

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Марийский государственный университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Шадрин Евгений Олегович

**ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСКОНЕЧНЫХ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ СИСТЕМ В
ПРИБЛИЖЕНИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ**

01.04.02 – Теоретическая физика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:
кандидат физико-математических наук,
доцент Мурзашев Аркадий Ислибаевич;
доктор физико-математических наук,
Мельникова Наталия Васильевна

Йошкар-Ола – Томск – 2015

Оглавление

Введение.....	3
1 Структура и свойства углеродных нанотрубок.....	12
1.1 Структура углеродных нанотрубок	14
1.2 Электронное строение углеродных нанотрубок.....	17
1.3 Оптические свойства углеродных нанотрубок.....	22
1.4 Модель Хаббарда и приближенные методы ее решения.....	26
1.5 Приближение статических флуктуаций	31
2 Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0).....	37
2.1 Модель и метод	37
2.2 Энергетический спектр УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)	42
2.3 Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)	47
3 Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дальних перескоков.....	52
3.1 Модель и метод	53
3.2 Энергетический спектр УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (15,0), (12,0), (9,0)	58
3.3 Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дальних перескоков	62
4 Энергетический спектр и спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8).....	66
4.1 Энергетический спектр УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8)	66
4.2 Спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9), (12,8)	73
Заключение к главе 4	80
Заключение	81
Список использованной литературы.....	84

Введение

Достаточно долгое время большинство устройств, используемых человеком, основывалось на кремниевой технологии. Однако в настоящее время дальнейшее уменьшение различных составляющих устройств невозможно в связи с физическими ограничениями, накладываемыми, например, на электрические проводники, соединяющие компоненты кремниевого чипа [1]. Возникла необходимость поиска других материалов, которые смогут улучшить свойства различных устройств либо откроют возможность создания новых конструкционных и функциональных материалов с необходимыми свойствами. Такими материалами с недавнего времени являются наноструктурные материалы (НСМ).

К НСМ относятся кристаллические вещества со средним размером зерен или других структурных ячеек менее 100 нм [2-3]. В НСМ изменяются фундаментальные физические характеристики, например, намагниченность насыщения, температуры Кюри и Дебая и др. По геометрическим признакам их делят на нольмерные атомные кластеры и частицы, одномерные трубчатые структуры, двумерные мультислои и трехмерные нанокристаллические и нанофазные материалы. Исследование НСМ позволило мировому сообществу войти в эпоху нанотехнологий [4-7], а наука, связанная с нанотехнологией, стала одной из основных в современном научном мире. Она носит интегрирующий характер и охватывает физику, химию, медицину, биологию и различные технические науки.

Современное приборостроение, особенно изготовление различных датчиков и сложных механизмов, размеры которых сильно ограничены, требует высокого уровня научных разработок. Вычислительная техника базируется на различных устройствах, уменьшение составляющих которых приводит к увеличению их быстродействия и к меньшим затратам потребляемой энергии. Однако проблемы встречаются не только в создании различных устройств, но и различных материалов, которые обладают нужными свойствами. В настоящее время стоит

проблема создания наноструктур с заданными свойствами и контролируемыми размерами, которые возможно объединить с другими материалами.

В конце XX века были сделаны интересные открытия, связанные с производными углерода. Если углерод в виде графита или алмаза давно известен человечеству, то открытые новые аллотропные формы углерода вызвали бурный интерес у многих научных групп. Первыми были открыты фуллерены, представляющие собой сферу, составленную из гексагонов и пентагонов. После фуллеренов были открыты углеродные нанотрубки и совсем недавно открыт графен. Наибольший интерес из этих трех материалов получили углеродные нанотрубки как с чисто научной точки зрения, так и в прикладном их значении [8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой свернутую определенным образом в цилиндр углеродную плоскость. Нанометровый диаметр и микронные размеры позволяют отнести их по своей структуре к идеальным одномерным системам, что делает их идеальными объектами для проверки теории квантовых явлений. УНТ обладают уникальными электронными и механическими свойствами, например, химически и термически стабильны до 2000 К, обладают превосходной теплопроводностью, уникальными прочностными характеристиками, хорошей автоэлектронной эмиссией. Несмотря на нанометровый диаметр, УНТ сохраняют капиллярные эффекты. Учитывая такие уникальные свойства УНТ, их применение сулит хорошие перспективы не только в электронике, но и в качестве присадок к различным сплавам, улучшая их характеристики.

Углерод в УНТ находится в sp^2 -гибридизированном состоянии - три гибридных орбитали образуют остов системы и образуют σ -связи, четвертая негибридная орбиталь формирует частично делокализованные электронные состояния – π -связи. Согласно современному представлению π -связи вносят основной вклад в перенос заряда и определяют электронные свойства УНТ. Считается, что электронные свойства напрямую зависят от геометрического строения трубки, то есть от индексов хиральности, определяющих способ

сворачивания углеродной плоскости в цилиндр [9], и, если разность хиральных индексов кратна трем, то трубка обладает металлической проводимостью, в противном случае является полупроводником. Этот вывод был сформулирован группой Дресселхауза [9] на основе анализа теоретических данных, полученных при изучении УНТ в Хюккелевском приближении. При таком рассмотрении учитывается только один процесс – перескок электронов на ближайшие узлы.

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных по УНТ не всегда выявляет их корреляцию. Некоторые работы привели к результатам, которые не противоречат выводу группы Дресселхауза, а результаты других исследований расходятся с ним, что может быть связано с тем, что в расчетах [9] не учитывалось кулоновское взаимодействие на одном узле. В 70-х годах Левиным [10] было показано, что в системах, где углерод находится в sp^2 -гибридизированном состоянии, кулоновское взаимодействие на одном узле может достигать 10 эВ. В таких системах возникает сильно коррелированное состояние [11]. Модель Хаббарда позволяет учесть кулоновское взаимодействие на одном узле [12]. Также помимо ближайшего возможного перескока электрона, введя в гамильтониан, описывающий систему, еще одно слагаемое, получается учет следующего перескока электрона, то есть дальше через один узел. Дальнейшие работы подтвердили расчеты Левина [10,13].

Цель настоящей работы является исследование бесконечных УНТ как квазиодномерных систем в приближении сильной связи, заключающееся в вычислении их энергетического спектра и спектра оптического поглощения в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций.

Объектом исследования выбраны идеальные однослойные углеродные нанотрубки хиральности (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0). Из них, согласно результатам работ группы Дресселхауза, трубки хиральности (5,5), (9,0), (10,10), (12,0) и (15,0) должны обладать металлической проводимостью, а остальные полупроводниковой.

В диссертационной работе в рамках модели Хаббарда, в приближении статических флуктуаций [14,15] вычислены энергетические спектры, плотность

состояний и спектры оптического поглощения указанных выше УНТ. Приведено сравнение теоретически полученных данных с учетом кулоновского взаимодействия на одном узле и без его учета и вклад следующего перескока электрона и без его учета с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными других изученных работ.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

1. Выбрать модель, которая позволит описать электронное строение УНТ с учетом кулоновского взаимодействия и перескоков электронов между узлами, более дальними, чем ближайшими соседними.

2. Выбрать методы вычисления энергетического спектра в рамках используемой модели.

3. Вычислить энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения исследуемых УНТ с учетом кулоновского взаимодействия и без его учета.

4. Вычислить энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения исследуемых УНТ с учетом более дальнего перескока электрона и без его учета. Проанализировать спектры оптического поглощения как одиночных трубок, так и спектр образца, состоящего из различных по хиральности УНТ.

Научная значимость диссертационной работы определяется тем, что предложенный метод позволяет значительно продвинуться в понимании особенностей электронной структуры и свойств углеродных нанотрубок. Учет сильного кулоновского взаимодействия электронов на одном узле приводит к существенной перестройке энергетического спектра [10-13], а возможность дополнительного перескока электрона через ближайший соседний узел приводит к такой перестройке энергетического спектра, что становится возможным впервые объяснить некоторые экспериментальные данные по электронным и оптическим свойствам углеродных нанотрубок и снять ряд противоречий, возникавших ранее при интерпретации энергетических спектров УНТ.

Диссертационная работа состоит из Введения, четырех глав, Заключения и списка литературы.

Первая глава диссертации «Структура и свойства углеродных нанотрубок» имеет обзорный характер. Здесь приведены данные о структурном строении и основных геометрических параметрах УНТ, а также описаны их электронные и оптические свойства. Проведен анализ имеющихся экспериментальных и теоретических данных. На основе анализа теоретических работ, показано, что все теоретические исследования УНТ были выполнены без учета сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле, тогда как еще в 1971 году [10] квантово-химическими расчетами было показано, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией кулоновское взаимодействие велико (~ 10 эВ). Поздние более точные расчеты [13] подтвердили этот результат. На основании этого утверждается, что «правило кратности трем» [16,17], согласно которому все УНТ, разность индексов хиральности которых кратна трем, должны иметь металлический тип проводимости, и неметаллический – в противном случае, не имеет строгого обоснования. На основе этого делается вывод о необходимости изучения энергетического спектра УНТ в рамках модели Хаббарда [12], позволяющей последовательно учесть кулоновское взаимодействие электронов на одном узле. Так как модель Хаббарда не имеет точного решения, в главе кратко описаны имеющиеся в настоящий момент приближенные методы, позволяющие вычислить энергетический спектр системы в рамках модели Хаббарда и делается вывод, что для изучения свойств УНТ при температурах ~ 100 К достаточно воспользоваться приближением статических флуктуаций [14,15].

Вторая глава «Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)» посвящена изучению в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций энергетического спектра и спектра оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0). Выбор объектов исследования связан с тем, что согласно «правилу кратности трем», УНТ хиральности (5,5) должна иметь металлический тип проводимости (щель между занятыми и вакантными состояниями равна нулю), а УНТ хиральности (10,0)

должна иметь полупроводниковый тип проводимости. В соответствии с этим в данной главе в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций вычислены энергетический спектр, плотность электронных состояний и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок указанных выше хиральностей. Результаты теоретических расчетов свидетельствуют о том, что эти УНТ являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны ~ 1 эВ, что противоречит результатам группы Дресселхауза, на основе которых и было сформулировано «правило кратности трем». Расчеты показали, что вследствие сильного кулоновского взаимодействия энергетический спектр исследованных УНТ разбивается на две части: нижнюю хаббардовскую подзону, состоящую из состояний электронов, соответствующих однократному занятию узла электронами и верхнюю хаббардовскую подзону, состоящую из состояний электронов, соответствующих двукратному занятию узла электронами. Указанная перестройка энергетического спектра имеет место как в УНТ хиральности (5,5), так и в УНТ хиральности (10,0). При этом на уровне Ферми возникает щель между этими двумя подзонами, равная $\Delta = U - W$, где U – интеграл кулоновского отталкивания в модели Хаббарда, $W = 6B$ – ширина хаббардовской подзоны, B – интеграл перескока в модели Хаббарда. Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (5,5) и (10,0), полученный из вычисленных энергетических спектров, показывает хорошее соответствие с экспериментальными данными.

На основе результатов расчета, выполненных в данной главе, делается вывод о том, что «правило кратности трем» скорее всего не верно.

Третья глава «Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дальних перескоков» посвящена изучению энергетического спектра и спектра оптического поглощения УНТ хиральности (9,0), (12,0) и (15,0).

Объектом исследования выбраны УНТ именно этих хиральностей в связи с тем, что в работе [18] были представлены результаты измерения плотности электронных состояний УНТ этих хиральностей, выполненные методом туннельной спектроскопии. Согласно этим результатам указанные УНТ являются

узкощелевыми полупроводниками с щелью ~ 0.01 эВ. Согласно «правилу кратности трем» эти системы должны проявлять металлический тип проводимости, а согласно расчетам, аналогично выполненным в главе 2, должны быть диэлектриками с щелью ~ 1 эВ. Сам факт наличия щели свидетельствует в пользу нашего подхода, а то, что она намного меньше значения 1 эВ, противоречит нашему подходу. Получаемое противоречие может быть снято, если при расчете энергетического спектра учесть более дальние, чем ближайшие перескоки электронов с узла на узел. Это приводит к увеличению ширины хаббардовских подзон до значений, больших, чем $6V$, что вследствие того, что $\Delta = U - W$, приводит к существенному уменьшению щели в спектре.

Расчеты энергетического спектра и плотности электронных состояний указанных УНТ с учетом вышесказанного показали, что действительно при учете более дальних перескоков при параметре этих перескоков $V_1 \approx -0.362$ эВ в энергетическом спектре на уровне Ферми имеет место щель ~ 0.05 эВ. Вычисленные на основе полученных энергетических спектров спектры оптического поглощения дают лучшее согласие с экспериментальными данными. Таким образом, учет как кулоновского взаимодействия, так и дальних перескоков приводит к более лучшему согласию между теоретическими и экспериментальными данными.

Четвертая глава «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8)» посвящена вычислению энергетических спектров и спектров оптического поглощения УНТ этих хиральностей. Выбор объекта исследования данной главы связан с тем, что согласно [19] гетерогенные образцы одностенных УНТ преимущественно состоят из одиночных УНТ именно этих хиральностей. На основе полученных энергетических спектров вычислены спектры оптического поглощения таких УНТ.

Для более корректного сравнения полученных кривых спектра оптического поглощения с экспериментальными данными был вычислен спектр оптического поглощения гетерогенного образца, содержащего УНТ указанных хиральностей,

в пренебрежении взаимодействием между одиночными УНТ, в следующем соотношении: (10,10) – 47%, (11,9) – 32% и (12,8) – 21%.

В Заключении суммируются основные результаты диссертации и делаются выводы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Утверждение о том, что углеродные нанотрубки следует рассматривать как систему с сильными корреляциями благодаря сильному кулоновскому взаимодействию π -электронов на одном узле, что приводит к коренной перестройке энергетического спектра, разбивающегося на две хаббардовские подзоны. В результате такой перестройки «правило кратности трем», согласно которому тип проводимости определяется разностью хиральных индексов, перестает действовать.

2. Метод расчета энергетического спектра, плотности состояний и спектра оптического поглощения углеродных нанотрубок различных хиральностей как с учетом дальних перескоков электронов, так и без такого учета.

3. Энергетические спектры, плотность состояний и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок хиральностей (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0), выполненных в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций.

4. Энергетические спектры и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок, вычисленные с учетом дальних перескоков электронов и без их учета.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV» (Новоуральск, 2012 г.), 3-ей Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012 г.), XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2012 г.), XXI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2014 г.).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах [65,67,68] и в 7 тезисах докладов на конференциях и статьях в сборниках [69-76].

Достоверность полученных результатов достигается корректной постановкой задачи, выбором обоснованных физических моделей и приближений, высокой точностью расчетов и непротиворечивостью соответствующим экспериментальным данным.

Диссертационное исследование выполнено в рамках гранта ФБГОУ ВПО «Марийский государственный университет» № 2014-003а «Энергетический спектр и оптические спектральные характеристики фуллеренов C_{74} и C_{82} и углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда».

1 Структура и свойства углеродных нанотрубок

Системы на основе углерода в настоящее время являются одними из самых изучаемых среди всех материалов. Это связано с тем, что вследствие своего уникального электронного строения углерод может образовывать неисчислимое множество различных соединений. Особенностью электронного строения атома углерода является то, что валентность углерода равна четырем. Углерод относится к IV периоду таблицы Менделеева (то есть посередине), и в зависимости от того с какими элементами он образует соединение, его степень окисления может быть или +4 или -4. В реакциях с неметаллами углерод электроположителен (то есть отдает электроны), с металлами электроотрицателен (то есть принимает электроны). На внешней оболочке атома углерода находятся 2*s*-электрона, образующие полностью заполненную 2*s*-орбиталь, и 2*p*-электрона в не полностью заполненной *p*-орбитали. Из этого следует, что валентность углерода должна быть равной двум, обусловленной двумя *p*-электронами незаполненной *p*-оболочки. Однако при образовании химических соединений атомы сближаются, при этом может происходить перемешивание электронных конфигураций, их гибридизация. Чаще всего это затрагивает лишь электроны внешних оболочек. В углероде имеет место перемешивание *s* и *p*-электронов внешней оболочки, вследствие этого образуются сходные по геометрической форме орбитали с одинаковыми значениями энергии электрона на них. В итоге углерод становится четырех валентным.

Вследствие такой валентности углерода, при образовании конденсированных систем на основе только углерода, в зависимости от того каким образом *s* и *p*-электроны участвуют в образовании химических связей, образуются различные аллотропные формы углерода. Эти формы напрямую связаны с характером гибридизации валентных электронов. До 80-х годов прошлого столетия были известны следующие формы углерода:

- Соединения с sp^3 -гибридизацией, к ним относятся алмаз и углеводороды – соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода. В этих

соединениях все четыре валентных атома задействованы в образовании химических связей. Вследствие этого структура этих соединений носит существенно объемный характер.

- Соединения с sp^2 -гибридизацией, к ним относятся графит и ароматические соединения углеводородов (например, бензол). В этих соединениях в образовании химических связей задействованы лишь три валентных электрона. Структура соединений является плоскостной, и основным элементом являются шестичленные циклы, представляющие собой правильные шестиугольники (гексагоны).
- Соединения с sp -гибридизацией, к ним относятся карбины и так называемые алкины, представляющие собой соединения, содержащие в составе атомы углерода и водорода. В этих соединениях в сильных химических связях задействованы два валентных электрона, другие два образуют слабую, так называемую π -связь.

До середины 80-х годов прошлого века были известны две аллотропные формы углерода с sp^2 -гибридизацией – графит и с sp^3 – алмаз [20]. В 1985 году была открыта следующая аллотропная форма углерода – фуллерен, а именно C_{60} [21]. Возможность существования этого соединения была предсказана еще в 1970 году советскими учеными Бочваром Д.А. и Гальперном Е.Г. [22]. Позднее были открыты другие фуллерены, такие как C_{60} , C_{70} , C_{80} , и т.д. [23]. В 1991 году японским ученым Ииджимой были открыты углеродные нанотрубки (УНТ) [24-28]. В этих системах каждый атом углерода связан с тремя соседними, вследствие этого в образовании химической связи участвуют три валентных электрона, которые находятся в sp^2 -гибридизированном состоянии. Таким образом, фуллерен и УНТ являются новыми аллотропными формами углерода, в которых углерод находится в sp^2 -гибридизированном состоянии. И совсем недавно, к формам углерода с такой гибридизацией добавился графен [29], который представляет собой свободную углеродную плоскость. Характерной особенностью всех этих систем является наличие в них замкнутых углеродных циклов: шестиугольных и пятиугольных.

Графен, как известно, представляет собой плоскость, а структуру фуллерена условно можно представить как фигуру, образованную углеродной плоскостью, свернутую в замкнутый, выпуклый многогранник путем замены некоторых шестиугольников пятиугольниками. Согласно теореме Эйлера [30], которая была сформулирована и доказана еще в 17 веке, в таком многограннике обязательно должно присутствовать 12 пятичленных циклов (пентагонов). УНТ также условно можно представить как углеродную плоскость, свернутую в цилиндр.

1.1 Структура углеродных нанотрубок

Поверхность идеальной УНТ выложена правильными шестиугольниками (гексагонами), в узлах которых находятся атомы углерода. Каждый атом углерода соседствует с тремя соседними, с которыми образует химическую связь. В образовании этой связи участвуют σ -электроны. Существует множество способов сворачивания такой плоскости в цилиндр. В зависимости от способа сворачивания УНТ имеют различный диаметр от 0.5 до нескольких нм. Длина УНТ колеблется от нескольких десятков нанометров до макроскопических размеров. Длина УНТ напрямую зависит от условий синтеза [31], и если задаться целью, то можно создать УНТ длиной в несколько десятков миллиметров. Образованная таким способом УНТ представляет собой однослойную трубку. Помимо однослойных существуют и многослойные УНТ [32], которые представляют собой вложенные друг в друга несколько однослойных нанотрубок. Многослойные УНТ разделяют на спиральные и нанотрубки с концентрически вложенными слоями. Кроме этого нанотрубки бывают как открытые, так и закрытые. В закрытых нанотрубках на концах, помимо гексагонов, присутствуют также и пентагоны, которые требуются для сворачивания плоскости в замкнутую фигуру.

Однослойные углеродные нанотрубки делятся на два класса: хиральные и ахиральные. Если хиральные нанотрубки характеризуются винтовой симметрией, то ахиральные – аксиальной и делятся по два подкласса: зигзагообразные (zig-zag)

и кресельные (arm-chair). У нанотрубок типа zig-zag два ребра параллельны оси цилиндра, у arm-chair два ребра перпендикулярны оси цилиндра (Рисунок 1.1).

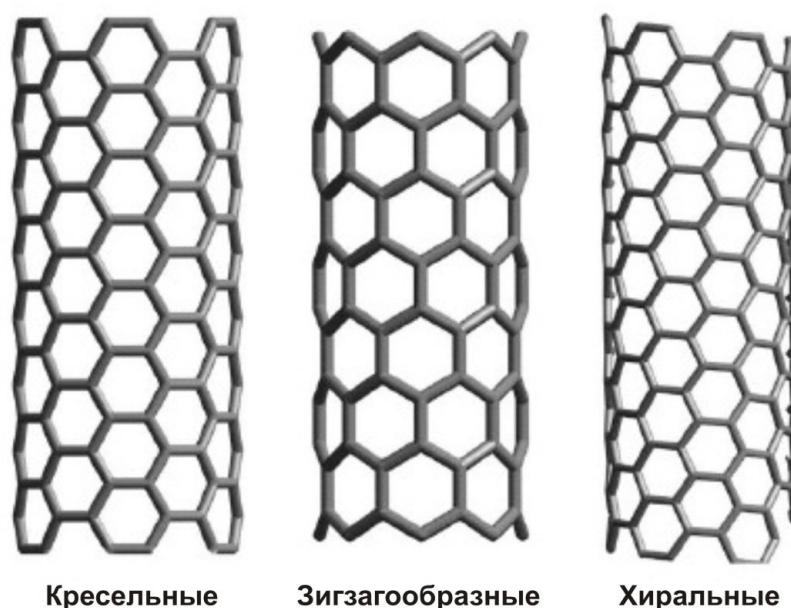


Рисунок 1.1 – Примеры углеродных нанотрубок

Описание структуры углеродных нанотрубок в современной литературе строится на понятии так называемых хиральных индексов или индексов хиральности или просто хиральности. Стоит отметить, что в некоторых источниках используют название не хиральность, а киральность. Прimitivesкая ячейка углеродной плоскости включает в себя 2 атома углерода. Путем трансляции этой ячейки в различных направлениях можно получить всю плоскость. Два индекса хиральности однозначно характеризуют структуру нанотрубки в пространстве и задают хиральный вектор

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2,$$

показанный на рисунке 1.2. Вектора \vec{a}_1 и \vec{a}_2 это единичные вектора плоской гексагональной решетки. Таким образом, при сворачивании углеродной плоскости в трубку точка узла начала выхода хирального вектора должна совпасть с его концом. Из этого следует, что индексы n и m полностью определяют структуру УНТ. Для примера на рисунке 1.2 показана схема разреза и сворачивания из углеродного слоя нанотрубки хиральности (8,3) и приведены

основные параметры системы. Вектор трансляции \vec{T} – направление, при котором все атомы системы при трансляции совпадут, а угол θ , который называется хиральным углом, заключен в интервале от 0 до 30° градусов.

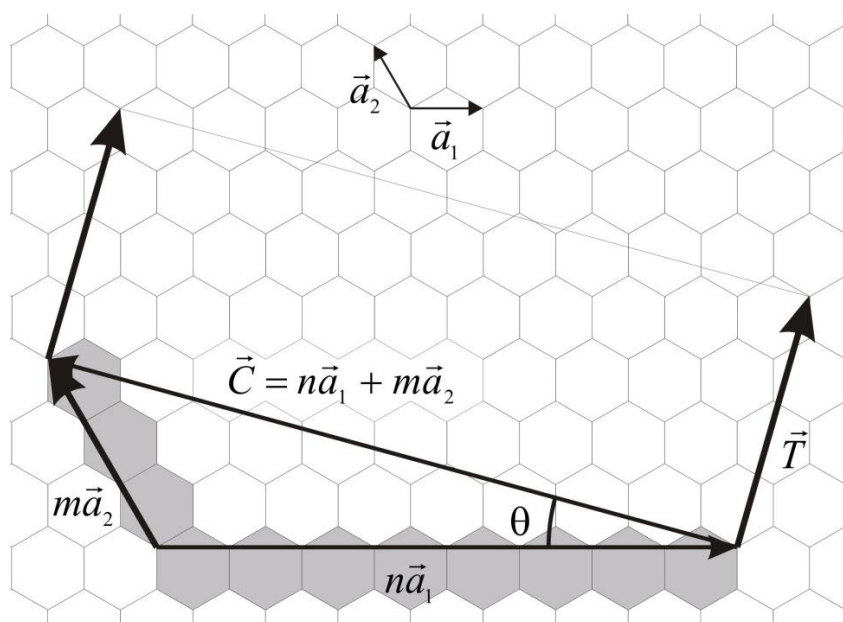


Рисунок 1.2 – Основные параметры УНТ

Следует заметить что для ахиральных трубок типа zig-zag хиральный угол $\theta = 0^\circ$, хиральность через индексы записывается как $(n,0)$. У трубок типа arm-chair $\theta = 30^\circ$, а индексы записываются как (n,n) . Эти трубки обладают высокой симметрией. Плоскость зеркальной симметрии перпендикулярна оси УНТ. Для хиральных трубок индексы записываются как (n,m) , при этом $n \neq m; n, m \neq 0$. Длина С-С связи между атомами углерода в УНТ и графитовой плоскости составляет 0.142 нм. Модуль вектора основных трансляций равен $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}d_c \equiv a = 0.246$ нм. Диаметр УНТ определяется следующим выражением [33]:

$$D = \frac{|\vec{C}|}{2\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} a$$

Хиральный угол:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}$$

Модуль вектора трансляций:

$$T = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \sqrt{n^2 + m^2 + nm},$$

где

$$d_R = \begin{cases} q, & \text{если } n - m \text{ не кратно } 3q \\ 3q, & \text{если } n - m \text{ кратно } 3q \end{cases},$$

где q – целое число.

На практике экспериментально наблюдаемые образцы, содержащие нанотрубки, отличаются от идеала. Часто они представляют собой пучки УНТ с широким разбросом диаметров и различных вариаций форм закрывающих вершин. Также присутствуют своего рода примеси вкрапления пентагонов и гексагонов, меняющие как форму УНТ, так и ее свойства. В первых экспериментах преимущественно получались многослойные УНТ. Первые образцы с однослойными УНТ были получены в 1993 г. [34].

На данный момент существуют различные методы получения УНТ, позволяющие получать однослойные нанотрубки с достаточно узким диапазоном диаметров. Среди всех УНТ выделяется трубка хиральности (10,10). Она обладает достаточной стабильностью при синтезе и преобладает в суммарном весе. В работе [19] был получен следующий весовой состав образца, содержащего УНТ, (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%. В настоящее время считается, что при стандартных условиях синтеза образцы УНТ примерно имеют именно такой состав.

1.2 Электронное строение углеродных нанотрубок

Как уже говорилось выше, в УНТ, фуллеренах, графите и графене углерод находится в sp^2 -гибридизированном состоянии. Три гибридные орбитали, образующие остов системы, формируют σ -связи, а четвертая негибридная орбиталь формирует частично делокализованное электронное состояние и образует π -электронную подсистему. Например, если рассмотреть строение графита, то углерод в гексагональных слоях связан ковалентными связями,

образованными σ -орбиталями. Связь же между параллельными слоями образуется π -орбиталями и является достаточно слабой. Согласно квантовохимическим расчетам [19], в углероде энергетические уровни σ -состояний лежат на глубине ~ 20 эВ под уровнем Ферми, а состояния π -электронов формируют зону проводимости. Вследствие этого такие основные характеристики системы как электропроводность и спектр оптического поглощения полностью определяются подсистемой π -электронов.

Одной из важных характеристик электронного строения системы является энергетический спектр. Энергетический спектр π -электронной подсистемы УНТ был вычислен в 1992 году группой Дрессельхауза [16,17]. Этот расчет основывался на работе Уоллеса [35], выполненной в 1947 году, где был вычислен энергетический спектр углеродной плоскости. Если рассмотреть углеродную плоскость, то в ней можно выделить формально два типа неэквивалентных узлов «а» и «b» (Рисунок 1.3), когда элементарная ячейка углеродной плоскости состоит из двух атомов. Такая решетка может быть разбита на две подрешетки.

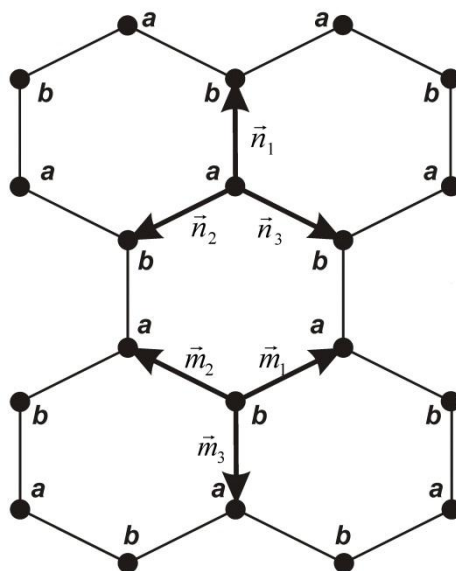


Рисунок 1.3 – Формальное разбиение углеродной плоскости на две подрешетки

Уоллес, исходя из того, что единственным процессом, в котором участвуют π -электроны являются их перескоки с узла на узел, в хюккелевском приближении

получил следующее выражение для закона дисперсии π -электронов углеродной плоскости:

$$E(k_x, k_y) = \pm B \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (1.2.1)$$

здесь k_x и k_y – волновые вектора обратной решетки, $a = 0.246$ нм модуль вектора трансляции гексагональной плоскости, B – интеграл перескока электронов между соседними узлами. Если учесть, что УНТ это свернутая в цилиндр углеродная плоскость на вектора k_x и k_y необходимо наложить периодические граничные условия, в результате которых закон дисперсии становится одномерным, то есть начинает зависеть лишь от одного волнового вектора. Главной заслугой группы Дресслхауза было нахождение этих граничных условий.

Наиболее простые выражения получаются для ахиральных нанотрубок. Для углеродных нанотрубок типа arm-chair (N_x, N_x) периодические граничные условия для волнового числа k_x определяют число разрешенных волновых векторов k_x^m в направлении окружности (1.2.2):

$$k_x^m = \frac{m}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \quad (m = 0, \dots, N_x), \quad (1.2.2)$$

подставив это выражение в (1.2.1) получается энергетическое дисперсионное соотношение для трубок типа arm-chair:

$$E(k) = \pm B \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\pi m}{N_x}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (-\pi < ka < \pi) \quad (1.2.3)$$

Для углеродных нанотрубок типа zig-zag $(N_y, 0)$ периодические граничные условия для вектора k_y^m следующие:

$$k_y^m = \frac{m}{N_y} \frac{2\pi}{a} \quad (m = 0, \dots, N_y), \quad (1.2.4)$$

и энергетическое дисперсионное соотношение для трубок типа zig-zag:

$$E(k) = \pm B \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi m}{N_y}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi m}{N_y}\right)}, \quad \left(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right) \quad (1.2.5)$$

Обобщение граничных циклических условий в случае хиральных нанотрубок приводит, что волновые вектора связаны следующим выражением [32]:

$$\sqrt{3}N_x k_x a + N_y k_y a = 2\pi m \quad (1.2.6)$$

Дисперсионное соотношение для хиральной нанотрубки выглядит следующим образом [32]:

$$E(k) = \pm B \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{q\pi}{N_x} - \frac{N_y}{N_x} \frac{ka}{2}\right)\cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}, \quad (-\pi < ka < \pi) \quad (1.2.7)$$

Анализ результатов расчетов Дресселхауза показывает, что проводящие свойства УНТ критическим образом зависят от хиральных индексов [16,17,36]. Согласно этим расчетам, если разность хиральных индексов $n - m \neq 3p$, где p целое число, то не существует ни одной зоны, которая пересекала бы уровень Ферми, то есть в системе нет зоны проводимости и она является полупроводником или диэлектриком. В случае же $n - m = 3p$ всегда имеется зона, которая пересекает уровень Ферми и УНТ проявляет металлическую проводимость. Данное правило можно назвать «правилом кратности трем». Это правило является очень красивым и простым. Это обусловило то, что все дальнейшее изучение УНТ и интерпретация экспериментальных данных по ним велись с оглядкой на это правило.

Дальнейшее изучение показало, что с «правилом кратности трем» не все в порядке. Имеется ряд работ [18,37] согласно результатам которых можно сделать вывод, что правило кратности трем не выполняется так однозначно. Об этом, в частности, говорит обзор экспериментальных работ, сделанный в работе [37]. Из этого обзора следует, что УНТ являются, скорее всего, узкозонными полупроводниками. На рисунке 1.4, взятого из работы [37], приведена таблица значений электросопротивления УНТ, которые в соответствии с «правилом кратности трем» должны быть металлами, полупроводниками и диэлектриками. Из таблицы видно, что нет строгой корреляции между значениями

электросопротивления и «правилом кратности трем». Также в работе [37] отмечена сильная зависимость характера проводимости УНТ от их изгиба.

Номер образца	R , кОм	L , нм	l_e , нм	L_{Au-Au} , мкм	Тип проводимости	Метод синтеза
1	1,5	95	408	2,7	Узкозонный полупроводник	CVD
2	37,0	100	17	5,6	Широкозонный полупроводник	LA
3	2,7	150	358	1,0	Металл	CVD
4	6,3	140	143	0,6	Металл	LA
5	12,7	590	300	1,4	Металл	LA

Рисунок 1.4 – Сопротивление одиночных УНТ, полученных при разном синтезе

В работе [18] были проведены измерения плотности электронных состояний УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0) методом туннельной микроскопии. Результаты этой работы свидетельствуют, что все исследованные УНТ являются полупроводниками с щелью $\Delta \sim 0.01 \div 0.1 \text{ eV}$. Эти данные также противоречат «правилу кратности трем», согласно которому у этих УНТ должен быть металлический характер проводимости. Стоит отметить работы, в частности [38], результаты которых можно интерпретировать так что они не противоречат правилу кратности трем.

На наш взгляд указанные выше противоречия между результатами расчетов Дресселхауза и экспериментальными данными есть следствие того, что Уоллесом, на основе результатов которого были получены результаты группы Дресселхауза, сделаны в простом хюккелевском приближении. В таком приближении, как говорилось выше, учитываются только перескоки атомов с узла на узел, и не учитывается взаимодействие электронов между собой. Однако такое взаимодействие, кулоновское взаимодействие, в системах, где углерод находится в sp^2 -гибридизированном состоянии, особенно на одном узле, велико и может достигать значений $\sim 10 \text{ эВ}$. Это, на примере углеродной плоскости в графите,

впервые было указано еще в 1971 году Левиным [10]. Более поздние расчеты лишь подтвердили это [13]. Наиболее полно и последовательно кулоновское взаимодействие электронов на одном узле можно учесть в рамках модели Хаббарда [12]. Следовательно, задача нахождения энергетического спектра в рамках модели Хаббарда представляет критический интерес.

1.3 Оптические свойства углеродных нанотрубок

Оптические свойства любой системы в большой степени, особенно в коротковолновой области, напрямую связаны с их электронными свойствами. В настоящее время имеется широкий набор экспериментальных данных по оптическим свойствам УНТ. Главной оптической характеристикой является ее спектр оптического поглощения, характеризующий интенсивность поглощения в зависимости от длины волны электромагнитного излучения (света). Поглощение электромагнитного излучения (света) в конденсированных средах происходит за счет перехода электронов из занятых состояний в вакантные состояния, следовательно, вклад в ее спектр оптического поглощения будут давать электронные состояния с энергиями E_k , лежащими в полосе $E_F - \hbar\omega < E_k < E_F + \hbar\omega$, где E_F – энергия Ферми, а $\hbar\omega$ – энергия фотонов. Так как энергия фотонов порядка нескольких эВ, то в УНТ электронный вклад в спектр оптического поглощения будет полностью определяться их π -электронной подсистемой, потому как энергетические уровни подсистемы σ -электронов лежат глубоко (~ 20 эВ) под уровнем Ферми.

При поглощении света электронами должны выполняться законы сохранения импульса и энергии, вследствие этого внутризонные переходы возможны лишь с участием фононов. Дело в том, что энергия фотонов составляет несколько эВ, при таких значениях энергии импульс фотона мал по сравнению с разностью импульсов электрона при внутризонных переходах. Действительно импульс фотона $p = 2\pi\hbar/\lambda$, где λ – длина волны ~ 500 нм. А разность импульсов фотонов при переходе из одного состояния в другое, при котором разность

энергий была порядка нескольких эВ, должна быть $\Delta p \sim 2\pi\hbar/a$, где $a \sim 0.5$ нм – постоянная решетки. Таким образом, при внутрizonных переходах одновременно законы сохранения импульса и энергии одновременно выполняться не могут. Переходы внутри одной зоны возможны, если они будут сопровождаться испусканием фонона, который заберет часть импульса. Вероятность таких переходов мала, поэтому в большинстве случаев при вычислении спектра оптического поглощения электронной подсистемы учитывают только межзонные переходы, показанные на рисунке 1.5.

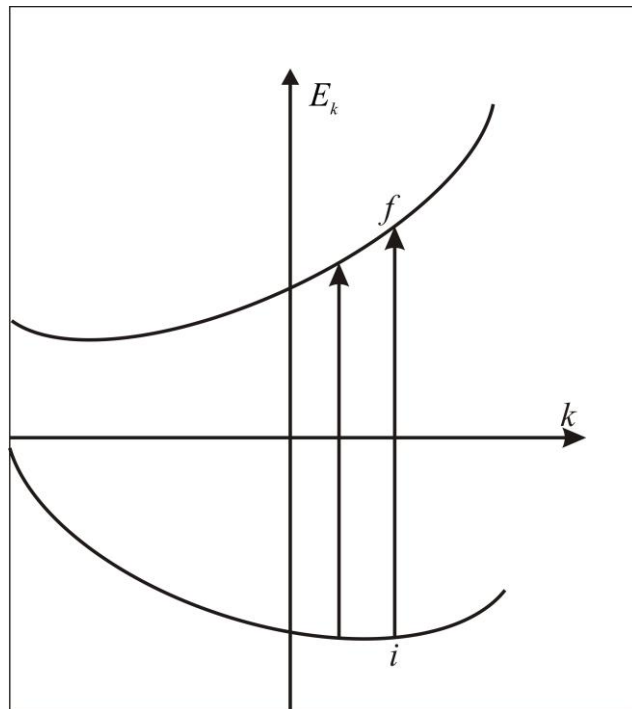


Рис. 1.5 – Схематическое изображение межзонных переходов

Интенсивность поглощения энергии электромагнитного излучения на межзонных переходах дается следующим выражением [39]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{i,f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1.3.1)$$

где E_f, E_i – энергии электронов в состояниях i и f , $\hbar\omega$ – энергия фотона, а $F_{i,f}$ – матричный элемент перехода между состояниями i и f . Из вышеизложенного понятно, что для получения спектра оптического поглощения, зависимости интенсивности поглощения от частоты электромагнитного излучения, необходимо просуммировать интенсивности всех возможных переходов,

даваемых выражением (1.3.1). Для этого необходима информация о том, между какими зонами возможны переходы.

Согласно расчетам группы Дрессехауза [17] плотность электронных состояний УНТ имеет так называемые особенности Ван Хова – точки, где плотность электронных состояний практически стремится к бесконечности (Рисунок 1.6). Эти особенности есть следствие наличие в дисперсионных кривых плоских участков. Следовательно, наибольшая интенсивность оптических переходов будет иметь место при переходах между этими особенностями.

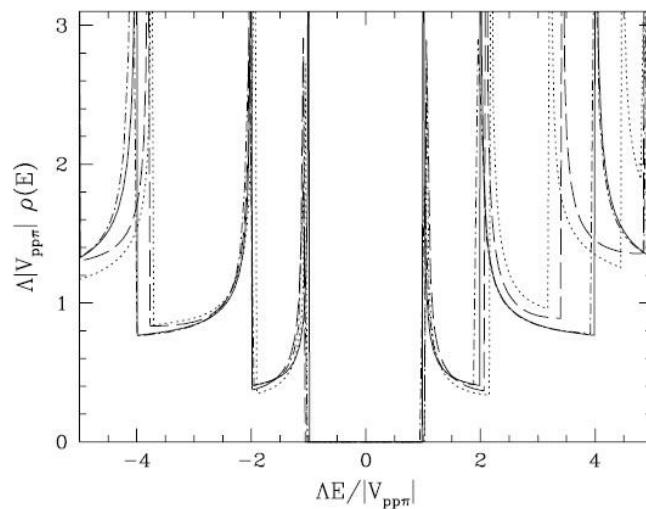


Рис. 1.6 – Особенности Ван Хова

В [40] было показано, что переходы могут происходить между симметричными относительно уровня Ферми зонами, как это показано на рисунке 1.7 [41]. Следовательно, для получения спектра оптического поглощения УНТ необходимо просуммировать интенсивности всех возможных переходов, даваемые формулой (1.3.1). В работах [42-44] это было сделано. Полученные кривые спектра оптического поглощения находятся в удовлетворительном качественном согласии с экспериментальными данными. На рисунке 1.8 приведен спектр оптического поглощения, полученный в [45]. Эти результаты качественно совпадают с результатами [41].

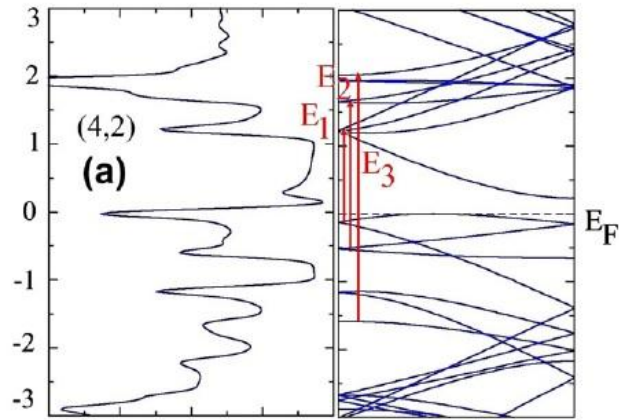


Рис. 1.7 – Схематическое изображение переходов между симметричными зонами

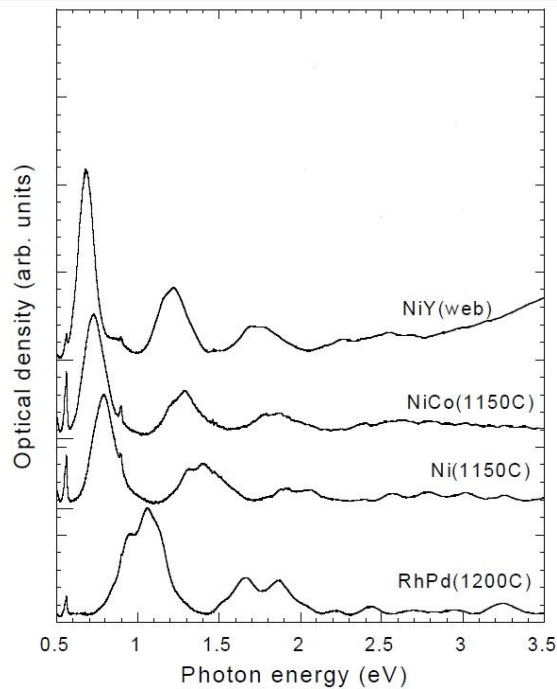


Рис. 1.8 – Спектр оптического поглощения при различных подложках

Следует отметить, что вследствие того, что реальные образцы УНТ представляют собой смесь одиночных трубок разной длины и с разными индексами хиральности, задача сравнения экспериментальных данных по ним с данными теоретических расчетов представляет собой достаточно сложную задачу и судить о согласии или несогласии этих данных можно лишь на качественном уровне.

В этом плане представляет интересным вычислить энергетической спектр углеродных нанотрубок хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8), так как, согласно [19], в образцах преобладают трубки именно с такими хиральностями. Кроме

того, несомненный интерес представляет получение энергетического спектра УНТ с учетом того факта, что в этих системах нельзя пренебрегать кулоновским взаимодействием электронов на одном узле, что требует описания π -электронной подсистемы в рамках модели Хаббарда.

1.4 Модель Хаббарда и приближенные методы ее решения

Задача о нахождении энергетического спектра электронов конденсированной системы представляет собой сложную квантово-механическую задачу, и она в общем случае не имеет точного решения. Эта задача не имеет точного решения даже после ее существенного упрощения путем адиабатической гипотезы и приведения ее к одночастичному виду. Для получения каких-либо результатов в рамках методов квантовой механики используются различные приближения. Все приближенные методы по характеру взаимодействия электронов с ионными остовами условно можно разделить на две группы: методы приближения сильной связи и методы приближения слабой связи («почти свободных электронов»). В первом случае полагается, что электроны сильно связаны с ионными остовами, а коллективные эффекты, связанные с тем фактом, что при образовании конденсированной системы электроны внешних оболочек в определенной степени обобществлены, слабы. При таком подходе в качестве нулевого состояния берутся атомные энергетические уровни. При этом волновые функции берутся в представлении Ванье, то есть локализованными на атомах, обобщенный характер валентных электронов учитывается как возмущение, например, в Гамильтониан добавляется слагаемое ответственное за перескоки электронов с узла на узел. В приближении слабой связи за нулевое состояние берутся волновые функции и закон дисперсии свободных электронов, а их взаимодействие с ионными остовами рассматривается как слабое возмущение.

В УНТ π -электроны сильно связаны с ионными остовами. Согласно [13,34] в этих системах велико кулоновское взаимодействие и для описания электронных свойств УНТ необходимо применять приближение сильной связи. Наиболее

распространенной и успешно применяемой моделью, основанной на приближении сильной связи, является модель Хаббарда [12], которая была предложена в 1963 году для описания переходов металл-диэлектрик.

Существенным в модели Хаббарда является то, что в ее рамках учитывается кулоновское взаимодействие (отталкивание) электронов на одном узле, что при больших значениях этого взаимодействия запрещает перескоки электронов с узла на узел, если на том узле, куда идет «перескок» находится электрон.

Необходимость применения модели Хаббарда была обусловлена тем, что расчет электронной структуры системы, состоящей из атомов, содержащих нечетное количество электронов, например, один электрон на внешней оболочке, приводит к тому, что эта система должна обладать металлическими свойствами. Но даже качественные рассуждения показывают, что при достаточно большом расстоянии между атомами волновые функции соседних атомов практически не будут перекрываться, и система должна находиться в диэлектрическом состоянии. В рамках модели Хаббарда указанное противоречие легко разрешается тем, что при определенном расстоянии между атомами вероятности перескоков электронов на соседние узлы становятся существенно малыми, и происходит переход металл – диэлектрик.

Оператор Гамильтона в системе во вторично квантованном виде описывается следующим образом:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{i,j} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1.4.1)$$

Здесь $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ – оператор числа частиц в узле i со спином σ , $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ на i -том узле. Суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а по j (во втором слагаемом) – по узлам соседним с i . Первое слагаемое описывает перескоки электронов с узла на узел, параметр $t_{i,j}$ – интеграл перескока электрона с узла на узел. Второе слагаемое кулоновское взаимодействие электронов на одном узле, а U параметр их взаимодействия.

Несмотря на свою наглядную простоту, модель Хаббарда для получения расчетных результатов является очень сложной и для получения в ее рамках расчетных результатов используются различные приближенные методы. Большинство этих методов основаны на методе функций Грина. Этот метод является общим методом для вычисления энергетического спектра и термодинамических величин системы [46], описываемой модельным Гамильтонианом произвольного вида, необязательно (1.4.1), через нахождение функции Грина:

$$G(i, j, \tau_1, \tau_2) = -\langle T_\tau a_{i\sigma}(\tau_1) a_{j\sigma}^+(\tau_2) \rangle, \quad (1.4.2)$$

угловые скобки представляют статистическое усреднение, операторы рождения и уничтожения взяты в представлении Гейзенберга, T_τ – оператор временного упорядочения. Раскладывая в ряд Фурье (1.4.2) по $\tau_1 - \tau_2$ и $\vec{r}_i - \vec{r}_j$, где \vec{r}_i, \vec{r}_j – радиус векторы узлов i и j и, применив методы диаграммной техники, получается следующее выражение:

$$G(i, j, \tau_1, \tau_2) = \frac{1}{i\omega_n + \varepsilon - E_k - \Sigma(\vec{k}, i\omega_n)} \quad (1.4.3)$$

здесь $\omega_n = (2n + 1)\pi T$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – фермиевская мацубаровская частота, ε – химический потенциал системы, E_k – затравочная энергия электрона (энергия электрона, с гамильтонианом (1.4.1) без учета слагаемого, описывающего кулоновское взаимодействие на одном узле), $\Sigma(\vec{k}, i\omega_n)$ – собственно энергетическая часть, в ней учитывается вклад в энергию электрона, которая обусловлена наличием второго слагаемого в (1.4.1). Учитывая это, нахождение функции Грина сводится к получению энергетической части. В общем случае задача сводится к суммированию бесконечного количества определенных слагаемых, что в большинстве случаев позволяет написать замкнутую систему интегральных уравнений, решение которой является уже чисто математической задачей.

Решение модели Хаббарда, для случая, когда ширина зоны проводимости W намного меньше параметра U ($W \ll U$), приведено в [46]. В случае же, когда

параметры W и U принимают произвольные значения, нахождение функции Грина является сложной задачей. Решение для нее существует только для одномерного случая [47]. Наиболее используемыми приближенными методами в настоящее время являются приближение динамического среднего поля (DMFT) [48] и метод диаграммной техники для X -операторов [49].

DMFT метод основан на том, что согласно [50], в случае размерности пространства $d \rightarrow \infty$ энергетическая часть функции Грина электрона перестает зависеть от импульса, то есть:

$$\Sigma(\vec{k}, i\omega_n) = \Sigma(i\omega_n). \quad (1.4.4)$$

Это позволяет при нахождении собственно энергетической части воспользоваться результатами задачи об однопримесной модели Андерсона [51]. Известно, что для этой задачи существует множество способов численного решения: квантовый метод Монте-Карло, метод численной ренормализационной группы, метод численной диагонализации, итеративная теория возмущения. Видно, что в DMFT методе учитываются только временные корреляции и игнорируются пространственные. Это и является недостатком данного метода, тогда как имеется множество систем, где эти корреляции играют существенную роль.

В методе диаграммной техники для X – операторов в качестве нулевого приближения берутся атомные состояния [49], а второе слагаемое в (1.4.1), рассматривается как возмущение.

При описании системы в рамках модели Хаббарда атомные состояния будут следующими:

- $|0\rangle$ в атоме (узле) нет электронов.
- $|+\rangle$ есть электрон со спином «вверх» ($\sigma = +$).
- $|-\rangle$ есть электрон со спином «вниз» ($\sigma = -$).
- $|2\rangle$ есть два электрона: один со спином «вверх», другой – «вниз».

X -операторы это операторы, которые описывают переход атома из одного состояния в другое. Для атома в узле i перевод его из состояния p в состояние q запишется как:

$$X_i^{pq} (p, q = 0, +, -, 2)$$

то есть получается 16 одноузельных операторов, из них:

- Четыре X_i^{00} , $X_i^{\sigma\sigma}$, X_i^{22} являются диагональными.
- Четыре $X_i^{0\sigma}$, $X_i^{\sigma 2}$ и четыре сопряженных к ним $X_i^{\sigma 0}$, $X_i^{2\sigma}$ являются ферми-подобными.
- Два X_i^{+-} , X_i^{02} и два сопряженных к ним X_i^{-+} , X_i^{20} являются бозе-подобными.

Если выделить Ферми-подобные операторы, то их удобно записать в виде матрицы:

$$\Psi_{\sigma i} = \begin{pmatrix} X_i^{0\sigma} \\ \sigma X_i^{\bar{\sigma} 2} \end{pmatrix} \text{ и } \Psi_{\sigma i}^* = \begin{pmatrix} X_i^{\sigma 0} & \sigma X_i^{2\bar{\sigma}} \end{pmatrix} \quad (1.4.5)$$

здесь $\bar{\sigma} = -\sigma$ (в дальнейшем данное обозначение будет использоваться).

Гамильтониан (1.4.1) через операторы Хаббарда запишется следующим образом:

$$H = \sum_i \sum_{p=0,+,-,2} E_p + t \sum_{i,j} \sum_{\sigma=+,-} \Psi_{\sigma i}^* \hat{R} \Psi_{\sigma j} \quad (1.4.6)$$

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

здесь $E_0 = 0$, $E_+ = h/2$, $E_- = -h/2$, $E_2 = U - 2\varepsilon$, где h – магнитное поле, ε – химический потенциал.

Для решения дальнейшей задачи есть два подхода. Первый подход это использование метода двухвременных функций Грина [52]. Для этого вводят матричную (антикоммуторную) функцию Грина и две скалярных функций Грина:

$$G(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \tau - \tau') = \langle [\Psi_{\sigma i}(\tau), \Psi_{\sigma j}^*(\tau')]_{\pm} \rangle; \quad (1.4.7)$$

$$F_{+-}(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \tau - \tau') = \langle [X_i^{+-}(\tau), X_j^{-+}(\tau')]_{\pm} \rangle \quad (1.4.8)$$

$$F_{02}(\vec{r}_i - \vec{r}_j, \tau - \tau') = \langle [X_i^{02}(\tau), X_j^{20}(\tau')]_{\pm} \rangle \quad (1.4.9)$$

здесь квадратные скобки $[\]_{\pm}$ обозначают антикоммутиатор, а $[\]_{-}$ – коммутатор.

После дифференцирования функции Грина выписывается цепочка

дифференциальных уравнений, которая является бесконечной в силу того, что при дифференцировании появляются функции Грина более высокого порядка. Для решения этой проблемы проводят расцепление, и функцию Грина более высокого порядка записывают через произведения функций более низкого порядка.

Вторым подходом в решении задачи, дающим хорошие результаты, является построение диаграммной техники для причинной функции Грина [49]:

$$G_{pi,qj}(\tau_1, \tau_2) = -\langle T_\tau X_i^{pq}(\tau_1) X_j^{pq}(\tau_2) \rangle \quad (1.4.10)$$

Недостатком обоих подходов, помимо громоздких вычислений, является тот факт, что в большинстве случаев они работают в пределе $U \rightarrow \infty$ [53,54]. В рамках этих методов удается хорошо описать поведение системы в области низких температур в системах, где возникает конкуренция между процессами спинового и зарядового состояния. Если рассматривать область высоких температур, то учетом указанной конкуренцией можно пренебречь. Если из экспериментальных данных известно, что в области интересующих температур в системе нет эффектов, связанных с зарядовым или спиновым упорядочением, то можно пользоваться достаточно простым приближением, которое называется приближением статических флуктуаций (ПСФ) [14,15,55].

1.5 Приближение статических флуктуаций

Приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда было предложено в работах [14,15,55]. Гамильтониан системы в рамках стандартной модели Хаббарда запишется следующим образом [12]:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}. \quad (1.5.1)$$

где ε – собственная энергия электрона, U – энергия кулоновского взаимодействия на одном узле, B – интеграл перескока между соседними узлами, $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ – оператор числа частиц в узле i со спином σ , $a_{i\sigma}^+$ и $a_{i\sigma}$ – операторы рождения и уничтожения электронов, соответственно, со спином σ на i -том узле.

В (1.4.11) суммирование по i выполняется по всем атомам системы, а по j (во втором слагаемом) – по узлам соседним с i . Для рассмотрения квантовой системы в динамике необходимо знать, как меняются оператор рождения или уничтожения частиц со временем. Для рассмотрения возьмем оператор рождения частицы. В представлении Гейзенберга оператор будет зависеть от времени следующим образом:

$$a_{f\sigma}^+(\tau) = e^{\hat{H}\tau} a_{f\sigma}^+(0) e^{-\hat{H}\tau} \quad (1.5.2)$$

$a_{f\sigma}^+(0)$ – оператор рождения частиц в момент времени $t=0$ (оператор, взятый в представлении Шредингера) на f -том узле решетки с проекцией спина $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$, а $\tau = it$ – мнимое время. Для получения уравнения движения этого оператора необходимо сделать его дифференцирование по времени:

$$\frac{da_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \hat{H} a_{f\sigma}^+(\tau) - a_{f\sigma}^+(\tau) \hat{H} = \left[\hat{H}, a_{f\sigma}^+(\tau) \right] \quad (1.5.3)$$

Коммутатор $\left[\hat{H}, a_{f\sigma}^+(\tau) \right]$, с учетом (1.5.1) равен:

$$\begin{aligned} \left[\hat{H}, a_{f\sigma}^+ \right] = & \varepsilon \sum_i \left([n_{i\uparrow}, a_{f\sigma}^+] + [n_{i\downarrow}, a_{f\sigma}^+] \right) + \\ & B \sum_{i, j \neq i, \sigma} \left([a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}, a_{f\sigma}^+] + [a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}, a_{f\sigma}^+] \right) + U \sum_{i, \sigma} [n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, a_{f\sigma}^+] \end{aligned} \quad (1.5.4)$$

Все коммутаторы в правой части элементарно вычисляются и после несложных преобразований получается следующее выражение:

$$\frac{da_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{f,\sigma} a_{f\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq f}^N a_{j\sigma}^+(\tau) + U \hat{n}_{f,\bar{\sigma}}(\tau) a_{f\sigma}^+(\tau) \quad (1.5.5)$$

Оператор числа частиц представляется как:

$$\hat{n}_{i\bar{\sigma}} = \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \Delta n_{i\bar{\sigma}} \quad (1.5.6)$$

где $\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$ – среднее число электронов с спином $\bar{\sigma}$, а $\Delta n_{i\bar{\sigma}}$ – оператор флуктуации числа частиц на узле i , со спином $\bar{\sigma}$ и $\varepsilon_i = \varepsilon + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle$. Тогда выражение (1.5.5) переписывается следующим образом:

$$\frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_i a_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U a_{i\sigma}^+(\tau) \Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau) \quad (1.5.6)$$

Для вычисления оператора $a_{i\sigma}^+(\tau)$ необходимо записать уравнения движения для $\Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau)a_{i\sigma}^+(\tau)$, что влечет за собой написание операторов более высокого порядка. Таким образом, система представляет систему из бесконечного числа уравнений. В настоящее время эта задача не имеет точного численного решения. Для решения этой задачи применяют, расцепление, основываясь определенными физическими соображениями. В ПСФ вводится представление «типа представления взаимодействия» [56]:

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)\exp(-H_0\tau) \\ \Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau) &= \exp(H_0\tau)\Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau)\exp(-H_0\tau) \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

где:

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) \quad (1.5.8)$$

Подстановка (1.5.7) в (1.5.6) дает:

$$\frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} + [H_0, \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)] = \varepsilon_i \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) + \sum_{j \neq i, \sigma}^N B \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau) + U \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}} \quad (1.5.9)$$

На данном этапе, следуя [15], полагается, что: $[H_0, H] \approx 0$. В данном утверждении заключается суть ПСФ, то есть считается, что можно пренебречь флуктуациями во времени. Тогда

$$\begin{aligned} [H_0, \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)] &= \exp(-H_0\tau)\exp(H\tau)[H_0 a_{i\sigma}^+(0) - a_{i\sigma}^+(0)H_0]\exp(-H\tau)\exp(H_0\tau) = \\ &= \exp(-H_0\tau)\exp(H\tau) \left[\varepsilon_i a_{i\sigma}^+(0) + \sum_{j \neq i, \sigma}^N B a_{j\sigma}^+(0) \right] \exp(H_0\tau)\exp(-H\tau) = \\ &= \varepsilon_i \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) + \sum_{j \neq i, \sigma}^N B \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau) \end{aligned} \quad (1.5.10)$$

Согласно [14,15] утверждение $[H_0, H] \approx 0$ равносильно следующему выражению:

$$\frac{d\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau)}{d\tau} = 0. \quad (1.5.11)$$

С учетом (1.5.10), (1.5.9) запишется в виде:

$$\frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} \approx U \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}. \quad (1.5.12)$$

Используя (1.5.11) и (1.5.12) получается следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+}{d\tau} = U\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^- \\ \frac{d\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^-}{d\tau} = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+}{d\tau} = U\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^- \\ \frac{d(\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^-)}{d\tau} = U\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^{-2} \end{cases} \quad (1.5.13)$$

Согласно (1.5.11) $\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^-(\tau)$ не зависит от времени τ , тогда можно положить:

$$\Delta\tilde{n}_{i\sigma}^-(\tau) = \Delta\tilde{n}_{i\sigma}^-(0) = n_{i\sigma}^-(0) - n$$

где $n = \langle n_{i\sigma}^- \rangle$. Известно, что квадрат оператора числа частиц равен самому оператору числа частиц, то есть:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{n}_{i\sigma}^{-2} &= n_{i\sigma}^{-2} - 2nn_{i\sigma}^- + n^2 = n_{i\sigma}^-(1-2n) + n^2 = (\Delta n_{i\sigma}^- + n)(1-2n) + n^2 = \\ &= \Delta n_{i\sigma}^-(1-2n) + n - 2n^2 + n^2 = \Delta n_{i\sigma}^-(1-2n) + (n - n^2) \end{aligned}$$

Тогда система уравнений (1.4.22) переписывается как:

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+}{d\tau} = U\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta n_{i\sigma}^- \\ \frac{d(\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta n_{i\sigma}^-)}{d\tau} = U\tilde{a}_{i\sigma}^+\Delta n_{i\sigma}^-(1-2n) + Un(1-n)\tilde{a}_{i\sigma}^+ \end{cases} \quad (1.5.14)$$

Эта система уравнений решается с начальными условиями: $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = a_{i\sigma}^+$ и $\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)\Delta n_{i\sigma}^-(\tau) = a_{i\sigma}^+\Delta n_{i\sigma}^-$, где операторы в правой части взяты в представлении Шредингера. При решении (1.5.14) получается:

$$\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) = a_{i\sigma}^+(0)\Delta n_{i\sigma}^-(0)(e^{U(1-n)\tau} - e^{-Um}) + a_{i\sigma}^+(0)(ne^{U(1-n)\tau} + (1-n)e^{-Um}) \quad (1.5.14)$$

Следующий шаг это переход от представления «типа представления взаимодействия» к оператору в представлении Гейзенберга $a_{k\sigma}^+(\tau)$ через формулу:

$a_{k\sigma}^+(\tau) = e^{H_0\tau}\tilde{a}_{k\sigma}^+(\tau)e^{-H_0\tau}$. Учитывая, что $\Delta n_{k\sigma}^-(0)$ дает нуль при вычислении средних значений, и, введя обозначение $e^{H_0\tau}\tilde{a}_{k\sigma}^+(0)e^{-H_0\tau} = \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)$, получается:

$$a_{k\sigma}^+(\tau) = \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)(ne^{U(1-n)\tau} + (1-n)e^{-Um}) \quad (1.5.15)$$

Таким образом для нахождения операторов рождения, взятых в представлении Гейзенберга необходимо знать выражения для $\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)$. Эти выражения можно получить решив уравнения движения для этих операторов, которые имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\frac{d\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)}{d\tau} &= H_0 e^{H_0\tau} a_{k\sigma}^+(0) e^{-H_0\tau} - e^{H_0\tau} a_{k\sigma}^+(0) e^{-H_0\tau} H_0 = e^{H_0\tau} [H_0, a_{k\sigma}^+(0)] e^{-H_0\tau} = \\
&= e^{H_0\tau} \left\{ \varepsilon_k a_{k\sigma}^+(0) + B \sum_{j \neq k} a_{j\sigma}^+(0) \right\} e^{-H_0\tau} \\
\frac{d\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau)}{d\tau} &= \varepsilon_k \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq k} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau). \tag{1.5.16}
\end{aligned}$$

Начальные условия для системы: $\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = a_{k\sigma}^+$, где $a_{k\sigma}^+$ – оператор рождения в представлении Шредингера. Слагаемое $B \sum_{j \neq k} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau)$ определяет то как атомы рассматриваемой системы связаны между собой, то есть, если известны аналитические выражения для операторов рождения в представлении Гейзенберга, то временные, антикоммутирующие, функции Грина определяются как:

$$G_{k\sigma}(\tau) = \langle \langle a_{k\sigma}^+(\tau) | a_{k\sigma}(0) \rangle \rangle = \langle [a_{k\sigma}^+(\tau), a_{k\sigma}]_+ \rangle \tag{1.5.17}$$

Здесь $a_{k\sigma}$ – оператор уничтожения, взятый в представлении Шредингера. Чтобы получить энергетический спектр системы необходимо найти полюса Фурье-образа выражения (1.4.26), просуммированного по всем узлам системы:

$$G(\tau) = \sum_{k,\sigma} G_{k,\sigma}(\tau). \tag{1.5.18}$$

Уравнение (1.5.16) является системой линейных дифференциальных уравнений и параметры этого уравнения не зависят от времени. Решение этой системы представляет собой линейную комбинацию экспонент $a_{k\sigma}^+ \exp(E_i \tau)$. Нетрудно видеть (это будет детально показано ниже при решении (1.5.16) для конкретных систем), что выражение для функции Грина $G(\tau)$, задаваемой (1.5.18) будет иметь следующий вид:

$$G(\tau) = \sum_{k=1}^Q M_k e^{E_k \tau}, \tag{1.5.19}$$

а Фурье-образ равен:

$$G(\omega) = \frac{i}{2\pi} \sum_{k=1}^Q \frac{M_k}{\omega - E_k} \tag{1.5.20}$$

Из (1.5.20) видно, что энергетический спектр системы определяется совокупностью значений $\{E_k\}$, каждое такое значение дает энергетический уровень системы. Совокупность значений $\{M_k\}$ – кратность вырождения соответствующего уровня, а Q – количество энергетических уровней в системе. Значения $\{E_k\}$ и $\{M_k\}$ содержат параметр ε , значение которого находится из закона сохранения числа частиц. Чтобы его найти, необходимо перейти к термодинамическим средним. Согласно флуктуационно-диссипационной теореме [57] в (1.5.20) необходимо положить:

$$G(\omega) \rightarrow N$$

$$\frac{i}{2\pi} \frac{1}{\omega - E_k} \rightarrow f(E_k) \quad (1.5.21)$$

здесь N – число частиц в системе, $f(x) = 1/(1 + \exp(x/kT))$ – функция распределения Ферми-Дирака, k – постоянная Больцмана, T – температура. В итоге получается следующее уравнение, решение которого дает значение ε :

$$N = \sum_{k=1}^Q M_k f(E_k). \quad (1.5.22)$$

Таким образом, для системы, описываемой с помощью модели Хаббарда, приближение статических флуктуаций дает однозначный и достаточно простой алгоритм для вычисления энергетического спектра системы. Если рассмотреть данное приближение в рамках метода X – операторов [49], то ПСФ соответствует так называемому нуль-петлевому приближению. Это приближение используется в системах, где эффектами зарядового и спинового упорядочения можно пренебречь.

2 Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)

Как уже говорилось выше, все имеющиеся в настоящее время расчеты энергетических спектров УНТ выполнены без учета кулоновского взаимодействия на одном узле. Согласно результатам этих расчетов [16,17] было сформулировано так называемое «правило кратности трем», в соответствии с которым УНТ хиральности (n,m) по характеру проводимости являются металлами, если $n-m$ кратно трем и полупроводниками или диэлектриками в противном случае. Однако мы показали, что между индексами хиральности и типом проводимости нет строгой корреляции, которая должна была бы иметь место согласно «правилу кратности трем». Это есть следствие того, что в расчетах [16,17], основанных на результатах Уоллеса [35], не учитывается кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле. А это взаимодействие, согласно [13,19], велико, и его параметр $U \sim 10$ эВ. В связи с этим задача нахождения энергетического спектра УНТ в рамках модели Хаббарда, которая позволяет учесть кулоновское взаимодействие на одном узле, очень актуальна.

2.1 Модель и метод

Для вычисления энергетического спектра УНТ хиральностей (5,5) и (10,0) в рамках модели Хаббарда будем использовать приближение статических флуктуаций, изложенное в разделе 1.5. В углеродной плоскости (плоской гексагональной кристаллической решетке) можно выделить две формально неэквивалентных подрешетки « a » и « b » (Рисунок 2.1).

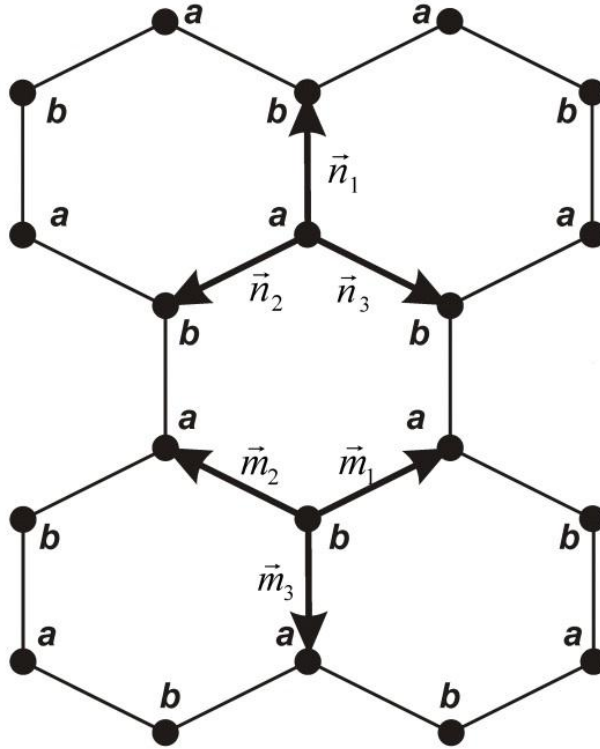


Рисунок 2.1 – Разбиение решетки на две подрешетки «*a*» и «*b*»

Операторы рождения и уничтожения для каждой подрешетки запишутся как $a_{i,\sigma}^+$, $a_{i,\sigma}$, для подрешетки «*a*» и $b_{i,\sigma}^+$, $b_{i,\sigma}$ для подрешетки «*b*». Следуя методу, описанному в первой главе, оператор Гамильтона в модели Хаббарда запишется следующим образом:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^+ b_{i,\sigma}) + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} (n_{i,\uparrow}^a n_{i,\downarrow}^a + n_{i,\uparrow}^b n_{i,\downarrow}^b) \quad (2.1.1)$$

Здесь учтено, что решетка состоит из двух подрешеток. Вследствие этого уравнение движения для операторов рождения, взятых в представлении Гейзенберга, будет представлять собой систему двух связанных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{i,\sigma}^a a_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} b_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau) \\ \frac{db_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{i,\sigma}^b b_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i\sigma}^+(\tau) \end{cases} \quad (2.1.2)$$

Далее осуществляется переход в представление типа «представления взаимодействия» помощью следующих преобразований:

$$\begin{aligned}
a_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)\exp(-H_0\tau) \\
b_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0\tau)\tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)\exp(-H_0\tau) \\
\Delta n_{i,\sigma}^\alpha(\tau) &= \exp(H_0\tau)\Delta\tilde{n}_{i,\sigma}^\alpha(\tau)\exp(-H_0\tau)
\end{aligned} \tag{2.1.3}$$

где:

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

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

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau)\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \frac{d(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U(1-2\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle)(\Delta\tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) + U(1-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle)\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \end{cases} \tag{2.1.4}$$

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

Решив (2.1.4) и перейдя с помощью (2.1.3) в гейзенберговское представление, получим:

$$\begin{aligned}
a_{i\sigma}^+(\tau) &= \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) \right\} + \\
&+ \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(0) \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) \right\} \\
b_{i\sigma}^+(\tau) &= \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) \right\} + \\
&+ \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(0) \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) \right\}
\end{aligned} \tag{2.1.5}$$

Здесь $\bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(H_0\tau)a_{i\sigma}^+(0)\exp(-H_0\tau)$, уравнения движения для них следующие:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^a \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^b \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \end{cases} \tag{2.1.6}$$

В (2.1.6) i пробегает все узлы системы, во втором слагаемом в правой части суммирование по j идет по узлам соседним с i . Видно, что (2.1.6) представляет собой систему из N (N – число атомов в системе) линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия для этой системы уравнений следующие: $\bar{a}_{i\sigma}^+(0) = a_{i\sigma}^+$, где $a_{i\sigma}^+$ – операторы в представлении Шредингера. Операторы $\bar{a}_{j\sigma}^+(\tau)$ и $\bar{b}_{j\sigma}^+(\tau)$ можно разложить в ряд Фурье по узлам плоской гексагональной решетки:

$$\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j) \quad \text{и} \quad \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j), \quad (2.1.7)$$

и получить из (2.1.6) следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \cdot \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) P(k) \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \cdot \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) + B \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) Q(k) \end{cases} \quad (2.1.7)$$

Здесь:

$$\begin{aligned} P(k) &= \exp(-ik_y c) + \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{1}{2} k_y c\right)\right) + \exp\left(i\left(\frac{1}{2} k_y c - \frac{\sqrt{3}}{2} k_x c\right)\right) \\ Q(k) &= \exp(ik_x c) + \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c + \frac{1}{2} k_y c\right)\right) + \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x c - \frac{1}{2} k_y c\right)\right) \end{aligned}, \quad (2.1.8)$$

где c – расстояние между соседними атомами в плоской гексагональной решетке. Решив (2.1.7) и подставив решения в (2.1.5), получаем выражения для операторов $a_{i\sigma}^+(\tau)$ и $b_{i\sigma}^+(\tau)$ в представлении Гейзенберга. Зная эти выражения, можно вычислить антикоммутирующие функции Грина $\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle$ и $\langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle$. Их Фурье-образы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k - U} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k} \right] \\ \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \frac{i}{2\pi} \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k - U} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k} \right] \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

Здесь

$$E_k = \sqrt{P(k)Q(k)} = \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}ck_y\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}ck_y\right)}, \quad (2.1.10)$$

где k – вектор обратной решетки.

Поскольку узлы типа « a » и « b » энергетически эквивалентны, то $\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle = \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle = n$, и, следовательно, $\varepsilon_{i,\sigma}^a = \varepsilon_{i,\sigma}^b = \varepsilon + nU$. Очевидно также, что $\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E = \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E$.

Энергетический спектр рассматриваемой системы определяется полюсами функций Грина (2.1.9).

С помощью флуктуационно-диссипационной теоремы [57] можно получить термодинамические средние:

$$\begin{aligned} \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + BE_k + U) + nf(\varepsilon - BE_k + U) + \\ &\quad + (1-n)f(\varepsilon + BE_k) + (1-n)f(\varepsilon - BE_k)] \\ \langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + BE_k + U) + nf(\varepsilon - BE_k + U) + \\ &\quad + (1-n)f(\varepsilon + BE_k) + (1-n)f(\varepsilon - BE_k)] \end{aligned} \quad (2.1.11)$$

Отсюда получаем уравнение для нахождения ε :

$$n = \frac{2}{N} \sum_k \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle \quad (2.1.12)$$

Все полученные выше результаты справедливы для углеродной плоскости. Для рассмотрения УНТ различной хиральности необходимо учесть, что углеродная плоскость, свернутая в цилиндр, приводит к тому, что между k_x и k_y , в зависимости от способа сворачивания, накладываются периодические граничные условия. В результате этого энергетический спектр становится одномерным, то есть начинает зависеть от одного волнового вектора - k_x или k_y .

2.2 Энергетический спектр УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)

При сворачивании углеродной плоскости в цилиндр, система из двумерной становится одномерной. Математически это выражается в том, что между векторами k_x и k_y возникает связь разная для разных хиральностей. Так для УНТ хиральности (5,5) [16,17]:

$$5\sqrt{3}dk_{x,q} = q2\pi, \quad q=0..5, \quad (2.2.1)$$

здесь d – параметр решетки гексагональной плоскости. С учетом этого функция Грина для таких УНТ запишется:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E = & \frac{i}{2\pi} \left\{ \frac{n}{2} \left[\frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_1(k)} + \right. \right. \\ & \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_2(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_4(k)} \\ & \left. \left. \frac{1}{E - \varepsilon - U - BW_5(k)} \right] + \frac{n}{2} \left[\frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_1(k)} + \right. \right. \\ & \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_2(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_4(k)} + \\ & \left. \left. \frac{1}{E - \varepsilon - U + BW_5(k)} \right] + \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{2} \right) \left[\frac{1}{E - \varepsilon + BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_1(k)} + \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{1}{E - \varepsilon + BW_2(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_4(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon + BW_5(k)} \right] + \right. \\ & \left. \left(\frac{1}{2} - \frac{n}{2} \right) \left[\frac{1}{E - \varepsilon - BW_0(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_1(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_2(k)} + \right. \right. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

$$\left. + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_3(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_4(k)} + \frac{1}{E - \varepsilon - BW_5(k)} \right\}$$

где:

$$W_j(k) = \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{k}{2}d\right) + 4\cos\left(\frac{\pi}{5}jd\right)\cos\left(\frac{k}{2}d\right)}, \quad (2.2.3)$$

Полюса функции Грина (2.2.2) дают энергетический спектр системы. Величина ε , входящая в выражения для энергетических линий, имеющая смысл химического потенциала, находится как решение уравнения (2.1.12), она зависит от среднего числа электронов со спином σ на узле. В работах [55,58] было показано, что параметры модели Хаббарда в углеродных наносистемах следующие: $U = 7$ эВ, а $B = 1$ эВ. Численное решение (2.1.12) при таких значениях параметров дает зависимость $\varepsilon(n)$, представленную на рисунке 2.2. Видно, что при $n = 1/2$ $\varepsilon = -U/2$. Отклонение среднего числа электронов от значения $1/2$ (что соответствует наличию в системе «лишних» или «недостающих» π -электронов по сравнению с количеством узлов), как видно из рисунка 2.2, приводит к резкому скачкообразному изменению значения ε . Дисперсионные кривые, определяющие энергетический спектр системы, показаны на рисунке 2.3.

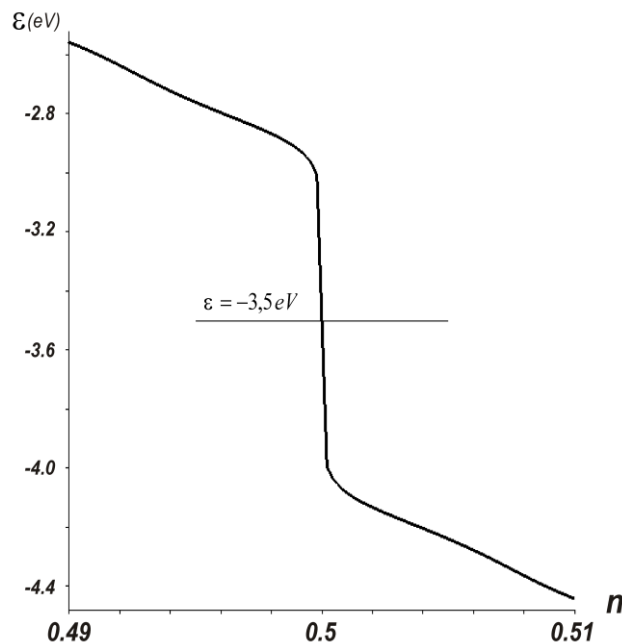


Рисунок 2.2 – График зависимости $\varepsilon(n)$

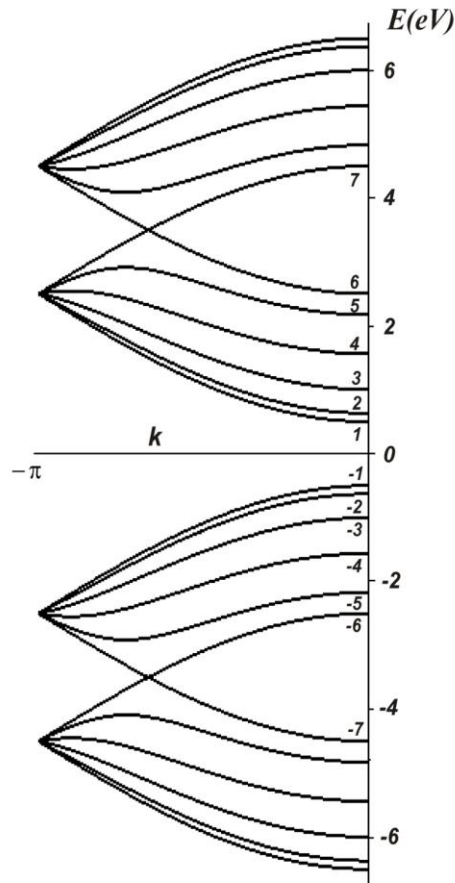


Рисунок 2.3 – Дисперсионные кривые УНТ хиральности (5,5)

В отличие от результатов [16,17], каждая дисперсионная кривая, полученная при учете кулоновского отталкивания на одном узле, расщепляется на две – верхнюю и нижнюю, расстояние между которыми равно U . В результате весь спектр разделяется на две хаббардовские подзоны, разделенные щелью: $\Delta = V - U$, где V – ширина хаббардовской подзоны $V = 6B$. Нижняя зона при $n = 1/2$ является полностью заполненной, верхняя – пустой. Это означает, что при значениях параметров U и B , рассмотренная УНТ является полупроводником с щелью $\Delta \sim 1$ эВ. Этот результат противоречит устоявшемуся мнению, что УНТ хиральности (n,n) не имеют щель в энергетическом спектре и являются проводниками. Однако, согласно экспериментальным данным по электропроводности УНТ [37], корреляции между хиральностью УНТ и их электропроводящими свойствами обнаружено не было. Как отмечалось в [58],

электропроводимость, наблюдаемая в реальных образцах УНТ, может быть объяснена тем, что реальные образцы представляют собой смесь различных кластеров УНТ, между которыми возможен перенос заряда [59]. В результате этого часть кластеров становятся полупроводниками с дырочной проводимостью, а часть – полупроводниками с электронной проводимостью. Следует отметить, что из рисунка 2.3 видно, что при $k = 0$ в каждой ветви энергетического спектра имеются, так называемые особенности Ван Хова. Эти особенности дают пики в плотности состояний. Это видно из рисунка 2.4, на котором приведена полученная плотность электронных состояний УНТ хиральности (5,5).

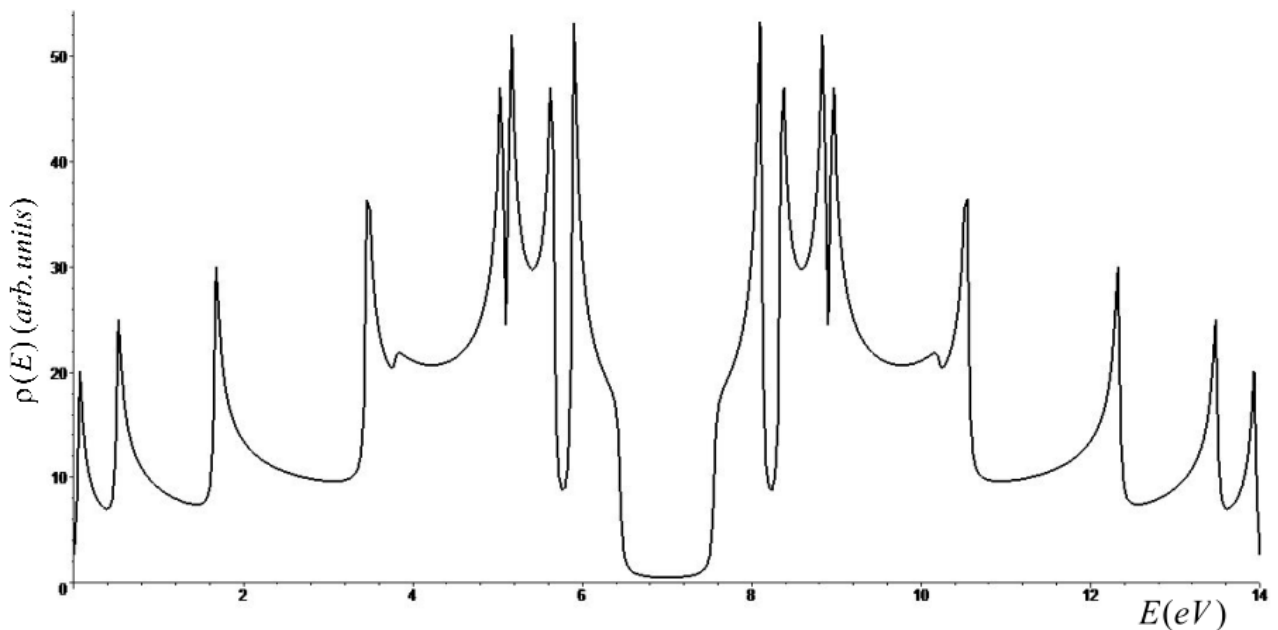


Рис. 2.4 – Плотность состояний π -электронов в УНТ хиральности (5,5)

Энергетический спектр УНТ хиральности (10,0) получается аналогично спектру УНТ хиральности (5,5), только в (2.1.10) вместо соотношений (2.2.1) необходимо взять:

$$10dk_{y,q} = q2\pi, \quad q = 0 \dots 10 \quad (2.2.4)$$

Полученные дисперсионные кривые при $U = 7$ эВ а $B = 1$ эВ и $n=1/2$ приведены на рисунке 2.5. Из полученного спектра видно, что УНТ хиральности (10,0) является полупроводником с щелью порядка 1 эВ, тогда как, согласно результатам расчетов [16,17], щель в спектре, должна быть меньше или порядка 0.5 эВ.

Зависимость плотности состояний от энергии приведена на рисунке 2.6. Пики соответствуют особенностям Ван Хова.

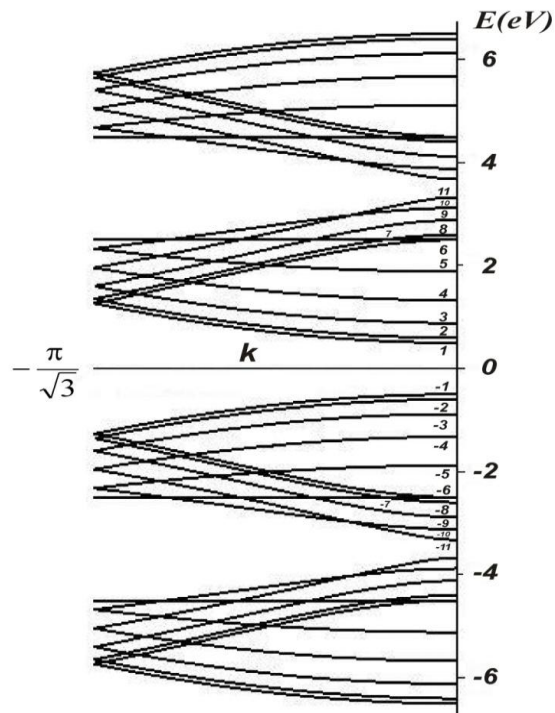


Рисунок 2.5 – Дисперсионные кривые УНТ хиральности (10,0)

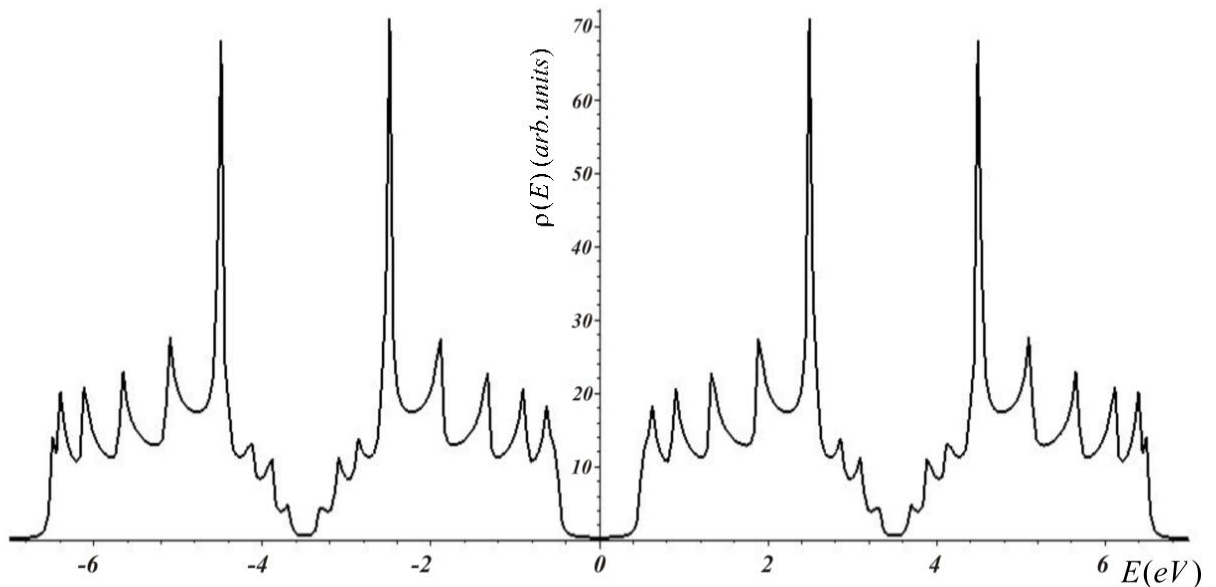


Рис. 2.6 – Плотность состояний π -электронов в УНТ хиральности (10,0)

Таким образом, расчет энергетического спектра, выполненный в модели Хаббарда, показывает, что УНТ хиральности (5,5) и (10,0) по типу проводимости

друг от друга не отличаются и являются полупроводниками с щелью в энергетическом спектре ~ 1 эВ, тогда как в соответствии с «правилом кратности трем» УНТ хиральности (5,5) должны обладать металлическими свойствами, а УНТ хиральности (10,0) – полупроводниковыми. Это есть следствие того, что сильное внутриатомное кулоновское взаимодействие, имеющее место в атомах углерода в УНТ, приводит к расщеплению энергетического спектра на две хаббардовские подзоны, разделенные щелью $\Delta \sim 1$ эВ. Каждое состояние в этих подзонах может быть занято не двумя электронами, одним со спином «вверх» и вторым со спином «вниз», а всего лишь одним с произвольной ориентацией спина. Причина этого в том, что дважды занятый уровень соответствует состоянию, когда на одном атоме находятся два электрона с противоположными спинами, а такие состояния, вследствие кулоновского взаимодействия, попадают в «верхнюю» хаббардовскую подзону. В результате «нижняя» хаббардовская подзона заполнена полностью, а «верхняя» – пуста. В отсутствие кулоновского взаимодействия энергетический спектр исследуемых УНТ состоял бы только из той группы дисперсионных кривых, которые в расчетах соответствуют «нижней» хаббардовской подзоне, и она была бы заполнена наполовину. В этом случае уровень Ферми в исследованных УНТ равнялся бы 3.5 эВ. Анализ экспериментальных данных по электропроводности [37] не противоречит полученным здесь результатам.

2.3 Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0)

Зная электронное строение системы, можно рассчитать ее оптические свойства. Интерес к оптическим свойствам в определенной степени инициирован попытками разделить УНТ по их индексам хиральности. Критическое различие электронного строения УНТ, в зависимости от кратности или некрatности трем разности хиральных индексов, должно приводить к такому же критическому отличию их оптических свойств [60]. В связи с этим в работе рассчитаны спектры оптического поглощения исследованных УНТ. Они приведены на рисунке 2.8.

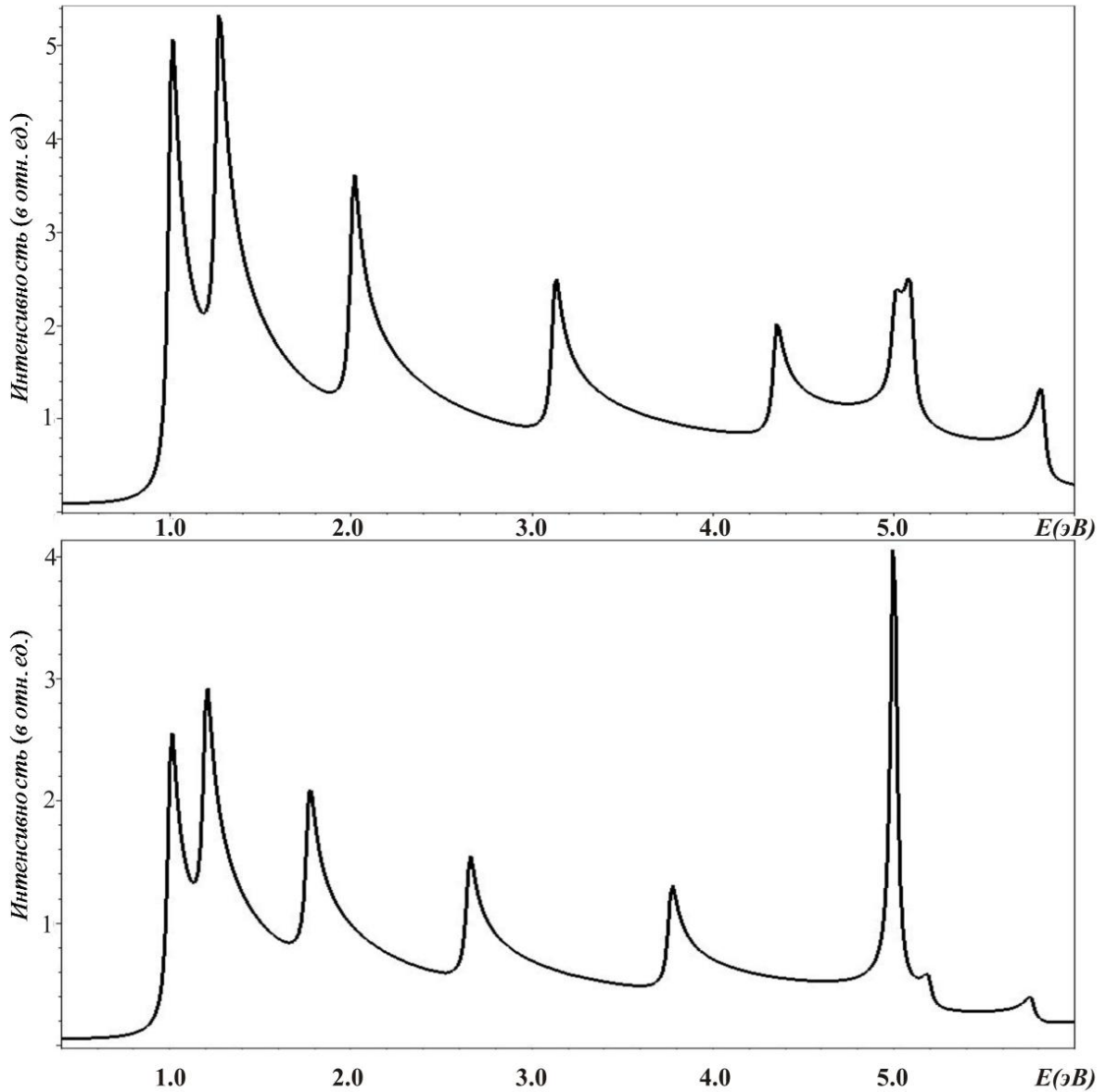


Рис. 2.8 – Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) – верхний график, (10,0) – нижний график.

Полученные спектры были рассчитаны на симметричных межзонных переходах [60] по формуле:

$$In(E) \sim \frac{1}{E} \int \delta(E_n(k) - E_{-n}(k) - E) dk \quad (2.3.1)$$

здесь E – энергия фотона, $E_n(k)$ – закон дисперсии зоны под номером n . Интегрирование ведется по первой зоне Бриллюэна. При численных расчетах дельта функция представлена известной формулой:

$$\delta(x) \approx \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2},$$

где Γ – затухание уровней. Для УНТ хиральности (5,5) таким переходами являются переходы между зонами (ветвями) с номерами $-7 \rightarrow 7$, $-6 \rightarrow 6$, $-5 \rightarrow 5$, $-4 \rightarrow 4$, $-3 \rightarrow 3$, $-2 \rightarrow 2$, $-1 \rightarrow 1$ (Рисунок 2.3), а для УНТ хиральности (10,0) – переходы между зонами (ветвями) $-11 \rightarrow 11$, $-10 \rightarrow 10$, $-9 \rightarrow 9$, $-8 \rightarrow 8$, $-7 \rightarrow 7$, $-6 \rightarrow 6$, $-5 \rightarrow 5$, $-4 \rightarrow 4$, $-3 \rightarrow 3$, $-2 \rightarrow 2$, $-1 \rightarrow 1$ (Рисунок 2.5). Полученные спектры оптического поглощения приведены на рисунке 2.8. В верхней части этого рисунка представлен спектр оптического поглощения УНТ (5,5). Видно, что в УНТ хиральности (5,5) имеются пики поглощения при 1.04, 1.3, 2.05, 3.15, 4.40, 5.05 и 5.78 эВ. В нижней части рисунка 2.8 приведен спектр оптического поглощения УНТ хиральности (10,0) видно, что он существенным образом не отличается от спектра УНТ хиральности (5,5), как должно было бы следовать из результатов Дресселхауза и др. [16,17]. В спектре оптического поглощения наблюдаются пики при 1.03, 1.3, 1.9, 2.8, 3.9, 5.0, 5.1, и 5.7 эВ. В нижней части рисунка 2.9 приведена экспериментальная кривая, полученная в [45] для образцов, содержащих УНТ, диаметр которых ~ 0.83 нм. Экспериментально наблюдаются пики поглощения при 1.0, 1.1, 1.65, 1.85, 2.25, 2.45 и 3.25 эВ. УНТ хиральности (10,0) имеет диаметр, равный 0.783 нм, а УНТ хиральности (5,5) – 0.678 нм, оба этих значения достаточно близки к диаметру трубок, которые измерялись в [45]. Если грубо предположить, что в образцах, измеренных в [45], имеется одинаковое количество трубок хиральности (n,n) и (2n,0) с $n \approx 5$, то представляет интерес сравнение наших результатов с экспериментальными кривыми, полученными в этой работе. Для этой цели в верхней части рисунка 2.9 приведена кривая, представляющая среднее арифметическое спектров оптического поглощения для УНТ (5,5) и (10,0). Видно, что в области энергий до 2 эВ имеется достаточно хорошее качественное согласие наших теоретических результатов с экспериментальными. Смещение пиков в области 1 эВ и 2 эВ может быть скорее всего связано с отличием параметров $U=7.0$ эВ и $B=-1.0$ эВ от реальных. Наличие в области энергий, больших 2 эВ, дополнительных пиков

связано, видимо, с тем, что измеренном в [45] образце имеются УНТ других хиральностей. Следовательно, учитывая, что наш результат относится лишь к УНТ хиральностей (5,5) и (10,0), тогда как реальные образцы УНТ представляют собой трудно контролируруемую по составу смесь трубок разных хиральностей, можно заключить, что полученные спектры оптического поглощения на качественном уровне дают хорошее согласие с экспериментальными данными.

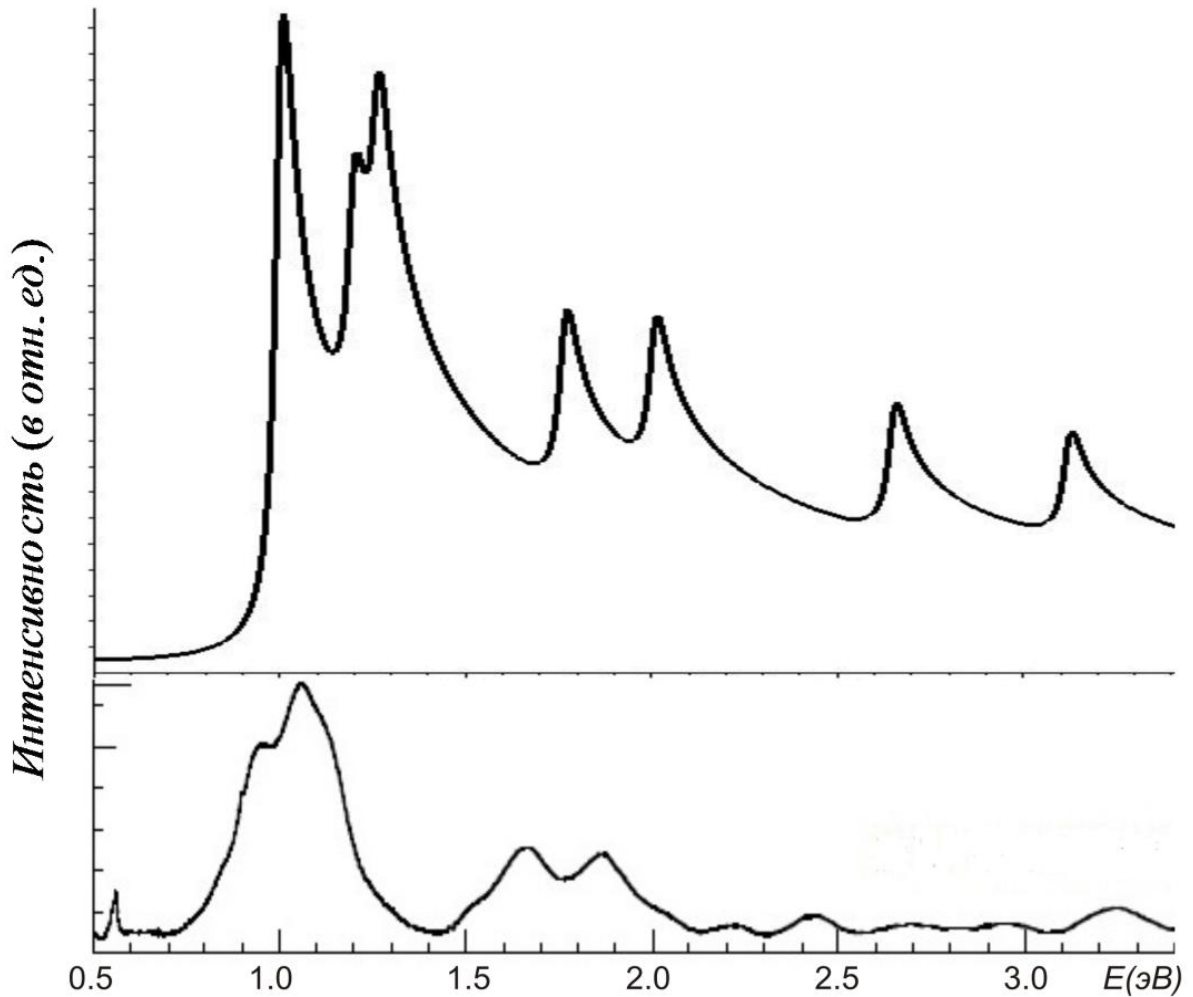


Рис. 2.9 – Объединенный спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0) – верхний график, спектр оптического поглощения в эксперименте – нижний график.

В заключение этой главы следует отметить, что представляет интерес вычисление энергетического спектра УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8), так как, согласно [19], реальные образцы одностенных УНТ преимущественно

содержат трубки именно этих хиральностей. Также представляет интерес вычисление спектра оптического поглощения системы, представляющей собой смесь УНТ следующего состава: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%, поскольку, согласно [19], именно такой состав имеют реальные образцы УНТ.

3 Энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дальних перескоков

Расчеты, выполненные в главе 2, свидетельствуют о том, что все УНТ при учете кулоновского взаимодействия электронов на одном узле, независимо от хиральности, должны быть полупроводниками с щелью ~ 1 эВ. Однако экспериментальные данные по электропроводности [62,63] и результаты прямого измерения [18] плотности состояний УНТ хиральности (15,0), (12,0) и (9,0) говорят о том, что, возможно, все УНТ или, по крайней мере, часть из них, независимо от хиральности, являются полупроводниками с щелью $\sim 0.01-0.1$ эВ. Это обстоятельство требует более детального изучения рассматриваемой задачи.

Расчеты, представленные в главе 2, выполненные в приближении статических флуктуаций, показали, что ширина хаббардовских подзон $W = 6V$. Это значение получено при следующих параметрах модели Хаббарда: $U=7.0$ эВ, $V=1.0$ эВ [59,65]. При этих значениях удалось объяснить спектры оптического поглощения для фуллеренов C_{60} и C_{70} на основе энергетического спектра вычисленного в рамках модели Хаббарда. Здесь $\Delta=U-W\approx 1$ эВ. Это противоречит тому, что согласно [18], в УНТ хиральности (9,0), (12,0) и (15,0) $\Delta \sim 0.01-0.1$. По всей видимости, это связано с тем, что в указанных УНТ необходимо учитывать перескоки электронов не только на ближайшие узлы, но и более дальние. Известно, что учет дальних перескоков увеличивает ширину зоны W , что в свою очередь, из-за того, что щель в спектре $\Delta=U-W$, приведет к уменьшению щели между хаббардовскими подзонами. Оценим интеграл перескока на узлы, следующие за ближайшими, как показано на рисунке 3.1. Известно, что интеграл перескока экспоненциальным образом зависит от расстояния: $B \sim \exp(-l/\alpha)$, где l – расстояние, а α – размерный коэффициент. На рисунке 3.1 c – расстояние между ближайшими узлами $a-b$. Расстояние между узлами $a-a$ будет $\sqrt{3}c$, следовательно, отношение интегралов перескока при $\alpha \sim 1$, будет $B_0/B_1 \sim \exp\left\{-\left(\sqrt{3}-1\right)\right\} \approx 0.48$. Несмотря на грубость этой оценки, ясно, что перескоками на более дальние узлы пренебрегать нельзя. Таким образом, встает

необходимость получения энергетического спектра УНТ с учетом дальних перескоков.

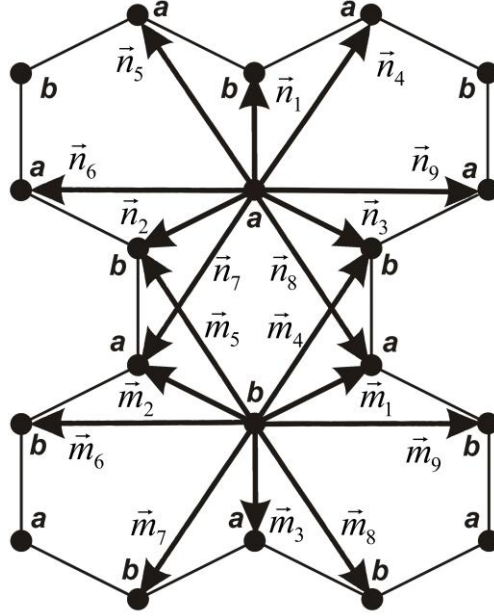


Рисунок 3.1 – Разбиение гексагональной решетки на подрешетки. Векторы $\vec{n}_1, \vec{n}_2, \vec{n}_3$ соединяют узлы типа «a» с узлами типа «b», а $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ - узлы типа «b» с узлами типа «a» плоской гексагональной решетки

Данная глава посвящена вычислению в рамках модели Хаббарда энергетического спектра УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (15,0), (12,0) и (9,0) с учетом дальних перескоков и вычислению на их основе спектров оптического поглощения.

3.1 Модель и метод

Для того чтобы учесть дальние перескоки гамильтониан модели Хаббарда переписывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 H = & \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^+ b_{i,\sigma}) + B_0 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) + \\
 & B_1 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) + U_{00} \sum_{i,j \neq i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}} + U_{01} \sum_{i,j \neq i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{j,\bar{\sigma}} + \\
 & + U_{01} \sum_{i,j \neq i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma}
 \end{aligned} \tag{3.1.1}$$

Здесь B_0 – интеграл перескока между ближайшими узлами a - b , B_1 – интеграл перескока между узлами a - a , U_{00} – интеграл кулоновского отталкивания на одном узле, U_{01} – интеграл кулоновского отталкивания между соседними узлами. В (3.1.1) полагается: если узел i – есть узел типа « a », $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ и $n_{i,\bar{\sigma}} = b_{i,\bar{\sigma}}^+ b_{i,\bar{\sigma}}$, если i – узел типа « b ». Задача, аналогично расчетам, представленным в главе 2, будет решаться в приближении статических флуктуаций. В [56] было показано, что в таком приближении задача с гамильтонианом (3.1.1) эквивалентна задаче, в которой

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^+ b_{i,\sigma}) + B_0 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}) + B_1 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{j\sigma}) + U \sum_{i,j \neq i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}} \quad (3.1.2)$$

где $U = U_{00} - U_{01}$. Следует отметить, что в [13] для графита были получены $U_{00} \approx 17.5$ эВ, $U_{01} \approx 8.6$ эВ без учета экранировки и $U_{00} \approx 8.1$ эВ, $U_{01} \approx 3.9$ эВ с учетом экранировки. Для графена были получены следующие значения: $U_{00} \approx 17.0$ эВ, $U_{01} \approx 8.5$ эВ без учета экранировки и $U_{00} \approx 9.3$ эВ, $U_{01} \approx 5.5$ эВ с учетом экранировки. Исходя из того, что при значении параметра $U \approx 7.0$ эВ удастся адекватно описать спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} , можно сделать предположение о том, что в УНТ – системах, сходных к фуллеренам, с учетом экранировки $U = U_{00} - U_{01} \approx 7.0$ эВ. В дальнейших выкладках и рассуждениях это будет учитываться. Проведенное нами сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [18] говорит о том, что параметры U_{00} и U_{01} , по всей видимости, в УНТ зависят от хиральности.

Исходя из вышесказанного, задача вычисления энергетического спектра и спектров оптического поглощения будет решаться в приближении статических флуктуаций с гамильтонианом (3.1.2) с параметрами $U=7.0$ эВ, $B=-1.0$ эВ, а параметр B_1 будет определен из сравнения с экспериментальными данными [18]. Следуя [65], запишем уравнения движения для операторов $a_{i\sigma}^+(\tau)$ и $b_{i\sigma}^+(\tau)$, взятых в представлении Гейзенберга с мнимым временем τ :

$$\begin{cases} \frac{da_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, a_{i\sigma}^+(\tau)] = \varepsilon_{i,\sigma}^a a_{i\sigma}^+(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} b_{j\sigma}^+(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) a_{i\sigma}^+(\tau) \\ \frac{db_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = [H, b_{i\sigma}^+(\tau)] = \varepsilon_{i,\sigma}^b a_{i\sigma}^+(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} a_{j\sigma}^+(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} b_{j\sigma}^+(\tau) + U \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(\tau) b_{i\sigma}^+(\tau) \end{cases} \quad (3.1.3)$$

здесь $\Delta n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha = n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha \rangle$, а $\varepsilon_{i,\sigma}^\alpha = \varepsilon + U \langle n_{i,\bar{\sigma}}^\alpha \rangle$, $\alpha = \{a, b\}$ определяет тип узла. Как и ранее в расчетах вводится представление типа представления взаимодействия [56]:

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0 \tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0 \tau) \\ b_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0 \tau) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0 \tau) \\ \Delta n_{i,\sigma}^\alpha(\tau) &= \exp(H_0 \tau) \Delta \tilde{n}_{i,\sigma}^\alpha(\tau) \exp(-H_0 \tau) \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

где:

$$H_0 = \sum_{i,\sigma,\alpha} \varepsilon_i^\alpha n_{i,\sigma}^\alpha + B_0 \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ b_{j\sigma} + b_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + B_1 \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}). \quad (3.1.5)$$

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

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U (\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a(\tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \frac{d(\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U (1 - 2 \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) (\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^a \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)) + U (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \end{cases} \quad (3.1.6)$$

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = U (\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)) \\ \frac{d(\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau))}{d\tau} = U (1 - 2 \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) (\Delta \tilde{n}_{i,\bar{\sigma}}^b \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau)) + U (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) \tilde{b}_{i\sigma}^+(\tau) \end{cases} \quad (3.1.7)$$

Решив (3.1.6) и (3.1.7), перейдя в Гейзенберговское представление с помощью (3.1.4), получим:

$$\begin{aligned}
a_{i\sigma}^+(\tau) &= \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) \right\} + \\
&+ \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^a(0) \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^a \rangle U\tau) \right\} \\
b_{i\sigma}^+(\tau) &= \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ (1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) + \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) \right\} + \\
&+ \Delta n_{i,\bar{\sigma}}^b(0) \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) \left\{ \exp((1 - \langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle) U\tau) - \exp(-\langle n_{i,\bar{\sigma}}^b \rangle U\tau) \right\}
\end{aligned} \tag{3.1.8}$$

Здесь $\bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(H_0\tau) a_{i\sigma}^+(0) \exp(-H_0\tau)$, $\bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) = \exp(H_0\tau) b_{i\sigma}^+(0) \exp(-H_0\tau)$

Уравнения движения для них следующие:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^a \bar{a}_{i\sigma}^+(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) = \varepsilon_{i,\sigma}^b \bar{b}_{i\sigma}^+(\tau) + B_0 \sum_{j \neq i} \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) + B_1 \sum_{j \neq i} \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) \end{cases} \tag{3.1.9}$$

где i представляет собой все узлы системы, а во втором слагаемом, в правой части, суммирование идет по j – по узлам, соседним с узлами i . Таким образом, (3.1.9) представляет собой систему из $2N$ (N – число атомов в системе) линейных дифференциальных уравнений первого порядка. Начальные условия следующие:

$\bar{a}_{i\sigma}^+(0) = a_{i\sigma}^+$, $\bar{b}_{i\sigma}^+(0) = b_{i\sigma}^+$, где $a_{i\sigma}^+$ и $b_{i\sigma}^+$ – операторы в представлении Шредингера.

Выполнив для $\bar{a}_{j\sigma}^+(\tau)$ и $\bar{b}_{j\sigma}^+(\tau)$ прямое и обратное преобразование Фурье:

$$\bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{a}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j) \text{ и } \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \bar{b}_{j\sigma}^+(\tau) \exp(-ikr_j) \tag{3.1.10}$$

получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{d}{d\tau} \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \cdot \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) + B_0 \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) P(k) + B_1 \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) R(k) \\ \frac{d}{d\tau} \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) = \varepsilon \cdot \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) + B_0 \bar{a}_{k\sigma}^+(\tau) Q(k) + B_1 \bar{b}_{k\sigma}^+(\tau) R(k) \end{cases} \tag{3.1.11}$$

Здесь:

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

$$\begin{aligned}
R(k) = & \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x c + \frac{3}{2}k_y c\right)\right) + \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x c - \frac{3}{2}k_y c\right)\right) + \exp(-i\sqrt{3}k_x c) + \\
& + \exp\left(-i\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x c + \frac{3}{2}k_y c\right)\right) + \exp\left(i\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x c - \frac{3}{2}k_y c\right)\right) + \exp(i\sqrt{3}k_x c)
\end{aligned} \tag{3.1.12}$$

Так как узлы типа « a » и « b » только формально неэквивалентны, то, согласно рисунку 3.1, значение выражения $R(k)$ будет одинаково для обоих узлов. Решив (3.1.11) и подставив решения в (3.1.8), получим выражения для операторов $a_{i\sigma}^+(\tau)$ и $b_{i\sigma}^+(\tau)$ в представлении Гейзенберга. Далее находим антикоммутирующие функции Грина $\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle$ и $\langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle$. Узлы « a » и « b » энергетически эквивалентны, поэтому можно записать: $\langle n_{i,\sigma}^a \rangle = \langle n_{i,\sigma}^b \rangle = n$ и $\varepsilon_{i,\sigma}^a = \varepsilon_{i,\sigma}^b = \varepsilon + nU$. С учетом этого Фурье-образы антикоммутирующих функций Грина имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E = & \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k - U} + \right. \\
& \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k} \right] \frac{i}{2\pi} \\
\langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E = & \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k - U} + \right. \\
& \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k} \right] \frac{i}{2\pi}
\end{aligned} \tag{3.1.13}$$

Здесь:

$$\begin{aligned}
E_k = \sqrt{P(k)Q(k)} = & \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{1}{2}ck_y\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x\right)\cos\left(\frac{1}{2}ck_y\right)} \\
R_k = & 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x - \frac{3}{2}ck_y\right) + 2\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x + \frac{3}{2}ck_y\right) + 2\cos(\sqrt{3}ck_x)
\end{aligned} \tag{3.1.14}$$

С помощью флуктуационно-диссипационной теоремы [57] можно получить термодинамические средние:

$$\begin{aligned}
\langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + B_1 R_k + BE_k + U) + nf(\varepsilon + B_1 R_k - BE_k + U) + \\
&\quad + (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k + BE_k) + (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k - BE_k)] \quad (3.1.15) \\
\langle b_{k\sigma}^+ b_{k\sigma} \rangle &= \frac{1}{2} [nf(\varepsilon + B_1 R_k + BE_k + U) + nf(\varepsilon + B_1 R_k - BE_k + U) + \\
&\quad + (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k + BE_k) + (1-n)f(\varepsilon + B_1 R_k - BE_k)]
\end{aligned}$$

здесь $f(x)$ – функция фермиевского распределения. Из (3.1.15) получим уравнение для нахождения ε :

$$n = \frac{2}{N} \sum_k \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle \quad (3.1.16)$$

Все полученные выше результаты, как и в главе 2, относятся к углеродной плоскости, чтобы перейти к УНТ, необходимо учесть граничные условия, накладываемые на вектора k_x и k_y , которые для разных хиральностей различны.

3.2 Энергетический спектр УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (15,0), (12,0), (9,0)

Для того чтобы найти энергетические спектры конкретных УНТ, воспользуемся известными граничными условиями на векторы k_x и k_y . Так для трубок с хиральностью типа (N_x, N_x) эти граничные условия следующие:

$$N_x \sqrt{3} a k_x = q 2\pi \quad q = 0, \dots, N_x \quad (3.2.1)$$

а для трубок типа $(N_y, 0)$:

$$N_y d k_{y,q} = q 2\pi, \quad q = 0 \dots N_y \quad (3.2.2)$$

Энергетические спектры были получены как полюса выражений (3.1.13) для УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0) с помощью (3.2.1) и (3.2.2). Значение ε для каждого случая находилось из решения уравнения (3.1.16), которое решалось при $n = 1/2$, что соответствует так называемому состоянию с наполовину заполненной хаббардовской подзоной [56]. При значении интеграла перескока $B_1 \approx -0.362$ эВ, щель в спектре между занятыми и незанятыми

уровнями составляет $\Delta \approx 0.05-0.075$ эВ. Полученные дисперсионные кривые приведены на рисунке 3.2. На вкладке к каждому рисунку в более крупном масштабе показаны области вблизи щели.

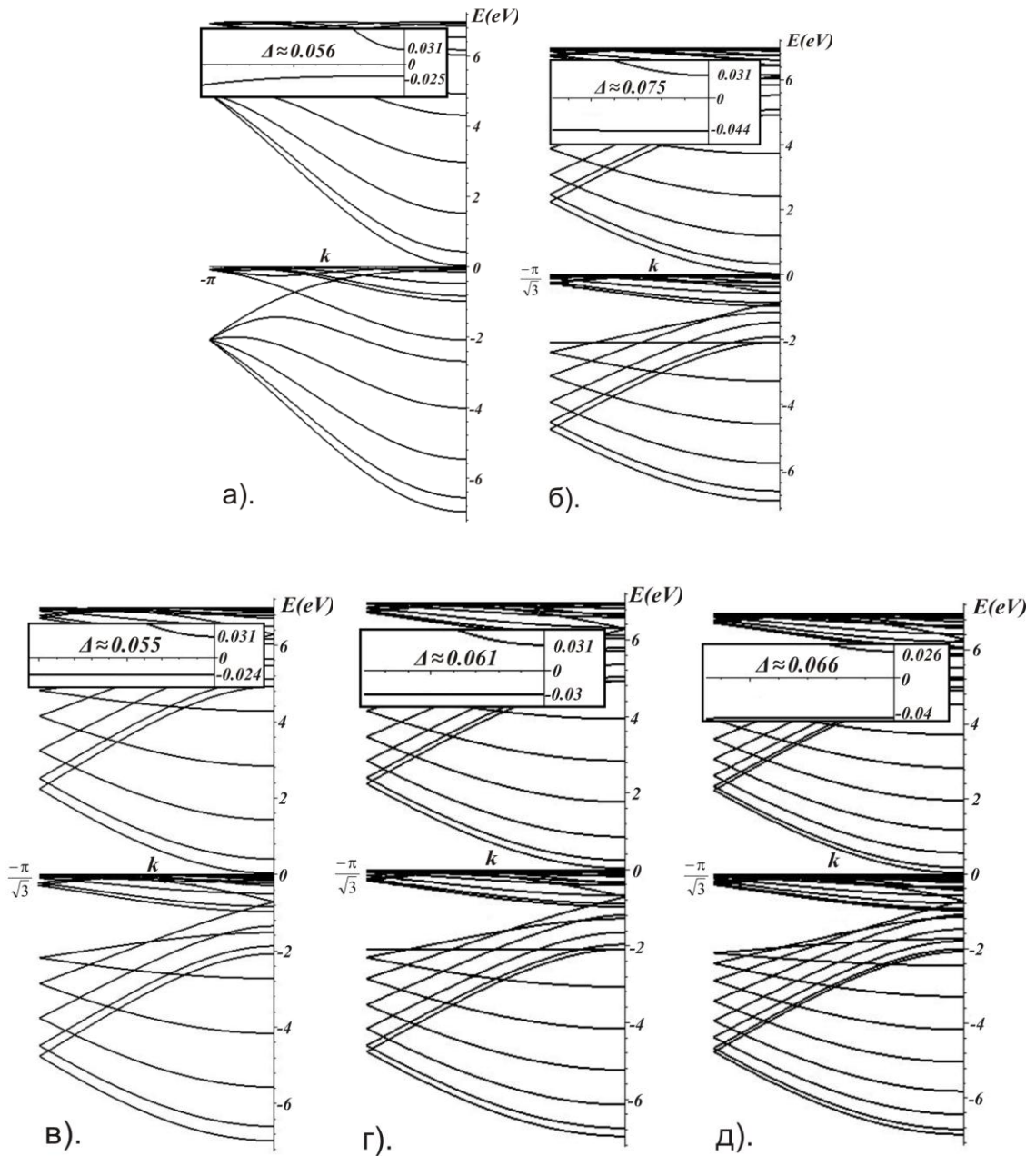


Рисунок 3.2 – Дисперсионные кривые с учетом дальнего перескока электрона УНТ хиральностей (5,5) – (а), (10,0) – (б), (9,0) – (в), (12,0) – (г) и (15,0) – (д)

Для всех УНТ указанных выше хиральностей значение щели $\Delta \approx 0.05$ эВ оказалось примерно одинаковым. Такое уменьшение щели (в расчетах главы 2, где учитывались только перескоки на ближайшие узлы, щель составляет $\Delta \approx 1$ эВ) объясняется тем, что учет дальних перескоков приводит к увеличению ширины хаббардовской подзоны W , а, поскольку $\Delta = U - W$, то это приводит к уменьшению щели.

В экспериментальном исследовании [18] получены значения $\Delta \approx 0.08$ эВ, $\Delta \approx 0.042$ эВ и $\Delta \approx 0.03$ эВ для УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0), соответственно. Различие Δ для УНТ различных хиральностей, по всей видимости, объясняется отличием параметров модели $U = U_{00} - U_{01}$, B_0 и B_1 , а это, в свою очередь, скорее всего, связано с зависимостью степени экранирования параметров кулоновского взаимодействия U_{00} и U_{01} от хиральности.

На рисунке 3.3 приведены зависимости плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми. Из этого рисунка явно видно, что вблизи уровня Ферми имеется провал плотности состояний, связанный с наличием в указанной области энергетического спектра щели ~ 0.05 эВ.

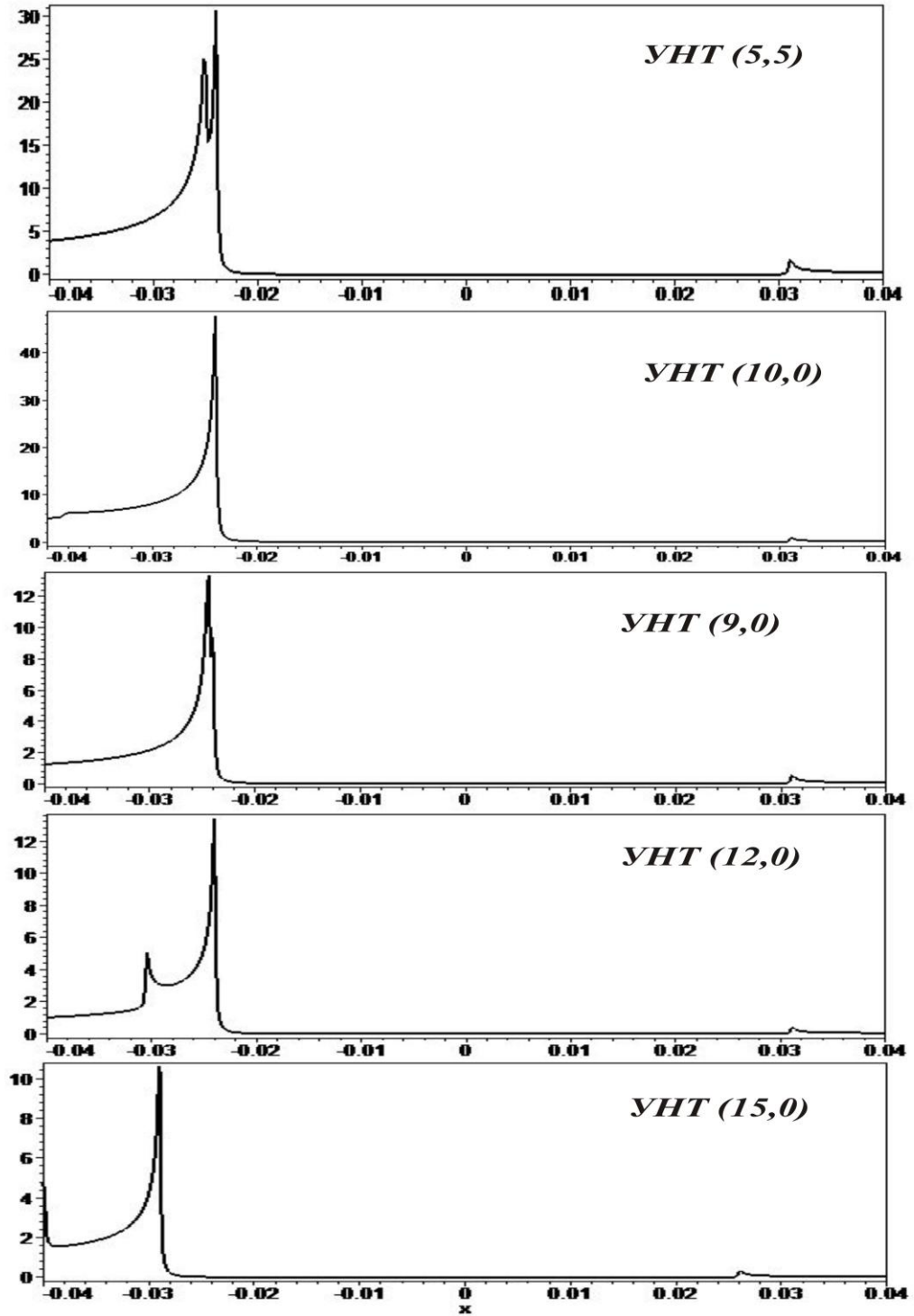


Рисунок 3.3 – Плотность состояний УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0) и (15,0)

3.3 Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дальних перескоков

Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0) и (15,0) приведены на рисунках 3.4-3.8. Они, также как и спектры оптического поглощения, приведенные в главе 2, получены на симметричных переходах между особенностями Ван Хофа в энергетическом спектре. В спектрах поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0), в отличие от результатов главы 2, все пики поглощения смещены в длинноволновую область. В результате чего появился пик при значениях энергии ~ 0.5 эВ, который не наблюдается в эксперименте для гетерогенного образца [45]. Это может говорить либо о том, что доля УНТ указанных хиральностей в образце, измеренном в [45], мала.

В УНТ хиральности (9,0) наблюдаются пики при 0.5, 1.6, 3.1 и 4.5 эВ и два слабо выраженных пика в ультрафиолетовой области при 5.2 и 5.6 эВ.

Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (12,0) мало отличается от УНТ (9,0). В нем имеют место следующие пики поглощения: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.1 эВ и пик, состоящий из трех: 5.0, 5.2 и 5.4 эВ. Последние три пика, скорее всего, не будут заметны при экспериментальном наблюдении, но, по всей видимости, дадут размытый максимум при 5.3 эВ.

В УНТ хиральности (15,0) имеют место пики поглощения при 0.7, 1.3, 2.2, 3.0, 3.9 и 4.8 эВ. В ультрафиолетовой области при энергиях > 5 эВ, имеется четыре слабо выраженных пика, которые, по-видимому, в эксперименте не обнаруживаются.

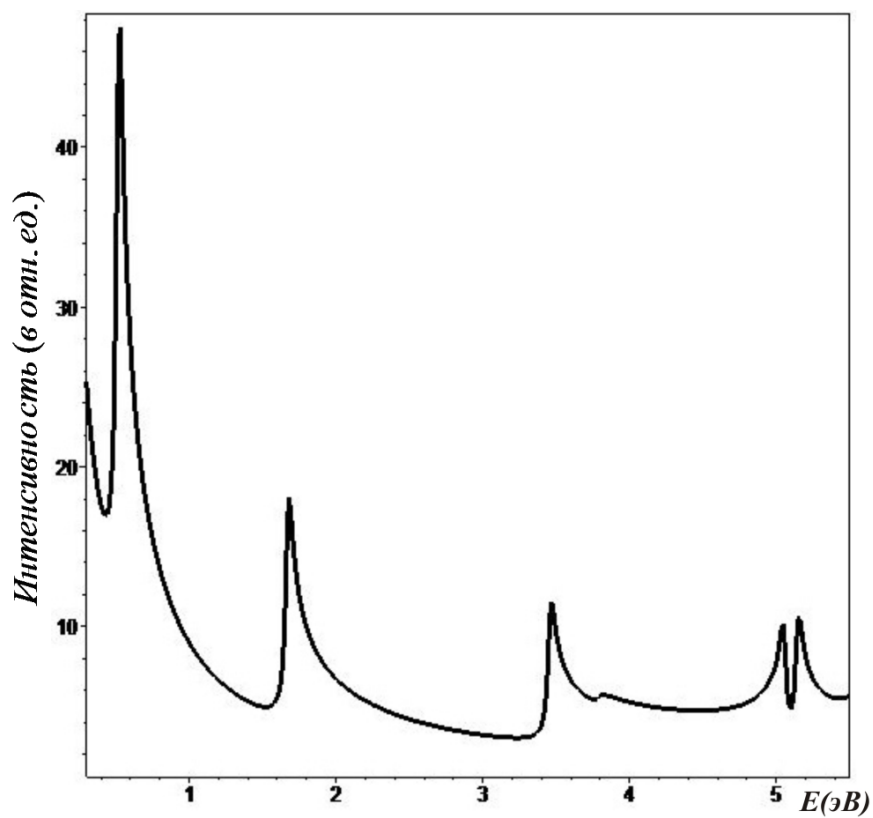


Рисунок 3.4 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (5,5)

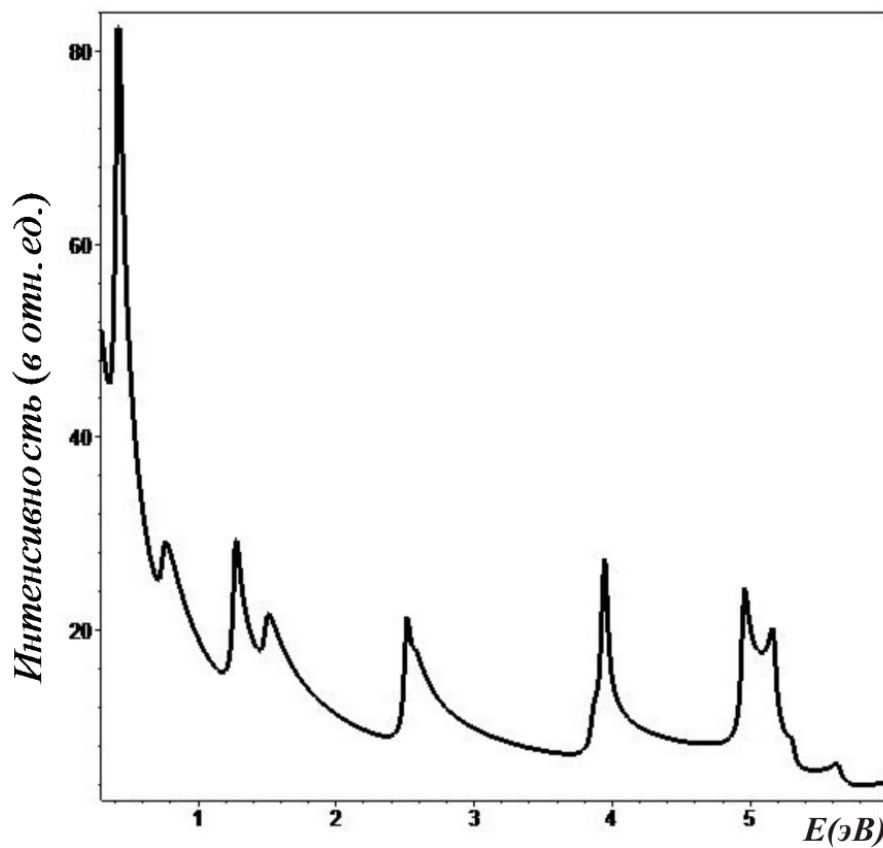


Рисунок 3.5 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (10,0)

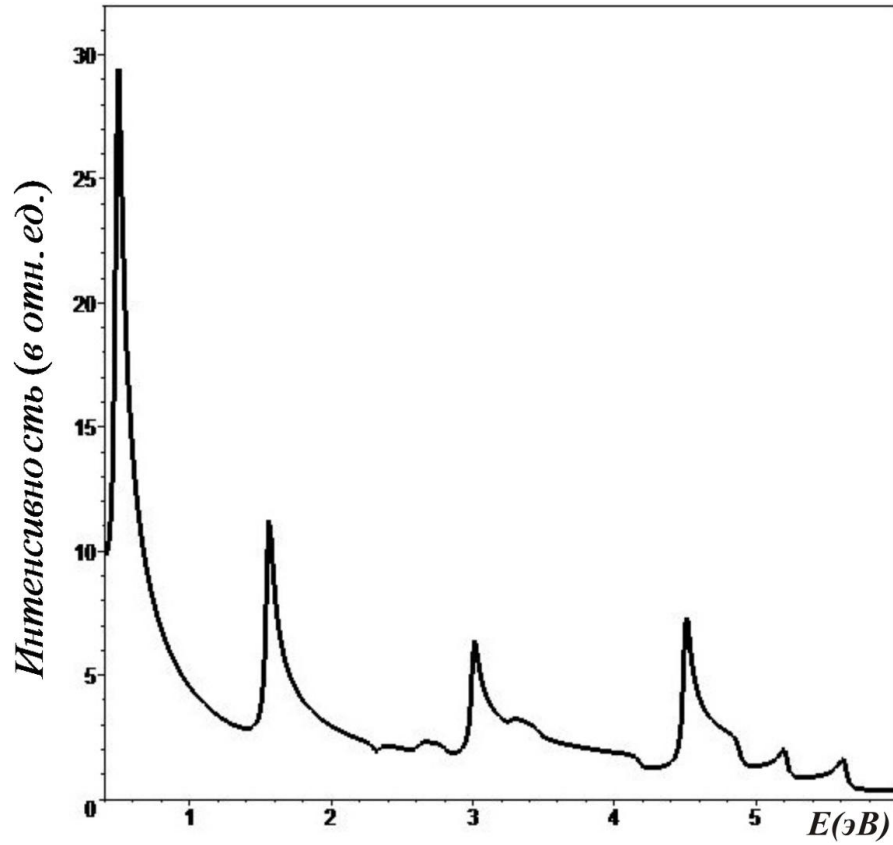


Рисунок 3.6 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (9,0)

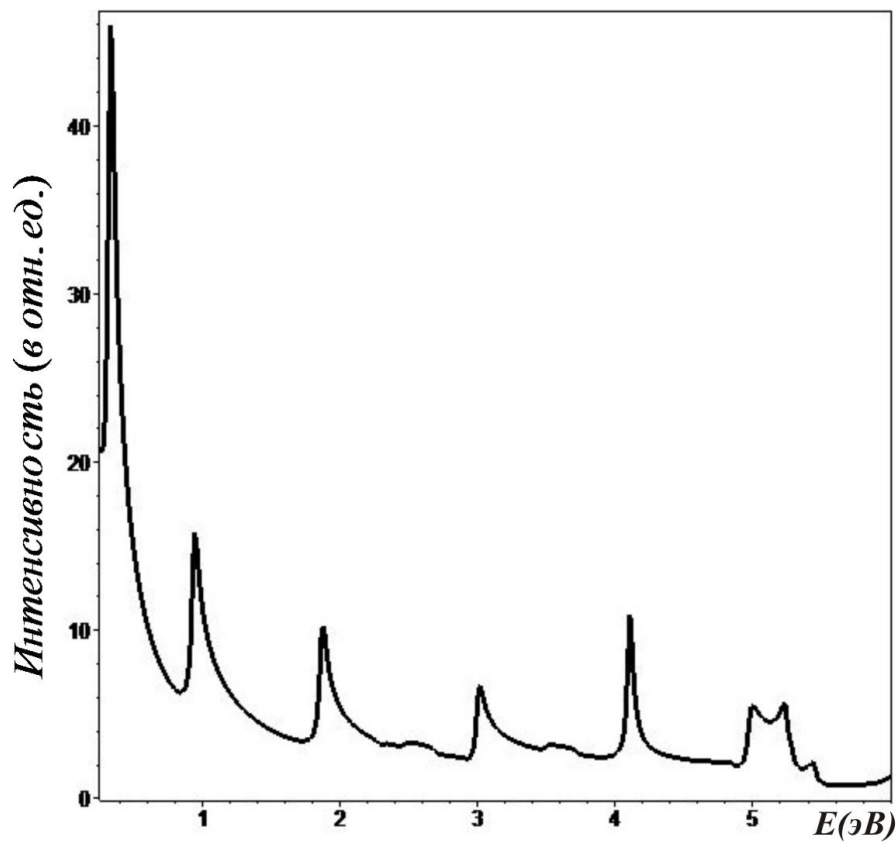


Рисунок 3.7 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (12,0)

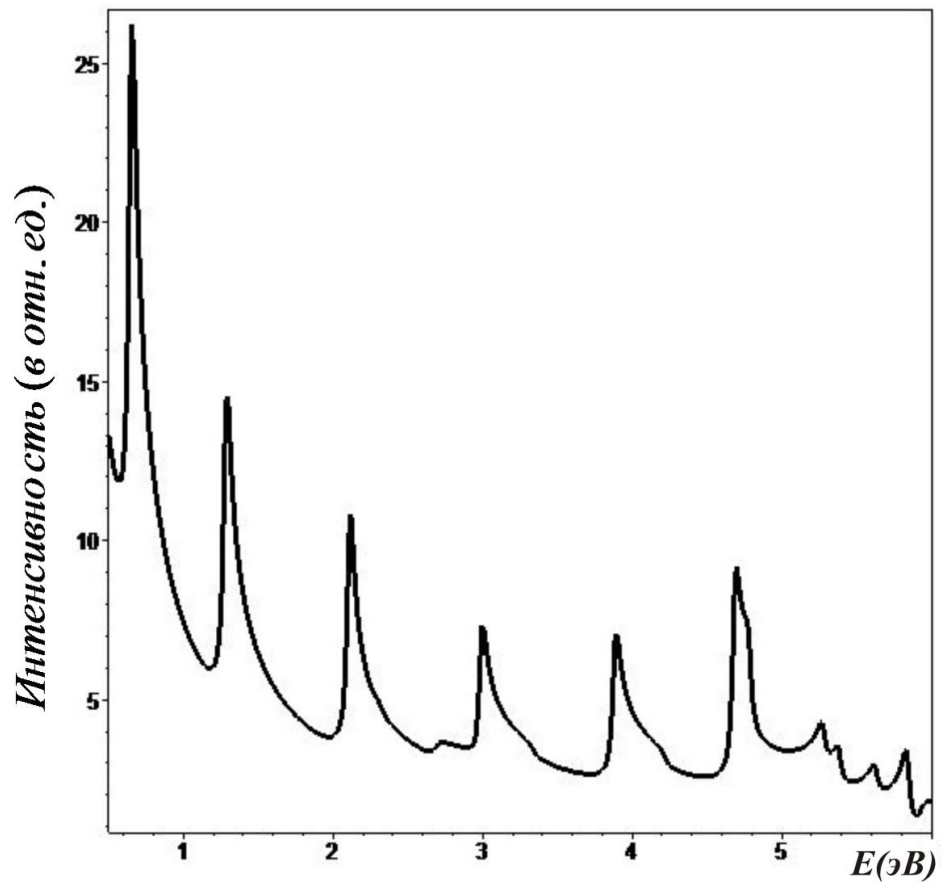


Рисунок 3.8 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (15,0)

4 Энергетический спектр и спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8)

Как известно, реальные образцы УНТ представляют собой смесь трубок различных хиральностей. Кроме этого, сама структура образцов является очень сложной. УНТ в них могут быть изогнутыми, спиралевидными, связанными в пучки, называемые сростками. Все это приводит к тому, что задача сравнения экспериментальных данных с результатами расчетов, выполненных для одиночных трубок определенной хиральности, становится очень сложной. Очевидно, первым шагом в решении этой задачи является теоретический расчет электронных, оптических и других, наблюдаемых в эксперименте свойств, для трубок тех хиральностей, про которые известно, что они в образце составляют подавляющую часть. Согласно работе [19], состав большинства образцов следующий: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%. В связи с этим настоящая глава посвящена вычислению энергетического спектра указанных УНТ и построению на его основе спектра оптического поглощения. Расчеты будут представлены как без учета «дальних перескоков», так и с их учетом.

4.1 Энергетический спектр УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8)

В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций были вычислены энергетические спектры УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8). Выбор УНТ именно этих хиральностей, как говорилось уже выше, связан с тем, что вследствие их наибольшей устойчивости ряд образцов УНТ преимущественно состоит именно из них. Расчеты были выполнены как с учетом «дальних перескоков», так и без их учета. Для этой цели гамильтониан модели Хаббарда, так же как и главе 2, взят в виде:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^+ b_{i,\sigma}) + B_0 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^+ a_{j,\sigma}) + \\ + B_1 \sum_{i,j \neq i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{j,\sigma} + a_{j,\sigma}^+ a_{j,\sigma}) + U \sum_{i,j \neq i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,\bar{\sigma}}, \quad (4.1.1)$$

с теми же обозначениями. После вычислений, аналогичных выполненным в главе 3, получены энергетические спектры исследуемых УНТ, представленные на рисунках 4.1-4.3. Из этих рисунков хорошо видно, что учет «дальних перескоков» увеличивает ширину хаббардовских подзон. Это приводит к уменьшению энергетической щели между занятыми и вакантными состояниями от 1 до ~ 0.05 эВ. Здесь необходимо подчеркнуть следующее, поскольку величина энергетической щели есть разность между параметром кулоновского отталкивания и шириной хаббардовской подзоны ($\Delta=U-W$), которые велики – порядка нескольких эВ, то величина этой щели существенным образом зависит от относительно малых изменений U и W . Ширина хаббардовской подзоны линейно зависит от параметров B_0 и B_1 , параметр U , есть разность $U_{00}-U_{01}$. Указанные параметры в модели берутся как модельные, это связано с тем, что вычисление этих параметров представляет отдельную и довольно сложную квантово-механическую задачу, однозначных методов решения которой нет. Очевидно, что точные расчеты должны учитывать все особенности строения различных УНТ. Вследствие этого, результаты расчета для УНТ различных хиральностей будут различными.

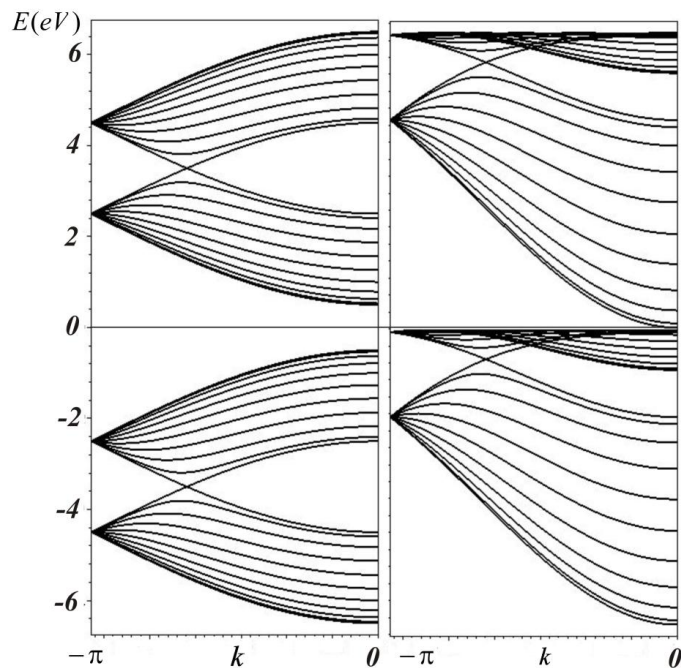


Рисунок 4.1 – Энергетический спектр УНТ хиральности (10,10). Слева без учета «дальних перескоков» справа с их учетом.

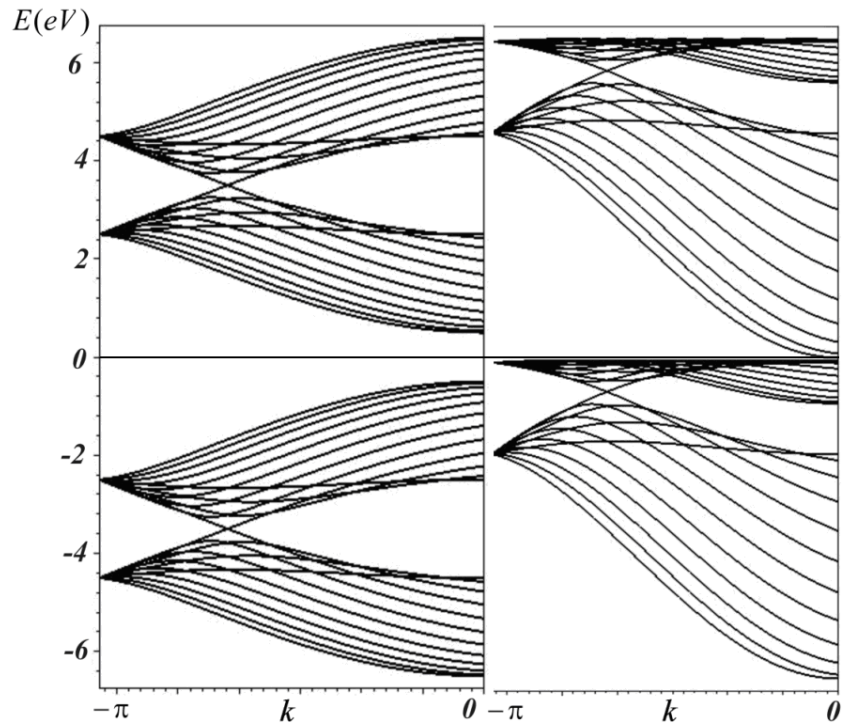


Рисунок 4.2 – Энергетический спектр УНТ хиральности (11,9). Слева без учета «дальних перескоков» справа с их учетом.

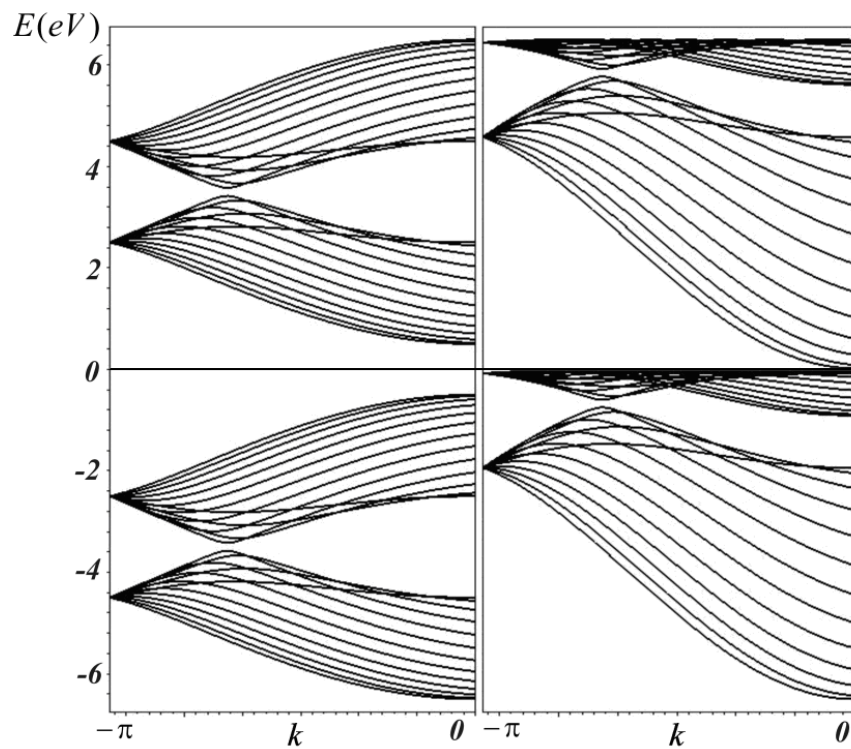


Рисунок 4.3 – Энергетический спектр УНТ хиральности (12,8). Слева без учета «дальних перескоков» справа с их учетом

Напомним еще раз, что «правило кратности трем» имеет смысл, когда уровень Ферми лежит внутри хаббардовской зоны. В этом случае, как говорилось уже выше, в случае, когда n - m кратно трем, среди энергетических зон имеются те, которые пересекают уровень Ферми, и нет таких зон, когда n - m не кратно трем. Однако при наличии кулоновского взаимодействия одна зона разбивается на две, и, в силу того, что число состояний в каждой зоне вдвое меньше, уровень Ферми уже лежит между этими зонами. Поэтому становится не важной кратность или не кратность разности хиральных индексов трем. Является УНТ проводником или диэлектриком зависит от величины щели между верхней и нижней хаббардовскими подзонами, которая в нашем случае не зависит от кратности или не кратности трем разности индексов хиральности.

Таким образом «правило кратности трем» при наличии в системе кулоновского взаимодействия перестает действовать. Это и объясняет тот факт, что в экспериментальных исследованиях [18] это правило не выполняется. Сказанное подтверждается рисунками 4.4-4.9, где представлены плотности состояний изучаемых в этой главе УНТ, вычисленные с учетом дальних перескоков и без их учета.

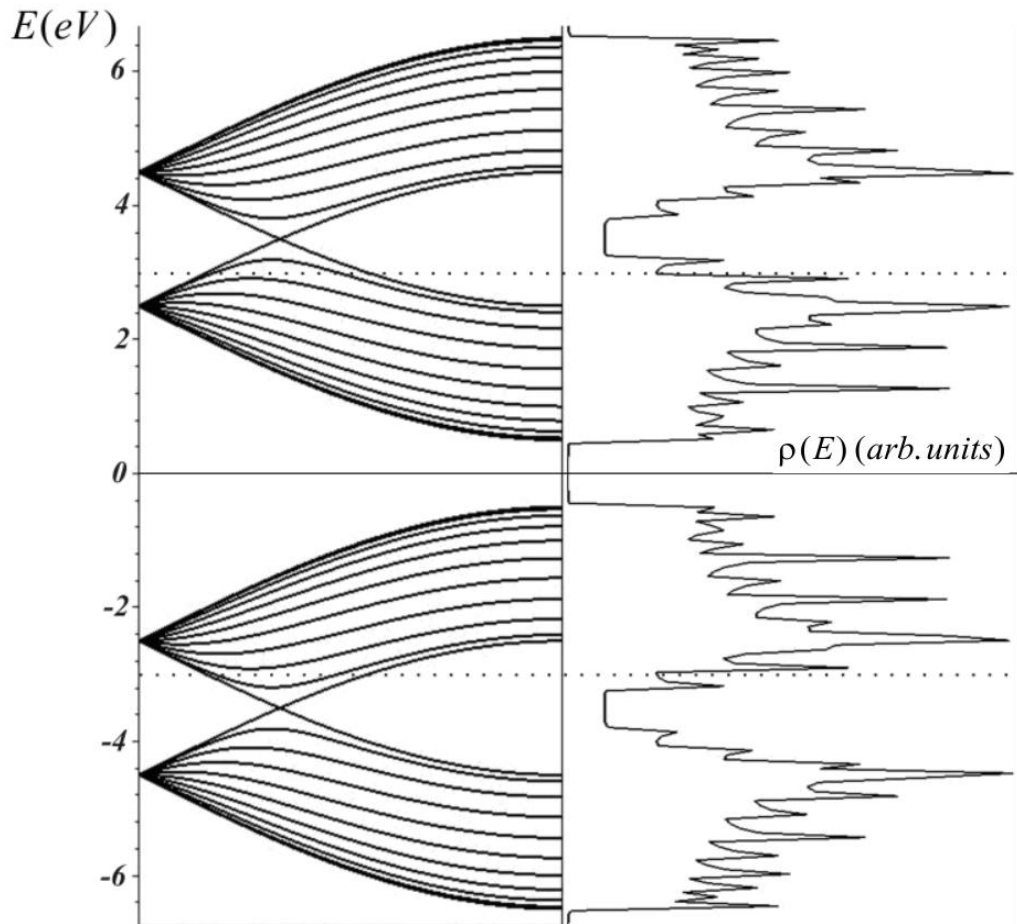


Рис. 4.4 – Энергетический спектр и плотность состояний УНТ хиральности (10,10). Пунктирной линией указана область, в которой берутся оптические переходы

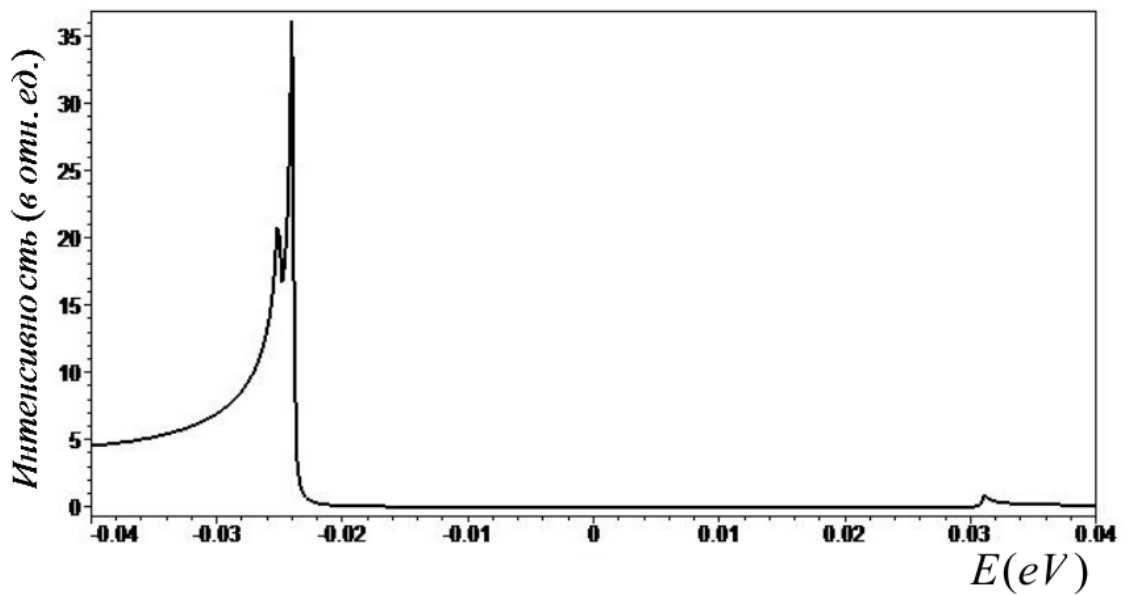


Рис. 4.5 – Плотность состояний вблизи уровня Ферми УНТ хиральности (10,10)

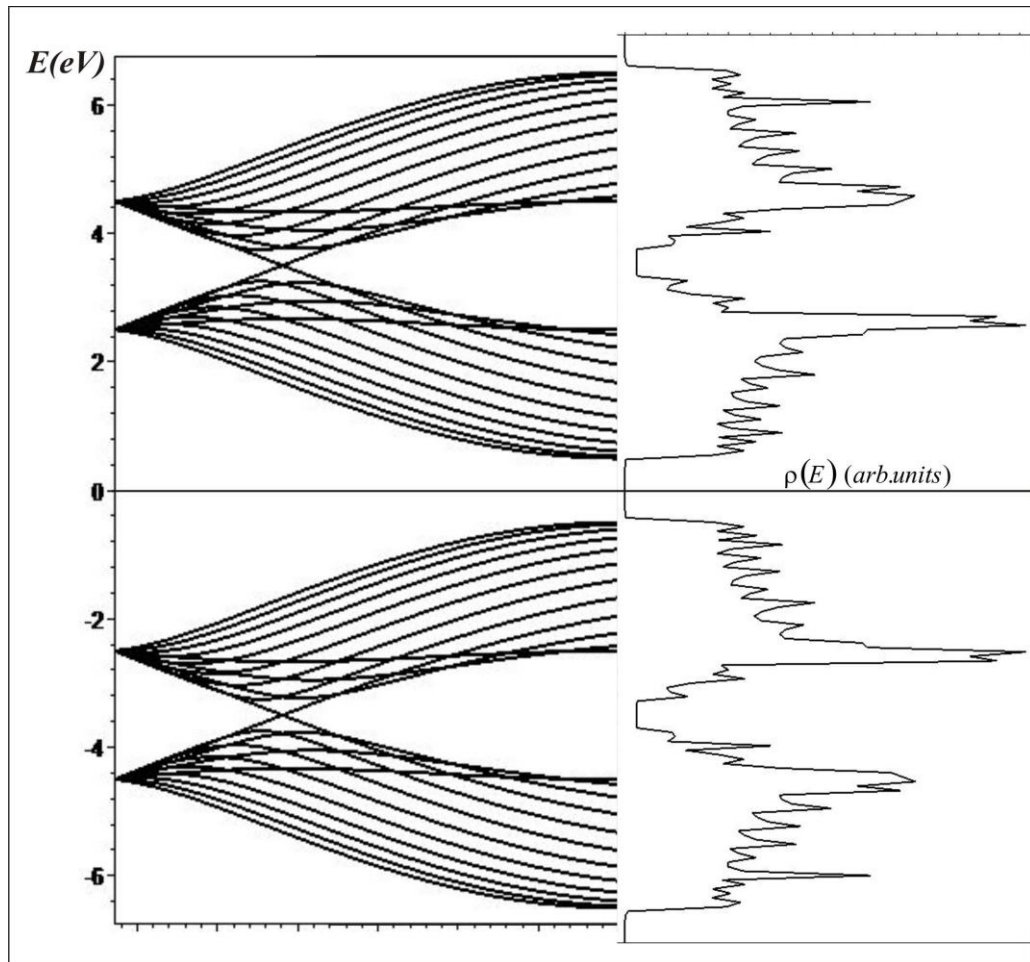


Рисунок 4.6 – Энергетический спектр и плотность состояний УНТ хиральности (11,9).

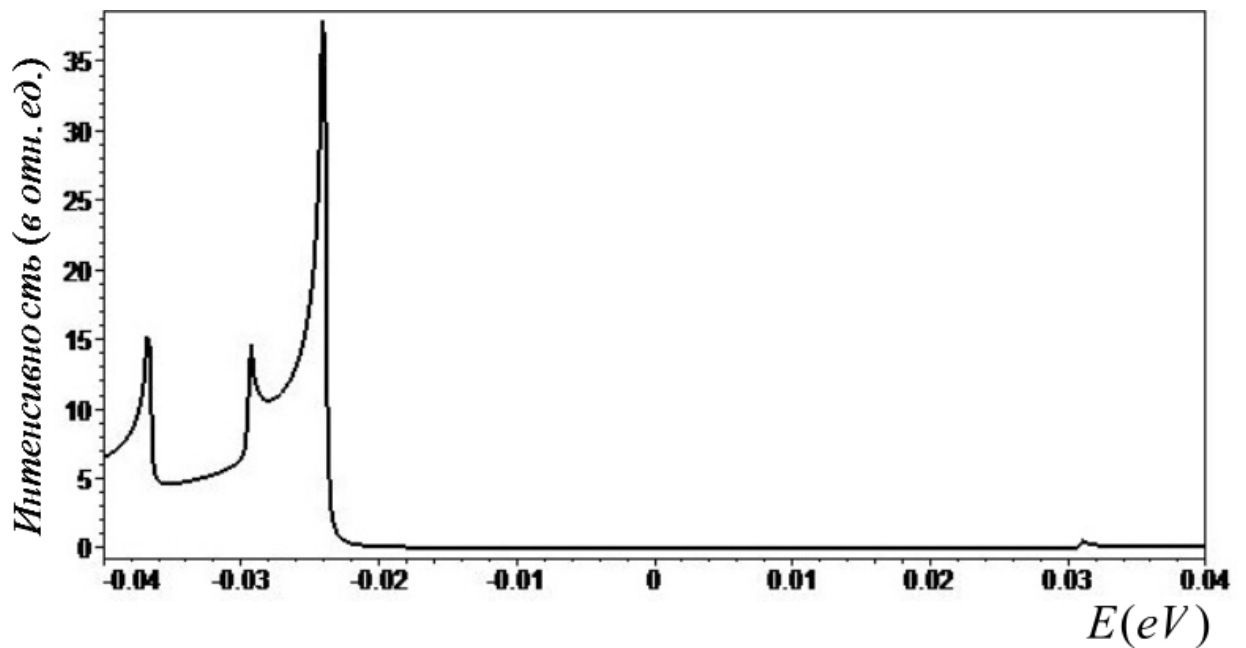


Рисунок 4.7 – Плотность состояний вблизи уровня Ферми УНТ хиральности (11,9)

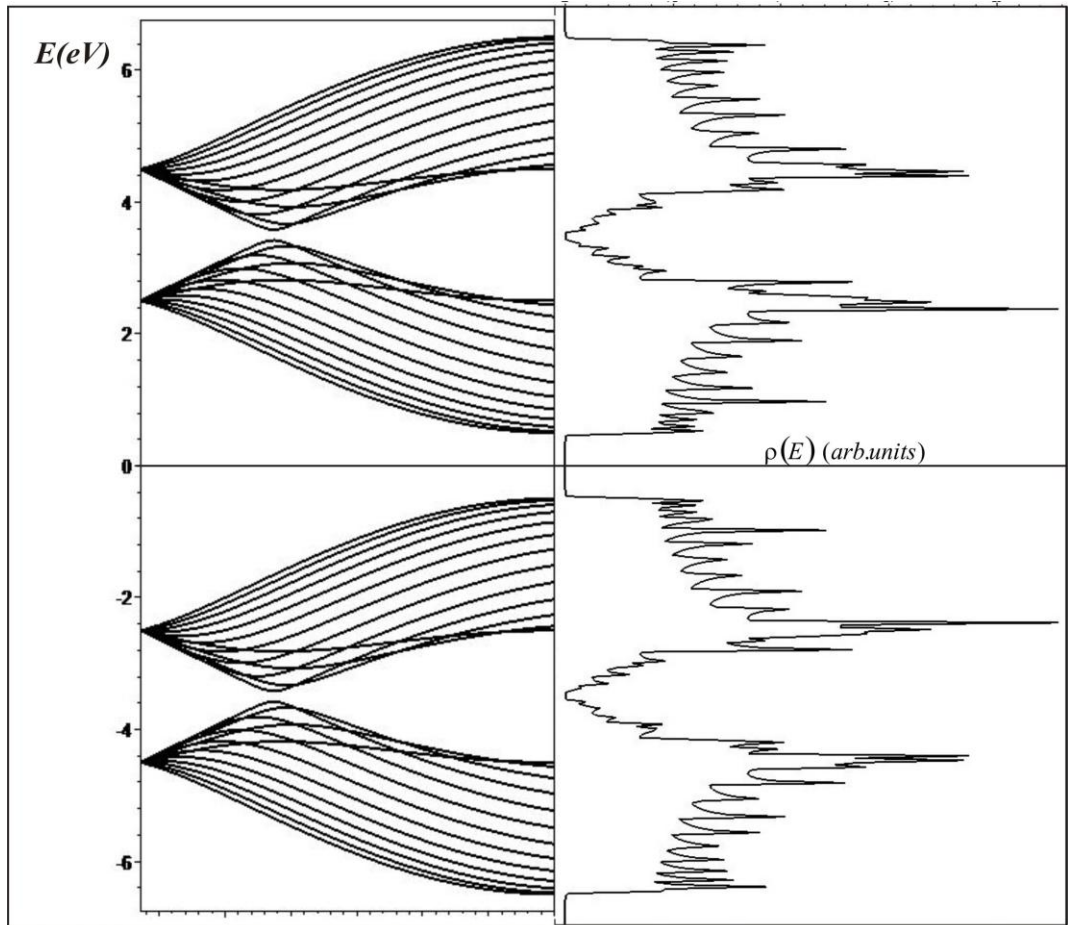


Рисунок 4.8 – Энергетический спектр и плотность состояний УНТ хиральности (12,8).

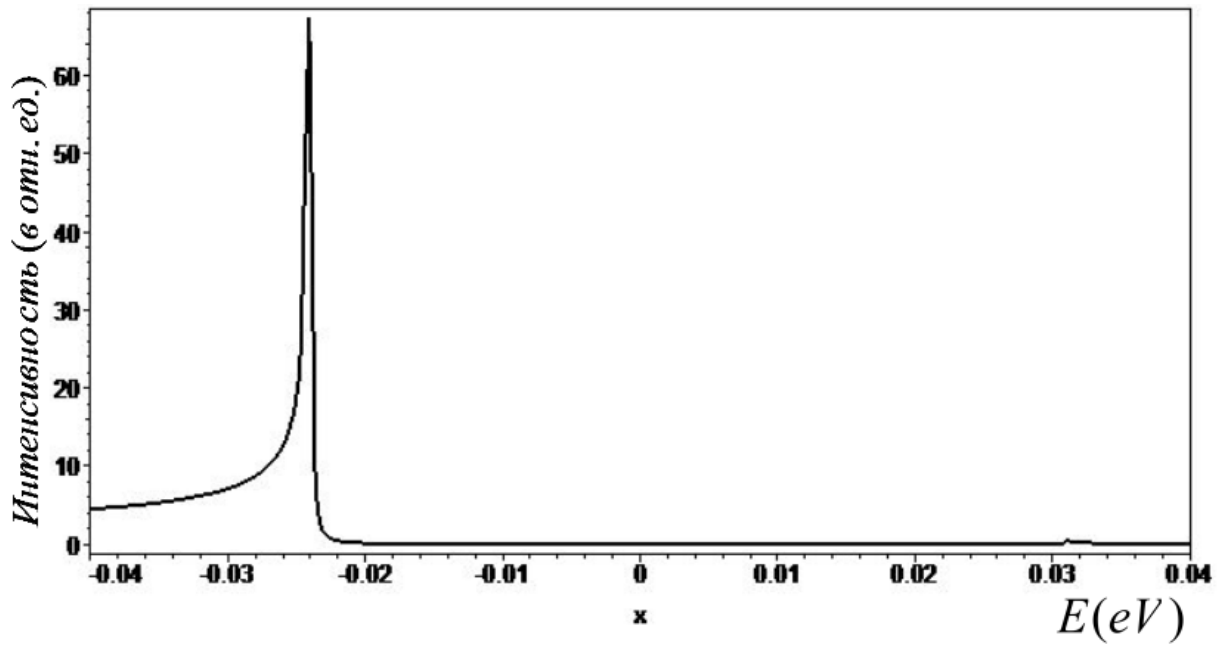


Рис. 4.9 – Плотность состояний вблизи уровня Ферми УНТ хиральности (12,8)

Таким образом, если тип проводимости и зависит от хиральности, а анализ экспериментальных данных [66] говорит, что это так, то эта зависимость не будет носить такой критический характер, как это следует из «правила кратности трем». Эта зависимость будет определяться зависимостью таких параметров, как V_0 , V_1 , U_{00} и U_{01} , от хиральности УНТ. Очевидно, что указанные параметры в первую очередь зависят от свойств атомов углерода и расстояния между ними, которые от типа трубок напрямую не зависят. Зависимость указанных параметров от типа УНТ возникает лишь при учете их перенормировки за счет наличия окружения, а такая зависимость по сравнению с первой гораздо слабее. Но тот факт, что щель между хаббардовскими подзонами очень чувствительна к малым изменениям V_0 , V_1 , U_{00} и U_{01} , может привести к тому, что эти изменения будут заметны на соответствующих экспериментальных кривых. Как уже говорилось в 1 главе, после работ группы Дресселхауза почти все интерпретации экспериментальных данных по УНТ велись с оглядкой на «правило кратности трем», что, в совокупности с тем, что сами образцы с УНТ являются очень сложным объектом для исследования, во многом запутало ситуацию. В данный момент назрела необходимость в пересмотре имеющегося экспериментального материала, отказавшись при этом от «правила кратности трем». В этом плане представляет большой интерес расчеты, подобные, выполненным в [13] для конкретных типов УНТ (в [13] были вычислены параметры U_{00} и U_{01} для графена и углеродной плоскости).

4.2 Спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9), (12,8)

Далее для УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8) на основе полученных энергетических спектров, были вычислены спектры оптического поглощения. Все расчеты были выполнены на основе формулы:

$$In(E) \sim \frac{1}{E} \int \delta(E_n(k) - E_{-n}(k) - E) dk,$$

где

$$\delta(x) \approx \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2}.$$

Феноменологический параметр Γ , представляющий затухание электронных уровней, был взят равным 0.02 эВ. Расчет спектра оптического поглощения был выполнен как с учетом «дальних перескоков», так и без их учета. При учете «дальних перескоков» интеграл таких перескоков, также как и в главе 3, был выбран $B_1 \approx -0.362$. Графики полученных зависимостей приведены на рис. 4.10-4.12 (верхний график соответствует $B_1 = 0$, нижний – $B_1 \approx -0.362$). По оси ординат отложена интенсивность поглощения в относительных единицах.

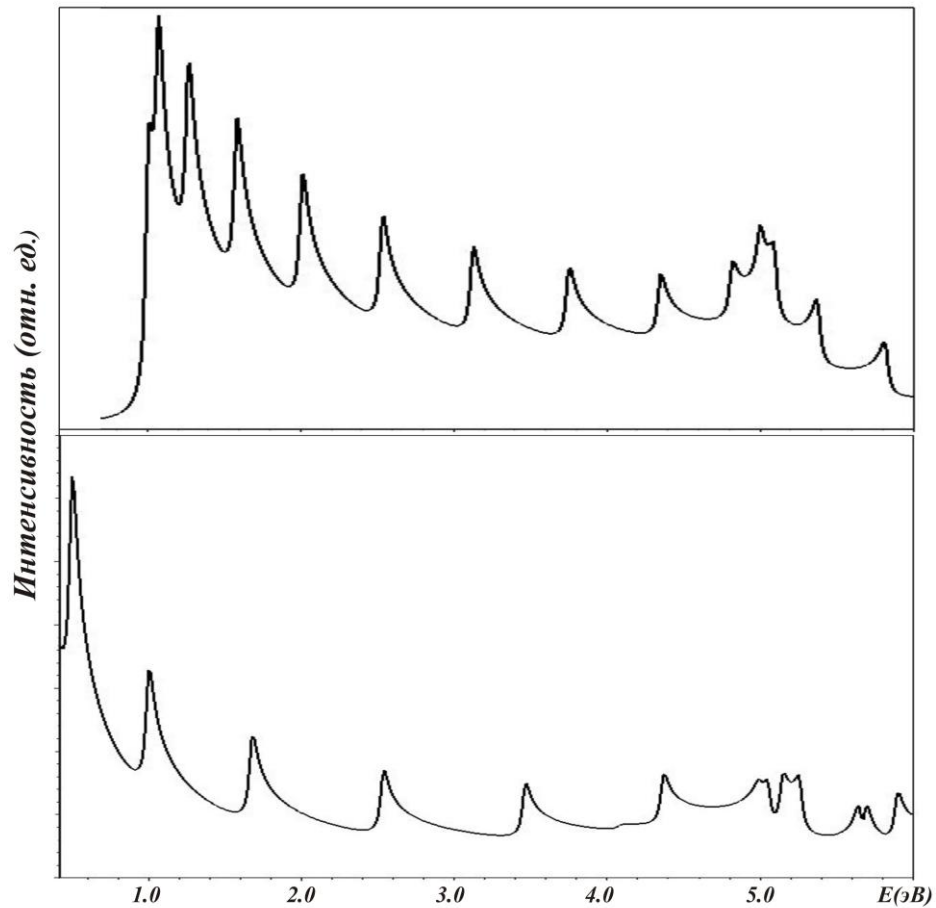


Рисунок 4.10 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (10,10)

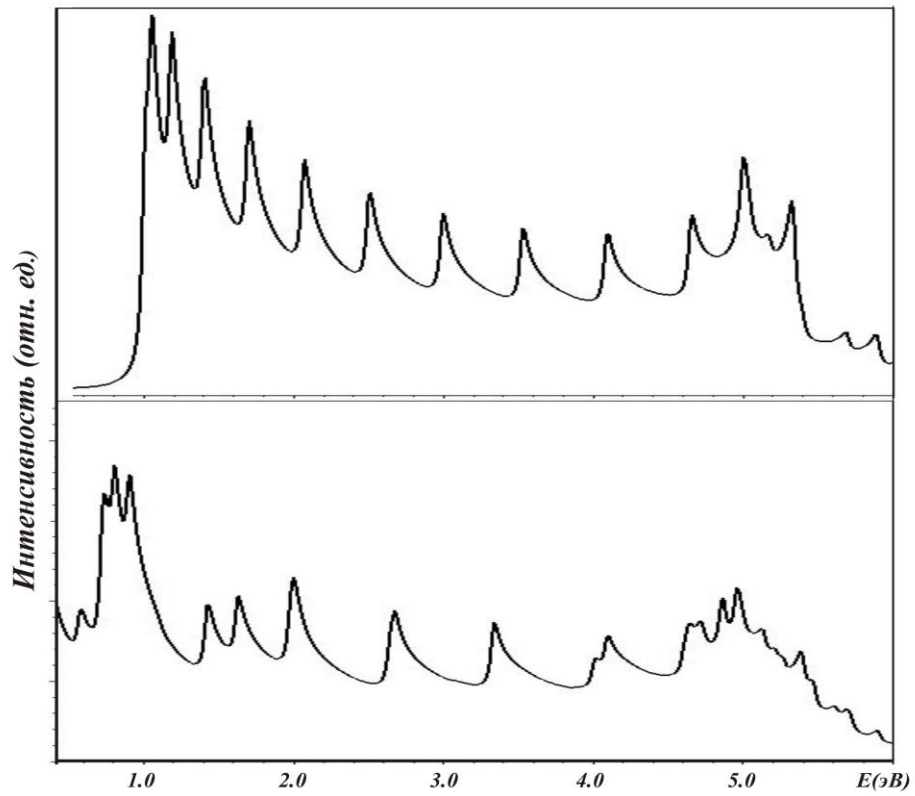


Рисунок 4.11 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (11,9)

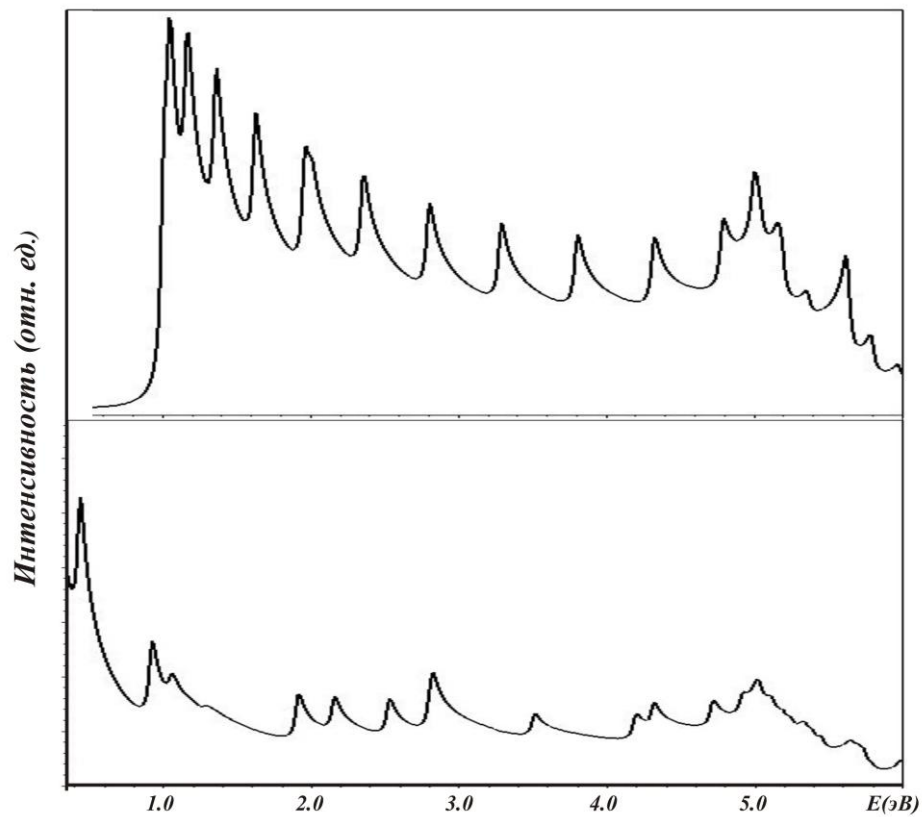


Рис. 4.12 – Спектр оптического поглощения УНТ хиральности (12,8)

Представленные на вышеприведенных рисунках спектры оптического поглощения получены на симметричных относительно уровня Ферми переходах между зонами, особенности Ван Хова которых лежат в области энергий от -3 эВ до +3 эВ, как это показано на рисунках 4.4, 4.6 и 4.8 (на рисунках указанная область заключена между пунктирными линиями). Из этих рисунков видно, что учет «дальних перескоков» приводит к тому, что ширина хаббардовских подзон увеличивается. Это увеличение ширины подзон происходит таким образом, что подзоны при $V_1 \approx -0.362$ становятся не симметричными. Верхняя часть становится уже, а нижняя часть – шире. Вследствие этого, как видно из рисунков 4.1-4.3, количество симметричных переходов в области от -3 до +3 эВ увеличивается, что видно из сравнения спектров оптического поглощения при $V_1 = 0$ и $V_1 \approx -0.362$.

Детальный анализ полученных спектров оптического поглощения показывает следующее:

- В спектре оптического поглощения УНТ хиральности (10,10) при $V_1 = 0$ имеются пики поглощения при 1.0, 1.3, 2.0, 2.5, 3.2, 3.8, и 4.4 эВ; имеется группа пиков в области от 4.8 до 5.4 эВ; имеется пик поглощения при 5.7 эВ. При $V_1 \approx -0.362$ эВ количество пиков поглощения уменьшается, и они смещаются в длинноволновую область, то есть имеются пики при: 1.0, 1.7, 2.5, 3.5 и 4.4 эВ; в области от 4.9 до 5.3 эВ имеется группа из четырех пиков; а в области от 5.5 до 6.0 эВ имеется группа из трех пиков.
- В спектре оптического поглощения УНТ хиральности (11,9) при $V_1 = 0$ имеются пики поглощения при 1.0, 1.1, 1.4, 1.7, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.1 эВ; группа пиков в области от 4.6 до 5.3 эВ и два пика в области от 5.6 до 6.0 эВ. При $V_1 \approx -0.362$ количество пиков поглощения уменьшается, и они смещаются в длинноволновую область, то есть имеется пик при 0.6 эВ, три почти слившихся пика при 0.7-0.8 эВ, пики при 1.4, 1.7, 2.1, 2.7, 3.3, 4.2 эВ, в области от 4.7 до 6.0 эВ наблюдается большая размытая область, содержащая в себе несколько пиков.

- В спектре оптического поглощения УНТ хиральности (12,8) при $V_1 = 0$ имеются пики поглощения при 1.0, 1.2, 1.4, 1.7, 2.1, 2.4, 2.8, 3.3, 3.8 и 4.3 эВ; при энергиях от 4.8 до 6.0 эВ имеет место широкая область с множеством пиков. При $V_1 \approx -0.362$ эВ количество пиков поглощения уменьшается, и они смещаются в длинноволновую область, то есть имеется пик при 0.45 эВ, два почти слившихся пика при 1.0 эВ, пики при 1.9, 2.1, 2.5, 2.8, 3.5 эВ; при энергиях от 4.1 до 6.0 эВ имеет место широкая область с множеством пиков.

Все сказанное относится к одиночным УНТ. Реальные же образцы состоят из УНТ различных хиральностей. В работе [45] был измерен спектр оптического поглощения образцов, содержащих УНТ разных диаметров. На рисунке 4.13 представлен спектр оптического поглощения образца, содержащего УНТ с диаметром, равным 1.35 нм.

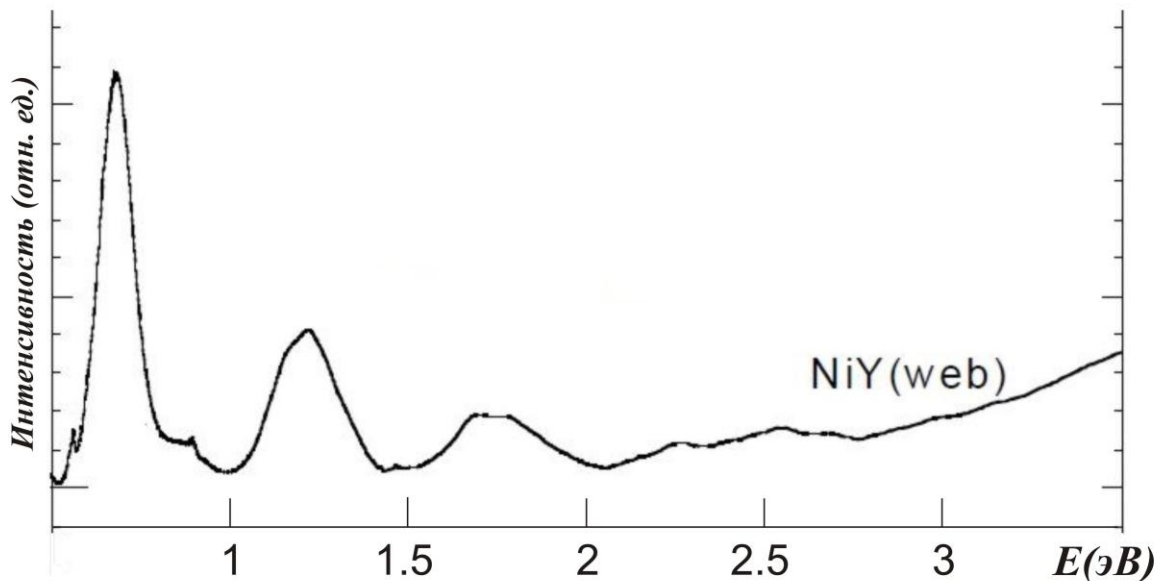


Рис. 4.13. – Спектр оптического поглощения УНТ диаметром 1.35 нм, измеренный в [45].

Диаметры исследованных нами УНТ следующие: (10,10) – 1.356 нм, (11,9) – 1.359 нм и (12,8) – 1.365 нм, то есть видно, что имеет смысл сравнить наши результаты с результатами работы [45]. Предполагая, что образцы, измеренные в

[45] содержат УНТ различных хиральностей в составе, согласно [19], а именно: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%, можно вычислить усредненный по этому составу спектр оптического поглощения с использованием полученных ранее результатов. Поскольку в экспериментальной кривой спектра оптического поглощения имеется ярко выраженный пик при 0.7 эВ, ясно, то хорошего согласия наших результатов с экспериментальными данными удастся получить, если для сравнения взять спектры оптического поглощения, полученные при $V_1 \approx -0.362$ эВ, так как именно в этом случае в спектрах оптического поглощения имеется пик энергиях ~ 0.5 эВ. На рисунке 4.14 приведен график спектра оптического поглощения, полученный при $V_1 \approx -0.362$ эВ, усредненный по составу: (10,10) – 47%, (11,9) – 32% и (12,8) – 21%. В спектре оптического поглощения имеются ярко выраженные пики поглощения при 0.5, 1.0, 1.65, 2.0 эВ; размытый максимум в области 2.4 до 2.8 эВ. На экспериментальной кривой имеются следующие выраженные пики: 0.7, 1.2 и 1.75 эВ; также имеет место почти не проявленный максимум при 2.2 эВ и широкий слабо выраженный размытый пик в области от 2.4 до 2.75 эВ. Так же отметим, что обе кривые, теоретическая и экспериментальная [45], в области энергий, больших 3 эВ, имеют тенденцию к росту. Если говорить о ярко выраженных пиках, то, как показано на рис. 4.14, экспериментальные и теоретические данные отличаются на 0.1-0.2 эВ, что для модельного расчета с феноменологическими параметрами является очень хорошим совпадением. Отметим, что сам Хаббард в [12] пишет, что точность модели Хаббарда ~ 0.1 эВ.

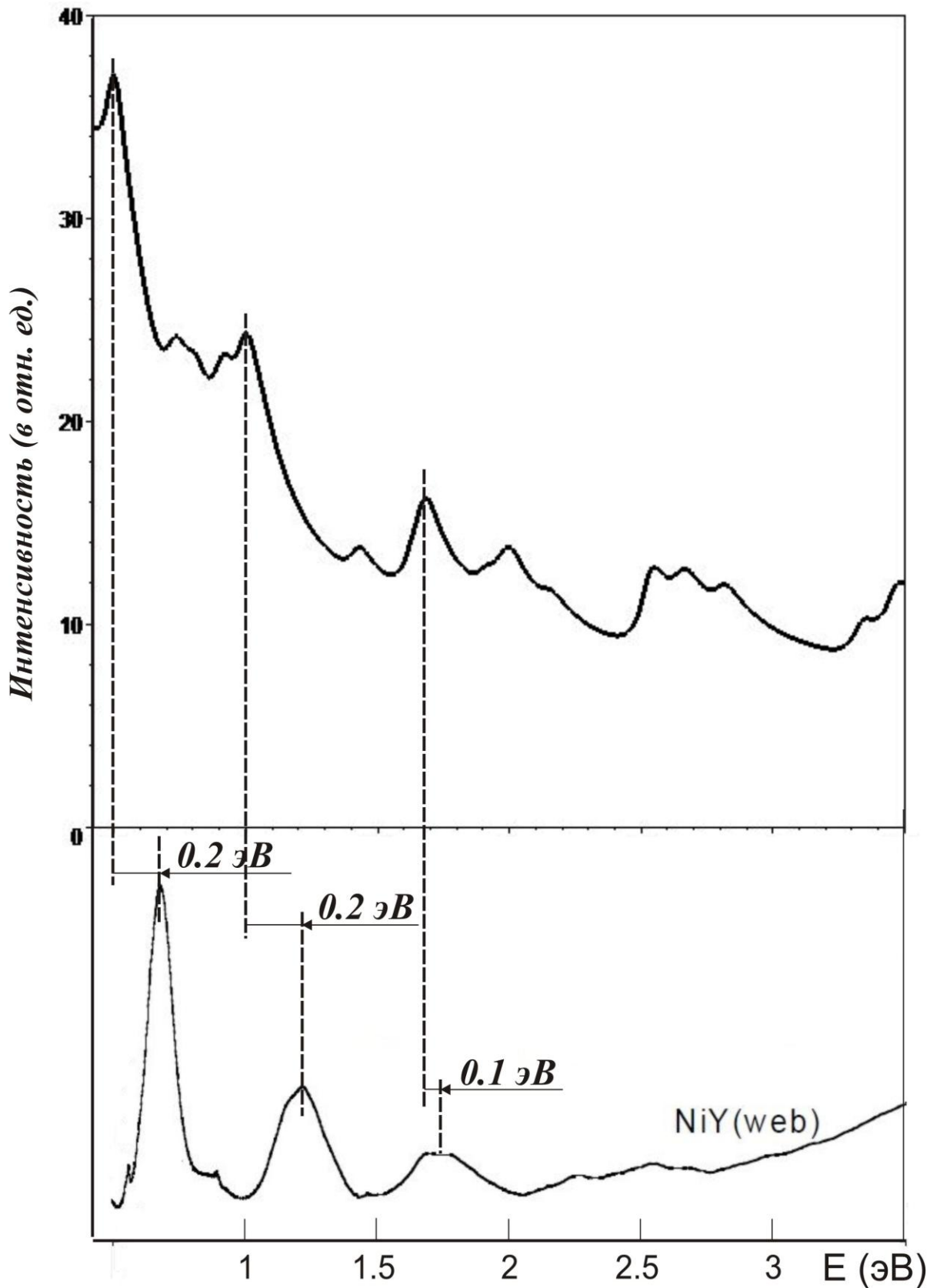


Рисунок 4.14 – Сравнение спектра оптического поглощения УНТ диаметром 1.35 нм, измеренного в [45], с результатами расчетов спектров усредненных по составу УНТ (10,10) – 47%, (11,9) – 32% и (12,8) – 21% при $B_1 \approx -0.362$ эВ.

Заключение к главе 4

Таким образом, попытка объяснить спектры оптического поглощения реальных образцов, содержащих УНТ различных хиральностей, предпринятая в данной главе является достаточно успешной. Это говорит о необходимости дальнейшего более детального изучения УНТ с привлечением модели Хаббарда.

Заключение

В диссертационном исследовании представлены результаты расчета энергетических спектров углеродных нанотрубок хиральностей (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0), полученных в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. Необходимость этого исследования заключается в том, что в этой области в настоящее время нет хорошего согласия теоретических результатов с экспериментальными данными. Согласно имеющимся теоретическим работам, УНТ должны подчиняться «правилу кратности трем» хиральных индексов. Экспериментальные данные не выявляют такой явной корреляции. В связи с этим, опираясь на тот факт, что в углеродных системах с sp^2 -гибридизацией кулоновское взаимодействие электронов на одном узле ~ 10 эВ [10,13], в работе вычислены энергетические спектры указанных УНТ в рамках модели Хаббарда, в приближении статических флуктуаций. Согласно результатам этих расчетов, кулоновское взаимодействие электронов, как и ожидалось, приводит к существенной перестройке энергетического спектра. Эта перестройка заключается в разбиении энергетического спектра на две хаббардовские подзоны, отделенные друг от друга щелью ~ 1 эВ, то есть энергетический спектр системы начинает существенно отличаться от энергетического спектра, получаемого без учета кулоновского взаимодействия. Поскольку все имеющиеся в настоящее время расчеты энергетического спектра УНТ получены без такого учета, то верность «правила кратности трем» становится сомнительной.

Помимо учета кулоновского взаимодействия значительный вклад в электронное строение вносит учет дополнительных (более дальних, чем на ближайшие узлы) перескоков электронов. В связи с этим в работе были вычислены энергетические спектры УНТ хиральностей (9,0), (12,0), (5,5), (15,0), (10,10), (11,9) и (12,0) с учетом таких перескоков. Расчеты показали, что вследствие этого те УНТ, в которых интенсивность таких перескоков велика, могут иметь в энергетическом спектре щель ~ 0.01 эВ или проводниками с

металлическим типом проводимости. Вычисление энергетического спектра, плотности состояний и спектра оптического поглощения указанных систем показало достаточно хорошее качественное согласие теоретических результатов с экспериментальными данными в отличие от работ, выполненных без учета кулоновских корреляций и дополнительного перескока электрона.

В диссертационном исследовании получены следующие результаты:

1. Вычислены энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения УНТ хиральности (5,5) и (10,0) с учетом кулоновского взаимодействия на одном узле. Показано, что УНТ хиральности (5,5) не обладает металлической проводимостью, а является полупроводником.

2. Вычислены энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения УНТ хиральности (9,0), (12,0) и (15,0) с учетом дополнительного (дальнего) перескока электрона. Показано, что при этом происходит увеличение хаббардовской подзоны, что влечет за собой уменьшение ширины запрещенной зоны, которая оказывается порядка $\sim 0.1-0.01$ eV.

3. Вычислены энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения УНТ хиральности (10,10), (11,9) и (12,8) с учетом дополнительного перескока электрона и для сравнения без него. Вычислен усредненный спектр по этим УНТ с весовым составом (10,10) – 47%, (11,9) – 32% и (12,8) – 21%.

4. Полученные в диссертационном исследовании результаты свидетельствуют о полном невыполнении «правила кратности трем», однако в силу грубости приближения статических флуктуаций, это правило носит не всеобщий характер, а имеет границы своего применения, которые при большей строгости удастся найти с помощью модели Хаббарда.

Стоит напомнить, что углеродные нанотрубки являются одними из самых изучаемых и перспективных материалов для нанотехнологий, что требует серьезного и детального их исследования. В рамках диссертационного исследования показано, что изучение углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда, учитывающей сильные кулоновские корреляции, показывает более

качественный критерий корректности теоретических и экспериментальных данных. Это позволяет получить более полное представление об электронных свойствах углеродных нанотрубок, что открывает новые перспективы их применения в промышленности.

Стоит заметить, что приближение статических флуктуаций является достаточно грубым и не дает представления об таких тонких и интересных явлениях, как, например, магнитное упорядочение, однако даже в таком виде удается получить достаточно хорошее качественное согласие полученных нами данных с соответствующими экспериментальными результатами. Таким образом, дальнейшее исследование электронных свойств углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда требует большей последовательности и строгости.

Список использованной литературы

1. Золотухин И.В. Способы получения упорядоченных углеродных нанотрубок и нановолокон методом химического осаждения из пара / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, А.Е. Ушакова // ISJAEE. – 2006. – № 10. – С. 45-51.
2. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.А. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. – 224 с.
4. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
5. Чаплыгин Ю.А. Нанотехнологии в электронике / Ю.А. Чаплыгин. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
6. Лучинин В.В. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 552 с.
7. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
8. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси; пер. А.В. Хачояна; под ред. Л.Н. Патрикеева. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
9. Dresselhaus M. S. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 6234-6242.
10. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела / А.А. Левин. – М.: Химия, 1974. – 238 с.
11. Изюмов Ю.А. Материалы с сильными электронными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 178. – № 1. – С. 25-60.
12. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. – 1963. – Vol. 276. – P. 238-257.

13. Wehling T.O. Strength of effective Coulomb interactions in graphene and graphite / T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blugel // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 106. – P. 236805.
14. Миронов Г.И. Приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда / В.В. Лоскутов, Г.И. Миронов, Р.Р. Нигматуллин // *ФНТ.* – 1996. – Т. 22. – № 3. – С. 282-286.
15. Nigmatullin R.R. Thermodynamics of an interaction Fermi System in the static fluctuation Aproximation / R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.I. Popov // *JETP.* – 2012. – Vol. 142. – P. 355-365.
16. Saito R. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Fresselhaus // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 46. – P. 1804-1811.
17. Dresselhaus M.S. Physics of Carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33. – P. 883.
18. Ouyang M. Energy Gaps in “Metallic” Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber // *Science.* – 2001. – Vol. 292. – P. 702-705.
19. Cowley J.M. Electron nano-diffraction study of carbon singlewalled nanotube ropes / J.M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 265. – P. 379-384.
20. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
21. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены / Р.Е. Смолли // *УФН.* – 1996. – Т. 168. – № 3. – С. 323-330.
22. Бочвар Д.А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икозаэдрани и карбо-s-икозаэдре / Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперн // *Доклады АН СССР.* – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610-612.
23. Сидоров Л.Н. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. – М.: Экзамен, 2005. – 668 с.

24. Iijima S. Helical microtubules of graphite carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56-58.
25. Ebbesen T.W. Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes / T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan // Nature. – 1992. – Vol. 358. – P. 220-222.
26. Ebbesen T.W. Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes / T.W. Ebbesen, H. Hiura // Chem. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 209. – P. 83-90.
27. Chernozatonsky J.A. Barrelenes/tubulens - a new class of cage carbon molecules and its solids / J.A. Chernozatonsky // Phys. Lett. A. – 1992. – Vol. 166. – P. 55-58.
28. Радушкевич Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукинович // Журнал физической химии. – 1952. – Т. 26. – С. 88.
29. Novoselov K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666-669.
30. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры / Е.А. Кац. – М.: Книжный дом «Либроком», 2014. – 296 с.
31. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 374 с.
32. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис; пер. с англ. под ред. и доп. Л.А. Чернозатонского. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
33. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества / А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрОРАН, 1999. – 172 с.
34. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 603-605.
35. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite / P.R. Wallace // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 71. – P. 622-634.

36. Hamada N. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules / N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 1579.
37. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // *УФН.* – 2009. – Т. 179. – № 3. – С. 225-242.
38. Wildoer J.W. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J.W. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker // *Nature.* – 1998. – Vol. 391. – P. 59-62.
39. Ландау Л.Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – 768 с.
40. Mintmire J.W. Universal Density of States for Carbon Nanotubes / J.W. Mintmire, C.T. White // *Phys. Rev.Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 2506.
41. Bachilo S.M. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes / S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R.B. Weisman // *Science.* – 2002. – Vol. 298. – P. 2361-2366.
42. Movlaroooy T. Optical absorption and electron energy loss spectra of single-walled carbon nanotubes / T. Movlaroooy, A. Kompany, S.M. Hosseini, N. Shahtahmasebi // *Computational Materials Science.* – 2010. – Vol. 49. – P. 450-456.
43. Malic E. Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes / E. Malic, M. Hirschschulz, F. Milde, A. Knorr, S. Reich // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 195431.
44. Adamyan V. One-electron states and interband optical absorption in single-wall carbon nanotubes / V. Adamyan, S. Tishchenko // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – Vol. 19. – P. 186206.
45. Kataura H. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // *Synthetic Metals.* – 1999. – Vol. 103. – P. 2555-2558.
46. Абрикосов А.А. Методы квантовой теории поля в статистической физике / А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. – М.: Физматлит, 1962. – 443 с.

47. Lieb E. H. The one-dimensional Hubbard model: A reminiscence / E. H. Lieb, F. Y. Wu // *Physica A*. – 2003. – Vol. 321. – P. 1-27.
48. Изюмов Ю.А. Электронная структура соединений с сильными корреляциями / Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. – 375 с.
49. Зайцев Р.О. Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и магнетизма / Р.О. Зайцев. – М.: «Едиториал УРСС», 2010. – 175 с.
50. Metzner W. Correlated lattice fermions in d -infinity dimensions / W. Metzner, D. Vollhardt // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 62. – P. 324-327.
51. Anderson P.W. Localized Magnetic States in Metals / P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 124. – P. 41-53.
52. Зубарев Д. Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике / Д. Н. Зубарев // *УФН*. – 1960. – Т. 71. – № 1. – С. 71.
53. Зайцев Р.О. О сверхпроводимости плоских соединений углерода / Р.О. Зайцев // *Письма в ЖЭТФ*. – 2011. – Т. 94. – № 3. – С. 224-229.
54. Зайцев Р.О. Сверхпроводимость углеродных соединений σ -типа / Р.О. Зайцев // *Письма в ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 95. – № 7. – С. 423-428.
55. Миронов Г.И. Энергетический спектр фуллерена C_{60} / Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53. – № 11. – С. 2273-2277.
56. Миронов Г.И. Исследование структурных элементов фуллерена в модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций / Г.И. Миронов // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. – № 3. – С. 527-534.
57. Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма / С.В. Тябликов. – М.: Наука, 1975. – 527 с.
58. Арутюнова Т.Э. Энергетический спектр и корреляционные функции кластеров углеродных нанотрубок хиральности (5,5) / Т.Э. Арутюнова, Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев // *ФТТ*. – 2012. – Т. 54. – № 9. – С. 1797-1807.
59. Мурзашев А. И. Изучение электронных свойств ионизированных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А. И. Мурзашев // *Известия вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53. – № 10. – С. 47-51.

60. Berciaud S. Absorption Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes / S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R.B. Weisman, B. Lounis // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7. – P. 1203-1207.
61. Jeong S.H. Optical absorption spectroscopy for determining carbon nanotube concentration in solution / S.H. Jeong, K.K. Kim, S.J. Jeong, K.H. Ana, S.H. Lee, Y.H. Lee // *Synthetic Metals.* – 2007. – Vol. 157. – P. 570-574.
62. Kane C. L. Temperature Dependent Resistivity of Single Wall Carbon Nanotubes / C.L. Kane, E.J. Mele, R.S. Lee, J.E. Fischer, P. Petit, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, R.M. Verschueren, S.J. Tans, C. Dekker // *Euro. Lett.* – 1998. – Vol. 41. – P. 683-688.
63. Skakalova V. Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks / V. Skakalova, A.B. Kaiser, Y.-S. Woo, S. Roth // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 085403.
64. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и оптические переходы в фуллерене C_{70} / А.И. Мурзашев // *Известия вузов. Физика.* – 2012. – Т. 55. – № 5. – С. 49-55.
65. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и оптические свойства бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54. – № 12. – С. 2167-2173.
66. Харламова М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных / М.В. Харламова // *УФН.* – 2013. – Т. 183. – № 11. – С. 1145-1174.
67. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // *Известия вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 62-69.
68. Мурзашев А.И. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок киральности (10,10), (11,9), (12,8) / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // *ЖЭТФ.* – 2014. – Т. 145. – № 6. – С. 1061-1071.

69. Мурзашев А.И. Исследование энергетического спектра нанотрубок хиральности (10,10), (11,9), (12,8) / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // Вестник МарГУ. – 2013. – Т. 12. – С. 7-10.

70. Шадрин Е.О. Энергетический спектр бесконечных УНТ хиральности (5,5) / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // Международная зимняя школа физиков-теоретиков «Коуровка - XXXIV»: тезисы докладов. – Новоуральск: ИФМ УрО РАН, 2012. – С. 56.

71. Шадрин Е.О. Спектр оптического поглощения бесконечных углеродных нанотрубок хиральности (5,5) и (10,0) / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»: сб. материалов. – М.: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 617-618.

72. Шадрин Е.О. Оптические переходы в бесконечных углеродных нанотрубках / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // XIX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. тезисов докладов и сообщений. – М.: ИФХЭ РАН, 2012. – С. 194.

73. Шадрин Е.О. Энергетический спектр бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества: тезисы докладов. – Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2012. – С. 252.

74. Шадрин Е.О. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения углеродных нанотрубок различных хиральностей / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // XX Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. тезисов докладов и сообщений. – Йошкар-Ола: ПГТУ, 2013. – С. 69.

75. Мурзашев А.И. Энергетический и оптические спектры углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда / А.И. Мурзашев, Е.О. Шадрин // 12-я международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-,

оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. трудов. – Саранск: , 2013. – С. 174.

76. Шадрин Е.О. Энергетический спектр и оптические свойства углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / Е.О. Шадрин, А.И. Мурзашев // XXI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: сб. тезисов докладов и сообщений. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2014. – С. 162.