

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СПЕКТРЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КИРАЛЬНОСТИ (10,10), (11,9), (12,8)

А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин*

*Марийский государственный университет
424000, Йошкар-Ола, Россия*

Поступила в редакцию 12 августа 2013 г.

В приближении статических флуктуаций для модели Хаббарда вычислены энергетические спектры одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) киральностей (10,10), (11,9), (12,8). Выбор для исследования именно этих систем связан с тем, что они наиболее распространены в гетерогенных образцах, получаемых при синтезе. Показано, что в рамках выбранной модели и приближения тип проводимости не зависит от киральности, что противоречит устоявшемуся мнению о критической зависимости типа проводимости УНТ от индексов киральности. На основе полученных энергетических спектров вычислены спектры оптического поглощения исследуемых УНТ. Спектр оптического поглощения, усредненный по известному весовому составу, по форме кривой хорошо согласуется с экспериментальными данными. На основе полученных результатов делается предположение о том, что правило, согласно которому УНТ обладают металлической проводимостью в случае, когда разность индексов киральности кратна трем, и полупроводниковой в противном случае, скорее всего, не носит всеобщего характера, а имеет границы своего применения, которые могут быть установлены путем строгих расчетов в рамках модели Хаббарда.

DOI: 10.7868/S004445101406010X

1. ВВЕДЕНИЕ

Углерод в углеродных нанотрубках (УНТ) находится в sp^2 -гибридизованном состоянии. Три гибридные электронные орбитали образуют σ -зоны, лежащие глубоко (примерно на 20 эВ) под уровнем Ферми [1]. Электроны этих состояний формируют остов системы, четвертая негибридная орбиталь формирует так называемые блуждающие π -связи, образуя π -электронную подсистему. Эти электроны являются частично локализованными и ввиду близости их состояний к уровню Ферми определяют электропроводящие и оптические свойства УНТ. Первые расчеты энергетического спектра УНТ были выполнены группой Дресселхауза [2–4]. В этих работах на основе расчетов Уоллеса [5], выполненных еще в 1947 г. для углеродной плоскости, было показано, что в энергетическом спектре π -электронной подсистемы УНТ киральности (n, m) в случае, когда разность $n - m$ не кратна трем, существует щель порядка $\Delta \sim 1$ эВ и она отсутствует в противном случае.

Это утверждение можно назвать «правилом кратности трем». Красота и простота полученных результатов обусловила то, что все дальнейшие исследования электропроводящих и оптических свойств УНТ велись с оглядкой на это правило. В работах [2–5] расчеты были выполнены в одноэлектронном приближении, учитывались лишь перескоки π -электронов с узла на узел. Все эффекты, связанные с какой-то корреляцией электронов, были отброшены. Известно, что в системах, где электроны частично локализованы на узлах, кулоновское взаимодействие может оказаться большим. Это может приводить к ряду интересных эффектов, в частности, к переходу металл–диэлектрик. Впервые на это было указано в известной работе Хаббарда [6]. Таким образом, если подсистему π -электронов УНТ рассматривать более реалистично, чем это сделано в работах [2–5], то ситуация становится более сложной и правило кратности трем разности индексов киральности может оказаться лишь идеализацией, рамки применимости которой еще не установлены.

В пользу того, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией необходимо учитывать кулоновское взаимодействие на одном узле, говорят расче-

*E-mail: nanotubes59@mail.ru

ты, выполненные еще в 1971 г. Левиным [1], и результаты [7], согласно которым параметр эффективного одноузельного кулоновского взаимодействия π -электронов в углеродной плоскости может достигать значений около 10 эВ. Наряду с этим, анализ экспериментальных данных, широко представленный в обзоре [8], показывает, что строгой корреляции, соответствующей правилу кратности трем, между индексами киральности и типом проводимости, скорее всего, нет. Например, эксперименты по электропроводности свидетельствуют, что УНТ, независимо от киральности, являются узкозонными полупроводниками [8]. Об этом говорит наличие минимума в температурной зависимости сопротивления при температурах около 50–200 К. Измерения электросопротивления одиночных УНТ показали, что их сопротивление изменяется от 1.5 до 37 кОм вне зависимости от их киральности (см. табл. 1 в работе [8]). Также в [8] отмечена сильная зависимость характера проводимости УНТ от их изгиба. Прямые измерения методом туннельной микроскопии плотности электронных состояний УНТ киральностей (9,0), (12,0) и (15,0) в противоречии с правилом кратности трем, согласно которому эти УНТ должны проявлять металлический характер проводимости, они являются полупроводниками с щелью $\Delta \sim 0.01$ – 0.1 эВ [9]. Помимо этого, есть достаточно большое количество экспериментальных работ, в частности работа [10], выполненных методом туннельной микроскопии, результаты которых можно интерпретировать так, что они не противоречат устоявшемуся правилу кратности трем. Указанные противоречия могут быть следствием сложности анализа экспериментальных данных по УНТ. Эта сложность обусловлена тем, что подавляющее большинство экспериментальных образцов представляет собой трудно контролируруемую по составу смесь УНТ различных киральностей, имеющих различную длину и различный изгиб. С другой стороны, противоречия и неясности экспериментальных данных в значительной степени могут свидетельствовать о наличии в изучаемых системах корреляций, обусловленных сильным кулоновским взаимодействием на одном узле, что указывает на необходимость изучения свойств УНТ в рамках модели Хаббарда.

Нам представляется, что полное и строгое изучение электронных свойств УНТ в рамках модели Хаббарда может решить все указанные выше противоречия. Основными конкурирующими процессами в модели Хаббарда являются перескоки электронов с узла на узел и внутриузельное и междуузель-

ное кулоновское взаимодействие электронов. Первый процесс характеризуется параметрами $B_0, B_1, B_2 \dots$, представляющими собой интегралы перескока между ближайшими, следующими за ближайшими, и т. д. узлами. Второй процесс характеризуется параметрами $U_0, U_1, U_2 \dots$, представляющими собой параметры кулоновского взаимодействия на одном узле, между электронами на соседних узлах, и т. д. Думается, что возможно построение электронной теории УНТ, основанной на модели Хаббарда, результатом которой был бы ответ на вопрос «при каких значениях указанных выше параметров было бы справедливо «правило кратности трем», а при каких зависимость типа проводимости от индексов киральности носила бы другой характер». Это требует последовательного и строгого описания системы в рамках модели Хаббарда.

Несмотря на свою наглядную простоту, модель Хаббарда в плане получения в ее рамках конкретных расчетных результатов является очень сложной (это относится даже к простейшему ее варианту, когда учитываются лишь перескоки между ближайшими узлами и кулоновское взаимодействие на одном узле). В настоящее время существует несколько подходов к получению результатов в ее рамках. К ним, в частности, относятся приближение динамического среднего поля (DMFT) [11] и метод диаграммной техники для X -операторов [12]. В рамках этих методов удалось построить теорию сверхпроводимости высокотемпературных сверхпроводников на базе купратов. В работе [13] методом диаграммной техники для X -операторов в пределе $U \rightarrow \infty$ было показано, что в графене, по электронному строению являющемся сходным с УНТ, возможна сверхпроводимость по механизму, основанному на сильных кулоновских корреляциях на одном узле.

В работах [14–16] для изучения систем, описываемых моделью Хаббарда, было предложено приближение статических флуктуаций, в рамках которого удается описать известное расщепление зоны проводимости на две хаббардовские подзоны, имеющее место при переходе металл–диэлектрик. В работах [17–19] в рамках этого приближения для модели Хаббарда нам удалось получить энергетический спектр и объяснить спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60}, C_{70} и C_{80} . При значениях параметров модели Хаббарда $U = 7.0$ эВ и $V = -1.0$ эВ спектры оптического поглощения, полученные нами в работах [17–19], хорошо согласуются с экспериментальными данными. Далее в работе [20] мы показали, что УНТ киральности (5,5), в противоречии с правилом кратности трем разно-

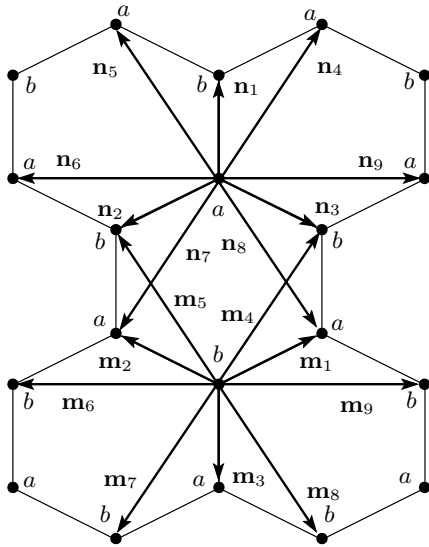


Рис. 1. Разбиение гексагональной решетки на подрешетки. Векторы n_1, n_2, n_3 соединяют узлы типа «a» с узлами типа «b», а m_1, m_2, m_3 — узлы типа «b» с узлами типа «a» плоской гексагональной решетки

сти индексов киральности, являются полупроводниками с щелью $\Delta \sim 1$ эВ. В этой работе мы также вычислили спектры оптического поглощения УНТ киральностей (5,5) и (10,0). Полученные кривые оказались в качественном согласии с экспериментальными данными. Ввиду существенной разницы значения щели, полученной в работе [20], и экспериментальными данными [9], мы в работе [21] вычислили энергетический спектр УНТ киральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом более дальних (чем между ближайшими узлами) перескоков электронов. Эти перескоки показаны на рис. 1 длинной линией (короткие линии соответствуют перескокам между ближайшими узлами). При значении интеграла дальних перескоков $B_1 = -0.362$ эВ щель в энергетическом спектре изученных УНТ оказалась $\Delta \approx 0.05-0.075$ эВ, что согласуется с данными работы [9].

Все экспериментальные образцы УНТ представляют собой смесь УНТ различных киральностей. Состав этих образцов зависит от условий синтеза. Согласно [22], наиболее распространенными в гетерогенных образцах являются УНТ киральностей (10,10) — 44 %, (11,9) — 30 % и (12,8) — 20 %. В связи с этим представляют интерес энергетический спектр УНТ этих киральностей и суммарный спектр оптического поглощения системы, имеющей указанный состав. Поэтому мы в качестве объекта для дальней-

шего исследования выбрали именно УНТ этих киральностей. Кроме того, так же, как и в [21], мы будем учитывать дальние перескоки электронов между узлами, согласно рис. 1.

2. МОДЕЛЬ И МЕТОД

Систему будем описывать стандартной моделью Хаббарда [6] и учтем перескоки электронов за более дальние, чем ближайшие узлы:

$$\begin{aligned}
 H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} & \left(a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{i,\sigma} \right) + \\
 & + B_0 \sum_{i,j \neq i,\sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} \right) + \\
 & + B_1 \sum_{i,j \neq i,\sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} \right) + \\
 & + U \sum_{i,j \neq i,\sigma,\alpha} n_{i,\sigma}^\alpha n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha. \quad (1)
 \end{aligned}$$

Здесь ε — собственная энергия электрона, B_0 — интеграл перескока между ближайшими узлами a - b , B_1 — интеграл перескока между дальними узлами a - a , U — интеграл кулоновского отталкивания на одном узле, $n_{i,\sigma}^\alpha = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$ и $n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha = b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger b_{i,\bar{\sigma}}$ — операторы числа частиц, $a_{i,\sigma}^\dagger, a_{i,\sigma}$ и $b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger, b_{i,\bar{\sigma}}$ — операторы рождения и уничтожения электронов на узлах типа «a» и типа «b» со спином σ . Здесь $\bar{\sigma}$ — спин противоположный σ , а $\alpha = \{a, b\}$.

Для получения энергетического спектра воспользуемся приближением статических флуктуаций [14–16]. Операторы рождения и уничтожения возьмем в представлении Гейзенберга с мнимым временем τ и запишем уравнения движения:

$$\begin{aligned}
 \frac{da_{i,\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} & = \left[H, a_{i,\sigma}^\dagger(\tau) \right] = \varepsilon_{i,\sigma}^a a_{i,\sigma}^\dagger(\tau) + \\
 & + B_0 \sum_{j \neq i} b_{j,\sigma}^\dagger(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} a_{j,\sigma}^\dagger(\tau) + \\
 & + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i,\sigma}^\dagger(\tau), \quad (2) \\
 \frac{db_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau)}{d\tau} & = \left[H, b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau) \right] = \varepsilon_{i,\bar{\sigma}}^b a_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau) + \\
 & + B_0 \sum_{j \neq i} a_{j,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} b_{j,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau) + \\
 & + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau).
 \end{aligned}$$

Здесь $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha = n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha \rangle$, а $\varepsilon_{i,\sigma}^\alpha = \varepsilon + U \langle n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha \rangle$. Видно, что для нахождения $a_{i,\sigma}^\dagger(\tau)$ и $b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau)$ необходимо написать уравнения движения для $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i,\sigma}^\dagger(\tau)$ и $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i,\bar{\sigma}}^\dagger(\tau)$ и т. д. Таким образом, система (2) в

конечном итоге разворачивается в систему из бесконечного числа уравнений для операторов $a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ и $b_{i\sigma}^\dagger(\tau)$; $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau)a_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ и $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau)b_{i\sigma}^\dagger(\tau)$ и т. д. Обычно для получения приближенного решения на каком-то этапе проводится произвольное расщепление, обосновываемое физическими соображениями. Мы поступим аналогичным образом, используя приближение статических флуктуаций [14–16].

Введем представление типа представления взаимодействия [15]:

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \exp(H_0\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)\exp(-H_0\tau), \\ b_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \exp(H_0\tau)\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau)\exp(-H_0\tau), \\ \Delta n_{i,\sigma}^\alpha(\tau) &= \exp(H_0\tau)\Delta\tilde{n}_{i,\sigma}^\alpha(\tau)\exp(-H_0\tau), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_{i,\sigma,\alpha} \varepsilon_i^\alpha n_{i,\sigma}^\alpha + B_0 \sum_{i,j,\sigma} \left(a_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right) + \\ &+ B_1 \sum_{i,j,\sigma} \left(a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Подстановка (3) в (2) дает

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} + [H_0, \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)] &= \varepsilon_{i,\sigma}^a \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \tilde{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + \\ &+ B_1 \sum_{j \neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} + [H_0, \tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau)] &= \varepsilon_{i,\sigma}^b \tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \tilde{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + \\ &+ B_1 \sum_{j \neq i} \tilde{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + U \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau)\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Теперь на этом этапе, следуя работе [16], положим $[H_0, H] \approx 0$, что, согласно этой работе, равносильно

$$\frac{d\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^\alpha(\tau)}{d\tau} \approx 0.$$

В таком приближении в формулах (5) и (6) вторые слагаемые слева сокращаются с первыми тремя справа. Учитывая известное для операторов числа частиц тождество $n_{i,\sigma} = n_{i,\bar{\sigma}}^2$, после несложных преобразований получим

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} &= U \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right), \\ \frac{d \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right)}{d\tau} &= U \left(1 - 2\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \right) \times \\ &\times \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a\tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right) + U \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \right) \tilde{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau), \\ \frac{d\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau)}{d\tau} &= U \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right), \\ \frac{d \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right)}{d\tau} &= U \left(1 - 2\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \right) \times \\ &\times \left(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b\tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \right) + U \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \right) \tilde{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (7)$$

Решив систему (7), и используя равенства (3) получим

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \left\{ \left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \right) \exp \left(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau \right) + \right. \\ &+ \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \exp \left(\left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \right) U\tau \right) \left. \right\} + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(0)\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \times \\ &\times \left\{ \exp \left(\left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \right) U\tau \right) - \exp \left(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau \right) \right\}, \\ b_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \bar{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \left\{ \left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \right) \exp \left(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau \right) + \right. \\ &+ \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \exp \left(\left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \right) U\tau \right) \left. \right\} + \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(0)\bar{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) \times \\ &\times \left\{ \exp \left(\left(1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \right) U\tau \right) - \exp \left(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \exp(H_0\tau)a_{i\sigma}^\dagger(0)\exp(-H_0\tau), \\ \bar{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \exp(H_0\tau)b_{i\sigma}^\dagger(0)\exp(-H_0\tau), \end{aligned}$$

уравнения движения для них следующие:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau}\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \varepsilon_{i,\sigma}^a \bar{a}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \bar{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + \\ &+ B_1 \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau), \\ \frac{d}{d\tau}\bar{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) &= \varepsilon_{i,\sigma}^b \bar{b}_{i\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) + \\ &+ B_1 \sum_{j \neq i} \bar{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau). \end{aligned} \quad (9)$$

Во втором слагаемом в правой части суммирование идет по j — узлам соседним с узлами i . Таким образом, (9) представляет собой систему из $2N$ (N — число атомов в системе) линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия следующие: $\bar{a}_{i\sigma}^\dagger(0) = a_{i\sigma}^\dagger$, $\bar{b}_{i\sigma}^\dagger(0) = b_{i\sigma}^\dagger$, где $a_{i\sigma}^\dagger$ и $b_{i\sigma}^\dagger$ — операторы в представлении Шредингера. Представив $\bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau)$ и $\bar{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau)$ в виде ряда Фурье,

$$\begin{aligned} \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{a}_{j\sigma}^\dagger(\tau) \exp(-ikr_j), \\ \bar{b}_{k\sigma}^\dagger(\tau) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{b}_{j\sigma}^\dagger(\tau) \exp(-ikr_j), \end{aligned} \quad (10)$$

и выполнив над системой (9) обратное преобразование Фурье, полагая, что число электронов равно числу атомов (так называемый случай половинного заполнения зоны), получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) &= \varepsilon \cdot \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \bar{b}_{k\sigma}^\dagger(\tau) P(k) + \\ &+ B_1 \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) R(k), \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k\sigma}^\dagger(\tau) &= \varepsilon \cdot \bar{b}_{k\sigma}^\dagger(\tau) + B_0 \bar{a}_{k\sigma}^\dagger(\tau) Q(k) + \\ &+ B_1 \bar{b}_{k\sigma}^\dagger(\tau) R(k). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь

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

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

$$\begin{aligned} R(k) &= \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{3}{2} k_y c\right)\right) + \\ &+ \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c - \frac{3}{2} k_y c\right)\right) + \exp(-i\sqrt{3} k_x c) + \\ &+ \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{3}{2} k_y c\right)\right) + \\ &+ \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c - \frac{3}{2} k_y c\right)\right) + \exp(i\sqrt{3} k_x c). \end{aligned}$$

Следуя работам [20, 21], получим фурье-образы антикоммутирующих функций Грина, полюса которых определяют энергетический спектр системы (1). Поскольку узлы «а» и «b» энергетически эквивалентны, запишем соответствующее выражение только для одного типа узлов:

$$\begin{aligned} \left\langle \left[a_{k\sigma}^\dagger(\tau), a_{k\sigma}(0) \right] \right\rangle_E &= \\ &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 E_k - U} + \right. \\ &+ \frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 E_k - U} + \\ &+ \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 E_k} + \\ &\left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 E_k} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь введены обозначения

$$\begin{aligned} E_k &= \left\{ 1 + 4 \cos^2 \left(\frac{1}{2} c k_y \right) + \right. \\ &+ 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} c k_x \right) \cos \left(\frac{1}{2} c k_y \right) \left. \right\}^{1/2}, \\ R_k &= 2 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} c k_x - \frac{3}{2} c k_y \right) + \\ &+ 2 \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} c k_x + \frac{3}{2} c k_y \right) + 2 \cos(\sqrt{3} c k_x), \end{aligned} \quad (13)$$

где c — расстояние между узлами в углеродной плоскости, а $n = \langle n_{i,\sigma}^a \rangle = \langle n_{i,\sigma}^b \rangle$.

Используя флуктуационно-диссипационную теорему [23], перейдем к термодинамическим средним

$$\begin{aligned} \langle a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + B_1 R_k + B E_k + U) + \\ &+ nf(\varepsilon + B_1 R_k - B E_k + U) + \\ &+ (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k + B E_k) + \\ &+ (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k - B E_k)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь $f(x) = 1/(1 + \exp(x/kT))$ — функция фермиевского распределения. Параметр ε находится из уравнения

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

(Напомним, что мы рассматриваем случай половинного заполнения хаббардовской зоны, и, следовательно, $n = 1/2$.)

Все полученные выше результаты относятся к углеродной плоскости, чтобы перейти к УНТ, необходимо учесть граничные условия, накладываемые на k_x и k_y , которые для УНТ различных киральностей различны.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для того чтобы найти энергетические спектры конкретных УНТ, воспользуемся известными граничными условиями для векторов k_x и k_y . Так, для

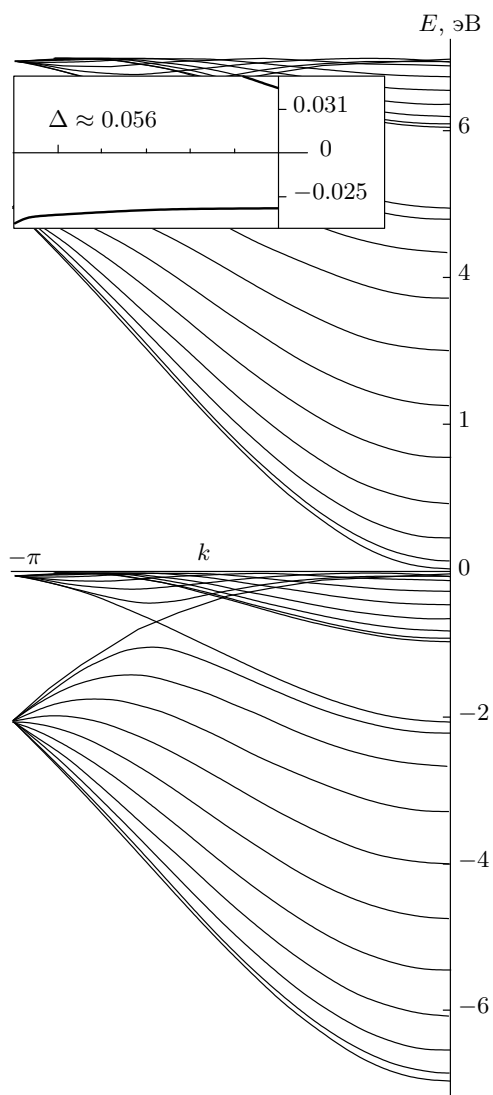


Рис. 2. Энергетический спектр УНТ киральности (10,10)

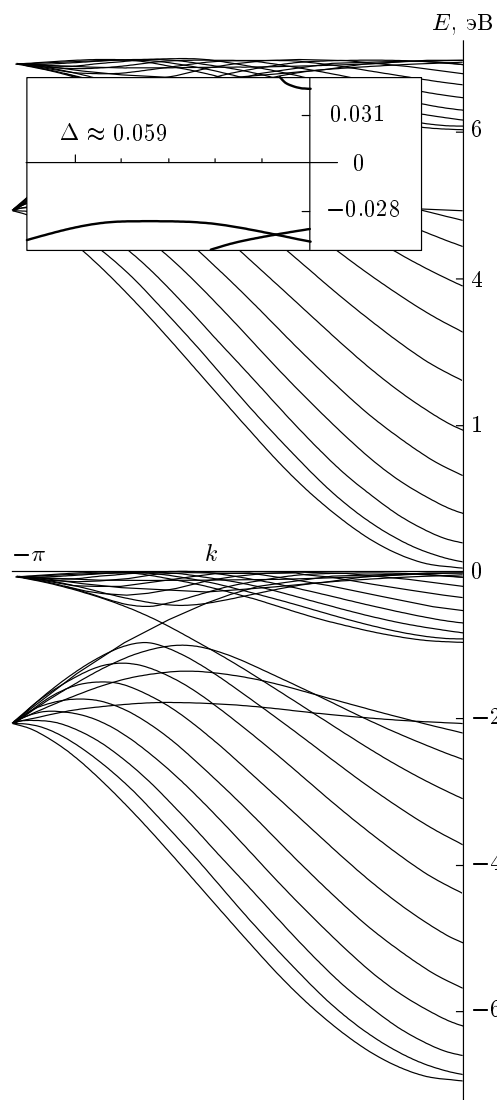


Рис. 3. Энергетический спектр УНТ киральности (11,9)

трубок с киральностью типа (N_x, N_y) эти граничные условия следующие:

$$\begin{aligned} \sqrt{3} N_x k_x a + N_y k_y a &= 2\pi q; \\ q &= 0, \dots, \max(N_x, N_y). \end{aligned} \tag{16}$$

Энергетический спектр конкретных УНТ получается как полюса функции Грина (12) после подстановки граничных условий (16). Параметры нашей модели аналогично работе [20] были взяты $B_0 = -1.0$ эВ и $U = 7.0$ эВ. Интеграл дальних перескоков, как и в работе [21], возьмем $B_0 = -0.362$ эВ. Такое значение B_1 , как было сказано ранее, нами было взято из сравнения результатов наших расчетов с результатами работы [9], где методом туннельной микроско-

пии была измерена щель в УНТ киральностей (9,0), (12,0) и (15,0). Именно при этом значении параметра B_1 щель в спектре, полученная нами, имеет тот же порядок, что и измеренная в этой работе. Дисперсионные кривые при этих значениях параметров модели приведены на рис. 2–4. Щели в энергетическом спектре оказались равными для УНТ киральности (10,10) — $\Delta \approx 0.056$ эВ, (11,9) — $\Delta \approx 0.059$ эВ, (12,8) — $\Delta \approx 0.058$ эВ. Таким образом, нет существенной критической зависимости характера электропроводности от индексов киральности, как это должно следовать из расчетов [2–4]. Согласно этим работам, в энергетическом спектре УНТ киральностей (11,9) и (12,8) должна быть щель $\Delta \sim 0.5-0.1$ эВ

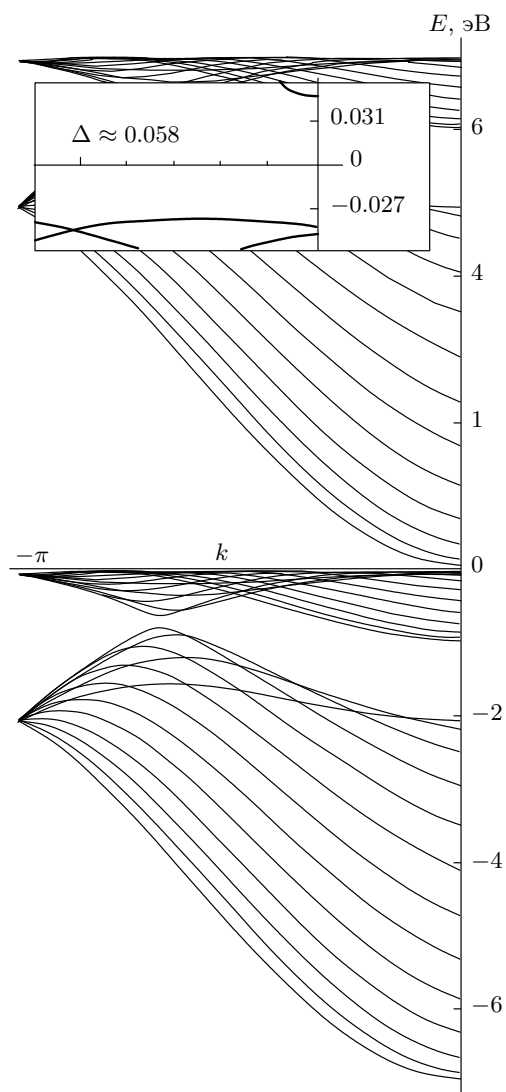


Рис. 4. Энергетический спектр УНТ киральности (12,8)

и проводимость должна иметь полупроводниковый тип, а в энергетическом спектре УНТ киральности (10,10) щель должна отсутствовать, а проводимость должна иметь металлический тип.

Отличие наших результатов от результатов Дресселхауза и др. связано, как это отмечалось нами в работе [24], с тем, что учет кулоновского отталкивания на одном узле приводит к существенной перестройке энергетического спектра. Эта перестройка является следствием того, что из-за сильного кулоновского отталкивания на каждом узле будет находиться один электрон с произвольной ориентацией спина, а не два с противоположно ориентированными спинами. В результате этого энергетический спектр расщеп-

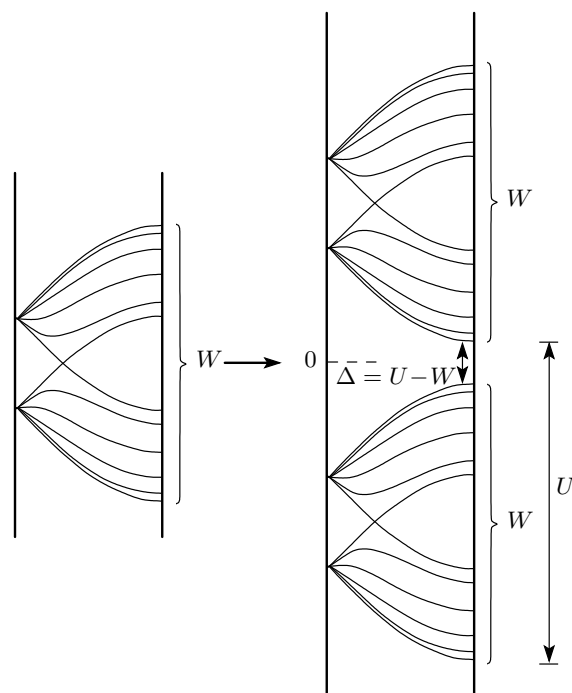


Рис. 5. Схема расщепления энергетического спектра УНТ при учете кулоновского отталкивания

ляется на две хаббардовские подзоны (см. рис. 5), разделенные щелью $\Delta \approx U - W$, где W — ширина хаббардовской подзоны. Если не учитывать дальние перескоки, то $W = 6B_0$ [20], и при наших параметрах мы получаем $\Delta \sim 1$ эВ. Учет дальних перескоков ($B_1 \neq 0$) приводит к увеличению ширины хаббардовской подзоны и $W > 6B_0$, что приводит к уменьшению щели до значений $\Delta \sim 0.01-0.1$ эВ.

Энергетический спектр является такой характеристикой системы, прямое экспериментальное наблюдение которого затруднено. Поэтому сказать, верен он или неверен, можно лишь путем сравнения других характеристик системы, полученных на его основе, с экспериментом. Такой характеристикой является спектр оптического поглощения, который полностью определяется энергетическим спектром. Все образцы, содержащие УНТ, для которых было проведено экспериментальное изучение спектра оптического поглощения, являются гетерогенными по составу образцами. И вследствие этого экспериментальные данные по оптическому поглощению в той или иной степени отличаются друг от друга. Так, согласно результатам работы [25] (рис. 6), в спектре оптического поглощения имеются пики при энергиях 0.7 эВ, 1.2 эВ, 1.7 эВ и широкий размытый максимум в области 4–5 эВ. В работе [26] получено, что

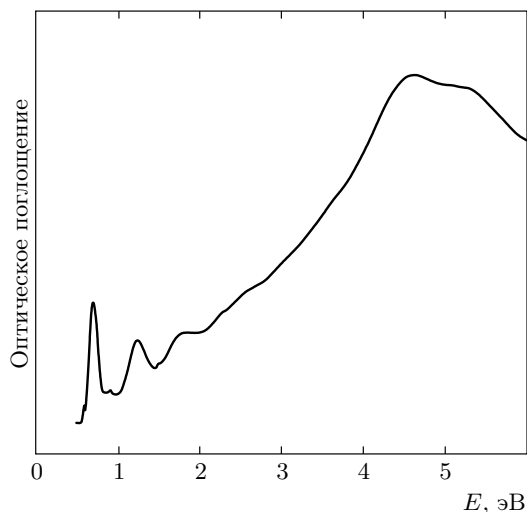


Рис. 6. Спектр оптического поглощения гетерогенного образца, измеренный в работе [25]

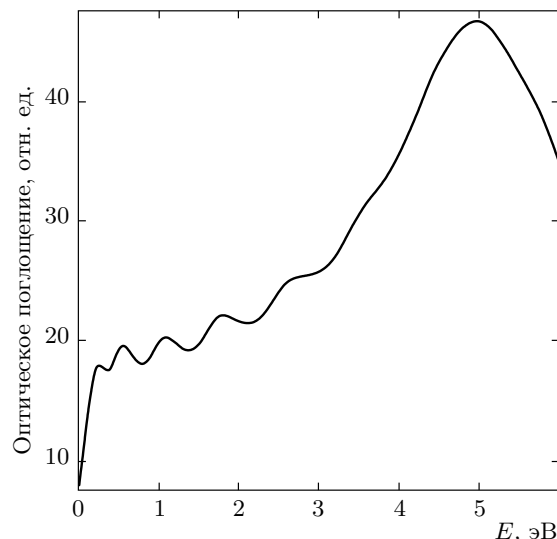


Рис. 7. Спектр оптического поглощения УНТ киральности (10,10)

имеются пики при энергиях 0.6 эВ, 1.25 эВ, 1.75 эВ и наблюдается тенденция к появлению широкого размытого максимума в области более 4 эВ. По результатам [27] наблюдаются пики при энергиях 0.75 эВ, 1.3 эВ, 1.8 эВ, 1.9 эВ. Точное процентное соотношение УНТ различных киральностей, входящих в состав гетерогенных образцов, которые были исследованы в этих работах, неизвестно, но можно предположить, что оно близко к значениям, полученным в работе [11], а именно, (10,10) — 44 %, (11,9) — 30 % и (12,8) — 20 %. Имеются работы, где дается другой состав гетерогенных образцов, но выводы о составе в этих работах основываются на результатах теории [2–4]. В частности, в работе [27] состав гетерогенного образца восстанавливается из измеренных спектров оптического поглощения и анализа энергетического спектра, вычисленного без учета кулоновских корреляций [2–4]. Результаты же работы [11], полученные методом рентгеноструктурного анализа, заслуживают большего доверия.

Поэтому мы, как говорилось выше, в качестве объекта исследования выбрали УНТ именно киральностей (10,10), (11,9) и (12,8). Спектры оптического поглощения, вычисленные на прямых переходах [20], приведены на рис. 7–9. Видно, что в области энергий от 0 до 2 эВ наблюдаются локальные пики, а при энергии 5 эВ имеет место характерный широкий размытый максимум большой интенсивности, который наблюдается в экспериментальных результатах разных авторов. На рис. 10 приведен спектр оптического поглощения образца указанного выше состава,

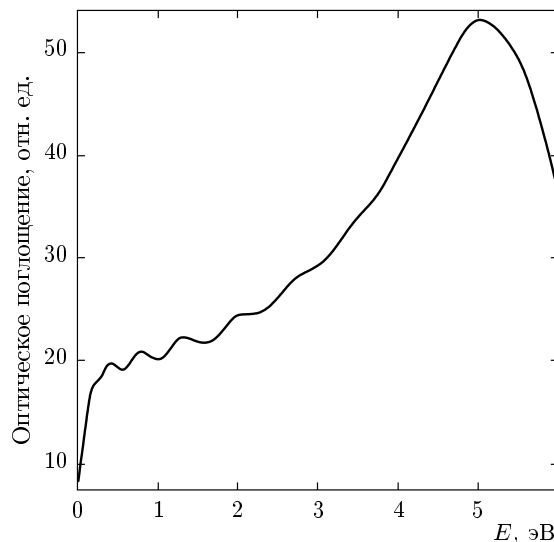


Рис. 8. Спектр оптического поглощения УНТ киральности (11,9)

полученный путем суммирования спектров УНТ киральностей (10,10), (11,9) и (12,8) с учетом их весового состава. Видно, что имеют место пики поглощения при энергиях 0.3 эВ, 0.6 эВ, 1.0 эВ, 2.0 эВ, 2.8 эВ и широкий размытый максимум в области энергии 5 эВ. Пики при энергиях 0.7 эВ, 0.6 эВ, 0.75 эВ, измеренные в работах [25–27], соответствуют нашему пику при энергии 0.6 эВ; пики при энергиях 1.2 эВ, 1.25 эВ, 1.3 эВ, измеренные в работах [25–27], соот-

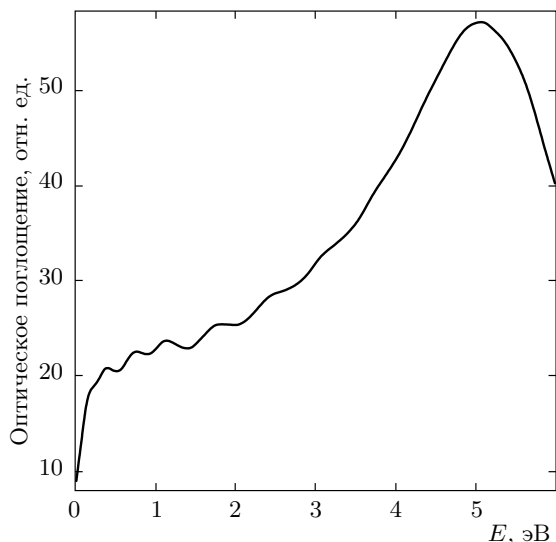


Рис. 9. Спектр оптического поглощения УНТ киральности (12,8)

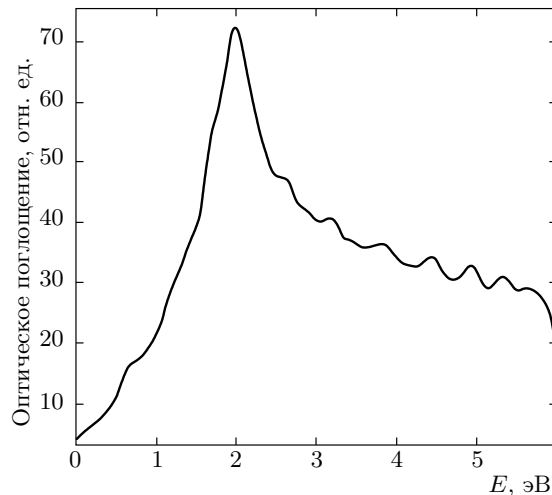


Рис. 11. Спектр оптического поглощения гетерогенного образца состава (10,10) — 44%, (11,9) — 30% и (12,8) — 20% без учета кулоновского взаимодействия ($U = 0$)

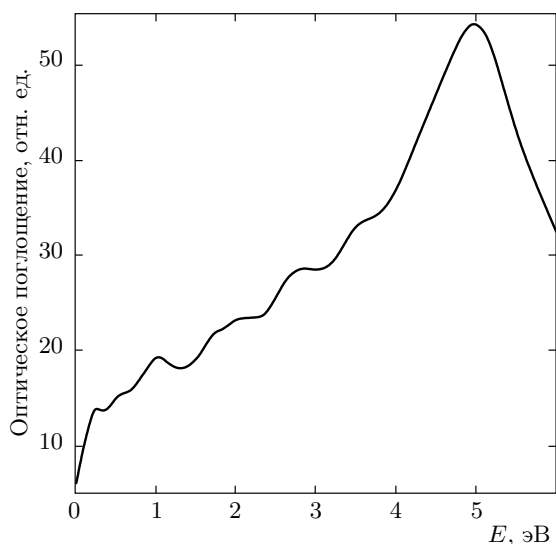


Рис. 10. Просуммированный с учетом весового состава спектр оптического поглощения образца, состоящего из УНТ киральностей (10,10) — 44%, (11,9) — 30% и (12,8) — 20%

ветствуют нашему пику при энергии 1.0 эВ; пики при энергиях 1.7 эВ, 1.75 эВ, 1.8 эВ, 1.9 эВ, обнаруженные в этих же работах, соответствуют нашему пику при энергии 2.0 эВ. Отсутствие пика при энергии 0.3 эВ, который должен иметь место согласно нашим расчетам, по всей видимости, связано с тем, что в работах [25–27] измерения проводились в об-

ласти энергий больших 0.5 эВ. А пик при энергии 2.8 эВ, полученный нами, в эксперименте не разрешается вследствие того, что он попадает в область широкого максимума при энергии 5 эВ.

Указанные выше небольшие отличия области низких энергий наших результатов от экспериментальных данных могут быть связаны как с поглощением на оптических фонах, вклад которых в работе не учитывался, так и с незначительным отличием состава экспериментальных образцов от взятого нами для расчета. В целом же форма кривой, полученной нами, совпадает с экспериментальными данными. Это обстоятельство может говорить о правильности нашей модели, основанной на учете кулоновского взаимодействия на одном узле. Для сравнения на рис. 11 приведен спектр оптического поглощения гетерогенного образца, изученного нами, без учета кулоновского взаимодействия ($U = 0$). Видно, что ничего общего с экспериментальными результатами не наблюдается. Отметим, что имеется ряд теоретических работ, в которых сделана попытка получить спектр оптического поглощения УНТ [28–31]. Кривые спектра оптического поглощения, полученные в этих работах, также не имеют ничего общего с экспериментом, что, по всей видимости, связано с тем, что авторы этих работ или отталкиваются от энергетического спектра, полученного в работах [2–4], или полностью игнорируют кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, расчет энергетического спектра изученных УНТ, выполненный в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций, показывает, что они, в противовес правилу кратности трем разности индексов киральности по типу проводимости, должны быть полупроводниками с щелью порядка 0.01 эВ, что согласуется с некоторыми экспериментальными данными [8, 9]. Разумность этого вывода подтверждается тем, что спектры оптического поглощения, полученные на основе наших энергетических спектров, несмотря на имеющиеся небольшие различия в низкоэнергетической области, по форме кривой хорошо согласуются с экспериментом [25–27]. Все сказанное говорит о необходимости последовательного и более строгого, чем это сделано в настоящей работе, изучения УНТ в рамках модели Хаббарда.

В заключение отметим, что мы ясно понимаем, что приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда является довольно грубым и в его рамках нельзя получить тонких и очень интересных эффектов, связанных с магнитным упорядочением и конкуренцией этого упорядочения со сверхпроводящей фазой и др., которые имеют место в УНТ [13]. Однако несмотря на это, как показано в данной работе и в работах [17–19], описание в таком приближении углеродных наносистем, УНТ и фуллеренов позволяет на достаточно хорошем качественном уровне объяснить основные их свойства. Очевидно, что предложенный нами подход к изучению электронных свойств УНТ не является исчерпывающим. Наши расчеты лишь свидетельствуют о том, что изучение УНТ в рамках модели Хаббарда с учетом результатов работ [1, 7] может дать более полное понимание свойств этих систем. Тот факт, что из результатов нашей работы следует полное отрицание правила кратности трем, скорее всего, связан с тем, что приближение статических флуктуаций является недостаточно точным в приложении к УНТ. Но тем не менее результаты нашей работы говорят о необходимости более широкого изучения углеродных наносистем как сильно коррелированных систем, описываемых моделью Хаббарда.

В заключение выражаем благодарность Р. Р. Нигматулину за поддержку и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Левин, *Введение в квантовую химию твердого тела*, Химия, Москва (1974).

2. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Carbon* **33**, 883 (1992).
4. N. Hamad, S. Sawada, and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
5. P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
6. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A* **276**, 238 (1963).
7. T. O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, and S. Blugel, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
8. А. В. Елецкий, *УФН* **179**, 225 (2009).
9. Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and C. M. Lieber, *Science* **292**, 702 (2001).
10. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
11. Ю. А. Изюмов, В. И. Садовский, *Электронная структура соединений с сильными корреляциями*, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2009).
12. Р. О. Зайцев, *Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и ферромагнетизма*, Едиториал УРСС, Москва (2004), с. 175.
13. Р. О. Зайцев, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 224 (2011).
14. В. А. Лоскутов, Г. И. Миронов, Р. Р. Нигматуллин, *ФНТ* **22**, 282 (1997).
15. Г. И. Миронов, *ФТТ* **41**, 951 (1999).
16. R. R. Nigmatullin, A. A. Khamzin, and I. I. Popov, *ЖЭТФ* **114**, 355 (2012).
17. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **53**, 2273 (2011).
18. А. И. Мурзашев, *Изв. ВУЗов. Физика* **55**, № 5, 49 (2012).
19. Б. В. Лобанов, А. И. Мурзашев, *ФТТ* **55**, 797 (2013).
20. А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин, *ФТТ* **54**, 2359 (2012).
21. А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин, *Изв. Вузов. Физика* **56**, № 7, 62 (2013).
22. J. M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **265**, 379 (1997).
23. С. В. Тябликов, *Методы квантовой теории магнетизма*, Наука, Москва (1975), с. 527.

24. Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, ФТТ **54**, 1797 (2012).
25. Н. Kataura, Y. Kumazawa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, Synth. Metals **103**, 2555 (1999).
26. Seok Ho Jeong, Ki Kang Kima, Seok Jin Jeong, Kay Hyeok Ana, Seung Hee Lee, and Young Hee Lee, Synth. Metals **157**, 570 (2007).
27. O. Jost, A. A. Gorbunov, and W. Pompe, Appl. Phys. Lett. **75**, 2217 (1999).
28. T. Movlarooy, A. Kompany, S. M. Hosseini, and N. Shahtahmasebi, Comput. Mater. Sci. **49**, 450 (2010).
29. V. Adamyan and S. Tishchenko, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 186206 (2007).
30. A. G. Marinopoulos, L. Wirtz, A. Marini, V. Olevano, A. Rubio, and L. Reining, Appl. Phys. A **78**, 1157 (2004).
31. E. Malić, M. Hirtschulz, F. Milde, A. Knorr, and S. Reich, Phys. Rev. B **74**, 195431 (2006).