

ОСОБЕННОСТИ π -ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

С. С. Савинский, Н. В. Хохряков

Удмуртский государственный университет
426034, Ижевск, Россия

Поступила в редакцию 14 февраля 1996 г.

В работе анализируется простая модель π -электронных состояний углеродных нанотрубок в приближении сильной связи. Обсуждается группа симметрии нанотрубок и ее связь с электронной структурой. Применимость простой модели анализируется на основе численных расчетов электронных состояний оптимизированных по энергии нанотрубок, проведенных в параметрической модели сильной связи с учетом валентных электронов углерода. Приведены численные данные по ширинам запрещенных щелей оптимизированных нанотрубок и данные, получаемые из используемой в литературе модели «zone folding».

1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки — тубулены — представляют собой молекулярные цилиндрические поверхности, плотноупакованные атомными углеродными гексагонами [1], получаемые при термическом разложении графита, геометрически их можно представить как результат склейки полосы, вырезанной из одиночной графитовой плоскости. В зависимости от способа склейки получается множество углеродных атомных структур с широким спектром проводящих свойств (см., например, [2, 3]) — от полупроводников с ширинами запрещенных зон в интервале 0–2 эВ до полуметаллов, типичным представителем которых является графит. Уникальные проводящие и капиллярные свойства тубуленов позволяют рассматривать их как перспективные материалы для создания наноэлектронных приборов, теоретический интерес представляет также изучение тубуленов как нового класса квазиодномерных структур.

Особенностью энергетического спектра валентных электронов одиночной графитной плоскости является наличие на уровне Ферми π -электронов, состояния которых могут быть описаны простой аналитической моделью, для σ -электронов на уровне Ферми имеется энергетическая щель шириной порядка 10 эВ [4]. При склеивании идеального тубулена из полосы, вырезанной из графитной плоскости, возмущение π - и σ -электронов зависит от безразмерного параметра a/R , где a — расстояние между ближайшими атомами на графитной плоскости, R — радиус тубулена. Для тубуленов большого радиуса это возмущение мало, и, соответственно, электронный спектр тубулена может быть получен из электронного спектра одиночной графитной плоскости, это приближение широко используется в литературе и получило название «zone folding» (см., например, статьи [2, 3, 5–7]). В работе мы подробно обсудим метод «zone folding» и предложим наглядный геометрический анализ особенностей спектра π -электронов, который может быть полезен при изучении кинетических явлений и особенностей электрон-фононного взаимодействия в тубуленах. Для тубуленов малых радиусов необходи-

мо учитывать конечность возмущения, которое может привести к гибридизации π - и σ -электронов. Нами будет приведена оценка применимости метода «zone folding» для π -электронов, исходя из прямого численного решения задачи об оптимизации энергии тубулена в параметрическом методе сильной связи, который использовался нами ранее для расчета фуллерена [8] и фононных спектров тубуленов [9].

В используемом нами параметрическом методе сильной связи энергетический спектр валентных электронов вычисляется путем диагонализации матрицы оператора Гамильтона, при этом матричные элементы предполагаются зависящими от расстояний между атомами углерода и номеров квантовых состояний электронов в выбранном базисе s - и p -волновых функций изолированных атомов. Электроны внутренних оболочек и многочастичные эффекты учитываются через параметрический потенциал межатомного взаимодействия. Подгонка параметров рассматриваемого нами метода была сделана в работе [10] для атомов углерода с использованием данных по электронной структуре и упругих модулей алмаза и графита.

2. ОСОБЕННОСТИ π -ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ОДИНОЧНОЙ АТОМНОЙ ГРАФИТНОЙ ПЛОСКОСТИ

Рассмотрим бесконечную одиночную графитную плоскость, плотноупакованную правильными атомными шестиугольниками. В приближении сильной связи волновые функции π -электронов имеют вид

$$|\pi, \mathbf{k}, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} |\pi, \mathbf{T}, \tau_\gamma\rangle, \quad (1)$$

где $\gamma = 0, 1$ нумерует атомы в элементарной ячейке; вектор \mathbf{T} определяет положение элементарной ячейки $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ — элементарные векторы ячейки Браве, n_1, n_2 — целые числа; \mathbf{k} — квазиволновой вектор; $|\pi, \mathbf{T}, \tau_\gamma\rangle$ — атомная волновая функция π -электрона, центрированная в \mathbf{T} -ячейке на атоме с номером γ , представляющая собой p -орбиталь, ориентированную перпендикулярно графитной плоскости; $\tau_0 = 0$, τ_1 — векторы базиса (см. рис. 1); N — нормировочное число. В дальнейшем будем пренебрегать перекрытием волновых функций соседних атомов

$$\langle \pi, \mathbf{T}, \tau_\gamma | \tau_{\gamma'}, \gamma', \pi \rangle = \delta_{\mathbf{T}\mathbf{T}'} \delta_{\tau_\gamma \tau_{\gamma'}},$$

где \mathbf{T}' — произвольный вектор решетки, δ — символ Кронекера.

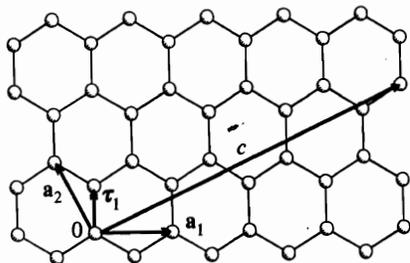


Рис. 1. Фрагмент графитной плоскости

Образум из функций (1) линейную комбинацию

$$|\pi, \mathbf{k}\rangle = A|\pi, \mathbf{k}, 0\rangle + B|\pi, \mathbf{k}, 1\rangle, \quad (2)$$

где A, B — коэффициенты, которые определим из уравнения для собственных функций и собственных значений оператора Гамильтона электрона

$$H|\pi, \mathbf{k}\rangle = E_{\pi, \mathbf{k}}|\pi, \mathbf{k}\rangle. \quad (3)$$

Для решения уравнения (3) положим диагональные матричные элементы оператора Гамильтона равными

$$\langle \pi, \mathbf{k}, \gamma | H | \gamma, \mathbf{k}, \pi \rangle = E_{\pi}^0,$$

E_{π}^0 — энергия связи π -электрона со свободным атомом углерода; при вычислении матричного элемента

$$H_{01, \mathbf{k}} = \langle \pi, \mathbf{k}, 0 | H | 1, \mathbf{k}, \pi \rangle = \sum_{\mathbf{T}} \langle \pi, \mathbf{T}, \tau_0 | H | \tau_1, 0, \pi \rangle e^{-i\mathbf{k}\mathbf{T}} \quad (4)$$

в сумме (4) будем учитывать только интегралы перекрытия $\langle \pi, \mathbf{T}, \tau_0 | H | \tau_1, 0, \pi \rangle$ от ближайших соседей (см. рис. 1). В результате для матричного элемента (4) имеем

$$H_{01, \mathbf{k}} = \beta_0 + e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_2} (\beta_1 + \beta_2 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1}), \quad (5)$$

где $\beta_0 = \langle \pi, 0, \tau_0 | H | \tau_1, 0, \pi \rangle$, $\beta_1 = \langle \pi, \mathbf{a}_2, \tau_0 | H | \tau_1, 0, \pi \rangle$, $\beta_2 = \langle \pi, \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2, \tau_0 | H | \tau_1, 0, \pi \rangle$. На графитной атомной плоскости позиции ближайших соседей эквивалентны, поэтому $\beta_0 = \beta_1 = \beta_2$.

Решая уравнение (3) с учетом (2), (5), для графитной плоскости получим при каждом фиксированном векторе \mathbf{k} два решения:

$$E_{\pi, \mathbf{k}}^{\pm} = E_{\pi}^0 \pm |H_{01, \mathbf{k}}|,$$

$$|\pi, \mathbf{k}\rangle^{\pm} = (|\pi, \mathbf{k}, 0\rangle \pm e^{i\vartheta} |\pi, \mathbf{k}, 1\rangle) / \sqrt{2}, \quad (6)$$

где ϑ есть фаза комплексного числа $H_{01, \mathbf{k}} = e^{i\vartheta} |H_{01, \mathbf{k}}|$.

На рис. 2 показаны изолинии функции $E_{\pi, \mathbf{k}}^{\pm}$ в первой зоне Бриллюэна, как следует из рисунка, максимум функции $E_{\pi, \mathbf{k}}^{+}$ достигается в центральной точке Γ , в точке K достигается минимум, равный нулю, M — седловая точка. Заметим, что поверхность $E_{\pi, \mathbf{k}}^{+}$ (см. рис. 2) может быть приближена в большей части зоны Бриллюэна параболомой вращения, вблизи точки K в схеме расширенных зон она представляет собой коническую поверхность.

На рис. 3 представлены результаты расчета зон и плотности электронных π -состояний графитной плоскости, расчет зон проводился по формуле (6) для значений вектора \mathbf{k} , лежащих в интервалах $ГК$, $ГМ$, $МК$. На функции плотности состояний (см. рис. 3) имеются логарифмические особенности Ван-Хова, связанные с седловыми точками M на поверхностях $E_{\pi, \mathbf{k}}^{\pm}$, в точке Γ имеется также особенность Ван-Хова, связанная с разрывностью функции плотности состояний (более подробно об особенностях Ван-Хова в двумерных системах см., например, [11]). Энергия Ферми π -электронов равна значению E_{π}^0 , электроны полностью заполняют все состояния нижней ветви спектра (6) и соответственно всю зону Бриллюэна.

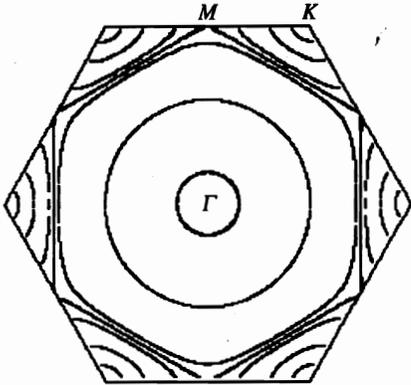


Рис. 2. Характерные изолинии энергии π -электронов в зоне Бриллюэна

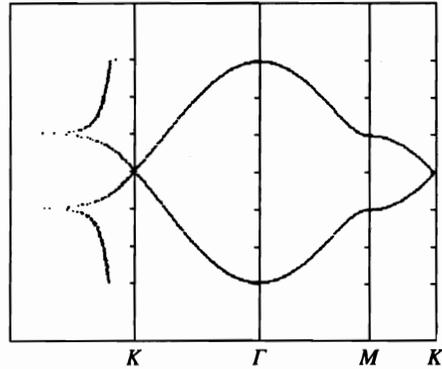


Рис. 3. Численный расчет плотности состояний (левый рисунок) и энергетических зон π -электронов. Единица шкалы энергии — модуль матричного элемента β_0

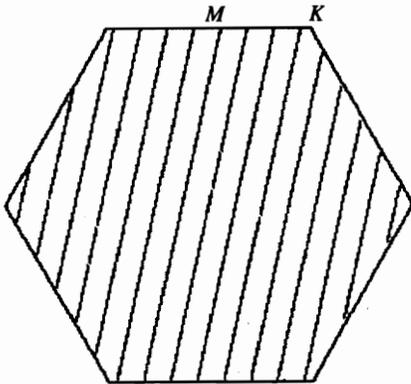


Рис. 4. Разрешенные состояния в зоне Бриллюэна для графитной полосы (13,3)

3. π -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НА ГРАФИТНОЙ ПОЛОСЕ И ИДЕАЛЬНОМ ТУБУЛЕНЕ

Выделим на графитной плоскости полосу, определяемую вектором \mathbf{c} , $\mathbf{c} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2$ (см. рис. 1), введем на полосе единичный вектор \mathbf{n}_z , направленный перпендикулярно вектору \mathbf{c} и единичный вектор \mathbf{n}_x , направленный вдоль вектора \mathbf{c} . отождествим точки на противоположных «берегах» полосы, что приводит для волновых функций $|\pi, \mathbf{k}\rangle^\pm$ (6) к условиям $e^{i\mathbf{k}\mathbf{c}} = 1$; записывая эти условия для волнового вектора $\mathbf{k} = k_z \mathbf{n}_z + k_x \mathbf{n}_x$, имеем $k_x = (2\pi/c)m$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, k_z — непрерывное число. Дискретность значений волнового вектора \mathbf{k} приводит к тому, что внутри зоны Бриллюэна разрешенные значения вектора \mathbf{k} лежат на эквидистантных линиях, отстоящих друг от друга на расстоянии $2\pi/c$ и направленных перпендикулярно вектору \mathbf{c} (см. рис. 4). При вычислении плотности электронных π -состояний графитной полосы возникают особенности Ван-Хова

для значений энергий, когда соответствующие изоэнергетические линии будут касаться эквидистантных линий внутри зоны Бриллюэна (см. рис. 2 и рис. 4).

При наклеивании графитной полосы на цилиндрическую поверхность радиуса $R = c/2\pi$ отождествим декартовы координаты (x, z) точек полосы с координатами точек на поверхности цилиндра (φ, z) по следующему правилу $2\pi x/c = \varphi$. С векторами элементарных трансляций \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 на графитной плоскости сопоставим элементарные винтовые повороты $D_1(\varphi_1, z_1)$ и $D_2(\varphi_2, z_2)$ на поверхности цилиндра; с вектором базиса τ_1 — винтовой поворот $D_3(\varphi_3, z_3)$.

Для энергетического спектра электронов на цилиндрической поверхности идеального тубулена нетрудно получить формулу, следующую из (6):

$$E_{\pi, m, k_z}^{\pm} = E_{\pi}^0 \pm |H_{01, m, k_z}|,$$

$$H_{01, m, k_z} = \beta_0 + \exp(-im\varphi_2 - ik_z z_2) + (\beta_1 + \beta_2 \exp(-im\varphi_1 - ik_z z_1)), \quad (7)$$

где m — номер зоны, $\hbar m$ — определяет момент импульса электрона на поверхности цилиндра, $\hbar k_z$ — импульс вдоль образующей цилиндра, \hbar — постоянная Планка, числа $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ — матричные элементы оператора Гамильтона электрона, вычисленные по атомным волновым функциям ближайших атомов, расположенных на цилиндрической поверхности. Заметим, что на цилиндрической поверхности меняется расстояние между атомами относительно их расстояний на графитовой полосе и имеет место изменение углов между π -состояниями соседних атомов, ориентированных по направлению локальной нормали к поверхности, это служит причиной того, что $\beta_0, \beta_1, \beta_2$, вообще говоря, различны.

В статическом магнитном поле $\mathbf{B} \parallel z$ в формуле (7) нужно сделать замену $m \rightarrow m + \Phi/\Phi_0$, где $\Phi = \pi R^2 B$ — магнитный поток, пронизывающий поперечное сечение тубулена, $\Phi_0 = 2\pi\hbar c/e = 4.1 \cdot 10^{-7}$ Гс·см² — элементарный квант магнитного потока. Изменение магнитного поля приводит к движению в зоне Бриллюэна эквидистантных линий разрешенных значений волнового вектора \mathbf{k} и, как следствие, к осцилляциям всех физических характеристик нанотрубки. Шаг осцилляций по магнитному полю определяется из соотношения $\delta B = \Phi_0/\pi R^2$ (эффект Ааронова–Бома) [12]. При изменении величины магнитного поля происходит периодическая смена типа проводимости трубки от металлической к полупроводниковой. Таким образом, осцилляции физических характеристик идеального тубулена в магнитном поле связаны с эффектом Ааронова–Бома и периодическим попаданием эквидистантных линий разрешенных значений волнового вектора в точки K зоны Бриллюэна, в которых ширина запрещенной щели обращается в нуль.

Обсудим связь параметров используемой нами модели энергетического спектра электронов с экспериментально наблюдаемой физической величиной — сопротивлением проводящей трубки. Пусть к концам трубки длиной L присоединены два контакта с потенциалами равными нулю и V . Для оценки величины протекающего по трубке тока I воспользуемся приближением времени релаксации, учитывая квазиодномерный характер движения электронов и малость электрического поля; также положим, что процессы переброса электрона между зонами с различными номерами m запрещены. В результате формула для тока примет вид

$$I = \frac{e^2 V}{\pi L} \sum_m \int_{k_z} v_z^2 \tau \left(-\frac{\partial f_{m, k_z}^0}{\partial E} \right) \Big|_{E=\mu} dk_z, \quad (8)$$

где $v_z = \hbar^{-1} \partial E_{\pi, m, k_z} / \partial k_z$ — скорость электрона вдоль трубки, f_{m, k_z}^0 — равновесная функция Ферми–Дирака. Суммирование по m и интегрирование по k_z в формуле (8) идет по эквидистантным линиям внутри зоны Бриллюэна (см. рис. 4), μ — химический потенциал, равный E_{π}^0 при нулевой температуре, τ — время электронной релаксации. Из формулы (8) следует, что численное значение тока проводящей трубки при нулевой температуре зависит от динамических характеристик электронных состояний в угловых точках зоны Бриллюэна. Математически это связано с тем, что при переходе в (8) к интегрированию по переменной энергии под знаком интеграла возникает дельта-функция Дирака с аргументом равным разности энергии и химического потенциала, поэтому вклад в интеграл дают только электронные состояния на уровне Ферми, совпадающим по значению с химическим потенциалом.

В работе [13] показано, что характерное время электронной релаксации в трубках порядка 10^{-12} с, это означает, что для проводящих трубок с характерным размером меньшим 10^{-4} см можно использовать бесстолкновительное приближение для вычисления сопротивления. В этом приближении электроны без рассеяния переходят по нанотрубке от одного контакта с потенциалом равным нулю к другому контакту с потенциалом равным V , в результате формула для тока (8) при формальной замене $L = |v_z| \tau$ может быть записана в виде [12]

$$I = \frac{e^2}{\pi} V \sum_m \int_{k_z} |v_z| \left(-\frac{\partial f_{m, k_z}^0}{\partial E} \right) \Big|_{E=\mu} dk_z. \quad (8a)$$

Если при нулевой температуре в формуле (8a) перейти к интегрированию по переменной энергии, то ток в проводящей трубке не будет зависеть от типа трубки.

Заметим, что в приведенных выше формулах для тока не учтены особенности в рассеянии электронов на контактах, через которые подводится напряжение к нанотрубке.

4. ГРУППА СИММЕТРИИ ТУБУЛЕНА

Обсудим группу симметрии тубулена. Ее образуют операторы винтовых трансляций D_1 и D_2 . Способ склейки тубулена накладывает на операторы D_1 и D_2 условия

$$D_1^{i_1} D_2^{i_2} = E, \quad (9)$$

где E — тождественное преобразование. Из выражения (9) следует

$$i_1 z_1 + i_2 z_2 = 0,$$

$$i_1 \varphi_1 + i_2 \varphi_2 = 2\pi.$$

В результате геометрия бесконечной нанотрубки полностью определяется значениями пяти параметров: φ_1 или φ_2 , z_1 или z_2 и φ_3 , z_3 , R .

Рассматриваемая группа симметрии является абелевой, ее неприводимые представления одномерны, характеры неприводимых представлений могут быть получены из следующих соображений. Обозначим характеры операторов D_1 и D_2 через $\exp(ik_1)$ и $\exp(ik_2)$, тогда характер произвольного оператора винтовой трансляции $D^{l_1 l_2} = D_1^{l_1} D_2^{l_2}$

равен $\exp(i(l_1 k_1 + l_2 k_2))$, где l_1, l_2 — произвольные целые числа, $-\pi \leq k_1 \leq \pi$, $-\pi \leq k_2 \leq \pi$. Согласно (9) $\exp(i(i_1 k_1 + i_2 k_2)) = 1$ или $i_1 k_1 + i_2 k_2 = 2\pi J$, где J — произвольное целое число. Таким образом, все неприводимые представления группы винтовых трансляций идеальной графитовой нанотрубки могут быть занумерованы одним непрерывным и одним дискретным числами, причем любое из чисел, k_1 или k_2 , может рассматриваться как непрерывное. Исключение составляет случай $i_2 = 0$, определяющий нанотрубки, которые в литературе получили название зигзаг (zigzag).

Заметим, что для взаимно простых чисел i_1 и i_2 группа винтовых трансляций тубулена является циклической, т. е. существуют целые числа m_1, m_2 , такие что степени оператора $D^{m_1 m_2}$ заполняют всю группу симметрии.

В приближении сильной связи волновые функции π -электронов тубулена имеют вид

$$|\pi, k_1, k_2, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l_1, l_2} \exp(i(k_1 l_1 + k_2 l_2)) D^{l_1 l_2} |\pi, 0, \gamma\rangle, \quad (10)$$

где $|\pi, 0, \gamma\rangle$ — атомная волновая функция π -электрона, центрированная в нулевой ячейке на атоме с номером γ , числа l_1, l_2 определяют номер ячейки на поверхности нанотрубки. Операторы винтовых трансляций в (10) действуют на атомную функцию нулевой ячейки, перемещая вдоль винтовых линий и ориентируя π -орбиталь электрона вдоль локального вектора нормали к цилиндрической поверхности нанотрубки. Выбор функций в виде (10) позволяет использовать винтовую симметрию тубулена.

По аналогии с (2), составляя линейную комбинацию из функций (10) и решая задачу о спектре оператора Гамильтона, можно получить формулу для энергии π -электронов идеального тубулена, аналогичную (7), в которой вместо чисел m и k_z будут фигурировать числа k_1 и k_2 , связанные равенствами $k_1 = m\varphi_1 + k_z z_1$, $k_2 = m\varphi_2 + k_z z_2$.

5. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ОПТИМИЗИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК В ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Для оценки применимости рассмотренной в предыдущем разделе простой π -электронной модели тубулена нами были проведены численные расчеты электронных спектров оптимизированных тубуленов в параметрической модели сильной связи. Численные расчеты проводились с конечным фрагментом тубулена, для которого задавались граничные условия специального типа, позволяющие имитировать бесконечный тубулен. Используемые нами граничные условия для тубулена можно пояснить следующим образом: действие степеней операторов D_1 (или D_2) на поверхности цилиндра определяют бесконечную атомную винтовую линию, при разрезе вдоль которой образуется бесконечная лента, упакованная атомами углерода, лежащими на винтовых линиях. Эта лента покрывает поверхность цилиндра, соприкасаясь по линии разреза.

На поверхности цилиндра введем обобщенные условия Борна-Кармана, отождествляющие атомы на винтовых линиях, отстоящие друг от друга на заданное число винтовых трансляций n . Значение числа n подбирается из численных расчетов до получения результатов, слабо зависящих от величины n . На рис. 5 изображен условно фрагмент ленты и пояснены периодические граничные условия специального типа (отождествление замкнутых кривых ABC и FEG с необходимым доворотом). Граничные условия подобного типа использовались нами ранее для расчета фононного спектра тубуленов [9].

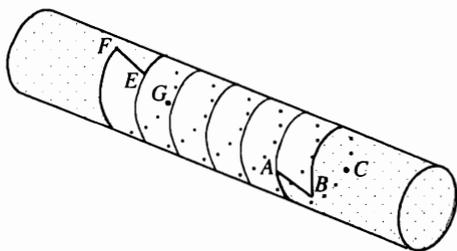


Рис. 5. Фрагмент идеального тубулена, используемый в численных расчетах

Заметим, что идеальная нанотрубка, образованная отождествлением точек графитовой полосы с точками на поверхности тубулена, обладает периодичностью вдоль оси трубки и можно рассматривать обычные условия Борна–Кармана [14]. Преимуществом используемых нами специальных граничных условий является возможность уменьшения размеров расчетной области и снятие условия инвариантности по отношению к трансляциям вдоль оси трубки, таким образом, в процессе оптимизации мы предполагаем только сохранение симметрии нанотрубки по отношению к действиям операторов D_1 и D_2 .

В численных расчетах оптимизировалась энергия тубулена, которая в используемом нами параметрическом методе сильной связи записывается в виде

$$E = 2 \sum_{\lambda}^{\text{occ}} \varepsilon_{\lambda} + \sum_{i>j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (11)$$

где ε_{λ} — собственные значения оператора гамильтониана, суммирование в первой сумме идет по занятым электронным состояниям, множитель 2 перед первой суммой — учет спина. Вторая сумма в выражении (11) учитывает многочастичные эффекты и отталкивание внутренних электронных оболочек, $U(r)$ — функции, параметрически зависящие от межатомных расстояний, \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j — радиусы-векторы атомов тубулена. Оптимизация энергии нанотрубки проводилась по перечисленным выше пяти параметрам, задающим геометрию нанотрубки.

Волновые функции валентных электронов тубулена выбирались в виде

$$|\alpha, k_1, k_2, \gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l_1, l_2} \exp(i(k_1 l_1 + k_2 l_2)) D^{l_1 l_2} |\alpha, 0, \gamma\rangle, \quad (12)$$

где α — номер орбитали атома углерода (s - и p -орбитали), $|\alpha, 0, \gamma\rangle$ — орбиталь в нулевой ячейке на атоме с номером $\gamma = 0, 1$. Действие операторов винтовых трансляций в (12) приводит к повороту и трансляции локальной системы координат вместе с заданными в ней атомными орбиталями, определенными в нулевой ячейке тубулена.

Образуя из (12) линейную комбинацию по номерам атомов и атомных орбиталей в элементарной ячейке, будем решать задачу о собственных функциях и собственных значениях оператора Гамильтона электрона, решение которой дает восемь значений энергий электрона для каждого фиксированного набора чисел k_1 и k_2 . Матричные элементы оператора Гамильтона вычислялись нами по параметрическим формулам из [10] и определялись через координаты атомов и локальные ориентации орбиталей, вычисленные по действию операторов винтовых трансляций.

При использовании формулы (11) была определена равновесная структура и исследованы электронные спектры нанотрубок с различными индексами i_1 и i_2 . Минимизация

ция энергии нанотрубки (11) приводит к некоторому изменению межатомных расстояний (1.39–1.45 Å в зависимости от типа трубки). С ростом радиуса тубулена межатомные расстояния стремятся к величине 1.44 Å, что соответствует равновесному межатомному расстоянию на графитовой плоскости, получаемому из выбранной параметрической модели.

Плотности электронных состояний оптимизированных нанотрубок с индексами (7.3) и (14.1) (см. ниже таблицу) в качестве примера представлены на правых рисунках 6а и 6б. Слева на рисунках 6а, 6б для сравнения приведены электронные спектры соответствующих графитовых полос. Отличия плотностей электронных состояний вблизи уровня Ферми оптимизированного тубулена и соответствующей графитной полосы обусловлены как частичной гибридизацией электронных σ - и π -состояний, так и сдвигом энергии σ - и π -электронов вследствие отклонения геометрии тубулена от плоской. В рассматриваемом нами параметрическом методе сильной связи поправки, вызванные непланарностью структуры, пропорциональны a/R для π - σ -матричных элементов и $(a/R)^2$ для π - π - и σ - σ -матричных элементов оператора Гамильтона, в невырожденном случае поправки к энергии электрона будут пропорциональны квадрату матричного элемента оператора Гамильтона, т. е. $(a/R)^2$ [15]. Из рис. 6 также следует, что с увеличением индексов нанотрубки возрастает число особенностей Ван-Хова, при этом формируется усредненная огибающая, совпадающая с плотностью электронных π -состояний для графитовой плоскости.

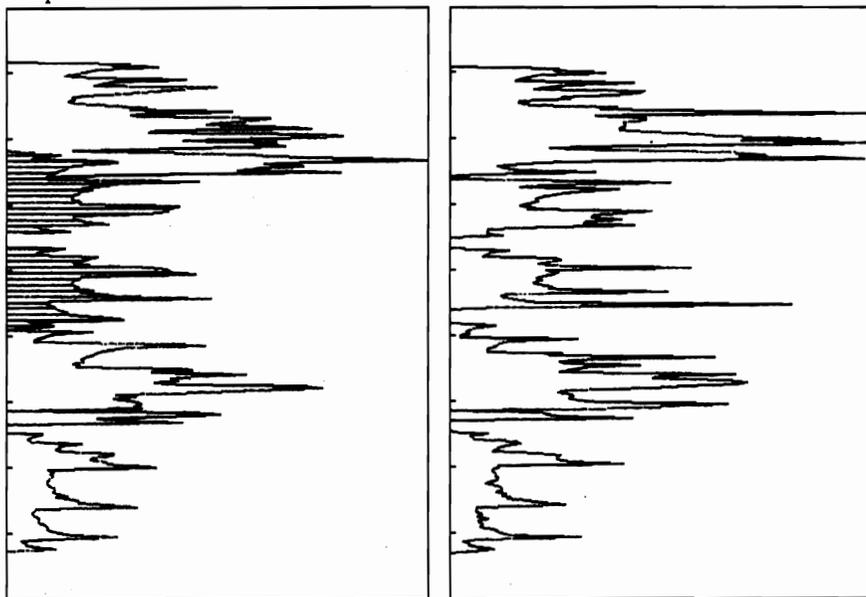
В таблице приведены рассчитанные нами радиусы и ширины запрещенных зон ряда оптимизированных нанотрубок, радиусы идеальных нанотрубок и ширины запрещенных зон, получаемых методом «zone folding». Как следует из таблицы, для нанотрубок малых радиусов $R \sim 2-3$ Å имеются различия по численным значениям щелей и радиусов идеальных и оптимизированных тубуленов, для нанотрубок с радиусом $R > 5$ Å различия малы. Оценка величины запрещенной щели для идеальной нанотрубки проводилась по формуле (6) для численного значения матричного элемента $\beta_0 = \beta_1 = \beta_2 = 2.02$ эВ, взятого из [10].

В литературе обсуждаются и иные способы параметризации матричных элементов оператора Гамильтона в приближении сильной связи, вводятся дополнительные параметры [16], учитывается неортогональность атомных орбиталей (см., например, [17]).

Отметим, что в литературных данных имеется большой разброс по численным значениям щелей в нанотрубках малого радиуса, так, в работе [18] приведены ширины щелей трубки (8,0) равные 1.22 эВ, 1.19 эВ, 0.62 эВ, получаемые различными методами. Имеются расхождения в результатах полуэмпирических и первопринципных методов по металлической проводимости у трубки (6,0) [2, 18]. В литературе для определения ширины запрещенной щели непроводящей углеродной нанотрубки большого радиуса используется интерполяционная формула вида $\beta_0 a/R$. Значения параметра β_0 варьируются в пределах 2.0–2.8 эВ в зависимости от параметризации модели сильной связи.

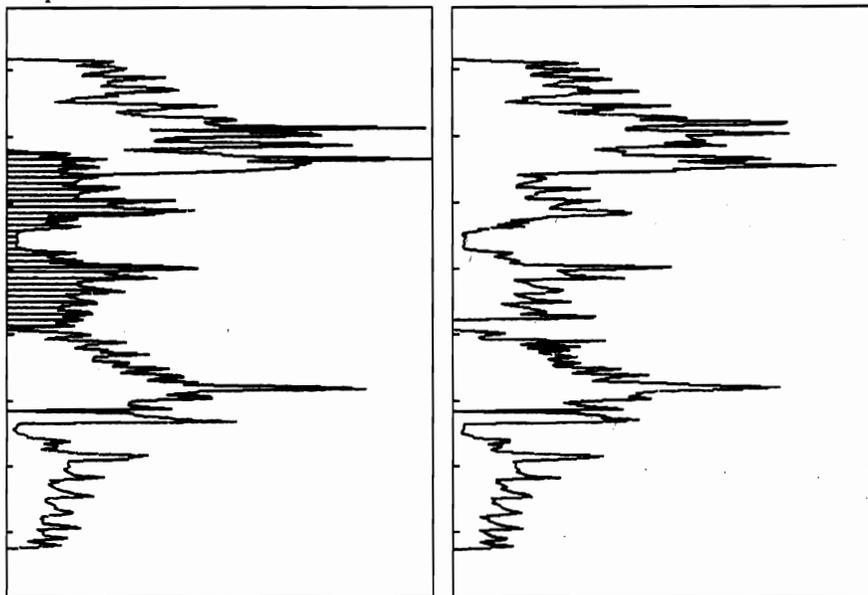
Заметим, что применение несамосогласованной модели сильной связи к исследованию электронных свойств нанотрубок малых радиусов может привести и к неверным результатам. В рамках несамосогласованной модели неадекватно описываются электрон-электронные взаимодействия, которые приводят к выталкиванию электронов из внутренней области нанотрубки [18]. Тем не менее сравнение наших результатов с первопринципными расчетами [3, 18] показывает, что модель обеспечивает качественно верное описание электронной структуры трубок.

Энергия



а

Энергия



б

Рис. 6. Плотности состояний электронов графитной полосы (левые рисунки) и оптимизированных тубуленов (правые рисунки). Штриховкой выделены парциальные плотности π -электронов. Единица шкалы энергии — 5 эВ

Тип нанотрубки	Идеальный радиус, Å	E_g идеальной нанотрубки, эВ	Оптимиз. радиус, Å	E_g оптим. нанотрубки, эВ	Энергия связи, эВ/атом
(5,0)	1.99	1.69	2.07	1.14	-6.84
(6,0)	2.39	0.00	2.46	0.49	-6.93
(8,0)	3.18	1.04	3.23	1.14	-7.03
(20,0)	7.96	0.41	7.96	0.44	-7.14
(5,1)	1.82	0.01	1.91	0.49	-6.77
(9,1)	3.40	0.90	3.44	0.61	-7.05
(14,1)	5.39	0.01	5.41	0.07	-7.11
(19,1)	7.37	0.44	7.37	0.48	-7.13
(6,2)	2.11	1.53	2.17	1.44	-6.88
(18,2)	6.80	0.48	6.81	0.52	-7.13
(7,3)	2.42	1.28	2.47	1.15	-6.94
(17,3)	6.26	0.52	6.26	0.57	-7.13
(20,4)	7.30	0.01	7.30	0.06	-7.13
(15,5)	5.27	0.61	5.28	0.64	-7.11
(12,6)	4.14	0.02	4.16	0.00	-7.08

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проанализирована теоретическая модель «zone folding» для идеальных нанотрубок, позволяющая изучать кинетические явления и электронные свойства в энергетической полосе ± 5 эВ от уровня химического потенциала, дана наглядная геометрическая интерпретация электронных состояний в первой зоне Бриллюэна, позволяющая на качественном уровне понять образование энергетической щели в спектре электронов и трансформации спектра в статическом магнитном поле. В параметрическом методе сильной связи сделана прямая оценка применимости модели «zone folding» путем численного расчета атомной и электронной структуры оптимизированного тубулена с учетом s - и p -орбиталей валентных электронов атомов углерода. Сравнение ширины запрещенных щелей, полученных нами из численных расчетов оптимизированных тубуленов, и данных, получаемых из модели «zone folding» для соответствующей графитной полосы, показывает их расхождение для тубуленов малого радиуса. Для тубуленов большого радиуса данные совпадают.

Литература

1. S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
2. N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
3. J. W. Mintmire, D. H. Robertson, and C. T. White, J. Phys. and Chem. Solids **54**, 1835 (1993).
4. S. B. Trickey, F. Muller-Plathe, G. H. F. Diercksen, and J. C. Boettger, Phys. Rev. B **45**, 4460 (1992).
5. D. J. Klein, W. A. Seitz, and T. G. Schmalz, J. Phys. Chem. **97**, 1232 (1993).

6. C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, Phys. Rev. B **47**, 5485 (1993).
7. R. Saito, M. Fujita, and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
8. Н. В. Хохряков, С. С. Савинский, ФТТ **36**, 3524 (1994).
9. Н. В. Хохряков, С. С. Савинский, Дж. М. Молине, Письма в ЖЭТФ **62**, 595 (1995).
10. L. Goodwin, J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 3869 (1991).
11. А. А. Абрикосов, *Основы электронной теории металлов*, Наука, Москва (1987).
12. M. F. Lin, W. Kenneth, and K. Shung, Phys. Rev. B **51**, 7592 (1995).
13. R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Phys. Rev. B **48**, 11385 (1993).
14. J. Y. Yi and J. Bernholc, Phys. Rev. B **47**, 1708 (1993); D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, Phys. Rev. B **45**, 12592 (1992).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Ч. 1, Наука, Москва (1989).
16. С. Н. Xu, С. Z. Wang, С. Т. Chan, and К. М. Ho, J. Phys.: Condens. Matter. **4**, 6047 (1992).
17. M. Van Schilfgaarde and W. A. Harrison, J. Phys. Chem. Solids **46**, 1093 (1985).
18. X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).