

Энергетический спектр и оптические свойства бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда

© А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин

Марийский государственный университет,
Йошкар-Ола, Россия

E-mail: nanotubes59@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 апреля 2012 г.)

В рамках модели Шубина–Вонсовского–Хаббарда вычислены энергетические спектры углеродных нанотрубок (УНТ) хиральностей (5, 5) и (10, 0). Показано, что в противовес устоявшемуся мнению все УНТ независимо от хиральности являются полупроводниками с энергетической щелью порядка 1 eV. На основе полученных энергетических спектров вычислены спектры оптического поглощения исследованных систем. В спектрах оптического поглощения для УНТ с хиральностью (5, 5) наблюдаются пики при 1.04, 1.28, 2.05, 3.16, 4.38, 5.05 и 5.78 eV, в УНТ хиральности (10, 0) — при 1.03, 1.3, 1.85, 2.77, 3.87, 5.0, 5.72, 6.2 и 6.6 eV. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными. Сделан вывод, что существенных (критических) различий в спектрах оптического поглощения углеродных нанотрубок хиральностей (5, 5) и (10, 0) не наблюдается.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой свернутую определенным образом в цилиндр углеродную плоскость [1]. По структуре они отличаются друг от друга способом сворачивания — хиральностью, которая определяется индексами хиральности (n, m) [1]. В настоящее время в научной литературе устоялось мнение, что тип проводимости УНТ полностью определяется их хиральностью. Считается, что если разность индексов хиральности $n - m$ кратна трем, то УНТ являются проводниками, и полупроводниками в противном случае. Такое понимание явилось следствием работ Дрессельхауза и др. [2–4], в которых на основе расчета Уоллеса [5], выполненного еще в 1947 г., был получен энергетический спектр УНТ. Однако экспериментальные данные не выявляют однозначной зависимости электропроводящих свойств УНТ от кратности разности индексов хиральности трем [6]. Это, на наш взгляд, следствие того, что в [5] и [2–4] не учитывалось кулоновское взаимодействие внутри атома углерода, которое, согласно [7–9], велико и достигает значений $U \sim 10$ eV, тогда как интеграл перескока электрона с узла на узел $B \sim 1$ eV. Учет такого кулоновского взаимодействия требует описания электронной подсистемы в рамках модели Шубина–Вонсовского–Хаббарда (ШВХ) [10,11]. Ранее в [12] в рамках модели ШВХ в приближении статических флуктуаций [13] были исследованы кластеры УНТ хиральности (5, 5) различной длины. Анализ энергетического спектра и корреляционных функций показал, что щель в спектре при росте длины трубки стремится к конечному значению $\Delta \sim 1$ eV. На основе этого в [12] был сделан вывод, что недопированные УНТ независимо от хиральности являются полупроводниками. В настоящей работе мы, следуя [13], изучаем

бесконечные УНТ на примере УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 0).

2. Модель и метод

Углеродная плоскость, сворачиванием которой в цилиндр могут быть описаны УНТ, имеет гексагональную кристаллическую структуру. Углерод в такой системе находится в sp^2 -гибридизованном состоянии [1]. Три гибридные орбитали формируют остов структуры, четвертая (негибридная) орбиталь формирует π -

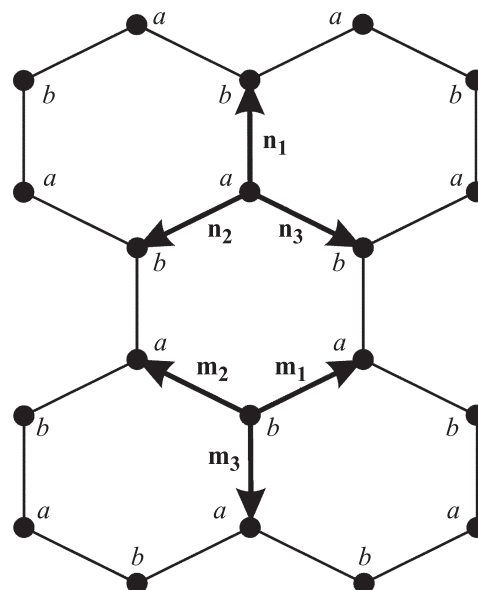


Рис. 1. Разбиение гексагональной решетки на подрешетки. Векторы n_1, n_2, n_3 соединяют узлы типа a с узлами типа b , а m_1, m_2, m_3 — узлы типа b с узлами типа a плоской гексагональной решетки.

электронные состояния, которые и вносят основной вклад в свойства рассматриваемой системы. Электроны этих состояний частично локализованы и могут быть описаны в рамках модели ШВХ. В плоской гексагональной решетке необходимо выделить формально неэквивалентные подрешетки с узлами типа a и b (рис. 1). С учетом этого гамильтониан модели ШВХ может быть записан следующим образом:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} + b_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}) + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} (n_{i,\uparrow}^a n_{i,\downarrow}^a + n_{i,\uparrow}^b n_{i,\downarrow}^b). \quad (1)$$

Здесь ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, B — интеграл перескока между соседними узлами, $n_{i,\sigma}^a = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$ и $n_{i,\sigma}^b = b_{i\sigma}^+ b_{i\sigma}$ — операторы числа частиц в узле i типа a и b со спином σ , $a_{i\sigma}^+$, $a_{i\sigma}$ и $b_{i\sigma}^+$, $b_{i\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов на узлах типа a и b со спином σ . Суммирование по i производится по всем атомам системы, а по j (во втором слагаемом) — по соседним к i узлам.

Следуя [12–14], возьмем гамильтониан (1) в представлении Гейзенберга с мнимым временем τ и запишем уравнения движения для операторов

$$\begin{cases} \frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, a_{i\sigma}^+] = \varepsilon a_{i\sigma}^+(\tau) + \\ \quad + B \sum_{j \neq i} b_{j\sigma}^+(\tau) + U n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau), \\ \frac{db_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, b_{i\sigma}^+] = \varepsilon a_{i\sigma}^+(\tau) + \\ \quad + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $\bar{\sigma} = -\sigma$. Оператор числа частиц $n_{i,\sigma}$ представим как $n_{i,\sigma}^\alpha = \langle n_{i,\sigma}^\alpha \rangle + \Delta n_{i,\sigma}^\alpha$, где $\Delta n_{i,\sigma}^\alpha$ — оператор флуктуации числа частиц, а $\langle n_{i,\sigma}^\alpha \rangle$ — среднее число электронов в узле i со спином $\bar{\sigma}$; $\alpha = \{a, b\}$ определяет тип узла. Тогда (2) перепишется в виде

$$\begin{cases} \frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{i,\sigma}^a a_{i\sigma}^+(\tau) + \\ \quad + B \sum_{j \neq i} b_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau), \\ \frac{db_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{i,\sigma}^b b_{i\sigma}^+(\tau) + \\ \quad + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (3)$$

Здесь суммирование по j , как и в (2), идет по узлам, соседним с i , $\varepsilon_{i,\sigma}^\alpha = \varepsilon + U \langle n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha \rangle$.

Введем представление типа представления взаимодействия [14]

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0\tau), \\ b_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0\tau) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0\tau), \\ \Delta n_{i,\sigma}^\alpha(\tau) &= \exp(H_0\tau) \tilde{\Delta n}_{i,\sigma}^\alpha(\tau) \exp(-H_0\tau), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$H_0 = \sum_{i,\sigma,\alpha} \varepsilon_i^\alpha n_{i,\sigma}^\alpha + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}). \quad (5)$$

Используя, известное для фермиевских операторов тождество $n_{i,\sigma} = n_{i,\sigma}^2$, легко показать, что операторы $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)$, $\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^\alpha(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)$ и $\tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)$, $\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^\alpha(\tau) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)$ удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U (\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)), \\ \frac{d(\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U (1 - 2\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) (\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^a \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \quad + U (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau), \end{cases} \quad (6a)$$

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U (\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)), \\ \frac{d(\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U (1 - 2\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) (\tilde{\Delta n}_{i,\bar{\sigma}}^b \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \quad + U (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (6b)$$

Решая (6a), (6b) и переходя с помощью (4) в гейзенберговское представление, получим

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \\ &\quad \times \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) \} + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(0) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \\ &\quad \times \{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) \}, \\ b_{i\sigma}^+(\tau) &= \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) \{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \\ &\quad \times \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) \} + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(0) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) \\ &\quad \times \{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) \}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(H_0\tau) a_{i\sigma}^+(0) \exp(-H_0\tau)$. Уравнения движения имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^a \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \tilde{b}_{j\sigma}^+(\tau), \\ \frac{d}{d\tau} \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^b \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau). \end{cases} \quad (8)$$

В (8) i пробегает все узлы системы, во втором слагаемом в правой части суммирование по j идет по узлам, соседним с i . Видно, что (8) представляет собой

систему из N (N — число атомов в системе) линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия для нее следующие: $\bar{a}_{i\sigma}^+(0) = a_{i\sigma}^+$, где $a_{i\sigma}^+$ — операторы в представлении Шредингера. В (8) разложим $\bar{a}_{j\sigma}^+(\tau)$ и $\bar{b}_{j\sigma}^+(\tau)$ в ряд Фурье по узлам плоской гексагональной решетки и после преобразования Фурье для

$$\begin{aligned} \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j), \\ \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j) \end{aligned} \quad (9)$$

получим систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) P(k), \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) + B \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) Q(k). \end{cases} \quad (10)$$

Здесь

$$\begin{aligned} P(k) &= \exp(-ik_y c) + \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{1}{2} k_y c\right)\right) \\ &\quad + \exp\left(i\left(\frac{1}{2} k_y c - \frac{\sqrt{3}}{2} k_x c\right)\right), \\ Q(k) &= \exp(ik_x c) + \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{1}{2} k_y c\right)\right) \\ &\quad + \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c - \frac{1}{2} k_y c\right)\right), \end{aligned} \quad (11)$$

c — расстояние между соседними атомами в плоской гексагональной решетке. Решив (10) и подставив решения в (7), получим выражения для операторов $a_{i\sigma}^+(\tau)$ и $b_{i\sigma}^+(\tau)$ в представлении Гейзенберга. Зная эти выражения, можно получить антикоммутирующие функции Грина $\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle$ и $\langle\langle b_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle$. Их Фурье-образы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - BE_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon + BE_k - U} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - BE_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + BE_k} \right], \\ \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - BE_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon + BE_k - U} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - BE_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + BE_k} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

При получении последнего выражения, так как узлы типа a и b энергетически эквивалентны, мы положили, что

$\langle n_{i,\sigma}^a \rangle = \langle n_{i,\sigma}^b \rangle = n$ и, следовательно, $\varepsilon_{i,\sigma}^a = \varepsilon_{i,\sigma}^b = \varepsilon + nU$. В (12)

$$\begin{aligned} E_k &= \sqrt{P(k)Q(k)} \\ &= \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}ck_y\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}ck_y\right)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь \mathbf{k} — вектор обратной решетки. Видно, что

$$\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E = \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E.$$

Энергетический спектр рассматриваемой системы определяется полюсами функций Грина (12).

С помощью флуктуационно-диссипационной теоремы [15] можно получить термодинамические средние

$$\begin{aligned} \langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + BE_k + U) + nf(\varepsilon - BE_k + U) \\ &\quad + (1 - n)f(\varepsilon + BE_k) + (1 - n)f(\varepsilon - BE_k)], \\ \langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + BE_k + U) + nf(\varepsilon - BE_k + U) \\ &\quad + (1 - n)f(\varepsilon + BE_k) + (1 - n)f(\varepsilon - BE_k)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Из (14) получается уравнение для нахождения ε

$$n = \frac{2}{N} \sum_k \langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle. \quad (15)$$

Все полученные выше результаты справедливы для углеродной плоскости. Для того чтобы рассмотреть УНТ различной хиральности, нужно учесть, что углеродная плоскость свернута в цилиндр, это приводит к тому, что на k_x и k_y в зависимости от способа сворачивания накладываются периодические граничные условия. В результате этого энергетический спектр становится одномерным, т.е. начинает зависеть от одного волнового вектора k_x или k_y .

3. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 0)

При сворачивании углеродной плоскости в цилиндр система из двумерной становится одномерной. Математически это выражается в том, что между векторами k_x и k_y возникает связь, разная для различных хиральностей. Так, для УНТ хиральности (5, 5) имеем [2-4]

$$5\sqrt{3}dk_{x,q} = q2\pi, \quad q = 0, \dots, 5. \quad (16)$$

Здесь d — параметр решетки гексагональной плоскости.

С учетом этого функция Грина для таких УНТ запишется в виде

$$\begin{aligned}
 \langle \langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle \rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{n}{2} \left[\frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_0(k)} \right. \right. \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_1(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_2(k)} \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_4(k)} \\
 &+ \left. \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_5(k)} \right] + \frac{n}{2} \left[\frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_0(k)} \right. \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_1(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_2(k)} \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_4(k)} \\
 &+ \left. \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_5(k)} \right] + \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{2} \right) \\
 &\times \left[\frac{1}{E - \varepsilon + BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_1(k)} \right. \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon + BW_2(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_3(k)} \\
 &+ \left. \frac{1}{E - \varepsilon + BW_4(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_5(k)} \right] \\
 &+ \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{2} \right) \left[\frac{1}{E - \varepsilon - BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_1(k)} \right. \\
 &+ \frac{1}{E - \varepsilon - BW_2(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_3(k)} \\
 &+ \left. \frac{1}{E - \varepsilon - BW_4(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_5(k)} \right] \left. \right\}, \tag{17}
 \end{aligned}$$

где

$$W_j(k) = \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k}{2} d \right) + 4 \cos \left(\frac{\pi}{5} j d \right) \cos \left(\frac{k}{2} d \right)}. \tag{18}$$

Полюса функции Грина (17) дают энергетический спектр системы. Величина ε , входящая в выражения для энергетических линий и имеющая смысл химического потенциала, находится как решение уравнения (15), она зависит от среднего числа электронов со спином σ на узле. В работах [12,16] было показано, что параметры модели ШВХ в углеродных наносистемах следующие: $U = 7 \text{ eV}$, $B = 1 \text{ eV}$. Численное решение (15) при таких значениях параметров дает зависимость $\varepsilon(n)$, представленную на рис. 2. Видно, что при $n = 1/2$, $\varepsilon = -U/2$. Отклонение среднего числа электронов от значения $1/2$ (что соответствует наличию в системе лишних или недостающих π -электронов по сравнению с

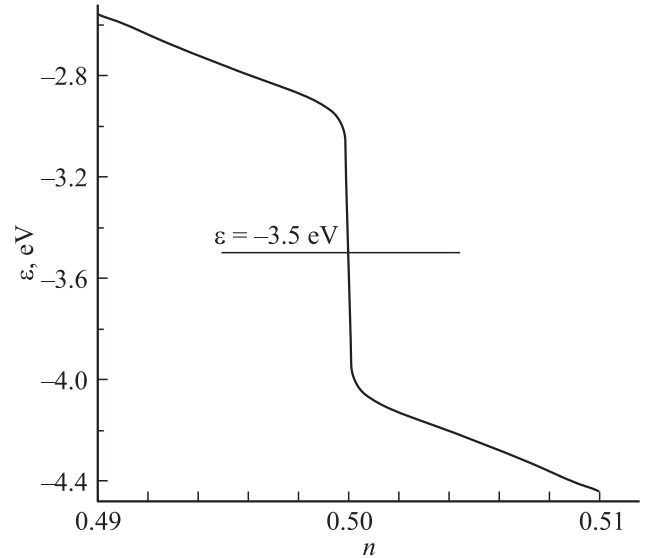


Рис. 2. Зависимость ε от среднего числа электронов со спином σ УНТ хиральности (5, 5).

количеством узлов), как видно из рис. 2, приводит к резкому скачкообразному изменению значения ε . Дисперсионные кривые, определяющие энергетический спектр системы, показаны на рис. 3. Видно, что в отличие от результатов [2–4] каждая дисперсионная кривая в нашем случае (расчет с учетом кулоновского отталкивания на одном узле) расщепляется на две (верхнюю и нижнюю), расстояние между которыми равно U . В результате весь спектр разделяется на две хаббардовские подзоны со щелью $\Delta = V - U$, где V — ширина хаббардовской подзоны $V = 6B$. Нижняя зона при $n = 1/2$ является полностью заполненной, верхняя — пустой. Это означает, что при наших значениях параметров U и B рассматриваемая УНТ является полупроводником со щелью $\Delta \sim 1 \text{ eV}$. Этот результат противоречит устоявшемуся мнению, что УНТ хиральности (n, n) не имеют щели в энергетическом спектре и являются проводниками. Но он не противоречит результатам экспериментов по измерению электропроводности УНТ [6], согласно которым корреляции между хиральностью УНТ и их проводящими свойствами нет. Как уже отмечалось нами в [12], электропроводность, наблюдаемая в реальных образцах УНТ, может быть объяснена тем, что реальные образцы представляют собой смесь различных кластеров УНТ, между которыми возможен перенос заряда [17]. В результате часть кластеров становится полупроводниками с дырочной проводимостью, а часть — полупроводниками с электронной проводимостью. Следует отметить, что из рис. 3 также видно, что при $k = 0$ в каждой ветви энергетического спектра имеются так называемые особенности Ван Хофа. Указанные особенности дают пики в плотности состояний. Это видно из рис. 4, на котором приведена полученная нами плотность электронных состояний.

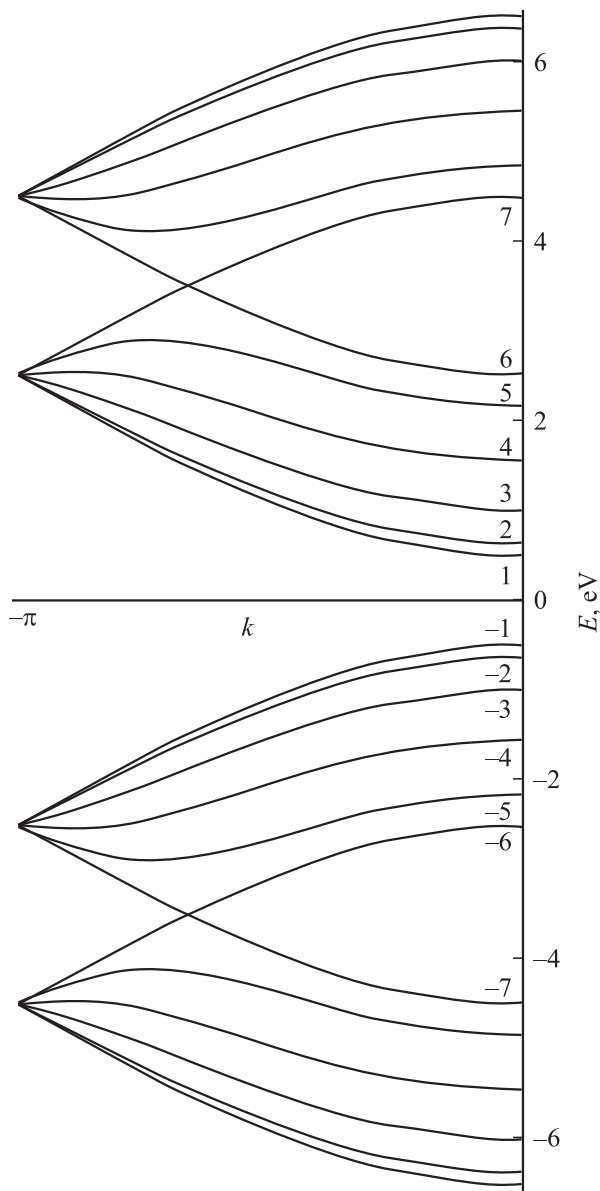


Рис. 3. Зависимость энергии электронных состояний от волнового вектора УНТ хиральности (5, 5).

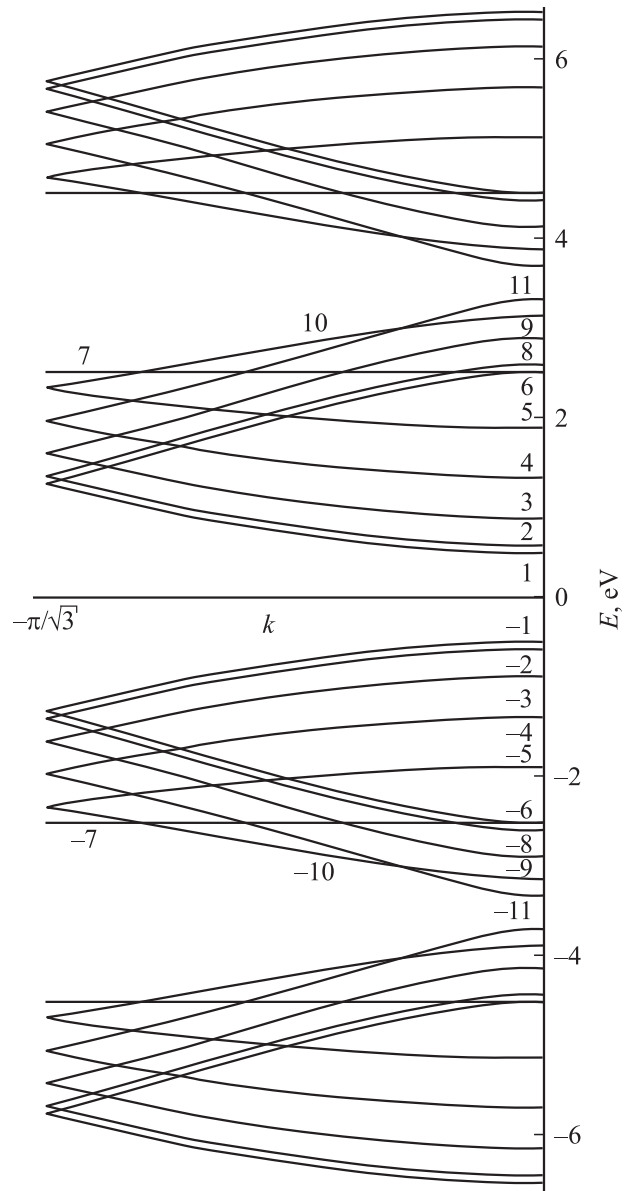


Рис. 5. Зависимость энергии электронных состояний от волнового вектора УНТ хиральности (10, 0).

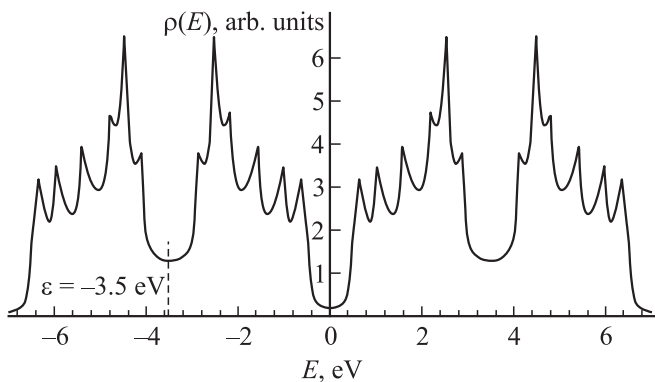


Рис. 4. Зависимость плотности электронных состояний ρ от энергии E УНТ хиральности (5, 5).

Энергетический спектр УНТ хиральности (10, 0) получается аналогично спектру УНТ хиральности (5, 5), только в (13) вместо соотношений (16) необходимо взять

$$10\sqrt{3}dk_{y,k} = 12\pi, \quad q = 0, \dots, 10. \quad (19)$$

Полученные дисперсионные кривые при $U = 7 \text{ eV}$, $B = 1 \text{ eV}$ и $n = 1/2$ приведены на рис. 5. Из спектра видно, что УНТ хиральности (10, 0) являются полупроводниками со щелью порядка 1 eV, тогда как, согласно результатам расчетов [2–4], щель в спектре должна быть меньше или порядка 0.5 eV. Зависимость плотности состояний от энергии приведена на рис. 6. Пики соответствуют особенностям Ван Хофа.

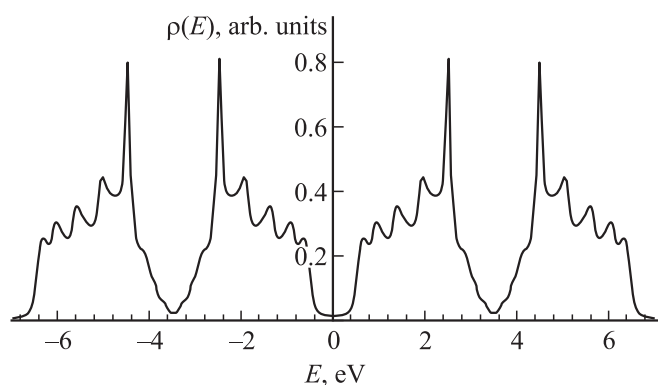


Рис. 6. Зависимость плотности электронных состояний ρ от энергии УНТ хиральности (10, 0).

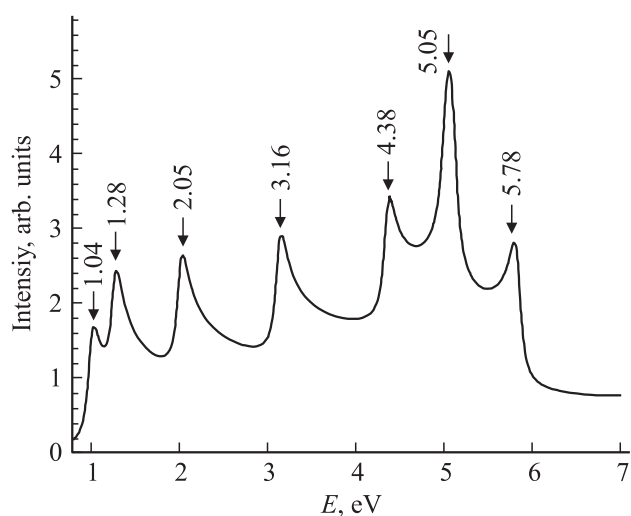


Рис. 7. Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (5, 5). По оси ординат отложена интенсивность поглощения. Стрелками показаны значения энергии (в eV), соответствующие пикам поглощения.

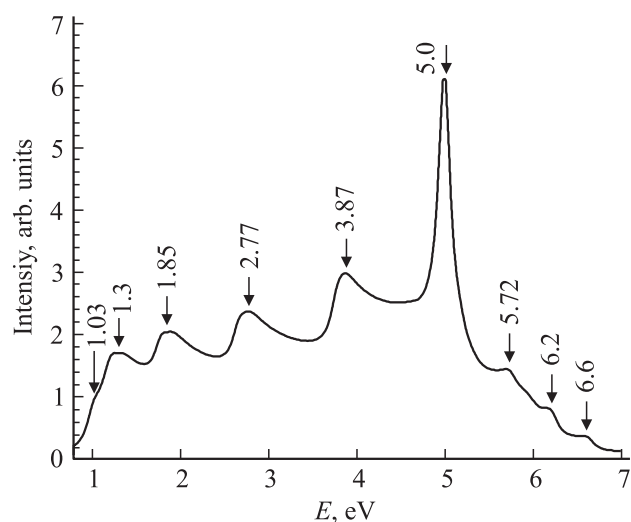


Рис. 8. Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (10, 0). По оси ординат отложена интенсивность поглощения. Стрелками показаны значения энергии (в eV), соответствующие пикам поглощения.

Зная электронное строение системы, можно установить ее оптические свойства. Интерес к оптическим свойствам в определенной степени инициирован попытками разделить УНТ по их индексам хиральности. Критическое различие электронного строения УНТ в зависимости от кратности (или некрatности) трем разности хиральных индексов должно приводить к критическому различию их оптических свойств [18]. В связи с этим нами были рассчитаны спектры оптического поглощения исследованных УНТ. Они приведены на рис. 7 и 8.

Полученные спектры были рассчитаны на симметричных переходах между особенностями Ван Хофа, так как в этом случае интенсивность переходов является максимальной [18]. Для УНТ хиральности (5, 5) такими переходами являются переходы между ветвями $-7 \rightarrow 7$, $-6 \rightarrow 6$, $-5 \rightarrow 5$, $-4 \rightarrow 4$, $-3 \rightarrow 3$, $-2 \rightarrow 2$, $-1 \rightarrow 1$ (рис. 3), а для УНТ хиральности (10, 0) — переходы между $-11 \rightarrow 11$, $-10 \rightarrow 10$, $-9 \rightarrow 9$, $-8 \rightarrow 8$, $-7 \rightarrow 7$, $-6 \rightarrow 6$, $-5 \rightarrow 5$, $-4 \rightarrow 4$, $-3 \rightarrow 3$, $-2 \rightarrow 2$, $-1 \rightarrow 1$ (рис. 5). Из рис. 7 видно, что в УНТ хиральности (5, 5) имеются пики поглощения при 1.04, 1.28, 2.05, 3.16, 4.38, 5.05 и 5.78 eV. Из рис. 8 следует, что для спектра оптического поглощения системы (10, 0) нет существенных отличий от спектра УНТ хиральности (5, 5), которые должны были бы наблюдаться согласно результатам Дрессельхауза и др. [2–4]. В спектре поглощения присутствуют пики при 1.03, 1.3, 1.85, 2.77, 3.87, 5.0, 5.72, 6.2 и 6.6 eV.

Эксперимент [19,20] показывает, что в спектрах оптического поглощения гетерогенных образцов УНТ имеют место острые максимумы при энергиях 0.5–0.7, 1.3, 1.8 eV и широкий размытый максимум при 5 eV. Первые три пика, по всей видимости, соответствуют полученным нами пикам 1.04, 1.28, 2.05 eV для УНТ хиральности (5, 5) и пикам 1.03, 1.3, 1.85 eV для УНТ хиральности (10, 0). Широкий размытый максимум, очевидно, связан с острым пиком при ~ 5.0 eV, который, согласно нашим результатам, имеет место в УНТ обеих хиральностей. Предсказанные нами пики поглощения со значениями энергий, большими 2 eV, по всей видимости, в эксперименте не разрешаются. Это можно объяснить тем, что энергии указанных пиков у УНТ различной хиральности в данной области, вероятно, достаточно сильно отличаются друг от друга. В результате в эксперименте виден усредненный по всем типам хиральностей спектр, в котором наложение указанных пиков дает размытый максимум при 5 eV.

4. Заключение

Таким образом, наш расчет энергетического спектра показал, что УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 0), которые, как традиционно считается, обладают металлическими и полупроводниковыми свойствами соответственно, являются полупроводниками со щелью порядка 1 eV. Это

связано с тем, что сильное внутриаомное кулоновское взаимодействие, имеющее место в атомах углерода в УНТ, приводит к расщеплению энергетического спектра на две хаббардовские подзоны, разделенные щелью $\Delta \sim 1$ eV. Анализ экспериментальных данных по электропроводности [6] не противоречит нашим результатам. Сравнение наших спектров оптического поглощения с экспериментом показывает хорошее как качественное, так и количественное согласие. Это свидетельствует о том, что оптические свойства УНТ не зависят критическим образом от индексов хиральности, что находится в противоречии с результатами расчетов [2–4]. Небольшое отличие значений энергии пиков поглощения в области до 2 eV от экспериментальных данных, по всей видимости, связано с тем, что последние относятся к гетерогенным образцам и представляют собой результат, усредненный по различным (как по хиральности, так и по длине) кластерам УНТ. Тот факт, что пики поглощения при значениях энергий, больших 2 eV, полученные в настоящей работе, в эксперименте не разрешаются, видимо, связан с тем, что их энергии у УНТ различных хиральностей сильно отличаются друг от друга. В результате пики поглощения для УНТ различных хиральностей при энергиях, больших 2 eV, накладываясь друг на друга, дают размытый максимум при 5 eV, наблюдаемый в эксперименте.

- [19] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniva, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. *Synth. Met.* **103** 2555 (1999).
- [20] S.H. Jeong, K.K. Kima, S.-J. Jeong, K.H. An, S.H. Lee, Y.H. Lee. *Synth. Met.* **157** 570 (2007).

Список литературы

- [1] Э.Г. Раков. Нанотрубки и фуллерены. Физматкнига, М. (2006). 374 с.
- [2] R. Satio, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Carbon* **33**, 883 (1995).
- [4] N. Hamad, S. Sawada, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [5] P.R. Wallace. *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [6] А.В. Елецкий. *УФН* **179**, 225 (2009).
- [7] А.А. Левин. Введение в квантовую химию твердого тела. Химия, М. (1974). 236 с.
- [8] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blugel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236 805 (2011).
- [9] Р.О. Зайцев. Письма в ЖЭТФ **94**, 224 (2011).
- [10] S.P. Schubin, S.V. Wonsowskii. *Proc. Roy. Soc. A* **145**, 159 (1934).
- [11] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
- [12] Т.Э. Арутюнова, Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. *ФТТ* **54**, 1797 (2012).
- [13] В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматулин. *ФНТ* **26**, 282 (1997).
- [14] Г.И. Миронов. *ФТТ* **41**, 951 (1999).
- [15] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, М. (1975). 527 с.
- [16] Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев. *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
- [17] А.И. Мурзашев. Изв. вузов. Физика **10**, 47 (2010).
- [18] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R.B. Weisman, B. Lounis. *Nano Lett.* **7**, 1203 (2007).