

“点石成金？”——碳结构超高压物理力学*

张斌 郭万林[†] 戴意涛

(南京航空航天大学纳米科学研究所 南京 210016)

摘要 文章介绍了石墨和碳纳米管在超高压和/或纳米压痕下的层间 sp^2 — sp^3 键转化、软硬相转换、纳米硬度等研究进展. 通过量子力学和分子动力学建模分析研究, 发现超高压下石墨和碳纳米管存在软相向硬相转变的双相机理, 给出了超高压获取石墨和碳纳米管超硬相的条件. 理论计算与实验结果吻合很好, 并能合理地解释有关石墨和碳纳米管超高压实验中看似矛盾的各种实验现象. 提出了碳结构超高压物理力学概念, 可为超高压碳相关物质相变、物化性质调控提供理论方法.

关键词 石墨, 碳纳米管, 超高压, 键转化, 物理力学

“Touch graphite and turn it into diamond?”

——Physical mechanics of carbon matters under ultrahigh pressure

ZHANG Bin GUO Wan-Lin[†] DAI Yi-Tao

(Institute of Nano Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract The research progress on interlayer sp^2 to sp^3 -bonding switching of graphite and carbon nanotubes (CNTs) under ultra-highly-pressure or nano-indentation is introduced. It is found that soft to hard phase transition of both graphite and single-and multi-walled CNTs will occur at pressure of about 17GPa, at which all the interlayer distances of graphite and CNTs are approaching a critical value of 2 angstrom. Further increase of pressure will lead to interlayer sp^2 to sp^3 -bond transition and sharp increase in hardness up to a stable value comparable to that of diamond. The new formed sp^3 structure has strength above 100GPa which can crack a diamond anvil cell, thus explain the paradox raised in recent high-pressure experiments on graphite. We found that quantum mechanics and the molecular dynamics simulations can provide pretty coincident predictions. This shows that physical mechanics analysis can be useful tool in study of carbon matters under ultrahigh pressure.

Keywords graphite, carbon nanotube, ultrahigh pressure, bond switching, physical mechanics

碳是自然界第四丰富的元素, 它可以构成原子结构各异、物理力学性质千差万别的同素异形体, 如: 金刚石(diamond)、石墨(graphite)、无定形碳(amorphous carbon)、卡宾碳(carbynes)、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、富勒烯(fullerenes, C_{60})、碳纳米葱(carbon nanoonion)、纳米泡沫(nanofoam)等^[1]. 碳在石墨、富勒烯和CNTs中主要是 sp^2 杂化六角环结构, 在无定型碳中则可能是三环、五环、六环、七环等多种结构并存, 而在单晶金刚石中是 sp^3 杂化四面体结构. 石墨质软黑灰色, 润滑性好, 耐高温, 导电、导热, 化学性质稳定; CNTs 强度比钢高

100倍, 比重只有钢的1/6, 场发射性能优良, 兼具金属性和半导体性; C_{60} 既是新型半导体材料又是具有潜力的高温超导材料; 金刚石是已知的最硬物质之一, 具有较高的抗压强度、良好的导热性、化学稳定性、耐磨性, 以及较强的切削能力, 价格昂贵. 真能如神话故事中所说的那样——“点石(墨)成金(刚石)”吗? 实验表明, 在特定的条件, 如超高压下, 这些物质相之间可以互相转化.

* 国家自然科学基金(批准号: 10242002, 10372044)资助项目

2005-01-11 收到初稿, 2005-02-28 修回

[†] 通讯联系人. Email: wlgou@nuaa.edu.cn

超高压可以改变物质的原子结构,是产生新现象、合成新物质相的重要条件和手段.随着金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)技术的发展,在实验室可以获得 400GPa 以上的超高压,使得用超高压方法研究物质超高压物理力学性质变得活跃.实验发现 12.5GPa 下富勒烯在 20—700℃ 之间可以转换为超硬多晶无定型碳,其硬度甚至达到了单晶金刚石的硬度^[2].但是石墨在承受高达 65GPa 的高压后仍不能产生超硬相^[3],而最近在 DAC 实验中发现当压力仅达到 17GPa 左右,石墨中碳键就会发生 sp^2 键到 sp^3 键的转换,并在 DAC 顶砧边沿将金刚石压裂^[4].可是金刚石在名义应力约为 100GPa 时才能被压成石墨^[5].滑软的石墨为何能压裂超硬的金刚石成为了至今无法解释的实验之谜.在高压下,类似石墨结构的六边形 BN 也能形成 sp^3 键,含 B 或 N 的物质会金属化、多晶化^[6].

神奇的 CNTs 与石墨和金刚石均不相同,在手性不同的 CNTs 中,碳原子孤对电子会导致其导电性能各异^[7].CNTs 的导电性可以通过机械变形调制^[8],甚至可以把它变成单电子晶体管^[9].交叉 CNTs 还可以构成纳量子器件^[10].CNTs 中的碳原子孤对电子还容易与其他分子或原子成键,形成微纳传感器^[11].CNTs 之间形成 sp^3 交键可以使 CNTs 束的弯曲系数增加 30 倍^[12].CNTs 束在几个 GPa 压力下的几何变形已被广泛研究^[13,14],发现其点阵结构在大于 4GPa 左右会破坏^[15].单壁碳管在承受 3—42GPa 的压力时电阻会稳定升高,并在大于 42GPa 时会急剧上升,但压力增到 62GPa 后仍没有产生超硬相^[16].利用第一原理计算在 20GPa 压力下没有发现管、层间形成 sp^3 键^[17],但是在 CNTs 纳米压痕实验中,发现其力-位移响应却与金刚石可比^[18].因此,高压下石墨和 CNTs 等相变或原子键断裂、转换的机理、条件仍似是而非,要解释以上种种看似互相矛盾让人难以理解的实验现象,必须更深入地研究碳物质结构在超高压下的物理化学与力学变化规律.

物理力学最早由钱学森创立^[19].要从微观到宏观研究碳物质结构在极端超高压条件下的性质,更需要能够准确反映碳键重组的“碳结构超高压物理力学”,即通过对碳物质结构在超高压下键合、断裂、重组导致点阵结构改变引起机械、电学、光学等物理力学性能变化的微观规律研究,来阐明碳材料的宏微观性质,指导合成新碳材料和高压物理研究.

常温下超高压合成技术相对化学合成方法具有

简单实用的优势,超高压获得的物质结构能启发合成新物质.研究碳结构超高压物理力学对揭示碳的不同物质相之间的转换机制,探索新的碳材料和碳材料的新合成方法具有重要意义.对极端高压下的碳结构超高压物理力学行为及宏观力学行为研究,量子力学(quantum mechanics, QM)和分子动力学(molecular dynamics, MD)以及有限元法(finite element analysis, FEA)模拟各有优缺点^[20—22].将各类方法的优势结合,取长补短,就能够获得更科学的规律.本文介绍了我们对碳结构在超高压下的物理力学行为的初步探索^[23],以最典型的碳物质石墨和 CNTs 为例,着重于常温超高压下它们物理力学行为的原子模拟研究.

超高压下石墨和 CNTs 层间、管间成键是其相变的关键,而层间成键是根本原因.为阐明石墨层间成键的过程,我们进行了 QM 模拟,如图 1 插图 A₁/A₂ 所示建立了双层石墨模型,每层含 30 个 C 原子,边沿用 H 原子修饰悬键.为直接地反映压力和原子间距的关系,上下层原子为点对点铺叠.给定系列层间距(1.5—3.5Å),对每一双层石墨模型,利用 Roothaan-Hall 形式的 Hartree-Fock 公式以及 PM3 方法^[24]进行 QM 模拟计算.由能量梯度得到每一原子上的力,再由此计算作用在石墨层上的名义应力,进而得到名义应力-层间距曲线[图 1(a)].图 1(a)显示名义应力在层间距小于 2Å 时单调增加,但在 2—1.7Å 之间突然下降,当层间距小于 1.7Å 后又急剧上升.不同层间距对应的碳电子波函数最高占有轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占有轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)分布密度图显示出了层间成键的过程,如图 1(b)所示.在层间距由 3.5Å 减少到 2.2Å 的过程中,HOMO 和 LUMO 图形状类似,但在由 2.2Å 减少到 2Å 时,HOMO 和 LUMO 图开始重叠.层间距进一步减小,就发生根本变化:层间距为 1.8Å 时,HOMO 图分开而 LUMO 图融合;层间距为 1.7Å 时,HOMO 图融合而 LUMO 图分开.以上结果表明,当石墨层间距在 2—1.7Å 之间时,层间会成键,这与下文的 MD 结果吻合.

第二代 Tersoff-Brenner(T-B)活性经验键势适于固体碳原子 MD 模拟^[25],该势专门为描述石墨和金刚石晶格中的碳原子间作用而作了改进,非局部作用由一个解析函数考虑,而且未成键原子间的相互作用通过 Lennard-Jones 6-12 势考虑.二代 T-B 势已被证明可以正确地描述多个原子间键

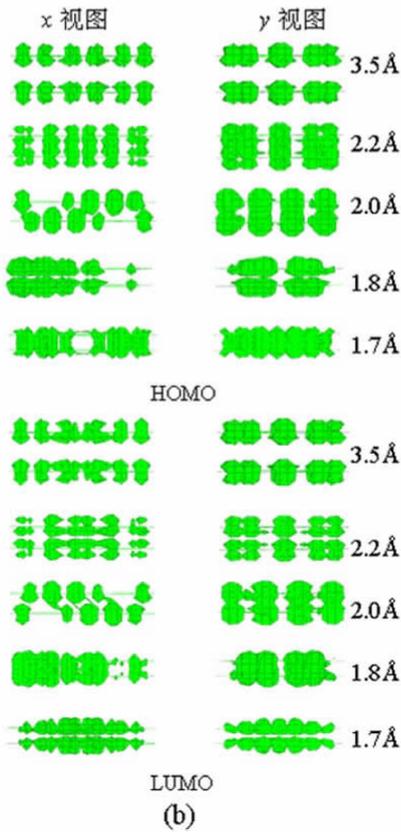
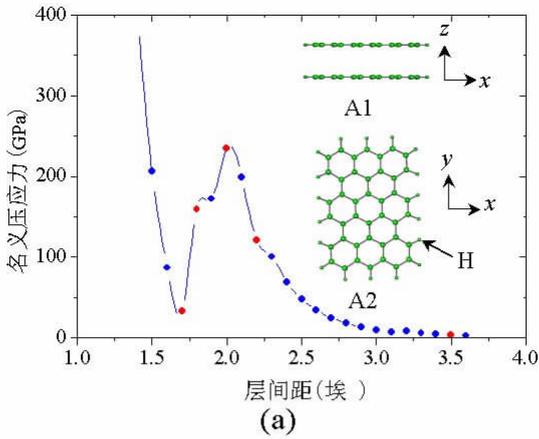


图1 高压下双层石墨QM模拟 (a)名义应力-层间距曲线,插图A₁/A₂为双层石墨模型,边沿用H原子修饰悬键,空心圆点分别对应层间距3.5Å,2.2Å,2.0Å,1.8Å,1.7Å;(b)HOMO和LUMO图随层间距变化

的破坏和转换^[26]. 介绍利用基于二代T-B势的MD模拟,采用纳米压痕方法研究石墨层和CNTs在高压下层间成键、软硬相转变、硬度、破坏应力变化等.

在纳米压痕模拟中,球形压头和基体之间的虚

拟作用力通过排斥势 $V(r) = A\theta(R-r)(R-r)^3$ 计算,以避免碳原子间连接^[27]. 在模拟中,压头以5m/s的速度作用于试样中心,温度由Berendsen热浴控制在300K^[28],时间步长是1fs.

石墨层纳米压痕曲线如图2所示,分成三个区域:从a到b(区域I)是线性软相段,硬度随着压痕深度缓慢线性地增加,弹性模量为10GPa左右;从b到c(区域II)是线性的硬相段,硬度随压痕深度急剧线性地增加,曲线的斜率是区域I中的73倍,相应弹性模量约为730GPa,这与金刚石(700到1300GPa)可比;在区域III(f-g),硬相石墨变得不稳定,硬度下降.在软硬相转变点b点处,石墨层层间距大约为2Å,对应硬度为12GPa;在c点,层间形成了第一个sp³键(键长小于1.7Å),对应硬度为36GPa;在d点,更多的sp³键形成,硬度升高到75GPa,此时形成的sp³键卸载后仍永久存在(已很快被实验证实^[29]).在f点,硬度达到最高109GPa,随后硬相石墨破坏,其破坏强度与金刚石相当.在这个过程中,曲线的斜率保持不变,只有一些细微的波动,并伴随层间sp³键形成.

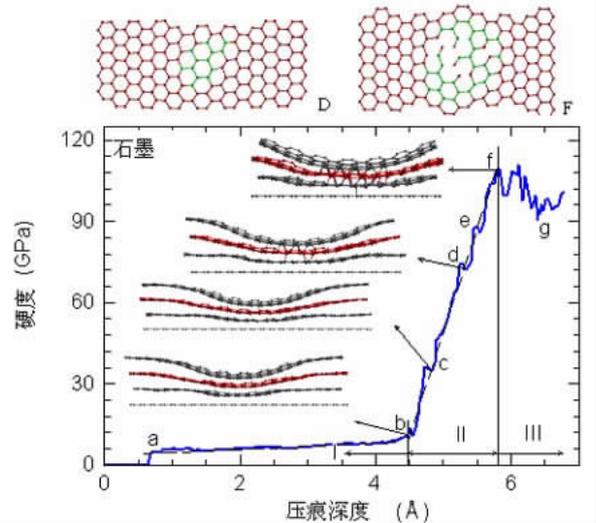


图2 石墨硬度-压痕深度曲线,包括三个区域:I软相区,II硬相区和III非稳定区.对应曲线上的点b,c,d和f的插图显示了该点处的几何变形及sp³键.插图A和B显示了第二层石墨原子的成键状态^[23]

双壁CNTs纳米压痕曲线如图3所示,有两个线性区域:软相区域(a-b)和硬相区域(c-d).由于内管的直径比压头的直径要小很多,其垂直方向上C-C键的作用使得软相碳管的硬度在b-c段稍有上升.在c点软相到硬相发生转换,对应层间距约为2Å,硬度为16GPa,这与石墨层结果相当.c-d

硬相段曲线斜率约为软相的 62 倍. 硬度达 43GPa (d 点)后, 层间开始成键(插图 A, D). 硬度小于 90GPa (e 点)时, 从 sp^2 键到 sp^3 键的转变是可逆的, 卸载后, CNTs 可复原, 只有大于 90GPa 后(f 点, 插图 B, E)大量的永久 sp^3 键才形成. 在 g 点(插图 F, C)硬度达最大 119GPa, 其后硬相 CNTs 破坏. 单壁、三壁 CNTs 得到的结果类似.

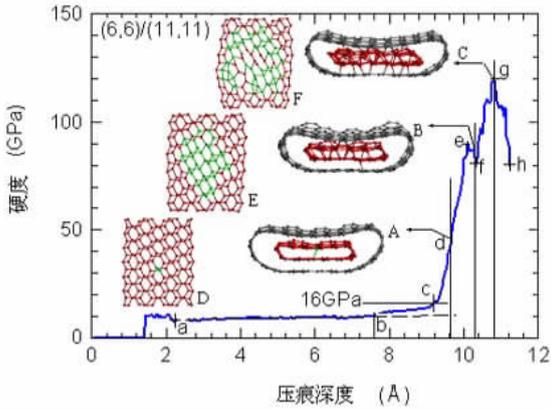


图3 双壁 CNT 纳米硬度-压痕深度曲线(插图 A, B 和 C 显示对应曲线上点 d f 和 g 处的几何形状和层间成键, 插图 D, E 和 F 显示内管原子成键状态^[23])

此外, 在石墨、CNTs 纳米压痕模拟过程中, 石墨层数、球形压头尺寸的增加对结果无明显影响. 石墨层最大纳米硬度与非静水压下造成的剪应力密切相关, 静水压下其硬度不断上升甚至超过 1TPa(图 4).

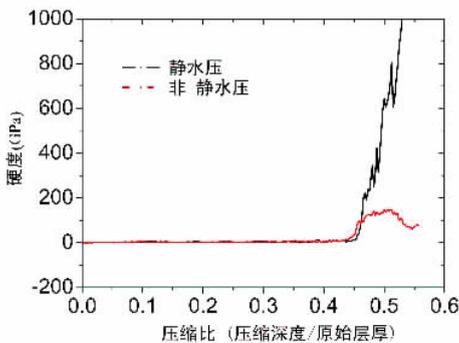


图4 石墨层静水压和非静水压下硬度-压缩比曲线

综上所述, 在常温高压下, 石墨和 CNTs 均会在 12—16GPa 左右由软相转换到硬相, 随着压力增加, 石墨层间、CNTs 管壁间均会形成 sp^3 键, 但只有压力分别超过 74GPa 和 90GPa 左右后才会形成永久 sp^3 键, 而且它们的硬度和破坏应力均与单晶金刚石相当. 在纳米压痕下, 石墨硬相模量约为 730GPa/

nm, 石墨和 CNTs 的纳米硬度分别可达到 109GPa 和 120GPa. 以上结果可以清楚地解释实验中的如下现象: 石墨和 CNTs 在加载到 65GPa 后仍未能产生硬相, 而石墨在 23GPa 后发生相变压裂金刚石和 CNTs 纳米压痕硬度可达到金刚石硬度等现象.

碳原子外层 s 、 p 电子 sp^2 杂化时仍有孤对电子, 而 sp^3 杂化则形成稳定的四面体结构, 因此, 碳结构中 sp^2 键与 sp^3 键之间转化导致两者比例 (sp^2/sp^3) 不同, 必然引起碳物质物性变化, 形成新鲜相. 如果把超高压、高能微波照射、等离子体束轰击等多种实验技术优化组合, 将会发现更简便、经济的新碳物质合成方法, 而碳结构超高压物理力学必然发挥重要作用, 为探索新型高强碳材料提供理论支持, 其应用前景广阔, 也许真能实现“点石(墨)成金(刚石)”.

参考文献

- [1] Henning Th, Salama F. *Science*, 1998, 282 :2204 ; Haggerty S E. *Science*, 1999, 285 :851 ; Rao C N R, Seshadri R, Govindaraj A *et al.* *Science and Engineering*, 1995, R15 (95) :209 ; Giles J. *news@nature* (22 Mar 2004) News
- [2] Brazhkin V V, Lyapin A G, Antonov Y V *et al.* *JETP Letters*, 1995 62 :350
- [3] Patterson J R, Catledge S A, Vohra Y K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 :5364 ; Patterson J R, Kudryavtsev A, Vohra Y K. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81 :2073
- [4] Mao W L, Mao H, Eng P J *et al.* *Science*, 2003, 302 :425
- [5] Gogotsi Y G, Kailer A, Nickel K G. *Nature*, 1999, 401 :663
- [6] Meng Y, Mao H, Eng P J *et al.* *Nature Mater.*, 2004, 3 :111
- [7] Odom T W *et al.* *Nature*, 1998, 391 :62 ; Wildoer J W G. *et al.* *Nature*, 1998, 391 :59
- [8] Tomblor T W *et al.* *Nature*, 2000, 405 :769 ; Minot E D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90 :156401
- [9] Postma H W C, Teepe T, Yao Z *et al.* *Science*, 2001, 293 :76
- [10] Nojeh A, Lakatos G W, Peng S *et al.* *Nano Letters*, 2003, 3 (9) :1187
- [11] Modi A *et al.* *Nature*, 2003, 424 :171
- [12] Kis A *et al.* *Nature Materials*, 2004, 3 :153
- [13] Tang J, Qin L, Sasaki T *et al.* *J. Phys. Condensed Matter*, 2002, 14 :10575
- [14] Venkateswaran U D, Rao A M, Richter E *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, 59 :10928
- [15] Tang J, Qin L, Sasaki T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000 85 :1887
- [16] Patterson J R, Vohra Y K, Weir S T *et al.* *Nanotechnology*, 2001, 1 :143
- [17] Chan S, Yim W, Gong X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2003, 68 :075404
- [18] Popov M, Kyotani M, Koga Y. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12 :833
- [19] 钱学森. 超高压物理力学讲义. 北京: 科学出版社, 1961 [Qian X S. Teaching materials on Physical Mechanics under ultrahigh pressure. Beijing: Science Press, 1961 (in Chinese)]; Tsien H S. *J. American Rocket Soc.*, 1953 (23) :14

[20] Chacham H , Kleinman L. Phys. Rev. Lett. , 2000 , 85 : 4904 ; Telling R H , Pickard C J , Payne M C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2000 , 84 : 5160

[21] Richter A , Ries R , Smith R *et al.* Diamond and Related Materials , 2000 , 9 : 170

[22] Merkel S , Hemley R J , Mao H K. Applied Physics Letters , 1999 , 74 : 656

[23] Guo W , Zhu C Z , Yu T X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2004 , 93 : 245502

[24] Guo Y , Guo W. J. Phys. D , 2003 , 36 : 805

[25] Brenner D W *et al.* J. Phys. Condens. Matter , 2002 , 14 : 783

[26] Yakobson B I , Brabec C J , Bernholc J. Phys. Rev. Lett. , 1996 , 76 : 2511 ; Harrison J A , White C T , Colton R J *et al.* Surf. Sci. , 1992 , 271 : 57 ; Nardelli M B , Yakobson B I , Bernholc J. Phys. Rev. B , 1998 , 57 : R4277

[27] Kelchner C L , Plimpton S J , Hamilton J. C. Phys. Rev. B , 1998 , 58 : 11085

[28] Berendsen H J C , Postma J P M , van Gunsteren W F *et al.* J. Chem. Phys. , 1984 , 81 : 3684

[29] Wang Z , Zhao Y , Tait K *et al.* PNAS , 2004 , 38 : 13699

· 物理新闻和动态 ·

直接探测到太阳系以外的行星

最近美国 NASA 利用 Spitzer 空间望远镜第一次直接探测到了太阳系以外的行星. 过去对环绕在其他恒星运转的行星的位置是利用该恒星所发射的光的微小变化推断出来的, 而现在是利用 Spitzer 空间望远镜直接记录下行星自身的远红外光波.

这些行星, 一个是离开我们 153 光年距离的称为 HD209458b 星, 另一个是离开我们 148 光年距离的 TrSE-1 星. 它们在围绕其恒星运转时的轨道要比水星绕太阳运转的轨道还要靠近. 就因为这个原因, 使得其体积如木星大小的这两个行星有足够的热量发出红外光线而使 Spitzer 空间望远镜能探测到.

(云中客 摘自 Nature , 7 April 2005)

BSOE 北京晨辉日升光电技术有限公司

BEIJING SUNRISE OPTOELECTRONICS CO., LTD.

——专业激光及光电产品代理商

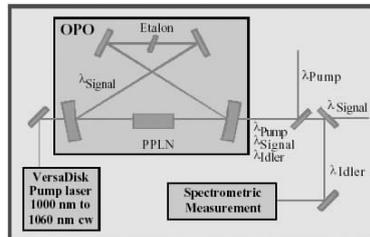
德国 ELS 公司

VersaDisk : 连续固体激光器, 采用德国斯图加特大学专利 Thin Disk 技术 (DE 19835107A1), 获得 Excellence Award 2003 大奖。

- 1030nm, 连续输出:
 - 输出功率: 5/10/20/30/50/100W, TEM₀₀ 模, 并有大于 50W 的单频输出 (线宽<5MHz)。
 - 波长可以在 1000-1060nm 范围选择。
 - 自锁模型 (采用可饱和吸收镜技术), 重复频率 100MHz, 脉宽 500fs。
 - 应用: 原子冷却, 光镊, 中红外高分辨率光谱 (与连续可调谐 OPO 一起使用)。
- 515nm, 连续输出: 可选 515/1030nm 双波长输出。
 - 单频输出功率 (线宽<5MHz): 2.5/5/10/15W, TEM₀₀ 模。
 - 波长可以在 514-517nm 范围选择, 可完全替代氩离子激光器。
 - 应用: 高功率钛宝石和染料激光器泵浦、绝对频标、干涉、全息、印刷。

SpectroStar: 高功率连续中红外 (2-5 μm) 参量振荡器 (OPO):

- 谱段范围: 2-5 μm; 峰值输出功率: 3W@2954nm(泵浦功率 20W); 线宽: $5 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ (15MHz); 连续扫描范围: 5cm⁻¹ (150GHz)。
- 应用: 中红外高分辨率光谱, 如大气科学中的痕量气体分析, 光声光谱, 废气检测, 机载大范围陆地和海洋污染探测, 大气污染分析等。



欲了解我公司产品详细信息, 请参阅我公司网站: www.bjlaser.com

公司地址: 中国北京市朝阳区望京新城 A5 区 422 楼 806 室 邮编: 100102
 电话: 010-84718152 传真: 010-64740680 电子邮件: zzw512@vip.sina.com