

ТАММОВСКИЕ СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

*И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский***Институт элементоорганических соединений РАН
117813 Москва, Россия***Объединенный институт химической физики РАН
117334 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 15 февраля 1996 г.

После переработки 12 марта 1996 г.

Исследована тонкая структура π -электронного спектра полубесконечных карбо-тубеленов (цилиндрических графеновых трубок). Наряду с закрытыми тубеленами небольшого диаметра, рассмотрены открытые нанотрубы, концевые фрагменты которых содержат гетероатомы. Получены алгебраические уравнения для одноэлектронных уровней энергии, которым соответствуют волновые функции, локализованные на концевом фрагменте. Установлено, что в рассматриваемых системах возможно существование таммовских уровней энергии, расположенных или в запрещенных зонах, или на непрерывном спектре (резонансные состояния).

PACS: 73.20.Dx, 61.46.+w

1. *Введение.* Поверхностные электронные состояния играют большую роль в понимании явлений, происходящих на поверхности твердого тела. Они определяют реконструкцию ее структуры и физико-химические свойства [1]. И.Е.Тамм [2] впервые указал на возможность существования таких локализованных состояний кристалла, поэтому их принято называть таммовскими. В данном сообщении обращается внимание на появление поверхностных состояний, локализованных вблизи концов тубелена – уникального квазиодномерного твердотельного объекта [3–7], состоящего из графенового цилиндра – трубы нанометрового диаметра и закрывающих ее крышек – фрагментов фуллеренов, играющих роль его "поверхности" [8–10].

2. *Метод расчета электронных спектров тубеленов.* Структуру тубеленов обычно описывают в терминах бесконечных цилиндрических поверхностей, на которых расположены атомы, связанные в единую сеть с гексагональными ячейками – аналогично монослою графита. Рассматривают два вида таких нанотруб: хиральный и ахиральный. Хиральные тубелены имеют винтовую симметрию, ахиральные разделяются на два типа. В первом из них (I, "зигзаг"-трубы) два ребра каждого гексагона параллельны оси цилиндра, во втором (II, "кресло"-трубы) два ребра каждого гексагона перпендикулярны оси цилиндра [8].

Ограничимся π -электронным приближением, рассмотрим "зигзаг" нанотрубы, или $(n, 0)$ трубы [8], имеющих главную ось симметрии n -го порядка. Так как нас интересуют спектры полубесконечного тубелена, а не зависимость его энергии от волнового вектора, то выбор повторяющегося атомного звена на нанотрубе не существен. В качестве его можно выбрать фрагмент, состоящий из двух атомов. Это дает возможность в рамках циклической модели Блоха получить аналитические выражения для дисперсионных кривых, области значений которых определяют разрешенные энергетические зоны [11]. Для такой бесконечной трубы зависимость энергии от квази-волнового вектора k

(коллинарного вектору трансляции вдоль винтовой цепочки атомов и безразмерного величиной периода трансляции $d_{CC}\sqrt{3}$, $d_{CC} = 1.41 \text{ \AA}$, см. рис.1 и 2) имеет простой вид

$$E = \alpha \pm \beta |1 + e^{-i\varphi} + e^{ik}|. \quad (1)$$

Здесь $\alpha = \alpha_C$ - кулоновский интеграл С, $\beta = \beta_{CC}$ - резонансный интеграл для связи С-С (обычно принимается, что $\alpha = -6.2 \text{ эВ}$, $\beta = -2.4 \text{ эВ}$ [12]), $\varphi = 2\pi j/n$, $j = 0, 1, \dots, n-1$. Из формулы (1) следует, что только для n , кратных трем, электронный спектр графеновой нанотрубки носит металлический характер, а для $n \neq 3m$ в спектре существует запрещенная зона.

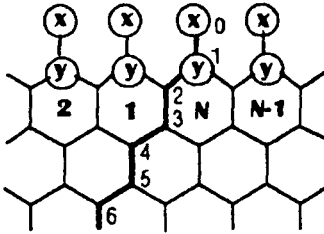


Рис.1. Развертка на плоскость части концевой фрагмента открытой нанотрубки симметрии C_n ; через X и Y обозначены центры, которые могут отличаться от углеродных атомов

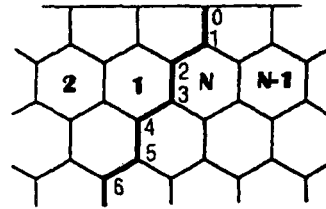


Рис.2 Развертка на плоскость части концевой фрагмента закрытой углеродной нанотрубки симметрии C_n . Жирной линией выделен цепочечный фрагмент, который при повороте на угол $\varphi = 2\pi/n$ относительно главной оси симметрии переходит в аналогичный

Концевой фрагмент тубелена может иметь достаточно сложную структуру [9]. Далее рассматриваются тубелены с двумя типами таких фрагментов: открытые тубелены произвольного диаметра и закрытые тубелены относительно небольшого диаметра при значениях $n = 5, 6, 8$. В первом случае предполагается, что все атомы системы расположены на одной и той же цилиндрической поверхности, и свободные валентности концевых атомов насыщены. Структура концевой фрагмента такого тубулена схематично представлена на рис.1. В частности, не исключается случай, когда X отсутствует, либо когда X оказывает лишь косвенное влияние на атом Y. Эти эффекты могут быть учтены при выборе соответствующей параметризации метода Хюккеля (приближение сильной связи), который используется далее для анализа тонкой структуры π -электронного спектра полубесконечных тубуленов.

В случае тубуленов второго типа предполагается, что концевая часть трубы образована n -членным циклом, который окаймлен n пентагонами. Такой случай наиболее реален для труб малого диаметра при $n = 5-8$. Развертка на плоскость закрытой трубы представлена на рис.2. Формально рис.2 отличается от рис.1 наличием валентных штрихов между граничными атомами X.

В методе Хюккеля специфика π -электронных центров, отличных от стандартных, учитывается в терминах соответствующих кулоновских и резонансных интегралов: $\alpha_X = \alpha_C + h_X\beta$, $\beta_{XY} = t_{XY}\beta$, где h_X и t_{XY} - безразмерные величины [12]. В терминах h_X и t_{XY} записывается матричный гамильтониан H исследуемой квантовой системы. Диагональные элементы совпадают с соответ-

ствующими числами h_X , а недиагональные равны нулю, если соответствующие π -центры не являются смежными, и числам t_{XY} - в противном случае. Одноэлектронные уровни энергии представляются в виде $\epsilon_j = \alpha + x_j\beta$, где x_j - точки спектра оператора H .

В случае полубесконечной трубы симметрии C_n определение одноэлектронных уровней энергии сводится к решению n уравнений на собственные значения:

$$(H(\varphi) - \lambda I)Y = 0, \quad (2)$$

где Y есть полубесконечный вектор-столбец с компонентами y_i ($i = 0, 1, \dots$), I - единичная матрица, $\varphi = 2\pi j/n$, $j = 0, 1, \dots, n-1$. Матрица $H(\varphi)$ является матрицей Якоби и получается из полного гамильтониана H в результате приведения его к блочному виду с помощью теории неприводимых представлений групп симметрии.

Рассмотрим вначале закрытый тубелен (рис.2). В этом случае матрица $H(\varphi)$ имеет следующий вид:

$$H(\varphi) = \begin{pmatrix} 2 \cos \varphi & 1 & & & & & & & \\ & 1 & 0 & b & & & & & \\ & & \bar{b} & 0 & 1 & & & & \\ & & & 1 & 0 & b & & & \\ & & & & \bar{b} & 0 & & & \\ & & & & & & \dots & & \\ & & & & & & & 0 & 1 & & \\ & & & & & & & 1 & 0 & b & \\ & & & & & & & & \bar{b} & 0 & \\ & & & & & & & & & & \dots \end{pmatrix} \quad (3)$$

Здесь $b = 1 + e^{-i\varphi}$, $\bar{b} = 1 + e^{i\varphi}$. Из общей теории операторов в гильбертовом пространстве следует, что непрерывный спектр эрмитовой матрицы $H(\varphi)$ совпадает со спектром блочной бесконечной периодической матрицы Якоби, описывающей цепочечную линейную систему с альтернирующими значениями резонансных интегралов, равных b и 1 . Поэтому законы дисперсии этого спектра для полубесконечного тубелена определяются формулой (1), которую перепишем для безразмерной энергии $\lambda \equiv (E - \alpha_C)/\beta$ в виде

$$\lambda_{\pm}(\varphi, k) = \pm(3 + 2 \cos \varphi + 4 \cos(k + \varphi/2) \cos 2\varphi/2)^{1/2}. \quad (1')$$

Дискретные же уровни энергии определяются из решения следующей системы разностных уравнений второго порядка:

$$\begin{aligned} y_0 - \lambda y_1 + b y_2 &= 0 \\ \bar{b} y_1 - \lambda y_2 + y_3 &= 0 \\ y_2 - \lambda y_3 + b y_4 &= 0 \\ &\dots \\ y_{2k} - \lambda y_{2k+1} + b y_{2k+2} &= 0 \\ &\dots \end{aligned} \quad (4)$$

при граничных условиях

$$y_0(2 \cos \varphi - \lambda) + y_1 = 0, \quad (5')$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} |y_j|^2 < \infty. \quad (5'')$$

Собственные функции граничной задачи (4), (5) можно искать среди решений системы (4), компоненты которых, при увеличении их индексов на 2, умножаются на мультипликатор μ . Так как система (4) периодическая и ее порядок равен двум, то для того, чтобы это свойство было выполнено, необходимо и достаточно, чтобы имели место два следующих условия:

$$\frac{y_0(\lambda)}{y_1(\lambda)} = \frac{y_2(\lambda)}{y_3(\lambda)}, \quad (6)$$

$$|y_0(\lambda)/y_2(\lambda)| > 1. \quad (7)$$

Действительно, из (6) следует, что при сдвиге на период компоненты решения умножаются на константу, а выполнение условия (7) гарантирует, что эта константа по модулю меньше единицы. Полагая $a = 2 \cos \varphi$, $y_0(\lambda) = 1$ и предполагая $b \neq 0$, находим, что

$$a\lambda^2 - \lambda(a^2 + b\bar{b}) - a(1 - b\bar{b}) = 0, \quad (8)$$

$$|b| > |\lambda(\lambda - a) - 1|. \quad (9)$$

Если $a \neq 0$, уравнение (8) имеет два вещественных корня:

$$\sigma_{\pm}(\varphi) = ((a^2 + b\bar{b} + ((a^2 - b\bar{b})^2 + 4a^2)^{1/2})/2a). \quad (10)$$

В случае $b = 0$ при $\varphi = \pi$ формула (10) неверна, но собственные числа легко определяются непосредственно из решения системы уравнений (4), распадающейся на систему незацепляющихся уравнений, каждое из которых зависит от двух переменных. В этом случае, возникающем для нанотрубок с четным числом n , имеется четыре собственных значения: $\sigma_{\pm}(\pi) = \pm 1$ - бесконечной кратности, и два простых, определяемых формулами

$$\sigma_{1,2}(\pi) = a/2 \pm ((a/2)^2 + 1)^{1/2}. \quad (11)$$

Если $a = 0$ и $b \neq 0$, то уравнение (8) имеет только один корень $\sigma_0 = 0$, и компоненты соответствующего собственного вектора отличны от нуля лишь для четных значений j : $|y_{2k}| = |b|^{-k}$, $|b| > 1$, когда неравенство (9) выполнено.

Обозначим через $\Sigma(\varphi)$ спектр матрицы $H(\varphi)$. Тогда π -электронный спектр Σ полубесконечного тубелена является объединением множеств $\Sigma(\varphi)$.

Структуру спектра Σ подробно обсудим на примере (6,0) тубелена:

1) $\varphi = 0$ ($j = 0$, $a = 2$). Числа $\sigma_{\pm}(0) = 3, 1$ не удовлетворяют неравенству (9). Поэтому $\Sigma(0)$ есть чисто непрерывный и состоит только из отрезков $[-3, -1]$ и $[1, 3]$;

2) $\varphi = \pm\pi/3$ ($j = 1, 5$; $a = 1$). Непрерывный спектр состоит из отрезков $[-2.73, -0.73]$ и $[0.73, 2.73]$. Ширина запрещенной зоны равна 1.46. Только значение $\sigma_{-}(\pi/3) = 2 - \sqrt{2}$ является собственным числом;

3) $\varphi = \pm 2\pi/3$ ($j = 2, 4; a = -1$). Спектр $\Sigma(2\pi/3)$ состоит из одного отрезка $[-2, 2]$; корни $\sigma \pm (2\pi/3) = 0, -2$ не удовлетворяют условию (9);

4) $\varphi = \pi$ ($j = 3, a = -2$). Спектр $\Sigma(\pi)$ состоит из собственных чисел $\sigma \pm (\pi) = \pm 1$, каждое из которых имеет бесконечную кратность, и двух простых собственных чисел $\sigma_{1,2}(\pi) = -1 \pm \sqrt{2}$.

Таким образом, полный π -электронный спектр полубесконечного тубелена симметрии C_6 имеет достаточно сложную структуру, являясь объединением множеств, найденных в п.п. 1)–4). Хотя ширина запрещенной зоны в полном Σ спектре (6,0) тубелена равна нулю, существует несколько резонансных состояний – дискретных уровней энергии на фоне непрерывного спектра:

$$\sigma_{1,2} = -1 \pm \sqrt{2}, \quad \sigma_{\pm} = \pm 1 \quad (\text{точки бесконечной кратности}) \quad \text{и} \quad \sigma_3 = 2 - \sqrt{2}.$$

Аналогичным способом можно исследовать и спектры других закрытых тубеленов. Так, в случае (5,0) тубелена, имеющего зону проводимости $[-3.0, -0.38]$ и валентную зону $[0.38, 3.0]$, то есть спектр полупроводникового характера с запрещенной зоной ширины $\Delta = 0.76|\beta|$ (1.82 эВ), имеется таммовский уровень $\sigma_1 = 0.36$, лежащий вблизи края валентной зоны.

Полный спектр полубесконечного (8,0) тубелена с крышкой симметрии C_8 имеет зону проводимости $[-3.0, -0.23]$ и валентную зону $[0.23, 3.0]$ (запрещенная зона ширины $\Delta = 1.13$ эВ) и дискретный спектр: $\sigma_0 = 0$, $\sigma_{1,2} = -1 \pm \sqrt{2}$, $\sigma_{3,4,5,6} = 0.8, 0.0, 0.2, -2.0$ и $\sigma_{\pm} = \pm 1$ (точки бесконечной кратности). Волновые функции, соответствующие уровням энергии σ_i , локализованы в окрестности крышек таких нанотруб (длина локализации $\sim d_{CC}$).

3. Спектр открытых нанотруб. В случае тубуленов, представленных на рис.1, нахождение энергий поверхностных состояний σ_i сводится также к решению алгебраических уравнений. Эти уравнения имеют следующий вид.

$$\lambda(p_2(\lambda)^2 + p_3(\lambda)^2) - (\lambda^2 - |b|^2 + 1)p_2(\lambda)p_3(\lambda) = 0 \quad (12)$$

где $p_2(\lambda) = (\lambda - h_Y)(\lambda - h_X) - (t_{XY})^2$, $p_3(\lambda) = \lambda p_2(\lambda) + |b_1|^2(h_X - \lambda)$, $b_1 = t_{YC}(1 + e^{i\varphi})$. Кроме того, должно быть выполнено неравенство

$$|bp_2(\sigma_i)| > |\sigma_i p_3(\sigma_i) - p_3(\sigma_i)| \quad (13)$$

Если Y есть атом C с оборванной связью (атом X отсутствует) или Y и X есть также углеродные атомы, то параметры $h_{Y(X)} = 0$, $t_{XY} = 1$, и при $\varphi \neq \pi$ существует только один уровень $\sigma_0 = 0$, соответствующий локализованному состоянию на конце $(n, 0)$ нанотрубы.

В случае $b = 0$ для нанотруб с четным числом n , собственные числа определяются непосредственно из решения системы типа (4), распадающейся на систему незацепляющихся уравнений, каждое из которых зависит от двух переменных. В случае Y = C имеются два простых уровня:

$$\sigma_{1,2}(\pi) = h_X/2 \pm ((h_X/2)^2 + t_{XC}^2)^{1/2},$$

которым соответствуют две волновые функции, локализованные на атомах двух слоев верхушечной части нанотрубы (длина локализации $\approx d_{CC}$).

В табл. представлены результаты расчетов энергий локализованных состояний для (5,0) углеродной нанотрубы в случае, когда Y = C, а X есть гетероатом, принимающий участие в сопряжении с нанотрубой.

4. *Заключение.* Мы предложили метод нахождения дискретных уровней энергии в π -электронном спектре полубесконечной нанотрубы, соответствующих локализации электронов вблизи ее границы (длина локализации $\approx 1-3d_{CC}$ по оценкам согласно (9) или (13)), и проследили за изменением расположения таких уровней в $(n, 0)$ нанотрубках с различными "концевыми" элементами на ее верхушечной части. В тубуленах с числом n , кратным трем, эти уровни проявляют себя в виде резонансных состояний в непрерывном спектре, который имеет металлический характер. В тубуленах с n , не кратным трем, наряду с резонансными состояниями появляются уровни энергии, расположенные внутри запрещенной зоны, разделяющей валентную зону от зоны проводимости (см. п.2 и табл.).

Спектр локализованных состояний вблизи конца полубесконечного $(5,0)$ тубелена в единицах β ($\beta \approx -2.4$ эВ). Запрещенная зона бесконечной нанотрубы совпадает с интервалом $(-0.38, 0.38)$

Атом X	h_x	t_{xc}	$\varphi = 0$ ($j = 0$)	$\varphi = \pm\pi/5$ ($j = 1, 4$)	$\varphi = \pm 2\pi/5$ ($j = 2, 3$)
CH ₃	-0.5	1	-0.37	-0.35	-0.30
B	-1	0.7	-	-	-
N	0.5	1	0.37	0.35	0.30
O	1	1	0.64	0.38	0.52
Br	1.5	0.3	-	-	-
F	3	0.7	3.27	3.25	3.22

Следует ожидать, что рассмотренные таммовские уровни могут влиять на процесс роста нанотруб, полевою эмиссию электронов [7], и будут играть существенную роль при адсорбции атомов других элементов или молекул на закрытые или открытые верхушки нанотруб.

Авторы благодарны Е.Г.Гальперн за обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках ГНТП "Актуальные направления физики конденсированных сред" (направление "Фуллерены и атомные кластеры") и Международного научно-технического центра (проект 079).

1. Ф.Берхштедт, Р.Эндерлайн, *Поверхности и границы раздела полупроводников*, М.: Мир, 1990. (F.Berchstedt, R.Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Akademie-Verlag, Berlin, 1988).
2. I.E.Tamm, *Z. Phys.* **76**, 849 (1932). *Phys. Rev.* **B 46**, 1804 (1992); *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* **247**, 333 (1992); *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
3. S.Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
4. T.W.Ebbesen and P.M.Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
5. M.Ge and K.Sattler, *Science* **260**, 515 (1993).
6. Косаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.А.Федоров, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 26 (1992).
7. L.A.Chernozatonskii, Yu. V.Gulyaev, Z.Ja.Kosakovskaja et al., *Chem. Phys. Lett.* **233**, 63 (1995).
8. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B 46**, 1804 (1992); *Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* **247**, 333 (1992); *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
9. L.A.Chernozatonskii, *Phys. Lett. A* **166**, 55 (1992).
10. Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, А.Л.Чистяков, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 469 (1992).
11. D.J.Klein, W.A.Sietz, and T.G.Schmalz, *J. Phys. Chem.* **97**, 1231 (1993).
12. Э.Стрейтвайзер, *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков*, М.: Мир, 1965 (A.Streiwieser, Jr. *Molecular orbital theory for organic chemists*. J. Wiley & Sons, Inc. N.Y.-L. 1962).