

УДК 538.915

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ЭНЕРГИИ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТИПА ЗИГЗАГ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

Миронов Г.И.

*Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия**mirgi@rambler.ru*

Большой интерес к вычислению энергии оптических переходов, энергетического спектра обусловлен возможностью использования полученных данных в экспериментальных методах определения строения углеродных нанотрубок: в фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей туннельной спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов [1].

Цель нашей работы – теоретическое исследование зонной структуры одностенных нанотрубок типа зигзаг в модели Хаббарда [2] в приближении статических флуктуаций [3], вычисление энергии оптических переходов и объяснение результатов [4, 5].

В углеродных нанотрубках углерод находится в sp^2 -гибридизированном состоянии и основной вклад в свойства таких систем вносит π – электронная подсистема. Особенностью π - электронной подсистемы является то, что электроны этой подсистемы оказываются частично как локализованными, так и делокализованными. π – электроны из-за перекрытия волновых функций соседних атомов могут перескакивать с узла на соседний узел нанотрубки, вследствие чего на одном узле могут оказаться два π - электрона с разными проекциями спинов. При этом возникает необходимость учета энергии кулоновского отталкивания электронов, оказавшихся на одном узле. Поэтому все чаще физики, занимающиеся нанотрубками, приходят к выводу, что π -электронная подсистема в нанотрубках представляет собой систему с сильными корреляциями. В ряде работ, например [6,9], отмечается, что экспериментальные данные по нанотрубкам нельзя объяснить без привлечения концепции о сильно коррелированных состояниях. Для описания сильно коррелированных систем можно исполь-

зывать модель Хаббарда [2]. Гамильтониан модели Хаббарда с учетом наличия в нанотрубках двух подрешеток **A** и **C** имеет вид:

$$H = H_0 + V \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_{\sigma, f \in A} \varepsilon n_{f\sigma} + \sum_{\sigma, l \in C} \varepsilon n_{l\sigma} + \sum_{\sigma, f \neq l} B_{fl} (a_{f\sigma}^\dagger a_{l\sigma} + a_{l\sigma}^\dagger a_{f\sigma}) \quad (2)$$

$$V = U \sum_{f \in A} n_{f\uparrow} n_{f\downarrow} + U \sum_{l \in C} n_{l\uparrow} n_{l\downarrow} \quad (3)$$

где $a_{j\sigma}^\dagger, a_{j\sigma}$ - ферми-операторы рождения и уничтожения электронов на узле j ($j=f, l$) решетки с проекцией спина σ . $n_{j\sigma} = a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma}$, ε - собственная энергия электрона, U – энергия кулоновского отталкивания электронов с противоположно ориентированными спинами на одной p_π -орбитали, $B_{fl} = B(f-l)$ - интеграл переноса, описывающий перескоки π -электрона от атома к соседнему атому за счет кинетической энергии и поля наносистемы с учетом кривизны поверхности нанотрубки.

Уравнения движения для операторов рождения электрона в представлении Гейзенберга будут иметь вид ($j=f, l; i=l, f; \tau=it$):

$$\frac{d}{d\tau} a_{j\tau}^\dagger = \varepsilon a_{j\tau}^\dagger + \sum_l B_{jl} a_{l\tau}^\dagger + U n_{j\downarrow} a_{j\tau}^\dagger \quad (4)$$

Представим оператор числа частиц в (4) в виде:

$$n_{j\downarrow}(\tau) = \langle n_{j\downarrow} \rangle + \Delta n_{j\downarrow}(\tau) \quad (5)$$

Уравнение (4) перепишем в виде:

$$\frac{d}{d\tau} a_{j\tau}^\dagger = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} + S \right) U \right) a_{j\tau}^\dagger + \sum_{l \in C} B_{lj} a_{l\tau}^\dagger + U \Delta n_{f\downarrow} a_{j\tau}^\dagger \quad (6)$$

$$\frac{d}{d\tau} a_{l\tau}^\dagger = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} - S \right) U \right) a_{l\tau}^\dagger + \sum_{f \in A} B_{lf} a_{f\tau}^\dagger + U \Delta n_{l\downarrow} a_{l\tau}^\dagger \quad (7)$$

где мы по аналогии с [10] введем понятия n – среднего количества π -электронов на одном узле, S – среднего значения проекции спина π -электрона на узле. В дальнейшем мы ограничимся случаем, когда $n=1$ (количество π -электронов совпадает с количеством атомов в нанотрубке). Самосогла-

сованное вычисление среднего значения проекции спина показывает, что в случае конечных температур $S=0$.

Введем для оператора рождения частиц понятие представления «типа представления взаимодействия» [11]:

$$\alpha_{f_1}^{\dagger}(\tau) = e^{H\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H\tau} = e^{H_0\tau} \left(e^{-H_0\tau} e^{H\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H\tau} e^{H_0\tau} \right) e^{-H_0\tau} = e^{H_0\tau} \bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau) e^{-H_0\tau}.$$

Для оператора $\bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau)$ в (8), как вытекает из (6), получается следующее уравнение движения:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger} = U \Delta n_{f_1} \bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}, \tag{9}$$

причем, как показывают несложные вычисления, физическая величина, соответствующая оператору флуктуации числа частиц $\Delta n_{f_1} = \Delta n_{f_1}(\tau)$, является интегралом движения, то есть $\Delta n_{f_1}(\tau) = \Delta n_{f_1}(0)$, что упрощает решение уравнения (9), поскольку воспользовавшись операторным равенством $n_{f_1}^2 = n_{f_1}$, записав уравнение движения для оператора на правой стороне равенства (9) получим замкнутую систему двух дифференциальных уравнений для операторов. Решив получившуюся систему уравнений, будем иметь следующее решение для оператора $\bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau)$:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau) = & \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) \left\{ 1 + \left(\frac{n}{2} + S \right) (e^{U\tau} - 1) \right\} e^{-U \left(\frac{n}{2} + S \right) \tau} + \\ & + \Delta n_{f_1}(0) \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) (e^{U\tau} - 1) e^{-U \left(\frac{n}{2} + S \right) \tau}. \end{aligned} \tag{10}$$

Аналогичное решение можно получить и для оператора $\bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau)$. Подставляя получившееся решение (10) в (8) получим:

$$\begin{aligned} \alpha_{f_1}^{\dagger}(\tau) = & e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H_0\tau} \left\{ 1 + \left(\frac{n}{2} + S \right) (e^{U\tau} - 1) \right\} e^{-U \left(\frac{n}{2} + S \right) \tau} + \\ & + e^{H_0\tau} \Delta n_{f_1}(0) e^{-H_0\tau} e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H_0\tau} (e^{U\tau} - 1) e^{-U \left(\frac{n}{2} + S \right) \tau}. \end{aligned} \tag{11}$$

Для другой подрешетки:

$$\begin{aligned} \alpha_{f_1}^{\dagger}(\tau) = & e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H_0\tau} \left\{ 1 + \left(\frac{n}{2} - S \right) (e^{U\tau} - 1) \right\} e^{-U \left(\frac{n}{2} - S \right) \tau} + \\ & + e^{H_0\tau} \Delta n_{f_1}(0) e^{-H_0\tau} e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H_0\tau} (e^{U\tau} - 1) e^{-U \left(\frac{n}{2} - S \right) \tau}. \end{aligned} \tag{12}$$

В (11), (12) введем операторы:

$$\bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau) = e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(\tau) e^{-H_0\tau}, \quad \bar{\alpha}_{f_1}^{\dagger}(\tau) = e^{H_0\tau} \alpha_{f_1}^{\dagger}(0) e^{-H_0\tau}, \tag{13}$$

Уравнения движения для вновь введенных в (10) операторов рождения электронов в разных подрешетках будут иметь вид:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{f_1}^{\dagger} = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} + S \right) U \right) \bar{a}_{f_1}^{\dagger} + \sum_{l \in C} B_{lf} \bar{a}_{l_1}^{\dagger}, \quad (14)$$

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{l_1}^{\dagger} = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} - S \right) U \right) \bar{a}_{l_1}^{\dagger} + \sum_{f \in A} B_{fl} \bar{a}_{f_1}^{\dagger}. \quad (15)$$

Для решения системы уравнений движения (14), (15) воспользуемся следующими преобразованиями Фурье:

$$a_{f_1}^{\dagger} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{k}} a_{k_1}^{\dagger} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_f), \quad a_{l_1}^{\dagger} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{\mathbf{k}} b_{k_1}^{\dagger} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_l). \quad (16)$$

Из (14), (15) получим замкнутую систему уравнений движения:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k_1}^{\dagger}(\tau) = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} + S \right) U \right) \bar{a}_{k_1}^{\dagger}(\tau) + \mathbf{B}_k \bar{b}_{k_1}^{\dagger}(\tau), \quad (17)$$

$$\frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k_1}^{\dagger}(\tau) = \left(\varepsilon + \left(\frac{n}{2} - S \right) U \right) \bar{b}_{k_1}^{\dagger}(\tau) + \mathbf{B}_k \bar{a}_{k_1}^{\dagger}(\tau), \quad (18)$$

где \mathbf{B}_k зависит от геометрии нанотрубки и в случае нанотрубок типа зигзаг определяется следующим образом:

$$\mathbf{B}_k = \pm B' \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right) + 4 \cos \left(\frac{3}{2} k_y a \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a \right)}. \quad (19)$$

Интеграл перескока B' с учетом конечной кривизны нанотрубки имеет вид: $B' = B(1 - W \sin^2(\alpha))$. Угол α характеризует отношение расстояния между атомами углерода С-С к радиусу нанотрубки, $W = 0.08$ - некоторый параметр, определяемый из геометрии нанотрубки типа зигзаг. Смысл перенормировки интеграла переноса B в том, что из-за конечной кривизны нанотрубки перекрытие волновых функций оказывается меньше по сравнению с графеном, поскольку оси симметрии орбиталей π -электронов соседних атомов углерода оказываются непараллельными друг другу. Для нанотрубки (9,0) угол $\alpha = 20^\circ$ - окружность на плоскости, проходящей через центры атомов нанотрубки перпендикулярно к оси нанотрубки, делится на $(2\pi/2\alpha)$ одинаковых секторов. Чем

больше радиус нанотрубки, тем угол α по величине меньше, в предельном случае $\alpha = 0^\circ$ переходим к случаю графена, для которого $B' = B$.

Решения для системы операторных уравнений(17), (18) несложно получить, они равны:

$$a_{k1}^{\pm}(t) = \frac{1}{2} a_{k1}^{\pm}(0) \left\{ \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left(\varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) t} + \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left(\varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) t} \right\} +$$

$$b_{k1}^{\pm}(t) = \frac{1}{2} b_{k1}^{\pm}(0) \left\{ \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left(\varepsilon + \frac{U}{2} n + t_k \right) t} + \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right) e^{\left(\varepsilon + \frac{U}{2} n - t_k \right) t} \right\} +$$

Подставив решения для операторов (20), (21) в выражения, получающиеся из (11), (12) после преобразования Фурье (16), воспользовавшись перед этим условиями: $\Delta n_{f1}(0) = \Delta n_1$, $\Delta n_{i1}(0) = \Delta n_1$ - предполагая теперь для простоты дальнейших рассуждений, что операторы флуктуации в начальный момент времени были одинаковыми в пределах подрешеток, можем получить следующие выражения для фурье-образов антикоммутирующих функций Грина:

$$\langle\langle a_{k1}^{\pm} | a_{k1} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - S) \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U - SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + S) \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - S) \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U - SU + t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + S) \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - SU + t_k} \right\},$$

$$\langle\langle b_{k1}^{\pm} | b_{k1} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + S) \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U + SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - S) \left(1 + \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon + SU - t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + S) \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon - U + SU + t_k} + \frac{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} - S) \left(1 - \frac{SU}{t_k} \right)}{E - \varepsilon + SU + t_k} \right\}.$$

Величина t_k в (23), (24) определяется ранее введенным равенством (21).

Функции Грина (23), (24) характеризуют свойства нанотрубок. Нас в первую очередь интересует энергетический спектр подсистемы π – электронов, который определяется полюсами функций Грина (23), (24).

На рис. 1 приведен спектр элементарных возбуждений для зигзажной нанотрубки хиральности (9, 0). На этом же рисунке для сравнения приведены энергетические спектры для нанотрубок типа зигзаг хиральностей (8, 0) и (10, 0). Во всех трех случаях энергетические зоны представлены в виде верхней и нижней хаббардовских подзон. В случае, когда количество π – электронов совпадает с количеством атомов нанотрубки, нижняя хаббардовская подзона полностью заполнена электронами, а верхняя хаббардовская подзона в основ-

ном состоянии не заполнена электронами, поэтому энергию Ферми можно отождествить с потолком нижней хаббардовской подзоны. Между валентной зоной (нижней подзоной) и зоной проводимости (верхней хаббардовской подзоной) располагается зона запрещенных энергий конечной ширины. Поэтому все три случая на рис. 1 соответствуют полупроводникам. В случае нанотрубки хиральности $(9,0)$, которая, согласно существовавшей ранее в квантовой химии теории [5-7], должна была иметь металлические свойства, нижняя хаббардовская подзона состоит из 20 ветвей, причем ветви симметричны относительно центра нижней подзоны. Несколько слов о результатах вычислений в работах [5-7]. Полученные в этих работах π -зоны нанотрубок полностью совпадают с нижней хаббардовской подзоной. В этих работах было высказано мнение, что 10 нижних ветвей нижней хаббардовской подзоны образуют «валентную зону», 10 верхних ветвей нижней хаббардовской подзоны – «зону проводимости». Поскольку потолок введенной в этих работах «валентной зоны» и дно «зоны проводимости» касаются в одной точке, то был сделан вывод о том, что нанотрубки $(9,0)$ являются металлами. Энергия, соответствующая касанию «валентной зоны» и «зоны проводимости», была объявлена энергией Ферми. Понятно, что на уровне Ферми была обнаружена энергетическая щель и был сделан вывод о том, что нанотрубка $(9,0)$ является полупроводником. Вид зонной структуры, приведенный нами для $(9,0)$, полностью согласуется с экспериментальными данными. Поэтому можно сказать, что построенная в нашей работе теория позволяет теоретически объяснить полученный в эксперименте [4] вывод о том, что нанотрубка $(9,0)$ является узкощелевым полупроводником.

Несколько иначе обстоит дело в случае нанотрубок $(8,0)$ и $(10,0)$. Согласно упрощенной теории [3-5], эти нанотрубки должны были обладать полупроводниковыми свойствами. Спектры, приведенные для этих нанотрубок в [5-7], соответствуют нижним хаббардовским подзонам на рис. 1б и рис. 1в. В случае нанотрубки $(8,0)$ в работах [5-7] нижние девять ветвей были отождествлены с валентной зоной, а вышележащие девять ветвей этой же нижней хаббардовской подзоны описывались как ветви, принадлежащие зоне проводимости. Между

нижними девятью ветвями и верхними девятью ветвями нижней хаббардовской подзоны находится область энергии конечной ширины, которая была отождествлена с запрещенной зоной, и на этом основании был сделан вывод о том, что, в отличие от нанотрубки (9,0), нанотрубка хиральностью (8,0) является полупроводником. Аналогичным образом описывались полупроводниковые свойства нанотрубки (10,0). В действительности энергия Ферми лежит выше и в области этой энергии во всех трех случаях существует зона запрещенных энергий.

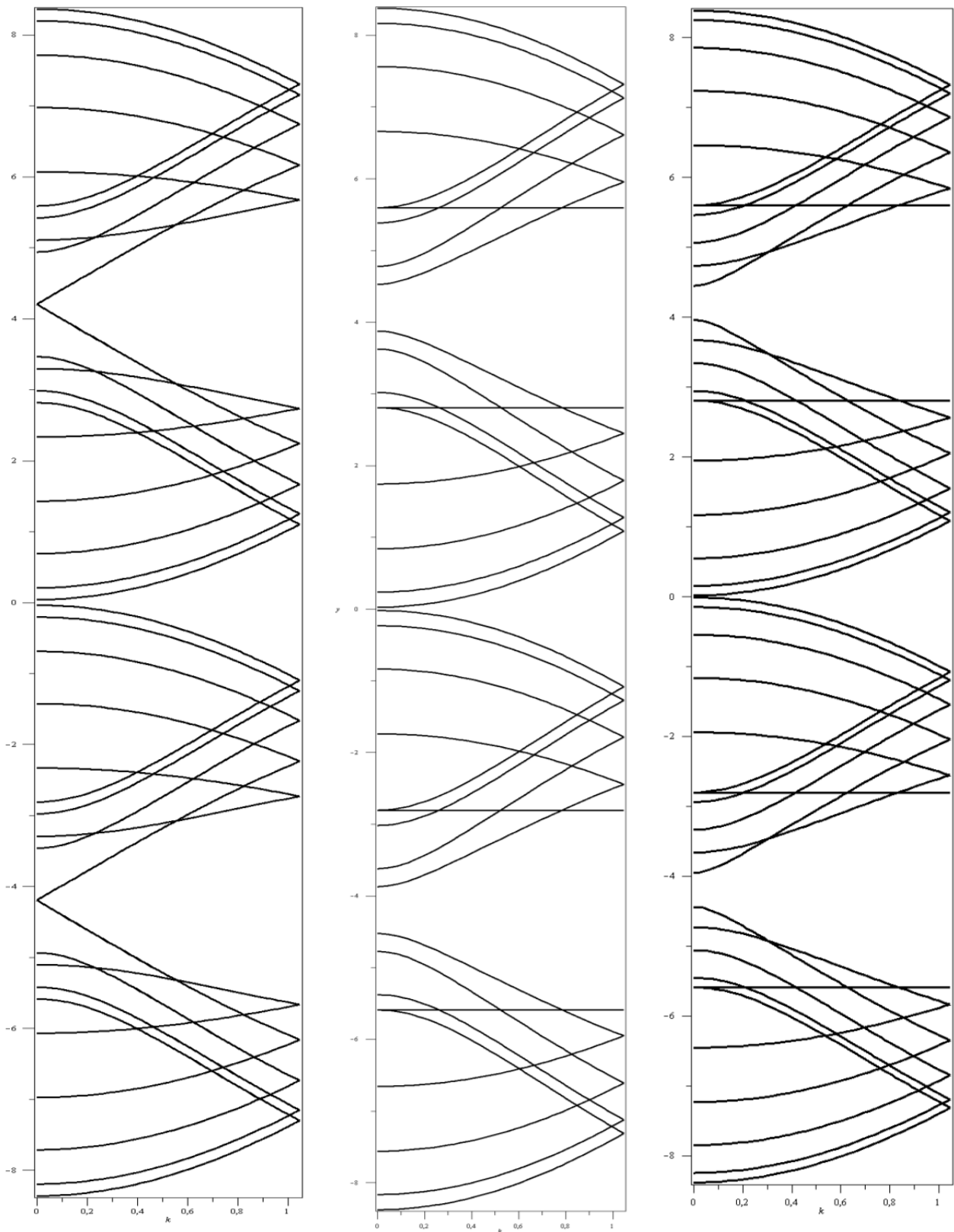
Щель $(S_{c1} - S_{v1})$ соответствует прямому оптическому переходу с минимальной энергией, где S_{c1} и S_{v1} – соответственно сингулярности нижней ветви верхней подзоны Хаббарда и верхней ветви нижней подзоны Хаббарда в окрестности уровня Ферми. Для нанотрубки (9,0) ширина щели $E_{11} = 0.08 \text{ eV}$, для нанотрубки (8,0) – 0,1 eV, для нанотрубки (10,0) щель равна 0,065 eV. Если построить зависимость параметра E_{11} от радиуса нанотрубки r , то окажется, что параметр E_{11} в точности пропорционален $\frac{1}{r}$. Полученный нами результат позволяет объяснить, почему в оптических экспериментах можно получать данные о процентном содержании нанотрубок разного радиуса.

Вернемся теперь к узкой щели между хаббардовскими подзонами для нанотрубки типа зигзаг (9,0). В [4] было получено, что ширина щели для ультратонкой индивидуальной нанотрубки (9,0) находится в пределах $0.075 \text{ eV} \leq \Delta \leq 0.085 \text{ eV}$. В нашем случае ширина минищели для (9,0) равна 0.078 eV . Таким образом, вычисленная нами ширина запрещенной зоны полностью соответствует экспериментальному значению [4]. Более того, в согласии с работой [4] зависимость величины минищели для исследуемых нанотрубок оказалась обратно пропорциональной квадрату радиуса нанотрубки.

Таким образом, построенная в нашей работе теория зигзажных одностенных углеродных нанотрубок позволяет объяснить известные экспериментальные факты о том, что зигзажные нанотрубки являются узкощелевыми полупроводниками, и предсказать по значениям минищелей процентное содержание нанотрубок типа зигзаг с различными радиусами.

Литература

1. P.N. D'yachkov, H.Hermann. *J. Appl. Phys.*, 95, 1, 399 (2004)
2. J.Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A*, 276, 238 (1963).
3. G.I. Mironov. *J. Superconductivity and Novel Magnetism* **20**, 135 (2007).
4. J.-C. Charlier, X. Blasé, S. Roche, *Rev. Mod. Phys.*, 79, 677 (2007).
5. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* 46, 2, 1804 (1992).
6. J.W. Mintmire, D.I. Dunlap, C.T. White. *Phys. Rev. Lett.* 68, 5, 631 (1992).
7. N. Hamada, S.-I. Sawada. *Phys. Rev. Lett.* 68, 10, 1579 (1992).
8. Z. Wang, D. Psiachos, R. F. Badilla, S. Mazumdar. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 095009 (2009).
9. J. E. Bunder, J. M. Hill. *Physical Review B* , 80 153406-1 (2009).
10. Д.И. Хомский. *ФММ*, 29, 31 (1970).
11. G.I. Mironov. *Physics of the Solid State*, 48, 1378 (2006).



а

б

в

Рис. 1. Энергетический спектр для (а) нанотрубки (9,0), (б) нанотрубки (8,0), (в) нанотрубки (10,0)

при значениях параметров: $B = -1 \text{ eV}$, $U = 6 \text{ eV}$, $S = 0$, $n = 1$, $\varepsilon = -\frac{U}{2}$.