.; Benoit, J. M.; Chiu, P. W.; Graupner, R.; Lebedkin, S.; Roth, S. *Curr. Appl. Phys.*, **2002**, **2**: 497
- 19 Huang, W. J.; Fernando, S.; Allard, L. F.; Sun, Y. P. *Nano. Lett.*, **2003**, **3**(4): 565
- 20 Koós, A. A.; Horváth, Z. E.; Osváth, Z.; Tapasztó, L.; Niesz, K.; Kónya, Z.; Kiricsi, I.; Grobert, N.; Rühle, M.; Biró, L. P. *Mater. Sci. Eng. C*, **2003**, **23**: 1007
- 21 Zhu, W. H.; Zhu, S. Q.; Tian, H. *Chin. J. Org. Chem.*, **2002**, **22** (12): 964 [朱为宏, 朱世琴, 田 禾. 有机化学, **2002**, **22**(12): 964]
- 22 Sun, H. J. *Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 7338
- 23 Xie, S. S.; Li, W. Z.; Pan, Z. W.; Chang, B. H.; Sun, L. F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2000**, **61**(7): 1153
- 24 Belytschko, T.; Xiao, S. P.; Schatz, G. C.; Ruoff, R. S. *Physical Review B*, **2002**, **65**: 235430
- 25 Fukui, K. Chemical reaction and electronic orbitals. Trans. Li, R. S. Beijing: Science Press, 1985: 11 [化学反应与电子轨道. 李荣森译. 北京: 科学出版社, 1985: 11]