

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСИСТЕМ В МОДЕЛИ ХАББАРДА

*А. И. Мурзашев**

*Марийский государственный университет
424001, Йошкар-Ола, Россия*

Поступила в редакцию 25 мая 2008 г.

В рамках модели Хаббарда изучаются углеродные наносистемы: фуллерены C_{60} , C_{80} и открытые кластеры углеродных нанотрубок хиральностей $(5, 5)$ и $(10, 10)$ разной длины. Показано, что в рамках рассматриваемой модели, в пределе сильной корреляции, открытые кластеры углеродных нанотрубок, обнаруживают меньшую энергию на один атом, чем фуллерены C_{60} и C_{80} . Этот факт противоречит стандартным представлениям о химической связи, согласно которым, «болтающиеся» химические связи увеличивают энергию системы. Но это увеличение, если оно и имеет место, объясняется наличием в фуллеренах пятичленных циклов углерода. Большая энергия на атом в пятичленных циклах углерода по сравнению с шестичленными, на наш взгляд, определяется тем, что в первых не реализуется чистое синглетное состояние, имеющее меньшую энергию связи. Удастся объяснить рост углеродных нанотрубок. Вычисления энергии ионизации и сродства фуллеренов C_{60} и C_{80} , полученные значения которых демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными.

PACS: 61.46.Df, 61.46.Fg

1. ВВЕДЕНИЕ

Со дня открытия углеродных нанотрубок (УНТ) прошло уже более двадцати лет, однако полной ясности относительно их свойств до сих пор нет. Например, так и не установлена причина их роста. В первую очередь, это связано с тем, что синтез УНТ происходит в условиях, где наблюдение за их ростом затруднено. В настоящее время известно, что УНТ растут с открытыми концами [1, 2]. Этот факт не может быть объяснен в рамках существующих моделей. Все дело в так называемых болтающихся химических связях, которые в условиях термодинамического равновесия в рамках стандартных моделей всегда приводят к состоянию с большей энергией. Вследствие этого, считается, что УНТ энергетически выгодно закрываться, образуя на концах «шапочки», содержащие пять углеродных пентагонов. Экспериментальные факты, противоречащие этому утверждению, пытаются объяснить неравновесными условиями, имеющими место в процессе их синтеза [3]. Однако (см., например, [4, 5]) вычисления по-

казывают, что понижение энергии болтающихся связей электрическим полем недостаточно для стабилизации открытой УНТ. Другого рода неравновесности, в частности градиент температур, на атомных масштабах, где и происходит вся игра, тоже малы. В работе [6] была предложена модель роста многослойных УНТ, в которой для усиления стабилизирующей роли электрического поля используется предположение, что между слоями располагается адсорбированный атом, но сами авторы этой работы признают, что их модель не является исчерпывающей даже для многослойных УНТ, для объяснения роста которых она и была предложена.

Таким образом, из всего сказанного выше, можно ожидать, что рост открытых УНТ должен быть объяснен в рамках равновесной модели. В пользу этого факта говорят экспериментальные работы, подробно представленные в обзорах [3, 7], в которых наблюдалось увеличение доли однослойных открытых (!) УНТ при равновесном отжиге смеси закрытых многослойных трубок и рост УНТ в фуллереновой саже при температурном воздействии (отжиге). В связи с этим очень актуальным является вопрос об электронной структуре исследуемых систем. В настоя-

*E-mail: nanotubes59@mail.ru

щее время на основе зонных расчетов [8–10] установлено, что УНТ с хиральностью (n, m) в случае, когда разность $n - m$ кратна трем, являются металлами, в противном случае — полупроводниками. Естественно, этот результат применим только к бесконечным УНТ, так как в случае конечных систем понятие об электронной зоне уже не применимо. Углеродные наносистемы (УНС) являются системами с конечным числом частиц. В таких системах электронные состояния являются локализованными. Вследствие этого для изучения электронных свойств конечных УНТ необходимо применять модели, основанные на приближении сильной связи. Самой распространенной и самой успешной моделью, основанной на приближении сильной связи и допускающей аналитическое решение, является модель Хаббарда. Далее будет показано, что последовательное корректное рассмотрение УНС в рамках модели Хаббарда позволяет выявить интересные особенности этих структур и объяснить некоторые экспериментальные данные. В частности, удастся объяснить энергетическую выгодность открытых трубок, по сравнению с закрытыми, фуллереноподобными структурами.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД

Систему будем описывать стандартной моделью Хаббарда:

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

где ε — собственная энергия электрона, U — энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, b — интеграл перескока между соседними узлами, $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$ — оператор числа частиц со спином σ в узле i , а $a_{i\sigma}^\dagger$ и $a_{i\sigma}$ — соответственно операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ в узле i . Суммирование по i проводится по всем атомам кластера, а по j (во втором слагаемом) по соседним к i узлам. Мы не стали учитывать кулоновское взаимодействие на соседних узлах, как это делается в некоторых работах, так как согласно работе [11], где в рамках модели Хаббарда изучались структурные элементы фуллерена C_{60} , было показано, что такой учет приводит лишь к перенормировке ε и U — параметров модели Хаббарда. Тем самым мы считаем, что эти параметры в нашем рассмотрении уже взяты перенормированными. Далее, задача с гамильтонианом (1) решалась нами в статическом флюктуа-

ционном приближении (СФП), которое было предложено в работах [11–14]. В СФП задача о нахождении корреляционных функций сводится к нахождению $a_{i,\sigma}^\dagger(\tau)$ и $a_{i,\sigma}(\tau)$, зная выражения для которых и следуя СФП, можно найти все необходимые корреляционные функции. Метод СФП достаточно полно изложен в работах [11–14], поэтому мы подробно на нем не будем останавливаться, отметим лишь, что в указанных работах полагалось, что среднее число электронов на каждом атоме $\langle n_{i,\sigma} \rangle + \langle n_{i,-\sigma} \rangle = 1$ равно единице. Это предположение значительно упрощает расчеты, но в таком предположении не удается получить такие важные характеристики системы, как энергия сродства EA и энергия ионизации IE . Поэтому в нашем рассмотрении мы взяли

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle + \langle n_{i,-\sigma} \rangle = n. \quad (2)$$

Среднее значение проекции спина

$$S = \frac{\langle n_{i,\sigma} \rangle - \langle n_{i,-\sigma} \rangle}{2}. \quad (3)$$

Предположим, что система находится в синглетном состоянии. Тогда имеем

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle = \langle n_{j,-\sigma} \rangle = \frac{n}{2} + S, \quad (4)$$

$$\langle n_{i,\sigma} \rangle = \langle n_{j,-\sigma} \rangle = \frac{n}{2} - S, \quad (5)$$

где $S = \langle S_i^z \rangle = -\langle S_j^z \rangle$, здесь i и j нумеруют соседние узлы (или разные подрешетки), т. е. спины на соседних узлах ориентированы в противоположные стороны. В дальнейшем средний спин S можно найти из условия самосогласования. Для последующих преобразований введем оператор флуктуации проекции спина ΔS следующим образом:

$$n_{i,\sigma} = \frac{n}{2} - S_z - \Delta S, \quad (6)$$

$$n_{j,\sigma} = \frac{n}{2} + S_z + \Delta S. \quad (7)$$

При написании формул (6) и (7) мы сделали разумное для достаточно длинных кластеров УНТ предположение о том, что оператор флуктуации спина не зависит от индекса узла. Используя последние соотношения для операторов рождения и уничтожения частиц в гейзенберговском представлении, можно записать уравнения движения:

$$\frac{d}{d\tau} a_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_1 a_{i\sigma}^\dagger(\tau) + [H_i, a_{i\sigma}^\dagger(\tau)] - U \Delta S(\tau) a_{i\sigma}^\dagger(\tau), \quad (8)$$

$$\frac{d}{d\tau} a_{j\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_2 a_{j\sigma}^\dagger(\tau) + [H_t, a_{j\sigma}^\dagger(\tau)] + U \Delta S(\tau) a_{j\sigma}^\dagger(\tau), \quad (9)$$

где i и j относятся к разным подрешеткам, квадратные скобки означают коммутатор, а

$$\varepsilon_1 = \varepsilon + U \left(\frac{n}{2} - S_z \right), \quad (10)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon + U \left(\frac{n}{2} + S_z \right), \quad (11)$$

$$H_t = b \sum_{i,j,\sigma} \left(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right).$$

Для операторов рождения и уничтожения введем представление типа взаимодействия [11]:

$$a_{j\sigma}^\dagger(\tau) = \exp(H_0\tau) \exp(-H_0\tau) a_{j\sigma}^\dagger \exp(H_0\tau) \times \exp(-H_0\tau) = \exp(H_0\tau) \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger \exp(-H_0\tau), \quad (12)$$

где

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_i n_{i,\sigma} + b \sum_{i,j,\sigma} \left(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right)$$

— гамильтониан, входящий в (1), с учетом перенормировки $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_1$, $\varepsilon_j \rightarrow \varepsilon_2$. С учетом уравнения (12) из формул (8), (9) можно получить

$$\frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = -U \Delta S(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau), \quad (13)$$

$$\frac{d}{d\tau} \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) = U \Delta S(\tau) \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau), \quad (14)$$

где

$$\Delta \tilde{S}(\tau) = \exp(-H_0\tau) \Delta S(\tau) \exp(H_0\tau),$$

а $\Delta S(\tau)$ — оператор флуктуации спина в представлении Гейзенберга. Отметим, что уравнения (13), (14), так же как и (7), (8) являются точными. Проведя рассуждения и выкладки, аналогичные сделанным в [11], можно показать, что

$$\frac{d}{d\tau} \Delta \tilde{S}(\tau) = 0.$$

Таким образом, оператор $\Delta \tilde{S}(\tau)$ не зависит от «времени» τ : $\Delta \tilde{S}(\tau) = \Delta S(0)$. Это обстоятельство позволяет получить замкнутые уравнения для $\tilde{a}_{j\sigma}^\dagger$ и $\Delta S(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)$, решив которые можно получить выражения для $\tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau)$. Следуя [11], при $S = 0$ получим

$$a_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \frac{1}{2} \times \left[n \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) - 2 \exp(H_0\tau) \Delta S(0) \exp(-H_0\tau) \right] \times \exp \left(\frac{U\tau(2-n)}{2} \right) - \frac{1}{2} \times \left[(n-2) \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) - 2 \exp(H_0\tau) \Delta S(0) \exp(-H_0\tau) \right] \times \exp \left(-\frac{U\tau n}{2} \right), \quad (15)$$

где введено обозначение:

$$\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \exp(H_0\tau) a_{i\sigma}^\dagger(0) \exp(-H_0\tau). \quad (16)$$

Уравнения движения для операторов $\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ записываются в следующем виде:

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_1 \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + b \sum_l \bar{a}_{l\sigma}^\dagger, \quad (17)$$

$$\frac{d}{d\tau} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_2 \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + b \sum_l \bar{a}_{l\sigma}^\dagger, \quad (18)$$

здесь суммирование по l в формуле (17) идет по соседним к i , а в уравнении (18) по соседним к j узлам. Таким образом, задача о нахождении выражений для операторов рождения и уничтожения частиц сводится к решению системы дифференциальных уравнений, уравнений (17), (18), которая определяется топологической структурой системы. Зная выражения для $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ и $a_{j\sigma}^\dagger(\tau)$, можно получить выражения для различных функций Грина, а следовательно, и средние значения всевозможных физических величин. Полученное нами выражение (15) полностью идентично полученному в работе [11], оно переходит в соответствующее выражение [11], если в (15) положить $n = 1$, а в соответствующем выражении в работе [11] положить $S = 0$.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНКРЕТНЫХ НАНОСТРУКТУР

2.1. Димер

Для начала рассмотрим простейшую систему, состоящую из двух атомов (димер). Впервые это было сделано в работе [11], но для последовательности изложения мы считаем необходимым привести здесь результаты той работы. Отличие приведенных здесь результатов от результатов [11] состоит лишь в том, что в работе [11] рассматривается случай $n = 1$. Для любой системы выражение (15) остается неиз-

менным. Система уравнений (17), (18) для димера запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{1\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_0 \bar{a}_{1\sigma}^\dagger(\tau) + b \bar{a}_{2\sigma}^\dagger, \\ \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{2\sigma}^\dagger(\tau) = \varepsilon_0 \bar{a}_{2\sigma}^\dagger(\tau) + b \bar{a}_{1\sigma}^\dagger, \end{cases} \quad (19)$$

где $\varepsilon_0 = \varepsilon + Un/2$. Следуя работе [11], получим выражения для функций Грина:

$$\langle \langle a_{1\sigma}^\dagger | a_{1\sigma} \rangle \rangle_E = \frac{i}{2\pi} \left(\frac{\frac{n}{4}}{E - \varepsilon - b - U} + \frac{\frac{2-n}{4}}{E - \varepsilon - b} + \frac{\frac{2-n}{4}}{E - \varepsilon + b} + \frac{\frac{n}{4}}{E - \varepsilon + b - U} \right), \quad (20)$$

$$\langle \langle a_{1\sigma}^\dagger | a_{2\sigma} \rangle \rangle_E = \frac{i}{2\pi} \left(\frac{\frac{n}{4}}{E - \varepsilon - b - U} + \frac{\frac{2-n}{4}}{E - \varepsilon - b} - \frac{\frac{2-n}{4}}{E - \varepsilon + b} - \frac{\frac{n}{4}}{E - \varepsilon + b - U} \right). \quad (21)$$

Полюсы функции Грина (20) определяют спектр системы. Видно, что один затравочный уровень расщепляется на четыре. Следуя работе [11], с помощью спектральной теоремы можно получить выражения для среднего числа атомов на узлах $\langle n_{1\sigma} \rangle$ и $\langle n_{2\sigma} \rangle$ и для корреляционных функций $\langle a_{2\sigma}^\dagger a_{1\sigma} \rangle$ и $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle$. Очевидно, что $\langle n_{1\sigma} \rangle = \langle n_{2\sigma} \rangle$ и $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle = \langle a_{2\sigma}^\dagger a_{1\sigma} \rangle$. Таким образом, имеем

$$\langle n_{1\sigma} \rangle = \frac{n}{4} f(\varepsilon - b + U) + \frac{2-n}{4} f(\varepsilon - b) + \frac{n}{4} f(\varepsilon + b + U) + \frac{2-n}{4} f(\varepsilon + b), \quad (22)$$

$$\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle = \frac{n}{4} f(\varepsilon + b + U) + \frac{2-n}{4} f(\varepsilon + b) - \frac{n}{4} f(\varepsilon - b + U) - \frac{2-n}{4} f(\varepsilon + b). \quad (23)$$

Здесь $f(x) = (1 + \exp(x/kT))^{-1}$, где T — температура, а k — постоянная Больцмана. В работе [11] была разработана техника вычисления двухчастичной корреляционной функции $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{1\sigma} a_{1,-\sigma}^\dagger a_{1,-\sigma} \rangle$, следуя результатам этой работы, димера получим

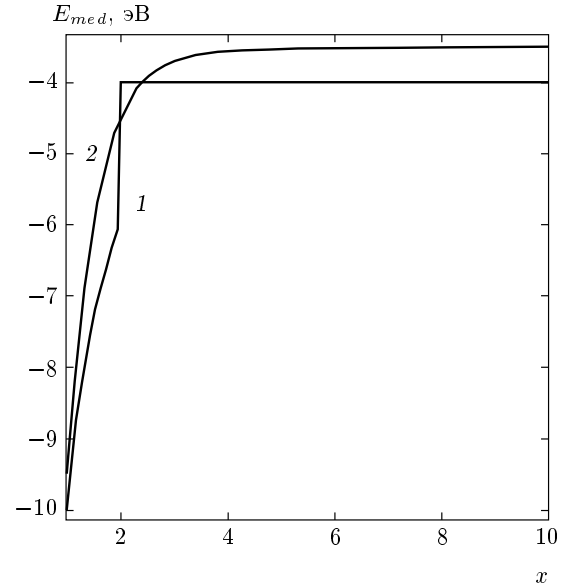


Рис. 1. Зависимость E_{med} от $x = -U/b$ при $n = 1$ для температур $T = 300$ К (кривая 1) и $T = 30000$ К (кривая 2)

$$\begin{aligned} \langle a_{1\sigma}^\dagger a_{1\sigma} a_{1,-\sigma}^\dagger a_{1,-\sigma} \rangle = & \\ = & \left\{ \left(\frac{2-n}{4} \right) f(\varepsilon - b) + \frac{n}{4} f(\varepsilon - b + \varepsilon) + \right. \\ & \left. + \left(\frac{2-n}{4} \right) f(\varepsilon + b) + \frac{n}{4} f(\varepsilon + b + \varepsilon) \right\}^2 - \\ & - \left(\frac{n}{2} - \frac{n^2}{4} \right) \frac{1}{2} \{ f(\varepsilon - b) - f(\varepsilon - b + \varepsilon) + \\ & + f(\varepsilon + b) - f(\varepsilon + b + \varepsilon) \}^2. \quad (24) \end{aligned}$$

В наших выражениях величина ε еще не определена. Она, следуя [11], определяется из условия $\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{2\sigma} \rangle = n$. Для случая, когда $n = 1$, в работе [11] было получено $\varepsilon = -U/2$. Когда же $n \neq 1$, для нахождения ε необходимо решить трансцендентное уравнение $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$. Зная термодинамические средние (22)–(24), можно получить среднюю энергию системы E_{med} , определяемую как среднее гамильтониана (1):

$$E_{med} = 2U \langle a_{1\uparrow}^\dagger a_{1\uparrow} a_{1\downarrow}^\dagger a_{1\downarrow} \rangle + 4b \langle a_{1\uparrow}^\dagger a_{2\uparrow} \rangle + 4\varepsilon \langle n_{1\uparrow} \rangle. \quad (25)$$

На рис. 1 приведены зависимости E_{med} от $x = -U/b$ при $n = 1$ для $T = 300$ К и $T = 30000$ К. Зная (26) и найдя ε для значений $n = 0.5$ и $n = 1.5$, можно вычислить энергии сродства E_A и ионизации IE рассматриваемой системы. Очевидно, что полученные результаты должны быть

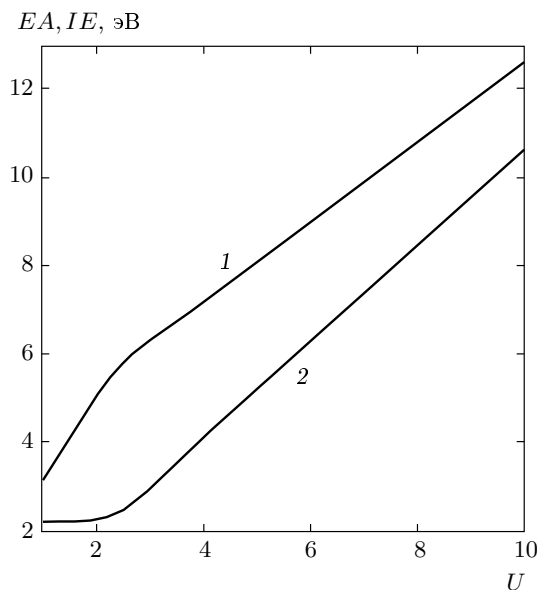


Рис. 2. Зависимость энергии срoдства (кривая 1) и ионизации (кривая 2) димера от U при $T = 3000$ К и $b = -1$ эВ

близки значениям этих величин в молекуле водорода. Процедура вычисления энергии срoдства и ионизации была реализована на ПЭВМ. Результаты приведены на рис. 2. Чисто по техническим причинам расчеты удалось провести только при значениях температуры $T = 3000$ К. При $U = 1$ эВ энергия ионизации равна 2.2 эВ а энергия срoдства 3.17 эВ, что отличается от значений для молекулы водорода. Это обстоятельство ни в коей мере не уничижает достоинств метода СФП, так как молекула водорода является достаточно малой системой (всего два атома). Свойства таких систем, на наш взгляд, должны существенным образом определяться внутриатомным строением, тогда как в модели Хаббарда атом заменяется всего лишь одним энергетическим уровнем.

2.2. Пентагон и гексагон

Задача о пяти (пентагон) и шести (гексагон) атомах сцепленных в кольцо была решена также в работе [11]. Задача решается аналогично задаче о димере. Поэтому подробные выкладки приводить не будем. Отметив лишь тот факт, в случае пентагона уравнение самосогласования $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$ даже при $n = 1$ не дает простого решения $\epsilon = -U/2$. Простое решение, аналогичное димеру при $n = 1$, получается только для гексагона, для которого имеем, так же

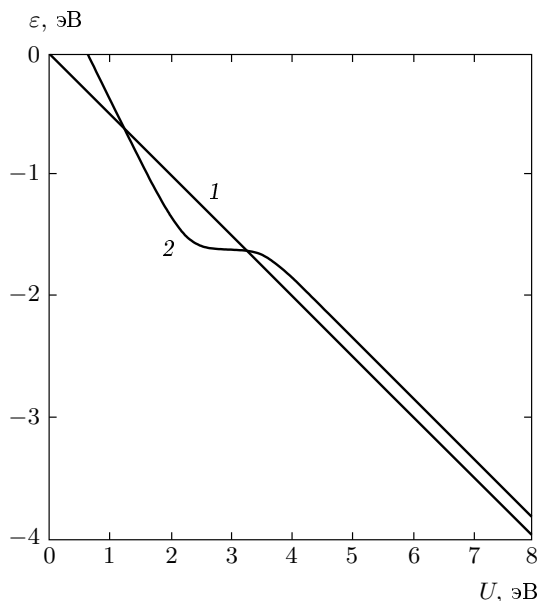


Рис. 3. Зависимость ϵ от U при $b = -1$ эВ при $T = 1200$ К. Линия 1 — $\epsilon = -U/2$, линия 2 — ϵ получен решением уравнения $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$

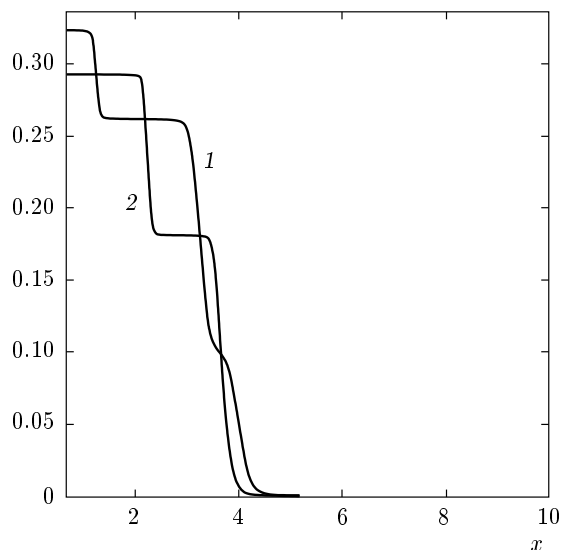


Рис. 4. Зависимость $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle$ от $x = -U/b$, полученная с учетом самосогласования (линия 1) и без него (линия 2) при $T = 1200$ К

как и в димере, $\epsilon = -U/2$. В работе [11] для пентагона были приведены графики зависимости корреляционных функций от $x = -U/b$, при этом считалось что $\epsilon = -U/2$. Однако, как показал численный расчет, при котором при каждом значении $x = -U/b$ решалось уравнение $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$, отличие ϵ от $\epsilon = -U/2$ существенно. На рис. 3 приведена зависимость ϵ от

U при $b = -1$ эВ.

Отличие зависимости ε от $\varepsilon = -U/2$ приводит к тому, что зависимость корреляционной функции $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle$ от $x = -U/b$ отличается от того, что получено в работе [11] (кривая 2 на рис. 4 в работе [11]). Зависимость $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle$ от $x = -U/b$, полученная с учетом самосогласования и без него, приведена на рис. 4. Это обстоятельство приводит к несколько отличной от полученной ранее [11] зависимости средней энергии E_{med} от $x = -U/b$ в пентагоне. Что касается гексагона, наши результаты ничем не отличаются от полученных в работе [11], так как условие самосогласования $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$ при $n = 1$ в гексагоне дает $\varepsilon = -U/2$. Большой интерес в связи с проблемой роста УНТ представляет сравнение зависимостей E_{med} от $x = -U/b$ в пентагоне и гексагоне. Полученные зависимости (причем зависимость E_{med} от $x = -U/b$ в пентагоне была получена численным решением $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$) приведены на рис. 5. Видно, что в большой области изменения параметра $x = -U/b$ средняя энергия в гексагоне меньше чем в пентагоне. Это указывает на возможную невыгодность образования шапочек на концах растущих УНТ. Однако очевидно, что полный ответ на вопрос об энергетической выгодности или невыгодности той или иной структуры может быть решен только непосредственным расчетом этих структур. Это будет сделано нами ниже.

2.3. Фуллерен C₆₀

Расчет фуллерена C₆₀ в модели Хаббарда в рамках метода СФП был выполнен в работе [15]. Однако в той работе расчет был выполнен при $n = 1$, что не позволяет вычислить такие важные экспериментально измеренные характеристики, как энергии сродства и ионизации. Кроме того, в указанной работе для ε было примерно взято $\varepsilon = -U/2$. Поэтому мы считаем нужным повторить результаты этой работы. В фуллерене C₆₀ все атомы находятся в равноправных вершинах, поэтому для вычисления основных его характеристик достаточно вычислить всего лишь пять функций Грина: одну $\langle\langle a_{1\sigma}^\dagger | a_{1\sigma} \rangle\rangle_E$, три типа $\langle\langle a_{1\sigma}^\dagger | a_{2\sigma} \rangle\rangle_E$, описывающие корреляции на соседних узлах, и одну двухчастичную $\langle\langle n_{1,\sigma} | n_{1,-\sigma} \rangle\rangle_E$. Аналитические выражения функций Грина ввиду громоздкости приводить не будем. Полюсы $\langle\langle a_{1\sigma}^\dagger | a_{1\sigma} \rangle\rangle_E$ дают энергетический спектр электронов, приведенный на рис. 6. При $x = -U/b > 6$ верхние и нижние уровни начинают перемешиваться и электронный спектр представляет собой как бы наполовину заполненную хаббардовскую зону. Отличие в том, что в нашем случае,

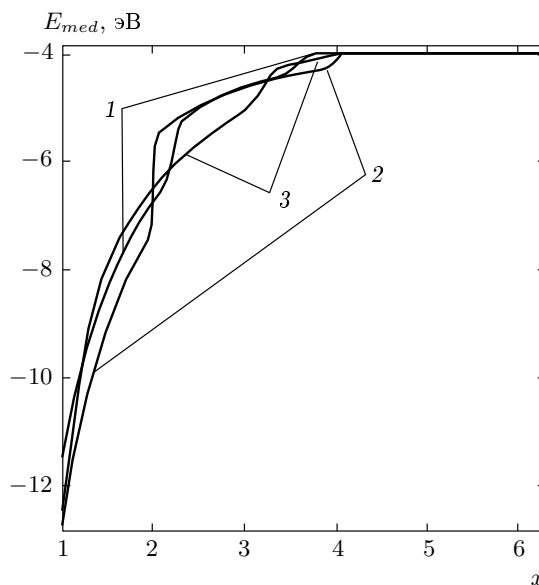


Рис. 5. Зависимости E_{med} от $x = -U/b$ в пентагоне с учетом самосогласования (кривая 1) и без него (кривая 3) и в гексагоне (кривая 2) при $T = 300$ К

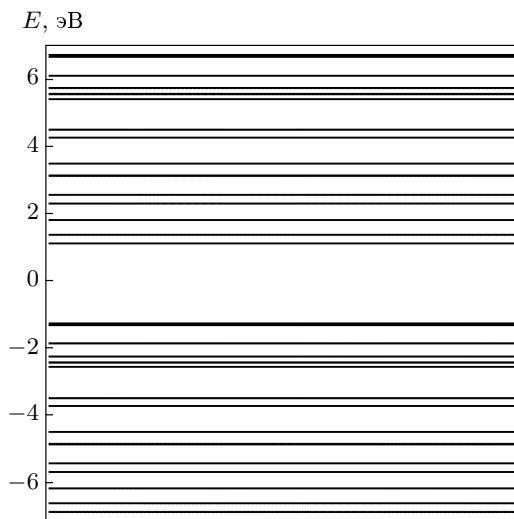


Рис. 6. Энергетический спектр фуллерена C₆₀ при $U = 8$ эВ, $b = -1$ эВ

ввиду конечного числа атомов, спектр является дискретным.

С помощью спектральной теоремы, зная функции Грина, можно получить выражение для среднего числа электронов на одном узле и выражения для корреляционных функций. Ввиду их громоздкости приведем лишь выражение для $\langle n_{1,\sigma} \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \langle n_{1,\sigma} \rangle = & \left(\frac{1}{20} - \frac{n}{40} \right) f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{3}{2}b \right) + \\
 & + \left(\frac{1}{12} - \frac{n}{24} \right) f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{13}}{2}b + \frac{1}{2}b \right) + \\
 & + \left(\frac{3}{20} - \frac{3n}{40} \right) f(\varepsilon + b) + \left(\frac{1}{12} - \frac{n}{24} \right) \times \\
 & \times f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{1}{2}b \right) + \left(\frac{1}{12} - \frac{n}{24} \right) \times \\
 & \times f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{13}}{2}b + \frac{1}{2}b \right) + \left(\frac{1}{15} - \frac{n}{30} \right) \times \\
 & \times f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{17}}{2}b - \frac{1}{2}b \right) + \frac{n}{40} f(\varepsilon + 1.82b + U) + \\
 & + \frac{n}{30} f(\varepsilon - 2b + U) + \frac{n}{40} f(\varepsilon + 2.76b + U) + \\
 & + \frac{n}{40} f(\varepsilon - 0.14b + U) + \frac{n}{40} f(\varepsilon - 1.44b + U) + \\
 & + \frac{3n}{40} f(\varepsilon + b + U) + \frac{n}{120} f(\varepsilon + 3b + U) + \\
 & + \frac{n}{24} f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{13}}{2}b + \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{24} f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{24} f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{24} f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \left(\frac{1}{60} - \frac{n}{120} \right) f(\varepsilon + 3b) + \left(\frac{1}{15} - \frac{n}{30} \right) \times \\
 & \times f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{17}}{2}b - \frac{1}{2}b \right) + \left(\frac{1}{20} - \frac{n}{40} \right) f(\varepsilon + 1.82b) + \\
 & + \left(\frac{1}{12} - \frac{n}{24} \right) f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{1}{2}b \right) + \left(\frac{1}{20} - \frac{n}{40} \right) \times \\
 & \times f(\varepsilon - 1.44b) + \left(\frac{1}{15} - \frac{n}{30} \right) f(\varepsilon - 2b) + \\
 & + \left(\frac{1}{20} - \frac{n}{40} \right) f(\varepsilon + 2.77b) + \left(\frac{1}{20} - \frac{n}{40} \right) f(\varepsilon - 1.39b) + \\
 & + \frac{n}{40} f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{3}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{30} f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{17}}{2}b - \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{40} f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{5}}{2}b - \frac{3}{2}b + U \right) +
 \end{aligned}$$

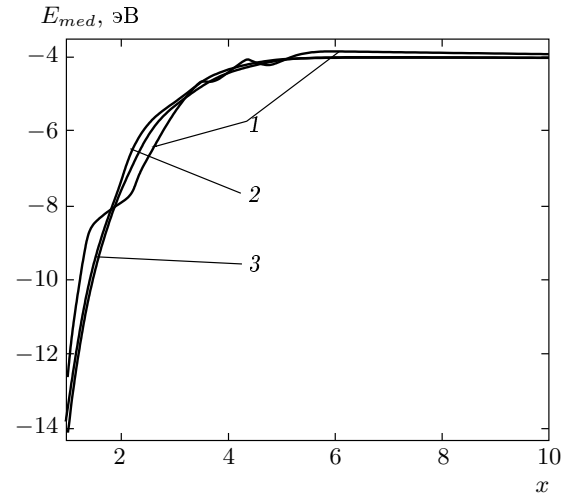


Рис. 7. Зависимость средней энергии в фуллерене C_{60} и в кластерах УНТ хиральности (5, 5), состоящих из 50 и 120 атомов, от параметра $x = -U/b$. Кривая 1 — средняя энергия в фуллерене C_{60} , 2 — в кластере УНТ хиральности (5, 5) из 50 атомов, 3 — в кластере УНТ той же хиральности из 120 атомов

$$\begin{aligned}
 & + \frac{n}{24} f \left(\varepsilon + \frac{\sqrt{13}}{2}b + \frac{1}{2}b + U \right) + \\
 & + \frac{n}{30} f \left(\varepsilon - \frac{\sqrt{17}}{2}b - \frac{1}{2}b + U \right). \quad (26)
 \end{aligned}$$

Условие самосогласования $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$ для этой системы, так же как и в случае пентагона, не приводит к простому выражению $\varepsilon = -U/2$, которое имеет место в случае гексагона, и поэтому зависимость E_{med} от $x = -U/b$ можно получить лишь путем численного расчета. Полученная зависимость приведена на рис. 7 (кривая 1).

Далее, мы вычислили среднюю энергию системы E_{med} при $n = 59$ и $n = 61$, что позволило получить значения энергий сродства EA и ионизации IE рассматриваемой системы (см. рис. 8). Экспериментальные данные для C_{60} дают энергию ионизации 7.6 эВ и энергию сродства 2.65 эВ [3]. Мы считаем, что полученные нами результаты несмотря на грубость модели Хаббарда, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Кроме того, надо учесть, что в расчетах мы не учитывали геометрической формы объектов, а это достаточно сильно влияет на рассчитанные нами величины [3]. Тот факт, что энергия сродства является положительной величиной, может быть объяснен аналогично [16] тем, что лишний электрон увеличивает частоту переходов между узлами, характеризующую отри-

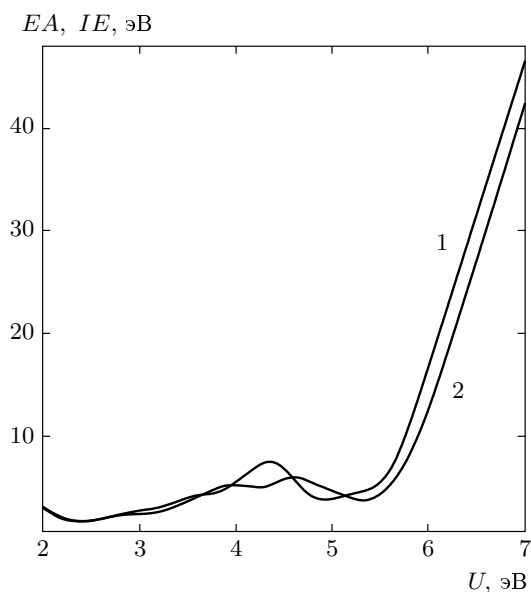


Рис. 8. Зависимость энергий сродства (линия 1) и ионизации (линия 2) при $b = -1$ эВ и $T = 1200$ К от U для фуллерена C_{60}

цательным параметром b , что приводит к уменьшению энергии системы.

2.4. Кластеры углеродных нанотрубок хиральностей (5, 5) и (10, 10)

Далее нами были изучены открытые кластеры УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 10). Открытые кластеры характеризуются тем, что в них существуют атомы с болтающимися химическими связями. Полученные выражения для функций Грина и корреляционных функций приводить не будем. Условие самосогласования $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$ при $n = 1$ дает $\varepsilon = -U/2$ для всех кластеров УНТ. Это значительно упрощает задачу о вычислении спектра и средней энергии. Спектры, полученные из полюсов функций Грина, кластеров хиральности (5, 5), содержащих 50 и 120 атомов приведены на рис. 9 и 10. Видно, что с увеличением количества атомов в системе щель уменьшается. Увеличение абсолютной величины параметра b от 1 до 1.5 эВ при значении $U = 8$ эВ приводит к исчезновению щели, и образуется как бы наполовину заполненная хаббардовская зона. Такой же характер зависимости щели в энергетическом спектре имеет место и в кластерах хиральности (10, 10). Спектры приведены на рис. 11 и 12. Отметим, что кластер из 50 атомов хиральности (5, 5) имеет такую же длину, что и кластер из 100 атомов хиральности (10, 10),

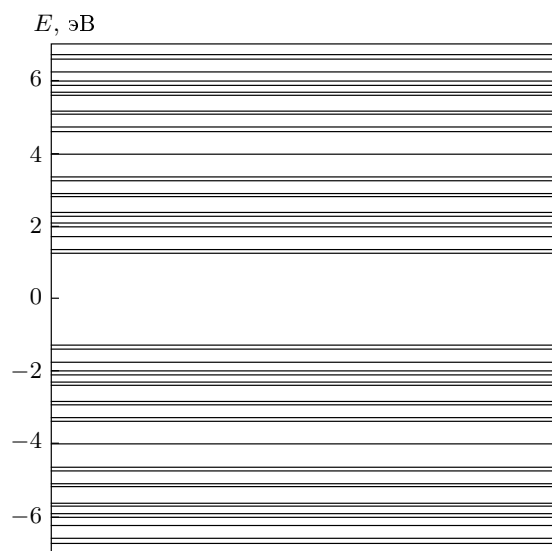


Рис. 9. Спектр кластера из 50 атомов УНТ хиральности (5, 5). При $U = 8$ эВ и $b = -1$ эВ энергетическая щель составляет 2.54 эВ

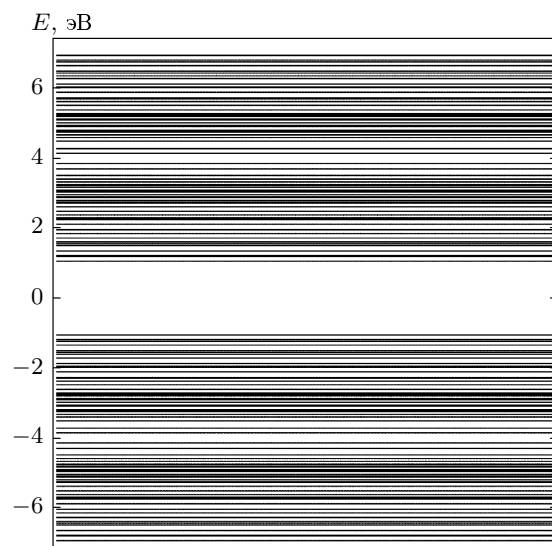


Рис. 10. Спектр кластера УНТ хиральности (5, 5) из 120 атомов. При $U = 8$ эВ и $b = -1$ эВ щель составляет 2.12 эВ

при этом радиус первого кластера вдвое меньше. Щель в спектре у обоих кластеров при $U = 8$ эВ и $b = -1$ эВ одинакова и составляет 2.54 эВ, что находится в противоречии с результатами, представленными в работе [3, с. 115], где утверждается, что щель в спектре зависит от радиуса R трубки по закону $1/R$.

Монотонное уменьшение щели в спектре при ро-

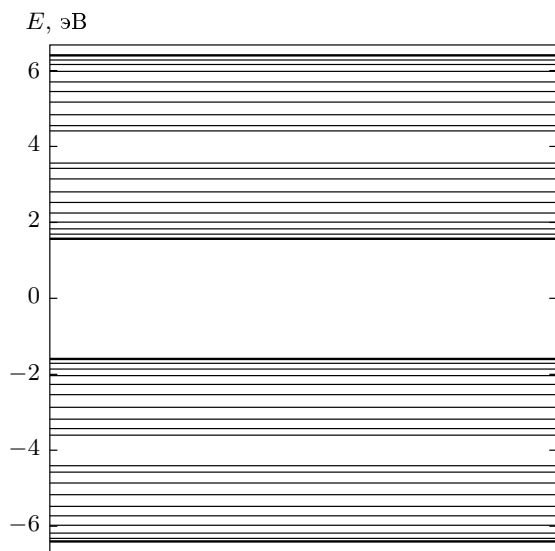


Рис. 11. Спектр кластера УНТ из 60 атомов хиральности (10, 10). При $U = 8$ эВ и $b = -1$ эВ щель составляет 3.18 эВ

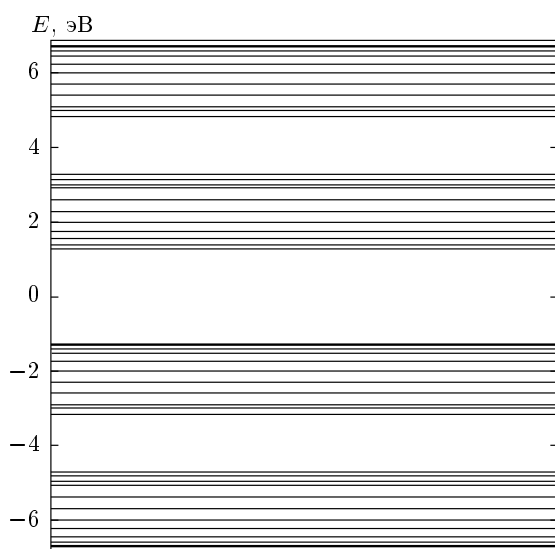


Рис. 12. Спектры кластеров УНТ из 100 атомов хиральности (10, 10). При $U = 8$ эВ и $b = -1$ эВ щель составляет 2.54 эВ

сте длины трубки, обнаруженное нами, по всей видимости, может свидетельствовать о том, что при достаточно большой длине УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 10), как это и следует из результатов работ [8–10], должны быть проводниками. Однако проводимость в конечных УНТ должна носить несколько иной характер, чем в обычных полноразмерных проводниках. Все дело в том, что зон в привыч-

ном понимании этого слова в системах с конечным числом частиц нет. Проводимость в таких системах должна носить прыжковый (с одного дискретного уровня на другой) характер, и она будет осуществляться через электронные состояния, расположенные вблизи уровня Ферми. При этом возможна такая ситуация, при которой электроны будут слабо рассеиваться на дефектах и фононах. Это связано с тем, что расстояния между энергетическими уровнями могут быть достаточно велики и для рассеяния электрон должен получить или отдать энергию большую, чем эти расстояния. В том случае, когда эти расстояния будут больше характерных фоновых частот, рассеяния на фононах не будет. Очевидно, что это резко уменьшает количество каналов рассеяния. На наш взгляд, именно этим обстоятельством могут быть объяснены аномально высокие значения проводимости, обнаруженные в УНТ [3].

Действительно, проводимость пропорциональна τ — времени свободного пробега электрона. В случае, если по указанной выше причине фоновый механизм рассеяния электронов отключен и трубка является идеальной, то τ пропорционально L — длине трубки, так как в нашем случае вследствие сужения каналов рассеяния длина свободного пробега электрона может равняться длине кластера УНТ. В полученных образцах длина кластеров УНТ достигает 1000–100000 нм, в обычных металлах эта длина пробега электронов составляет 1 нм. И поэтому, несмотря на низкую плотность состояний, проводимость в образцах с УНТ должна быть в тысячи раз больше чем в металлах. Это и наблюдается в эксперименте [3, с. 117].

Немаловажный интерес представляет средняя энергия в кластерах УНТ и сравнение ее со значениями, полученными для фуллерена C_{60} . На рис. 13 приведены зависимости E_{med} изученных нами кластеров. Видно, что энергетически наиболее выгодным является кластер УНТ хиральности (5, 5), состоящий из 120 атомов, т. е. наиболее длинный кластер, что говорит о выгоде роста УНТ. На рис. 7 помимо средней энергии фуллерена C_{60} приведены зависимости средней энергии кластеров УНТ хиральности (5, 5), состоящих из 50 атомов (кривая 2) и 120 атомов (кривая 3). Видно, структура C_{60} по сравнению с кластерами УНТ энергетически менее выгодна, несмотря на то что последние обладают так называемыми болтающимися химическими связями. Вследствие этого смесь фуллеренов при отжиге должна быть источником растущих УНТ, что и наблюдается, как указывалось выше, в эксперименте.

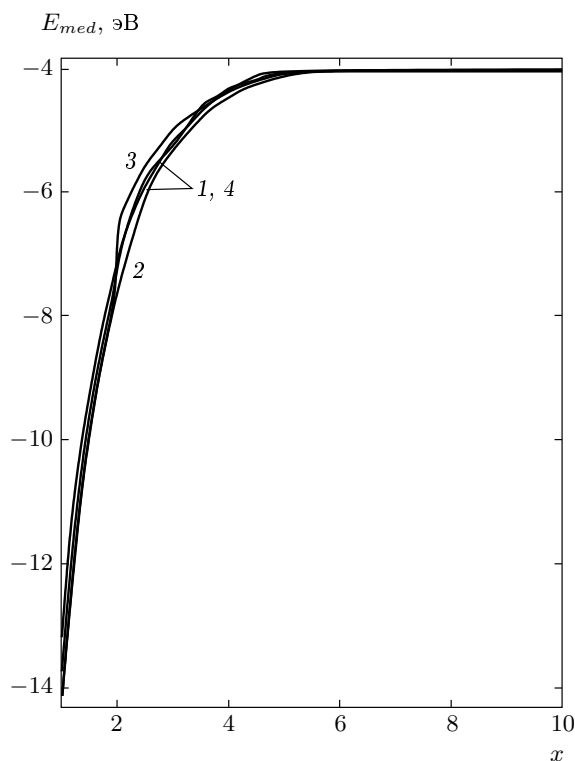


Рис. 13. Зависимость средней энергии в кластерах УНТ хиральностей (5, 5) и (10, 10), состоящих из 50, 120, 60 и 100 атомов, от параметра $x = -U/b$. Кривая 1 — (5, 5) 50 атомов, кривая 2 (5, 5) 120 атомов, кривая 3 — (10, 10) 60 атомов, кривая 4 — (10, 10) 100 атомов

2.5. Фуллерен C_{80}

Применение изложенного метода при расчете изомеров фуллерена C_{80} наталкивается на существенную трудность. Отличие фуллерена C_{80} от C_{60} состоит в том, что он существует в нескольких изомерных модификациях, и в каждой модификации имеется несколько типов узлов, тогда как в C_{60} все узлы являются эквивалентными. Эквивалентность узлов в C_{60} позволила легко вычислить ε с помощью решения уравнения $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$. В настоящей работе была предпринята попытка изучения двух изомерных модификаций C_{80} , в частности $3-5m$ и $10m2$ в рамках предложенной модели. Эта попытка показала, что предложенный метод, для систем содержащих разные типы узлов, требует существенной модификации.

В фуллерене C_{80} , изомерной модификации $3-5m$ имеется два типа узлов, обозначим их для удобства 1 и 2. Решения уравнений $2\langle n_{1\sigma} \rangle = n$ и $2\langle n_{2\sigma} \rangle = n$ дают разные значения ε , т. е. первоначальное пред-

положение метода СФП о том, что среднее число электронов n на каждом узле одинаково уже противоречит результатам, полученным из самого метода. Таким образом, в системах с различными типами узлов, где не удается получить простое типа $\varepsilon = -U/2$ выражение для ε , метод СФП требует существенной модификации. При изучении изомерных модификаций фуллерена C_{80} мы поступили следующим образом. Для изомерной модификации $3-5m$ ε вычислялось из уравнения

$$40\langle n_{1,\sigma} \rangle + 120\langle n_{2,\sigma} \rangle = 80, \quad (27)$$

что по сути является приближением в рамках метода СФП. Выбор уравнения самосогласования в виде (27) связан с тем, что в модификации $3-5m$ фуллерена C_{80} имеется 20 узлов типа 1 и 60 узлов типа 2. В фуллерене же C_{80} модификации $10m2$ количество разнотипных узлов равно пяти, поэтому для этой модификации применялось уравнение

$$20\langle n_{1,\sigma} \rangle + 20\langle n_{2,\sigma} \rangle + 40\langle n_{3,\sigma} \rangle + 40\langle n_{4,\sigma} \rangle + 40\langle n_{5,\sigma} \rangle = 80.$$

Нами были рассчитаны зависимости средней энергии фуллерена C_{60} и изомерной модификации $10m2$ фуллерена C_{80} от параметра $x = -U/b$. Оказалось, что в области больших значений (> 4) параметра $x = -U/b$ эти энергии практически одинаковы.

Кроме того, были рассчитаны энергии сродства и ионизации для изомерной модификации $10m2$ этого фуллерена. Таким образом, при $U = 5.1$ эВ и $b = -1$ эВ имеем $IE = 5.82$ эВ, $EA = 4.78$ эВ, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, которые дают для энергии ионизации $IE = 7.3$ эВ и для энергии сродства $EA = 3.2$ эВ [3]. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что параметры модели Хаббарда в углеродных наносистемах следующие: $U \approx 5$ эВ и $b \approx -1$ эВ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируем основные результаты, полученные в рамках нашего метода. Для всех систем обнаружено, что в энергетическом спектре электронов имеется щель в том случае, когда параметр $x = -U/b$ больше некоторого критического значения. Причем при этом же значении параметра обращаются в нуль все корреляционные функции. Это иллюстрируется на рис. 14, 15. На рис. 14 приведены корреляционные функции кластера УНТ хиральности (5, 5), состоящего из 120 атомов. Видно, что при

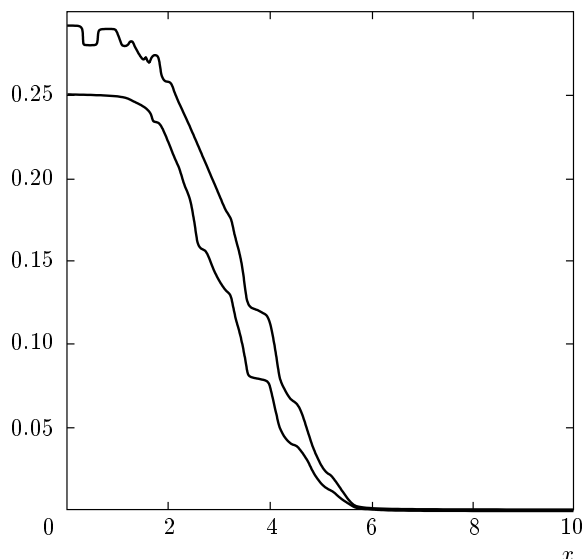


Рис. 14. Зависимость одночастичной корреляционной функции $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{2\sigma} \rangle$ (нижняя линия) и корреляционной функции $\langle a_{1\sigma}^\dagger a_{1\sigma} a_{1,-\sigma}^\dagger a_{1,-\sigma} \rangle$ (верхняя линия) в кластере хиральности (5, 5), состоящем из 120 атомов от $x = -U/b$

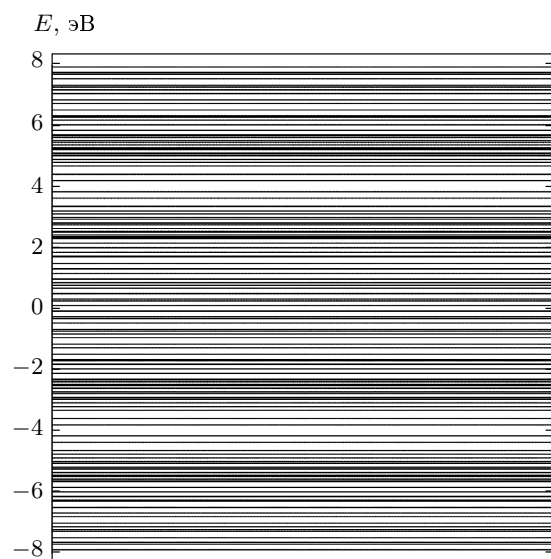


Рис. 15. Энергетический спектр кластера УНТ хиральности (5, 5) из 120 атомов при $b = -1.33$ эВ и $U = 8$ эВ, $x = -U/b = 6.0$

$x = -U/b > 6$ корреляционные функции обращаются в нуль. На рис. 15 приведен энергетический спектр кластера УНТ хиральности (5, 5) из 120 атомов при $b = -1.33$ эВ и $U = 8$ эВ, что соответствует $x = -U/b = 6$. Видно, что щели в спектре нет.

Таблица

Структура	x_{crit}
Димер	2
Пентагон	4.2
Гексагон	4.1
Фуллерен C_{60}	6.1
Кластер УНТ хиральности (5, 5) из 50 атомов	5.6
Кластер УНТ хиральности (5, 5) из 120 атомов	6.0
Кластер УНТ хиральности (10, 10) из 60 атомов	5.0
Кластер УНТ хиральности (10, 10) из 100 атомов	5.6
Изомерная модификация 3 – 5m фуллерена C_{80}	6.2
Изомерная модификация 10m2 фуллерена C_{80}	6.2

Увеличение $x = -U/b$ до значений, больших шести, приводит к появлению в спектре щели. Одновременное обращение в нуль корреляционных функций и появление в спектре щели при $x = -U/b$, большем некоторого критического значения x_{crit} , имеет место во всех других системах, рассчитанных нами. Значения x_{crit} для рассчитанных нами систем приведены в таблице. Мы считаем, что эта закономерность является общей для всех УНС.

Кроме того, нами получено, что энергия сродства для всех рассмотренных систем является положительной, т. е., как это и наблюдается в эксперименте, УНС являются хорошими донорами электронов. Этот факт в рамках примененной модели объясняется тем, что лишний электрон приводит к тому, что увеличивается частота перескоков электронов с узла на узел. Эта частота в рамках модели Хаббарда определяется отрицательным параметром b , следовательно, увеличение частоты, приводит к уменьшению полной энергии системы (на это обстоятельство впервые было указано в работе [16]). Тот факт, что значения энергий сродства и ионизации молекулы водорода, полученные нами, существенно отличаются от экспериментальных, по всей видимости может

быть объяснен тем, что наличие в атоме водорода второго электрона, что имеет место в молекуле водорода, приводит не только к увеличению энергии системы за счет кулоновского отталкивания, но и к существенной перестройке структуры уровней, выражающейся в снятии случайного вырождения по орбитальному квантовому числу. А это в рамках модели Хаббарда не может быть учтено.

Самым важным, на наш взгляд, является тот факт, что удалось показать, что открытые УНТ при описании их в рамках модели Хаббарда обнаруживают меньшую энергию на один атом, чем фуллерены C_{60} и C_{80} . Этот факт противоречит стандартным представлениям о химической связи, согласно которым, болтающиеся химические связи увеличивают энергию системы. Но это увеличение, если оно и имеет место, объясняется наличием в фуллеренах пятичленных циклов углерода. Большая энергия на атом в пятичленных циклах углерода, по сравнению с шестичленными, на наш взгляд, определяется тем, что в первых не реализуется чистое синглетное состояние, имеющее меньшую энергию связи.

Таким образом, исходя из всего изложенного выше, видно, что модель Хаббарда дает результаты, находящиеся в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными. Главной особенностью модели Хаббарда является учет сильных электронных корреляций на одном узле. Следовательно, для более точного расчета углеродных наносистем необходим учет таких корреляций.

В заключение автор выражает благодарность Г. И. Миронову за обсуждение, инициировавшее написание данной статьи, и Р. Р. Нигматулину за внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).
2. А. В. Елецкий, УФН **172**, 401 (2002).
3. Ч. Пул, мл., Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии* (2-е дополненное издание), Техносфера, Москва (2006).
4. A. Mati et al., Phys. Rev. Lett. **73**, 2468 (1995).
5. L. Lou et al., Phys. Rev. B **52**, 1429 (1995).
6. D. T. Collbert et al., Carbon **33**, 646 (1997).
7. А. В. Елецкий, УФН **167**, 945 (1997).
8. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
9. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996).
R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
10. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, Carbon **33**, 883 (1995).
11. Г. И. Миронов, ФТТ **49**, 527 (2007).
12. В. В. Лоскутов, Г. И. Миронов, Р. Р. Нигматулин, ФНТ **22**, 282 (1997).
13. Г. И. Миронов, ФТТ **39**, 1594 (1997).
14. Г. И. Миронов, ФТТ **41**, 951 (1999).
15. Г. И. Миронов, в сб.: *Структура и динамика молекулярных систем*, ИФМК УНЦ РАН Уфа (2006), вып. 13, ч. 2, с. 40.
16. Г. И. Миронов, ФТТ **50**, 182 (2008).