

金属螺旋型碳纳米管的 Peierls 相变研究

张红群

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2000 年 8 月 31 日收到)

根据描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量, 推导出了金属螺旋型碳纳米管 (n_1, n_2) 的 Peierls 相变温度的一般表达式, 并利用该式计算了 $(6, 3)$ 的 Peierls 相变温度. 结果表明金属螺旋型碳纳米管在远离室温下都不会发生 Peierls 相变, 仍然保持其金属性.

关键词: 螺旋型碳纳米管, 电子-声子相互作用, Peierls 相变

PACC: 6146, 7130

1 引 言

自从 1991 年 Iijima^[1]发现具有同轴空心圆筒形的碳纳米管(BT)以来, 这种神奇的碳素纤维以其奇特的电子特性(例如: 它能发生从金属到窄带和宽带半导体的奇迹般的变化, 而这种变化仅仅依赖其直径和螺度, 无需作掺杂处理^[2-5]), 很高的抗张强度^[6]和诱人的应用前景^[7-9]吸引了人们浓厚的兴趣. 关于它的几何结构和电子特性的研究日益增多^[10-16].

任何单层 BT^[17]都可看作由二维石墨面卷曲而成. 卷曲时, 将格点矢量首尾所在的六边形进行重叠. 因此, 石墨面内每一个格点矢量 R 就定义一种卷曲方式^[3-5]. 将 R 表示为原胞基矢 R_1 和 R_2 的线性组合, 即 $R = n_1 R_1 + n_2 R_2$, 则整数对 (n_1, n_2) 可用来标志 BT 所有的几何构型(见图 1). 为了保持唯一性, 可规定 $n_1 \geq n_2 \geq 0$. 通常将 BT 按其空间结构分为三类: 当 $n_1 = n_2 = n/2$ 时, 为扶手椅型(arm-chair)BT 记作 $ABT(n)$; 当 $n_1 = n, n_2 = 0$ 时, 为锯齿型(zigzag)BT, 记作 $ZBT(n)$; 其余为螺旋型 BT, 记作 (n_1, n_2) .

用上述方法形成的 BT 具有沿管轴方向的平移周期不变性. 对于 $ABT(n)$, 其结构可看成由图 1 中沿 AB 连线的 n 个碳原子组成的平面碳环通过螺旋操作算符 $S(\alpha, \tau)$ 表示沿管轴平移 τ 同时绕该轴旋转 α 而成, 其中 $\tau = \sin 60^\circ d_{cc} = 0.123 \text{ nm}$, $\alpha = 2\pi/n$. 而对于 (n_1, n_2) , 该平面碳环变成了由 I 个碳原子对组成的螺旋碳线, 其中当 $n_1 + n_2$ 为偶数时,

$I = (n_1 + n_2)/2$; 当 $n_1 + n_2$ 为奇数时, $I = (n_1 + n_2 - 1)/2$. 理论上已预言 $ABT(n)$ 以及当 $n_1 - n_2 = 3n$ 时的 (n_1, n_2) 具有金属性质^[2-5], 因此它们都是典型的一维导体.

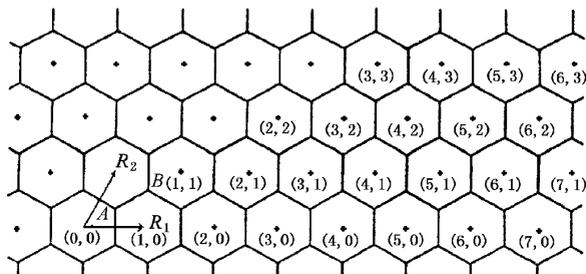


图 1 BT 形成示意图. 将石墨面上 $(0, 0)$ 所在的六边形与 (n_1, n_2) 所在的六边形重叠卷成圆筒.

Peierls 曾指出^[18]任何一维导体对于电子和晶格振动耦合都是不稳定的, 在某一温度下, 晶格将发生永久性的周期性畸变, 使得电子能谱在费密能处产生带隙, 从而发生金属-绝缘体相变. 这一相变就是 Peierls 相变, 该温度即为 Peierls 相变温度 (T_P) . 因此对于金属性质的 BT, 考查其中的 Peierls 相变的发生十分必要. 在前一部分工作中^[19]曾经讨论了 $ABT(n)$ 的 T_P , 及其与管径的关系, 指出了 $ABT(n)$ 的能隙和 T_P 将随 n 的增加亦即直径的增加而减小, 且 T_P 小于 1K, 从而表明了 $ABT(n)$ 在远离室温下都不会发生 Peierls 相变, 仍然保持其金属性质. 本文将根据描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量^[20], 利用平均场技术^[21-23]推导金属 (n_1, n_2) 的 T_P 的一般表达式, 并利用该式计算 $(6, 3)$ 的

能隙和 T_p , 并对结果作讨论.

2 (n_1, m_2) 的电子特性

利用 (n_1, m_2) 的空间对称性, 在紧束缚近似下, (n_1, m_2) 的单电子能量色散关系为^[11]

$$\epsilon_n(k) = \pm V_0 (3 + 2\cos\alpha_1 + 2\cos\alpha_2 + 2\cos(\alpha_1 + \alpha_2))^{1/2}, \quad (1)$$

其中 $\alpha_1 = (n_1 k - 2\pi n p_1) / N$, $\alpha_2 = (n_2 k - 2\pi n p_2) / N$, k 为无量纲波矢, N 为 n_1 和 n_2 的最大公约数, p_1, p_2 为整数, 由下式给出:

$$p_2 n_1 - p_1 n_2 = N, \quad (2)$$

且有 $n_1 \geq n_2 \geq 0, p_1 \geq 0$ 和 $-\pi \leq k \leq \pi$.

根据方程 (1) (n_1, m_2) 具有金属性的条件为导带和价带在费密能 $\epsilon_F = 0$ 处接触, 由此可得出

$$n_1 - n_2 = 3n, \quad (3)$$

且费密点 $k_F = \frac{2}{3}\pi(p_2 - p_1)$. 这与用形成 BT 的二维石墨面有关的其他方法得到的结论相同^[3-5]. 当

$p_2 - p_1 = -1$ 时, $k_F = -\frac{2}{3}\pi$.

根据 Peierls 相变理论^[18], 费密点 $k_F = \pm \frac{2}{3}\pi$ 意味着晶格的对称性破缺将是由原来的内含 I 个最近邻碳原子对的螺旋碳线组成的对称单元变成由三个这样的螺旋碳线组成的对称单元, 其中有一个是双键螺旋线 (即最近邻碳原子以双键连接), 两个是单键螺旋线, 而由相应的 Kekule 结构卷成的 BT 正好符合这种要求. 这种畸变结构不仅在费密能处产生带隙, 而且符合原子的价键要求. 下面就利用描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量来讨论上述对称性破缺给 (n_1, m_2) 的能带结构带来的影响, 并估算其 T_p . Fröhlich 哈密顿量类似于研究聚乙炔的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型^[24].

3 金属性 (n_1, m_2) 的 Peierls 相变温度

对于未发生畸变的金属性 (n_1, m_2), 利用紧束缚近似模型, 其最高被占能带 (HO) 和最低未占能带 (LU) 的哈密顿量分别为

$$\hat{H}_0^\pm = \pm V_0 \sum_{m, \sigma} [n_{m\sigma} + (C_{m+1}^+)_\sigma C_{m\sigma} + \text{H. c.}], \quad (4)$$

其中对于 \hat{H}_0^+ (或 \hat{H}_0^-), $C_{m\sigma}^+$ 为在与第 m 条螺旋线

相关的 HO (LU) 态产生一个自旋为 σ 的电子, $n_{m\sigma}$ 为相应的粒子数算符, V_0 为螺旋线与螺旋线之间以及螺旋线内最近邻碳原子相互作用的迁移积分.

对于畸变的金属性 (n_1, m_2), 假定由于单双键的形成引起的最近邻相互作用的修正为 $V = V_0 \pm t$ 其中修正项 t 与键长改变量 δd 的关系为 $t = -g|\delta d|$, g 为电子-声子耦合常数, 电子-声子耦合相互作用哈密顿量可看成 \hat{H}_0^\pm 的微扰项, 则根据 Fröhlich 哈密顿量, $p_2 - p_1 = -1$ 时, 该微扰项为

$$\hat{H}_{\text{pert}}^\pm = \pm t \sum_{m, \sigma} \left\{ n_{(3m+1)\sigma} + n_{(3m+2)\sigma} - n_{(3m+3)\sigma} + \sum_{j=0}^2 (-1)^j C_{(3m+j)\sigma}^+ C_{(3m+j+1)\sigma} + \text{H. c.} \right\} \quad (5)$$

其中采用了与方程 (4) 相同的记号, 则能带函数为

$$E(k) = \pm (\epsilon_k^2 + 4t^2)^{1/2}, \quad (6)$$

ϵ_k 为未发生畸变的 (n_1, m_2) 的能带函数, 由方程 (1) 给出. 方程 (6) 表明该微扰项在费密能 ϵ_F 处产生大小为 $4t$ 的带隙. 将能带函数 $E(k)$ 在 k_F 处展开, 且只保留一次项得

$$E(k) = \left[\frac{1}{2} V_0^2 (Ak^2 + Bk + C) + 4t^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

其中

$$A = \frac{1}{N^2} [n_1^2 + n_2^2 + (n_1 + n_2)^2], \quad (8)$$

$$B = -\frac{\pi}{N^2} \left[n_1 \left(np_1 - \frac{N}{3} \right) + n_2 \left(np_2 - \frac{N}{3} \right) + (n_1 + n_2) \left(n(p_1 + p_2) - \frac{2\pi}{3} \right) \right], \quad (9)$$

$$C = \frac{4\pi^2}{N^2} \left[\left(np_1 - \frac{N}{3} \right)^2 + \left(np_2 - \frac{N}{3} \right)^2 + \left(n(p_1 + p_2) - \frac{2N}{3} \right)^2 \right], \quad (10)$$

可以证明每个螺旋线上的电子对自由能的贡献为

$$F_{\text{el}} = -\frac{2}{\pi\beta} \int_0^\pi \ln(1 + \cosh\beta E(k)) dk + \alpha(I), \quad (11)$$

其中 $\alpha(I)$ 为与 I 有关的常数, $\beta = 1/k_B T$. 与聚乙炔的 SSH 模型中晶格贡献的对应项相类似, 每个螺旋线的弹性势能为 $3IKt^2/2g^2$, K 为有效弹性常数^[24]. 将总自由能关于 t 极小化可得

$$\frac{2g^2}{3IKt\pi} \int_0^\pi \text{tgh} \frac{\beta}{2} E_k \cdot \delta_t E_k dk = 1. \quad (12)$$

利用方程 (7), 并取 $\beta \rightarrow \infty$ 的极限, 上式变为

$$\frac{8g^2}{3IK\pi} \int_0^\pi \frac{1}{E(k)} dk = 1. \quad (13)$$

不难证明 $B < 0, A > 0, C > 0, B^2 - 4AC = 0$, 以及 $2t/V_0 \sim o(1), c \gg 4t^2/V_0^2$. 利用这些条件求解上式, 可得到零温时的平均场能隙为

$$E_g = 4t = \frac{V_0}{2} \left(\frac{C}{A} \right)^{1/4} (2A\pi + B + 2\sqrt{A^2\pi^2 + BA\pi + CA})^{1/2} \cdot \exp\left(-R \frac{|V_0|}{g^2}\right), \quad (14)$$

其中 $R = 3I\sqrt{A}\pi/16$. 解方程(14)并取 $t \rightarrow 0$, 可得平均场的相变温度满足

$$k_B T_P = \left(\frac{e^\gamma}{2\pi} \right) E_g, \quad (15)$$

其中 $\gamma = 0.577215$ 为欧拉常数.

不失一般性, 对于 $p_2 - p_1 \neq -1$ 的情况, 可作类似的讨论.

4 结果与讨论

利用(14)和(15)式, 便可以估算出金属性(n_1, n_2)的能隙和 T_P . 下面计算与实验中所得的 BT 直径相近的(6,3)的能隙和 T_P .

对于(6,3), $n_1 = 6, n_2 = 3, n_1$ 和 n_2 的最大公

约数 $N = 3$, 每条螺旋线包含 $I = (n_1 + n_2 - 1)/2 = 4$ 个碳原子对. 由方程(2)和(3), 可得 $n = 1, P_1 = 3, P_2 = 2$. 把这些数值代入方程(8)(9)和(10), 可得到参数 A, B 和 C 分别为 $A = 14, B = -56\pi/3, C = 56\pi^2/9$ 则

$$R = \frac{3I\sqrt{2A}\pi}{32} = 6.3.$$

要计算其能隙和 T_P , 还需知道 V_0, K 和 g 的值. 从头算定域密度函数法对 ABT(10)的电子结构的计算结果表明, 虽然其跃迁矩阵元 V_0 的值略小于聚乙炔系数的值, 但具有相同的数量级^[10], 因此所需参数值可取聚乙炔系统的相应值.

对于反式聚乙炔 SSH 模型预言^[10]

$$E'_g = (16 |V'_0| / e) \exp(-\pi |V'_0| / K / 4g^2) \approx 1.5 - 2.0 \text{ eV}. \quad (16)$$

将上式与(14)式作比较, 便可得到(6,3)的能隙为 $E_g \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 根据方程(15), 可得 $T_P \approx 4.1 \times 10^{-2} \text{ K}$. 由于管的曲率, 使管的 V_0 小于反式聚乙炔 V_0 值(6,3)的 T_P 可能大于上述值, 但仍小于 1K.

根据方程(14)和(15), 金属性螺旋 BT 的 T_P 与 A, B 和 C 有关, 即依赖于管的螺度和半径. 上面的计算结果表明了金属性螺旋 BT 在远离室温下都不会发生 Peierls 相变, 仍然保持其金属性质.

- [1] S. Iijima, *Nature (London)*, **354** (1991), 56.
- [2] K. Tanaka, K. Okahara, K. Okada, T. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.*, **191** (1992), 469.
- [3] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 1579.
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.*, **B46** (1992), 1804.
- [5] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 6234.
- [6] D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 12592.
- [7] P. Calvert, *Nature*, **357** (1992), 365.
- [8] P. M. Ajavan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature*, **375** (1995), 564.
- [9] P. M. Ajavan, O. Stephan, C. Colliex, D. Trauth, *Science*, **265** (1994), 1212.
- [10] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992), 631.
- [11] C. T. White, D. H. Robertson, J. W. Mintmire, *Phys. Rev.*, **B 47** (1993), 5485.
- [12] H. Q. Zhang, Y. H. Huang, R. Z. Liu, *Chinese Science Bulletin*, **39** (1994), 479 [in Chinese] 张红群、黄元河、刘若庄, *科学通报*, **39** (1994), 479].
- [13] Y. H. Huang, H. Q. Zhang, R. Z. Liu, *Science in China*, **B24** (1994), 1146 [in Chinese] 黄元河、张红群、刘若庄, *中国科学*, **B24** (1994), 1146].
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [15] J. C. Charlier, Ph. Lambin, *Phys. Rev.*, **B57** (1998), R15037.
- [16] L. Grigorian *et al.*, *Phys. Rev.*, **B58** (1998), R4195.
- [17] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.
- [18] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955), p. 108.
- [19] H. Q. Zhang, *Acta Physica Sinica*, **49** (2000), 936 [in Chinese] 张红群, *物理学报*, **49** (2000), 936].
- [20] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc.*, **A223** (1954), 296.
- [21] A. Madhukar, *Solid State Commun.*, **15** (1974), 921.

- [22] M. J. Rice , S. Strässler , *Solid State Commun.* , **13**(1973) , 125. *Phys.* , **62**(1990) , 113.
- [23] R. Micnas , J. Ranninger , S. Robaszkiewicz , *Rev. Mod. Phys.* , **59**(1987) , 971.
- [24] W. P. Su , J. R. Schrieffer , A. J. Heeger , *Phys. Rev. Lett.* , **42**(1979) , 1698 ; *Phys. Rev.* , **B22**(1980) , 2099.

THE STUDY ON THE PEIERLS PHASE TRANSITION OF METALLIC HELICAL CARBON NANOTUBE

ZHANG HONG-QUN

(Department of Physics , Beijing Normal University , Beijing 100875 , China)

(Received 31 August 2000)

ABSTRACT

Using a Fröhlich Hamiltonian for the electron-lattice interaction , an expression for the Peierls phase transition temperature (T_P) of metallic helical carbon nanotube (n_1, m_2) has been derived. As an illustration , the formula is used to estimate T_P of metallic (n_1, m_2). The results indicate metallic (n_1, m_2) are stable against the Peierls distortion and preserve metallic property at and far below room temperature.

Keywords : helical carbon nanotube , electron-phonon interaction , Peierls phase transition

PACC : 6146 , 7130