

化工技术

水吸附硼氮纳米管电子结构的 第一性原理研究

安 博

(渭南师范学院物理与电子工程系,渭南 714000)

摘 要 采用第一性原理研究了无电场存在时各种极性分子吸附硼氮纳米管(BNNT)的电子结构性质。结果表明:随吸附水分子数目增加,BNNT的DOS向低能端移动;BNNT + CH₄电子结构变化不明显。DOS、Mulliken电荷分布、HOMO/LUMO及其能隙分析一致表明:各种吸附体系中BNNT + 3H₂O的场发射性能最佳。

关键词 硼氮纳米管 水吸附 密度泛函理论 电子结构

中图分类号 TQ128.54; **文献标志码** A

自1991年Iijima发现碳纳米管(CNT)以来^[1],因其优良的特性已在纳米电子学、储氢及复合材料等领域显示出潜在的应用价值。但鉴于CNT的物理化学性质极大地依赖管径和螺旋性且难以在实验中按需合成,继CNT后人们又成功合成硼氮纳米管(BNNT)^[2,3]。已有的理论和实验研究表明:BNNT的禁带较宽,物理化学性质几乎不依赖于管径,因而表现出不同于CNT的诸多特性。如室温下常为半导体或绝缘体、高温抗氧化等,这些独特的物理化学性能使BNNT在某些特殊领域的应用优于CNT。Kim^[4]分析了电场作用下闭口CNT的电子态密度(DOS)变化对电子场发射的影响,Park^[5]指出在CNT顶端掺氧可提高场发射性能,Akdim^[4]用第一性原理计算了O₂吸附CNT的场发射性能,Maiti^[6]解释了CNT顶端吸附H₂O会提高场发射电流的实验现象。但是关于极性分子吸附BNNT的电子结构性质理论研究却鲜见报道。因此,开展此方面研究具有重要的理论价值和现实意义。本文主要运用密度泛函理论(DFT)研究了纯BNNT以及顶端吸附不同数目的水分子和甲烷分子体系的场发射性能。

1 模型及计算方法

本文选取顶端封闭(5,5)型BNNT进行水分子吸附的电子场发射性能研究。BNNT封口端管帽为C₆₀半球,另一端用氢饱和以消除悬挂键对管端电子态的影响,用BNNT + β H₂O、BNNT + CH₄表示各种体系, $\beta=1,3$ 分别表示吸附的水分子数。吸附H₂O分子和CH₄分子距顶端距离平均约为0.3 nm,其模型见图1。

采用基于密度泛函理论(DFT)为基础的DMol3程序进行计算。应用局域密度近似(LDA)方法处理电子间的交换关联作用,其具体形式为PWC格式。基函数采用极化泛函的双数值基组(DND)。自洽场(SCF)的电荷密度收敛标准为 1.0×10^{-4} eV,在迭代运算过程中采用Pulay形式的密度混合法,Pulay值为6,混合电荷密度为0.012,混合自旋密度为0.5。

2 电子结构分析

2.1 电子态密度(DOS)

利用峰分离技术^[7],由图2确定费米能级两邻近峰位间距(即费米能隙)见表1。图2反映出无外加电场时BNNT费米能级附近DOS与费米能隙的

2010年9月6日收到 渭南师范学院科研项目(10YKS007)资助
作者简介:安 博(1981—),陕西渭南,讲师,硕士,研究方向:一维纳米材料电学性能。

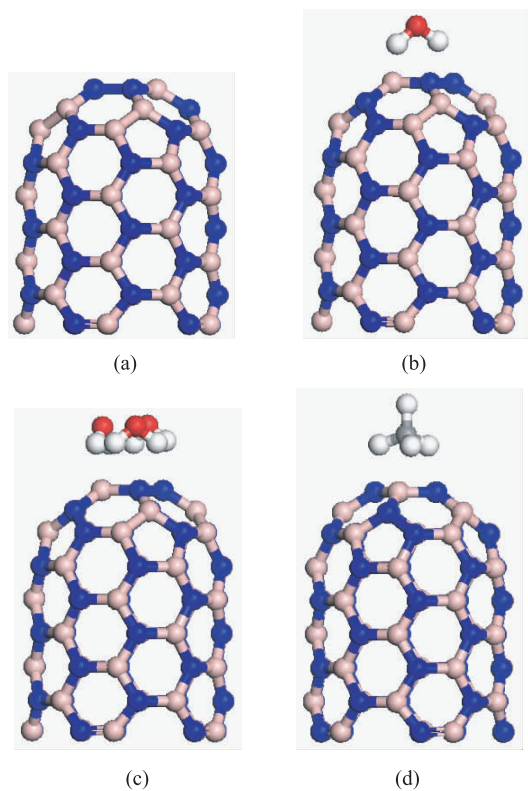


图1 纯BNNT及H₂O分子和CH₄分子吸附模型
(a)纯BNNT;(b)BNNT+H₂O;(c)BNNT+3H₂O;(d)BNNT+CH₄

变化规律:BNNT+βH₂O的DOS向低能端移动,相应的反键态峰位更靠近费米能级,表明电子占据反键态的概率增大。分析表1发现:BNNT吸附H₂O分子可以减小其带隙,说明体系成键的共价性减弱,金属性增强,有利于发射电子的转移。其中BNNT+3H₂O的带隙的变化幅度最大,在吸附体系中带隙的大幅减小说明使体系成键的共价性减弱,金属性增强,使得电子从价带跃迁到导带所需能量较小,有利于场发射电子转移^[4]。

表1 体系在无外电场下的带隙/eV

	BNNT	BNNT+H ₂ O	BNNT+CH ₄	BNNT+3H ₂ O
左峰值	-0.036 071	-0.036 902	-0.036 459	-0.027 000
右峰值	0.118 941	0.117 525	0.120 219	0.043 819
带隙	0.155 012	0.154 427	0.156 678	0.070 89

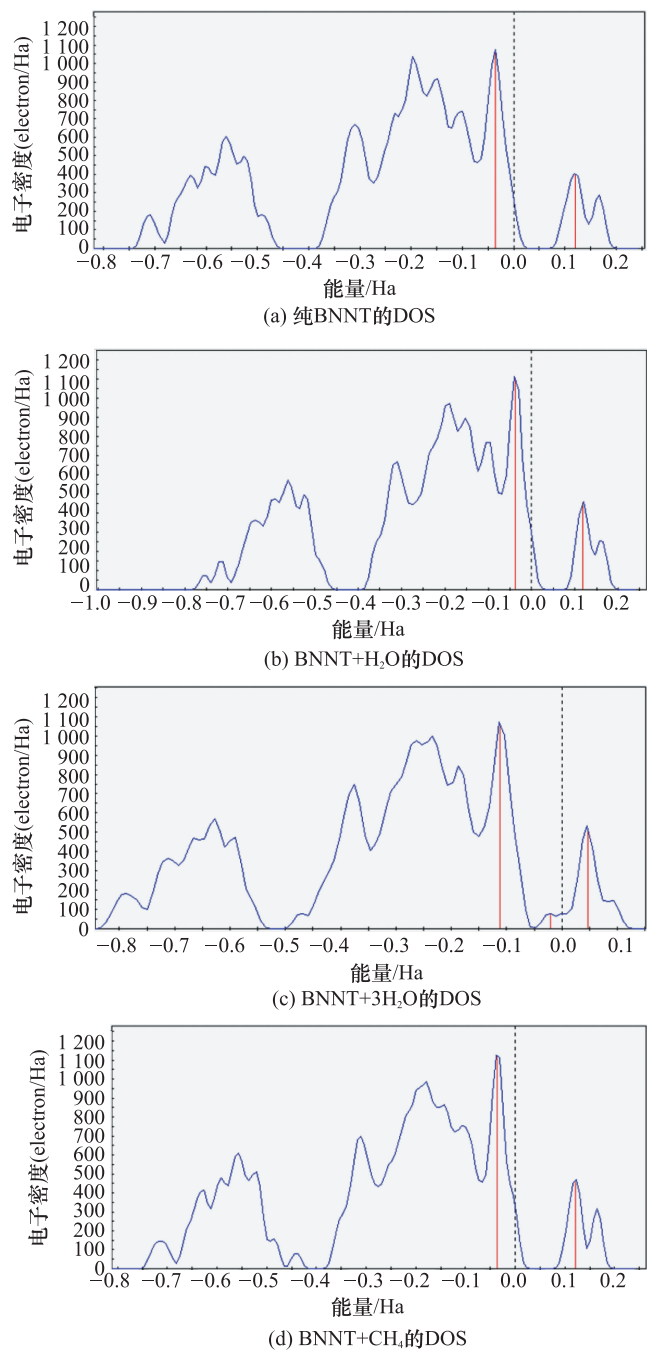


图2 体系在无外电场下的DOS分布
(a)纯BNNT的DOS,(b)BNNT+H₂O的DOS,
(c)BNNT+3H₂O的DOS,(d)BNNT+CH₄的DOS

2.2 最高分子占据轨道(HOMO)与最低分子非占据轨道(LUMO)

图3描述的是体系在无外电场下HOMO/LUMO分布。由图3可知,(c)、(e)结构的LUMO主

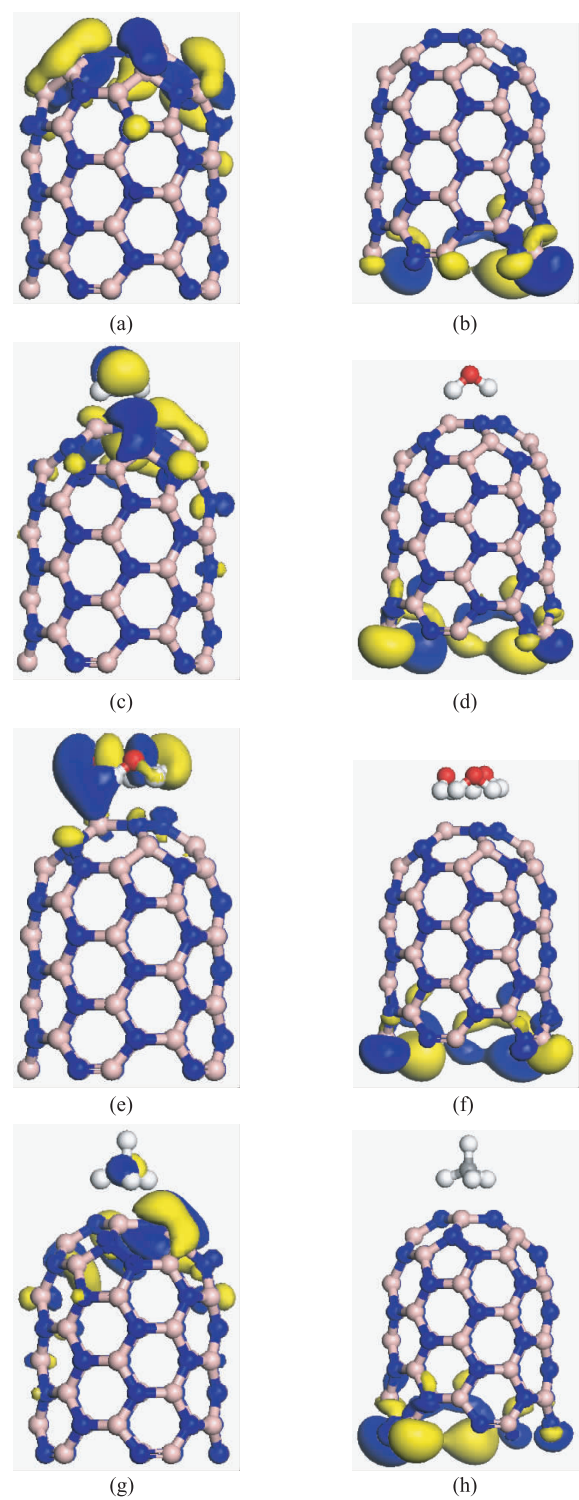


图3 体系在无电场下的 HOMO/LUMO 分布
(a)(b) 纯 BNNT 的 HOMO/LUMO, (c)(d) BNNT + H₂O 的 HOMO/LUMO, (e)(f) BNNT + CH₄ 的 HOMO/LUMO, (g)(h) BNNT + 3H₂O 的 HOMO/LUMO

要集中在 H₂O 上,即体系的 LUMO 主要为 H₂O 所贡献。随着 H₂O 数目的增加,LUMO 越来越集中于 H₂O 分子上,说明 H₂O 可以吸引 BNNT 上的电子并诱导电子向 BNNT 的尖端聚集。(g)结构的 LUMO 没有明显变化,只有少数集中在 CH₄ 上。对比图 3 中(b)、(d)、(f)、(h)结构,HOMO 分布并未发生明显的变化。

能隙 LUMO-HOMO 直接决定着体系的物理与化学性能。表 2 给出体系在无外电场下 HOMO/LUMO、HOMO-LUMO 值,对比表 2 中数值发现:BNNT 吸附 1 个 H₂O 或 CH₄ 分子时几乎不影响 LUMO-HOMO。其中 BNNT + 1H₂O 的 LUMO-HOMO 只增大了 0.523%,吸附 BNNT + CH₄ 的 LUMO-HOMO 只增大了 0.435%,对 BNNT 的电子结构性质几乎无影响。但是,BNNT + 3H₂O 的 LUMO-HOMO 减小了 69.482%,即吸附 3H₂O 时可以让 BNNT 的最高分子占据轨道(HOMO)与最低分子非占据轨道(LUMO)间的能隙显著减小。即随着水分子数目的增加,处于 HOMO 上的电子越容易被激发到 LUMO 而向周围空间发射,使 BNNT 的金属性增强。与 2.1 所得结论基本一致。因此,H₂O 分子吸附可显著改善 BNNT 的场发射性能。

表 2 体系在无电场下的 HOMO/LUMO 值

	BNNT	BNNT + H ₂ O	BNNT + 3H ₂ O	BNNT + CH ₄
HOMO (Ha)	-0.207 742	-0.211 588	-0.142 393	-0.207 368
LUMO (Ha)	-0.105 588	-0.108 899	-0.111 218	-0.104 769
LUMO -HOMO (Ha)	0.102 154	0.102 689	0.031 175	0.102 599

2.3 Mulliken 电荷分布

分析文中模型各层 Mulliken 电荷分布(见图 4)发现,吸附体系的电子明显向 BNNT 帽端移动,这是由于极性分子自身的极性导致的。对比各吸附体系发现当 BNNT + 3H₂O 时帽端电子聚集的最多。这说明 BNNT 在尖端聚集电荷的能力随着水分子吸附物数量的增加而加强。

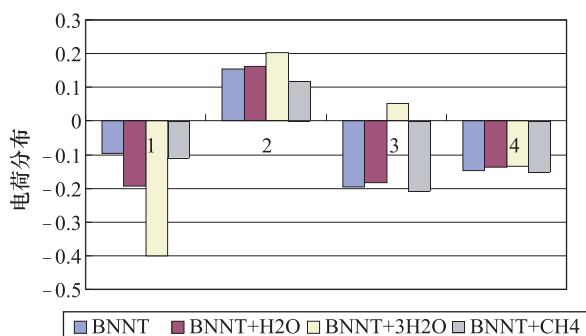


图4 Mulliken 电荷分布

4 结论

通过第一性原理计算发现:当吸附极性分子后,BNNT 带隙和 LUMO-HOMO 带隙都减小,说明处于 HOMO 上的电子容易被激发到 LUMO 而向周围空间发射,使 BNNT 的金属性增强。Mulliken 电荷分布分析表明:在 BNNT 上电荷被重新分布,并聚

集在 BNNT 的尖端,这主要是因为水分子与 BNNT 之间的静电相互作用所致。随着水分子吸附物数量的增多,从 BNNT 转移到水分子吸附物上的 Mulliken 电荷数量以及聚集在 BNNT 尖端的 Mulliken 电荷数量也增多。

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991;354 (6438):56—58
- 2 Blase X, Rubio A, Louie S G, *et al.* *Europhys. Lett*, 1994;28: 335
- 3 Rubio A, Corkill J L, Cohen M L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys Rev B*,1994;49(7):5081—5084
- 4 Kim C, Kim B, Lee S M. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields. *Phys Rev B*, 2002; 65: 165418—165423
- 5 Park N, Han S, Ihm J. *Phys Rev B*, 2001;64: 125401
- 6 Akdim B, Duan X F, Pachter R. *NanoLett*, 2003;(3):1209
- 7 Wang Liuding, Zhou Junqiang, Cao Quanxi, *et al.* Investigation of peak separation for X-ray diffraction profiles of spinodal decomposition by a kind of optimized voigt function. *J Mater Sci & Technol*, 2003; 19(4): 371—373

First-principles Study on the Electron Structure of Boron-nitrogen Nanotube with H₂O Adsorption

AN Bo

(Department of Physics and Electronic Engineering Weinan Teachers University, Weinan 714000, P. R. China)

[Abstract] The electron structure of BNNT adsorbed with polar molecule was investigated through the first-principles calculations. The results show that the structure of the systems investigated is stable. The margin of the density of states (DOS) shifting towards to low energy position increases with the number of water molecule. The electron structure of BNNT + CH₄ changes indistinctively. DOS, Mulliken charge population, HOMO/LUMO and their gap indicates that BNNT + 3H₂O system is more propitious to the electron's field emission than other systems.

[Key words] BN nanotube H₂O adsorption density functional theory electron structure