

ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Н.В.Хохряков, С.С.Савинский, Дж.М.Молина^{*1)}*

*Удмуртский государственный университет
426034 Ижевск, Россия*

** Granada University
18071 Granada, Spain*

Поступила в редакцию 7 августа 1995

Представлены результаты численного расчета колебательных спектров графитовых нанотрубок оптимизированных структур. Впервые при расчете матрицы жесткости нанотрубки явно учитывается деформация волновых функций валентных электронов в рамках параметрической модели сильной связи. Результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными методом рамановской спектроскопии.

В последнее время интерес многих экспериментальных и теоретических групп привлекли новые молекулярные формы углерода – графитовые нанотрубы – тубулены, обнаруженные экспериментально в 1991 г. [1]. Геометрически нанотрубы представляют собой цилиндрические поверхности, плотноупакованые шестиугольными углеродными атомными кольцами, и в современной литературе имеются сообщения о необычных электропроводящих [2], капиллярных [3] и механических [4] свойствах нанотрубок.

В настоящей работе представлены теоретические расчеты колебательных спектров идеальных нанотрубок оптимизированной структуры, выполненные в параметрической модели сильной связи. Интерес к этой задаче связан с рядом причин. Во-первых, знание фононных мод необходимо для понимания проводящих и сверхпроводящих свойств тубуленов. Во-вторых, рассчитанные колебательные спектры могут оказаться полезными для экспериментальной идентификации нанотрубок [5]. Кроме того, в предлагаемой работе исследуется так называемая "проблема переносимости параметров" (в работе используются параметры метода сильной связи, подогнанные в [6] к физическим свойствам алмаза и графита).

Большинство работ по исследованию фононного спектра трубок основывается на методе "zone folding", состоящем в простой выборке частот колебаний графитовой плоскости, соответствующих определенным точкам зоны Бриллюэна [7]. Однако с уменьшением диаметра нанотрубки погрешность этого метода возрастает, что может привести к значительному смещению линий спектра, при этом также несколько нормальных мод трубы неверно интерпретируются при выборке по спектру графитовой плоскости. Кроме того, используемый авторами [7] метод эмпирических силовых констант обладает ограниченной предсказательной силой. Используемые в литературе методы эмпирических потенциалов для углеродных систем [8] дают неадекватное описание двумерных структур с π-связями [9], которыми являются тубулены. Первопринципные методы громоздки и требуют больших затрат компьютерных ресурсов. В связи с этим, используемый нами параметрический метод сильной связи представляется нам перспективным для решения подобного класса задач. В отличие

¹⁾J.Molina Molina

от работ [7,8], мы явно учитываем изменения волновых функций электронов при смещении ядер, что позволяет более адекватно рассмотреть проблему электрон-фононного взаимодействия.

Геометрически идеальную нанотрубку можно представить как цилиндрическую поверхность, склеенную из бесконечной полосы идеальной графитовой плоскости, ширина которой равна длине вектора c :

$$c = i_1 a_1 + i_2 a_2, \quad (1)$$

где i_1, i_2 – целые числа, a_1 и a_2 – базисные векторы двумерной решетки Бравэ (см. рис.1). Числа i_1 и i_2 полностью определяют тип нанотрубки (i_1, i_2), отношение i_1/i_2 определяет ее спиральность. При склейке полосы отождествляются позиции атомов, отстоящих друг от друга на вектор c . В дальнейшем будем предполагать, что $i_1 > 2i_2$, это ограничение не приводит к потере общности вследствие симметрии графитовой плоскости.

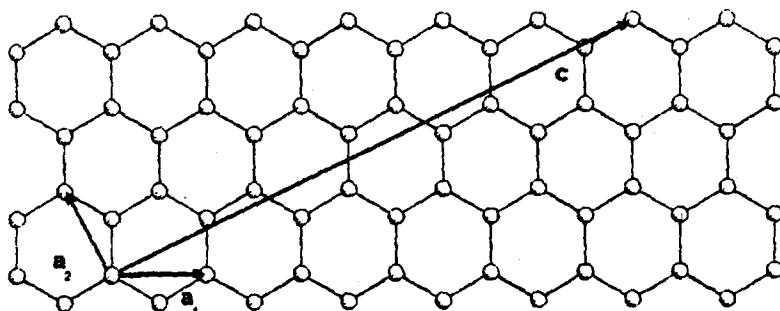


Рис.1. Участок графитовой плоскости, a_1 и a_2 – векторы примитивных трансляций, c – вектор, определяющий способ склейки нанотрубки

Группу симметрии идеальной нанотрубки образуют операторы винтовых трансляций $D(\varphi, z)$, представляющие собой повороты на угол φ вокруг оси цилиндра с последующей трансляцией z вдоль образующей. Эти операторы получаются из векторов трансляций графитовой плоскости при конструировании нанотрубки, следовательно, они могут быть занумерованы двумя целыми числами n_1 и n_2 :

$$D_{n_1 n_2} = D^{n_1}(\varphi_1, z_1) D^{n_2}(\varphi_2, z_2), \quad (2)$$

где "элементарным" винтовым трансляциям $D(\varphi_1, z_1)$ и $D(\varphi_2, z_2)$ соответствуют на графитовой плоскости трансляции вдоль векторов базиса a_1 и a_2 . Способ склейки нанотрубки налагает на операторы (2) дополнительные условия

$$D_{i_1 i_2} = E, \quad (3)$$

где E – тождественное преобразование. Рассматриваемая группа симметрии является абелевой, ее неприводимые представления одномерны, характеры неприводимых представлений могут быть получены из следующих соображений. Обозначим характеры операторов $D(\varphi_1, z_1)$, $D(\varphi_2, z_2)$ через $\exp(ik_1)$ и $\exp(ik_2)$, тогда характер произвольного оператора винтовой трансляции $D_{n_1 n_2}$ примет вид $\exp(i(k_1 n_1 + k_2 n_2))$. Из условия (3) следует

$$\exp(i(k_1 i_1 + k_2 i_2)) = 1 \quad \text{или} \quad k_1 i_1 + k_2 i_2 = 2\pi n, \quad (4)$$

где n – 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 получили в литературе название "zigzag". Проведенный симметрийный анализ нанотрубок позволяет классифицировать их колебательные спектры.

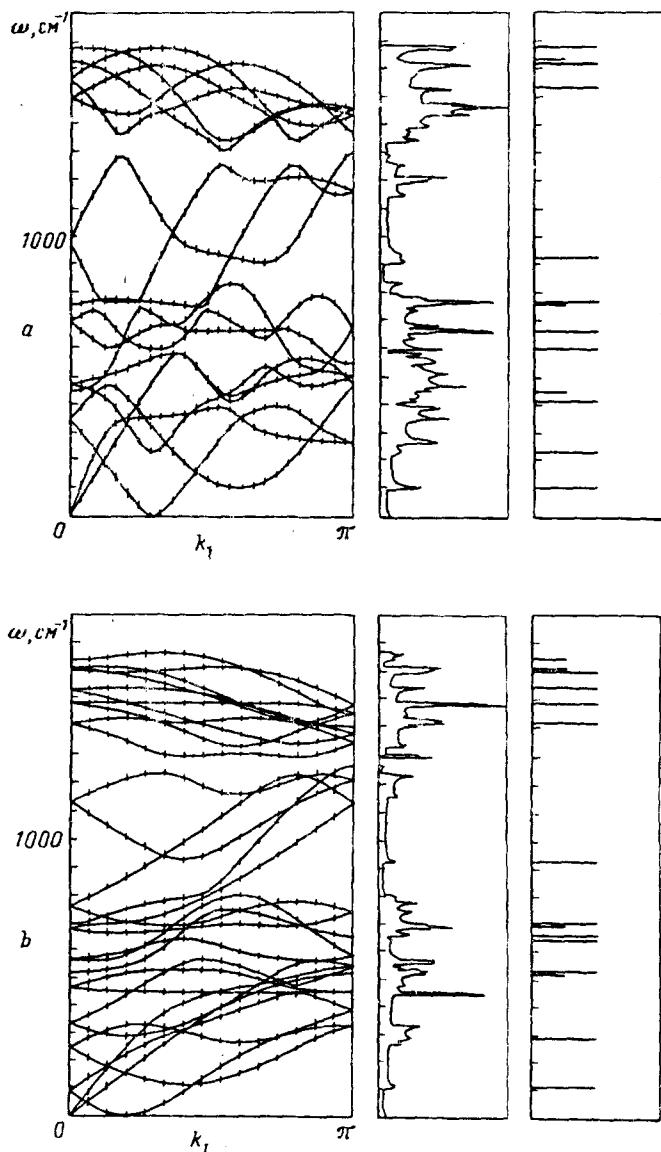


Рис.2. Фононные спектры нанотрубок. Слева дисперсионные кривые фононов, штрихами обозначены частоты, соответствующие кластерам конечной длины. В центре плотность фононных состояний в относительных единицах. Справа оптически активные моды, короткие отрезки соответствуют одномерным неприводимым представлениям группы симметрии нанотрубки, длинные – двумерным; a – нанотрубка (7.3), b – нанотрубка (5.0)

Численные расчеты колебательных спектров нанотрубок проводились с предварительно оптимизированными по полной энергии конечными фрагментами трубок с периодическими граничными условиями вдоль атомных винтовых линий, соответствующих действию операторов винтовых трансляций. Полная

энергия трубы вычислялась в модели сильной связи с параметрами, подогнанными в работе [6] к физическим характеристикам алмаза и графита. Формулы для вычисления динамической матрицы в модели сильной связи приведены в нашей работе [10], где изучался колебательный спектр углеродного кластера фуллерена.

Нами были численно рассчитаны колебательные спектры графитовых нанотрубок различных радиусов и спиральностей. На рис.2 приведены в качестве примера численные данные по расчету дисперсионных кривых и плотности фононных состояний в нанотрубках (7.3) и (5.0). Там же показаны частоты оптически активных мод, определяемых из симметрийного анализа нанотрубок. На дисперсионных кривых фононов (см. рис.2) по горизонтальной оси отложено для трубы (7.3) непрерывное число k_1 , а для трубы (5.0) число k_2 . Штрихи на фононных спектрах рис.2 соответствуют значениям частот колебаний фрагментов трубок с длинами 30 Å и 50 Å; непрерывные кривые построены из дисперсионных соотношений бесконечной нанотрубы, но с использованием динамической матрицы конечного выделенного фрагмента. Сравнительный анализ колебательных спектров фрагментов трубок различных длин показал, что ошибка на рис.2 не превышает полпроцента.

Экспериментальные данные по измерению рамановских спектров тубулено-содержащих материалов с трубками большого радиуса (порядка сотен ангстрем) указывают на наличие пика около 1581 cm^{-1} и слабого пика в районе 1350 cm^{-1} [11–13]. Наши численные результаты для трубок меньшего радиуса (порядка нескольких ангстрем, см. рис.2) качественно согласуются с этими данными, однако полного совпадения численных результатов с экспериментальными данными в рамках используемого приближения нет, так как особенностью метода сильной связи является завышение максимальной частоты колебаний, на что указывалось в работе [9].

Исследование оптически активных мод колебаний нанотрубок различных структур выявило следующие тенденции. С увеличением радиуса трубы значения частот верхней части спектра увеличиваются, а нижней уменьшаются. При этом линии, соответствующие высоким частотам, с увеличением радиуса трубы группируются в районе $1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, что соответствует рамановской частоте уединенной графитовой плоскости, вычисленной в рамках используемой нами модели сильной связи. Частоты нескольких фононных мод (в том числе "дышащей") не зависят от спиральности нанотрубок, частоты остальных фононных мод с увеличением спиральности испытывают тенденции, подобные тем, которые прослеживаются при увеличении радиуса трубы.

-
1. S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
 2. X.Blae, L.X.Benedict, E.L.Shirley et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1878 (1994); N.Hamada, S.Sawada, and A.Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
 3. P.M.Ajayan and S.Iijima, *Nature* **361**, 333 (1993).
 4. D.H.Robertson, D.W.Brenner, and J.W.Mintmire, *Phys. Rev. B* **45**, 12592 (1992).
 5. R.A.Jishi, M.S.Dresselhaus, and G.Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16671 (1993).
 6. L.Goodwin, *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 195 (1991).
 7. R.A.Jishi, L.Venkataraman, M.S.Dresselhaus et al., *Chem. Phys. Lett.* **208**, 77 (1993).
 8. G.Overney, W.Zhong, and D.Tomanek, *Z. Phys. D* **27**, 93 (1993).
 9. K.C.Hass, *Phys. Rev. B* **46**, 139 (1992).
 10. Н.В.Хохряков, С.С.Савинский, *ФТТ* **36**, 3524 (1994).
 11. J.Kastner, T.Pichler, H.Kuzmany et al., *Chem. Phys. Lett.* **221**, 53 (1994).
 12. J.M.Holden, Ping Zhou, Xiang-Xin Bi et al., *Chem. Phys. Lett.* **220**, 186 (1994).
 13. K.Tanaka, T.Sato, T.Yamabe et al., *Chem. Phys. Lett.* **223**, 65 (1994).