

单壁碳纳米管环离散谱和连续谱间的转变^{*}

刘超平 丁建文[†] 颜晓红

(湘潭大学物理系 湘潭 411105)

(2003 年 12 月 17 日收到 2004 年 1 月 26 日收到修改稿)

考虑卷曲效应 构造了扶手形单壁碳纳米管环的单 π 轨道紧束缚模型. 利用波函数分解方法导出了原子间相互作用矩阵元, 由此研究了扶手形碳纳米管环的电子性质. 随环半径改变, 观察到电子结构发生从离散谱到连续谱之间的转变. 计算也表明随管半径改变, 其能谱也有类似的变化.

关键词: 碳纳米管环, 卷曲效应, 电子结构

PACC: 6148, 7125X

1. 引 言

随着纳米制备技术的不断成熟, 人们能够合成出各种类型的碳纳米管. 在制备碳纳米管的同时, 一些基于碳纳米管的新结构也被发现^[1-9], 如碳纳米管异质结^[1-4]、碳纳米管环^[5-8]等. 碳纳米管环 (toroidal carbon nanotube, TCNT) 的概念是由 Dunlap^[9] 首先提出, 它是将一段有限长碳纳米管弯曲后首尾相接而形成的封闭环状结构. Thess 等^[5] 发现在晶化纳米管束 (crystalline rope) 中碳纳米管确能弯曲. Liu 等^[6] 实现了弯曲碳纳米管首末两端的无缝连接. Ahlskog^[7] 用原子力显微镜和扫描电子显微镜观察热分解碳氢化合物气体产生的沉积物时, 从中不仅发现了碳纳米管, 也观察到了完整的 TCNT. Martel 等^[8] 用超声波合成法同样也制备出了 TCNT. 这种结构可以用来制作微型电磁元器件, 因而引起了人们极大的兴趣. Itoh 等^[10] 对其结构对称性、结合能、形变能等进行了理论计算. Hod 等^[11] 基于 Brenner-Tersoff 势模型研究了其结构和稳定性, 并得到了一些新的亚稳态环结构. Lin 等^[12] 计算了高对称性扶手形和锯齿形 TCNT 的电流输运, 结果与介观正常金属环中持续电流的变化规律非常相似. Shea 等^[13] 实验测量 TCNT 的低温磁致电阻, 在 3—60K 的温度范围内观察到弱一维局域负磁阻, 在 1K

以下观察到弱局域到强局域的转变. 对于用作微型电磁元器件的 TCNT, 人们非常关心其电子结构特征^[14]. 然而, 可能是其特殊的几何结构及其复杂的卷曲效应所致, 有关其电子结构的研究并不多. TCNT 不同于直碳纳米管, 其结构尺寸相对较小, 卷曲效应却很复杂. 它也不同于小的团簇, 其尺寸相对较大, 结构特殊而原子数也更多. 张振华等^[14] 用石墨卷曲模型初步计算了 TCNT 的电子结构以及磁化特征, 得到了一些有意义的结果. 不过, 忽略卷曲效应的石墨模型描述这种特殊结构的电子性质显然过于简化了. 考虑卷曲效应, 利用 Slater-Koster 参数近似^[15,16] 本文研究 TCNT 电子性质及其与结构的关联.

2. 扶手形 TCNT 的结构模型

为简化, 我们考察高对称性非旋的扶手形纳米管环. 扶手形 (n, n) 纳米管对应的管半径为 $r = 3na_{cc}/2\pi$, 其中 $a_{cc} = 0.142$ nm 是 C—C 键长. 将有 p 个平移单胞的扶手形 (n, n) 管弯曲, 并让它首尾相接, 从而形成一个封闭纳米管环. 我们用 (n, n, p) 表示这类环, 其环半径为 $R = \sqrt{3}pa_{cc}/2\pi$. 为研究这类环的电子性质, 根据 Bloch 定理, 利用其对称性, 我们只要考察沿环周长方向的一个单胞. 该单胞内包含有沿管轴方向的两个原子环, 每个原子环的原子

^{*} 国家 973 计划项目(批准号: 1999-0645-4500)、湖南省中青年科技基金(批准号: 00JZY2138)和湖南省教育厅重点项目和青年项目(批准号: 03A046 和 03B039)资助的课题.

[†]E-mail: jwding@xtu.edu.cn

数均为 $2n$ 个.两相邻原子环所在平面的二面角为 $\theta = \pi/p$, 而 2θ 亦即一个平移单胞相对于环中心的圆心角, 如图 1 所示. 图中示出两个放大刻度的相邻原子环 A 和环 B , 环 A 上的原子标记为 $(A_1, A_2, \dots, A_{2n})$, 而环 B 上的原子标记为 $(B_1, B_2, \dots, B_{2n})$. 为确定每个环中原子的相对位置, 各自选取原子环平面内与 z 轴垂直的一个方向为极轴. 为方便, 设 B_1 的极角为 0 而 A_1 的极角为 $\alpha_0/2$, 其中 $\alpha_0 = 2\pi/3n$. A 和 B 环上各原子对应各自极轴的角坐标 α_i 和 α'_i 可

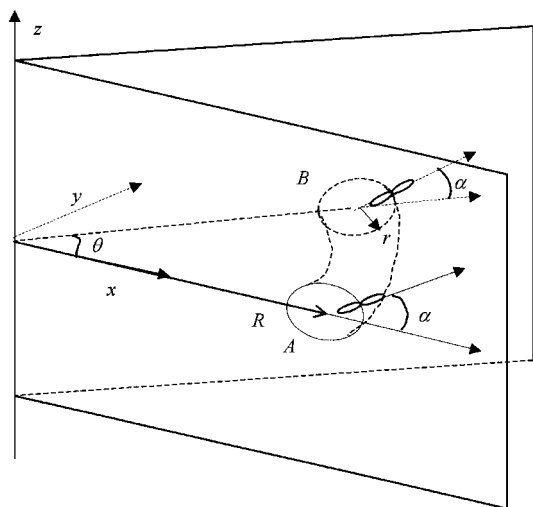


图 1 碳纳米管环沿环周长方向的两原子环单胞

以分别确定. 例如, A 环中各原子的角坐标分别为

$$\alpha_i = \begin{cases} \alpha_0(3i - 3)/2, & (i \text{ 为偶数}), \\ \alpha_0(3i - 2)/2, & (i \text{ 为奇数}), \end{cases} \quad (1)$$

其中 $i = 1, 2, \dots, 2n$. A 环中各原子 A_i 的位置坐标容易得出为 $((R + r\cos\alpha_i), 0, r\sin\alpha_i)$. 同样, 可得到 B 环中各原子 B_i 的位置坐标为 $((R + r\cos\alpha'_i)\cos\theta, (R + r\cos\alpha'_i)\sin\theta, r\sin\alpha'_i)$. 由此可以方便地确定任意两个最近邻原子间相对位矢的方向余弦.

3. 紧束缚近似方法和 Hamiltonian 矩阵

我们选取通常的单电子 π 轨道紧束缚近似, 仅考虑最近邻相互作用^[17]. 由于沿环周长方向的周期性, 与 A 和 B 环相邻的原子环上存在与 A_i 和 B_i 等价的原子 A'_i 和 B'_i , 其波函数跟 A_i 和 B_i 的仅相差位相因子 $e^{\pm i\beta}$. 考虑周期性边界条件 $e^{i\beta p} = 1$, 则有

$$\beta = j \times 2\pi/p, \quad (j = 1, 2, \dots, p). \quad (2)$$

若将波函数表示为

$$\psi(r) = (\phi_{A_1}, \phi_{A_2}, \dots, \phi_{A_{2n-1}}, \phi_{A_{2n}}, \phi_{B_1}, \phi_{B_2}, \dots, \phi_{B_{2n-1}}, \phi_{B_{2n}})^T, \quad (3)$$

则紧束缚方程可以写成矩阵形式 $H\psi(r) = E\psi(r)$, 其中 H 是 $4n \times 4n$ 的 Hamiltonian 矩阵. 令

$$H = \begin{bmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

其中 H_{AA} 和 H_{BB} 分别是与 A 环和 B 环相对应的 $2n \times 2n$ 阶子矩阵, 而 H_{AB} 为 A 环和 B 环间的相互作用矩阵, 且 $H_{BA} = (H_{AB})^\dagger$. 根据其位形结构, 这些子矩阵分别表示为

$$H_{AA} = \begin{bmatrix} \epsilon_{A_1} & t_{A_1 A_2} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ t_{A_2 A_1} & \epsilon_{A_2} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{A_3} & t_{A_3 A_4} & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t_{A_{2n} A_{2n-1}} & \epsilon_{A_{2n}} \end{bmatrix}, \quad (5a)$$

$$H_{BB} = \begin{bmatrix} \epsilon_{B_1} & 0 & 0 & \dots & t_{B_1 B_{2n}} \\ 0 & \epsilon_{B_2} & t_{B_2 B_3} & \dots & 0 \\ 0 & t_{B_3 B_2} & \epsilon_{B_3} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ t_{B_{2n} B_1} & 0 & 0 & \dots & \epsilon_{B_{2n}} \end{bmatrix}, \quad (5b)$$

$$H_{AB} = \begin{bmatrix} t_{A_1 B_1} + t_{A_1 B_1'} e^{i\beta} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & t_{A_2 B_2} + t_{A_2 B_2'} e^{i\beta} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & t_{A_{2n} B_{2n}} + t_{A_{2n} B_{2n}'} e^{i\beta} \end{bmatrix}. \quad (5c)$$

确定上述矩阵中各原子间的相互作用 t_{ij} 后, 每对应一个 β 值, 即可获得一组能量本征值, 进而能确定体系的电子结构及其相关物理量.

由于 TCNT 复杂的弯曲表面, 其卷曲效应对电子结构的影响应该予以考虑. 最近, 基于量子力学原理, Ding 等^[15] 发展了一种波函数分解方法, 结合 Slater-Koster 参数公式^[16], 可以方便地确定复杂表面上原子间的相互作用. 为考察 TCNT 的卷曲效应, 将 A 和 B 环上各原子 π 轨道波函数在原子环平面内分解成沿两个互相垂直方向的分量^[15]

$$\begin{aligned} \varphi_p^A &= \cos\alpha_i \varphi_1^A + \sin\alpha_i \varphi_2^A, \\ \varphi_p^B &= \cos\alpha'_j \varphi_1^B + \sin\alpha'_j \varphi_2^B, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 φ_1, φ_2 分别表示两个互相垂直方向的分量, 其中下标 1 表示沿原子环极轴方向, 下标 2 表示沿 Z 轴方向, 如图 1 所示. 由此容易获得公式(5)中积分, 如

$$\begin{aligned} t_{A_i B_j} &= (\varphi_p^A, H\varphi_p^B) \\ &= \cos\alpha_i \cos\alpha'_j (\varphi_1^A, H\varphi_1^B) + \sin\alpha_i \sin\alpha'_j (\varphi_2^A, H\varphi_2^B) \\ &\quad + \cos\alpha_i \sin\alpha'_j (\varphi_1^A, H\varphi_2^B) \\ &\quad + \sin\alpha_i \cos\alpha'_j (\varphi_2^A, H\varphi_1^B). \end{aligned} \quad (7)$$

利用 Slater-Koster 参数公式^[16], 以及文献 15 中发展的方法(7)式中的积分可以表示为

$$\begin{aligned} (\varphi_1^A, H\varphi_1^B) &= \cos\theta E_{xx}(r_i) + \sin\theta E_{xy}(r_i), \\ (\varphi_2^A, H\varphi_1^B) &= \cos\theta E_{xz}(r_i) + \sin\theta E_{zy}(r_i), \\ (\varphi_2^A, H\varphi_2^B) &= E_{zz}(r_i), \\ (\varphi_1^A, H\varphi_2^B) &= E_{xx}(r_i), \end{aligned} \quad (8)$$

参量 E_{ij} 与 r_i 的方向余弦 (l_i, m_i, n_i) 有关, 可以根据 Slater-Koster 表得到^[16], 计算中所需参数选取的与文献 15 相同. 利用类似方法, 同一环上最近邻原子间的相互作用矩阵元 $t_{A_i A_j}$ 和 $t_{B_i B_j}$ 可以更方便地获得. 为考虑管弯曲时原子间距离 d_i 的变化, 相互作用矩阵元中将乘上距离因子^[15]

$$f(d_i) = (1 + \lambda d_i) e^{-\lambda(d_i - d_0)} (1 + \lambda d_0), \quad (9)$$

其中 $\lambda d_0 = 2.732$ 为拟合参数, d_0 为平衡晶格距离. 至此, 我们可以求出所有的矩阵元, 从而能进一步获得体系的电子结构.

4. 计算和讨论

作为示例, 我们研究了扶手形纳米管环的电子结构及其与结构的关联.

图 2 示出了扶手形 $(10, 10, p)$ TCNT 电子结构随环半径的变化情况.

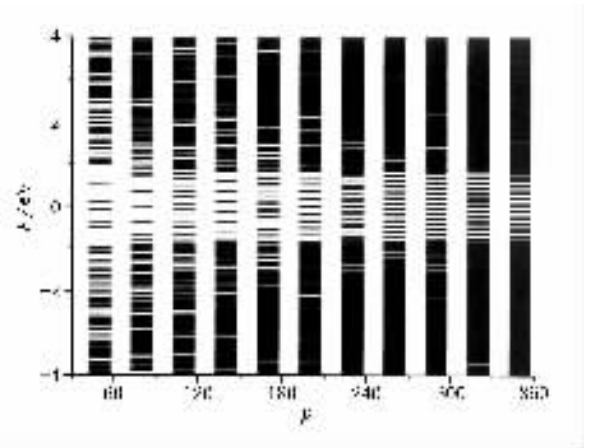


图 2 碳纳米管环 $(10, 10, p)$ 的能谱随环半径的变化

从图中可以看出, 当 p 较小, 即环半径较小时, 费米能附近的能谱呈现出离散的斑纹带状结构, 与纳米管片段的能谱结构很相似^[18], 表现出与 C_{60} 等团簇类似的特征^[19]. 随 p 增加, 即环半径增大, 能级间隔逐渐减小, 并趋向于连续谱. 当 p 足够大时, 结果与无限长金属性扶手形管类似. 为考察能谱变化特征, 在图 3 中进一步示出了能级平均间距与环半径变化. 从图中可以看出, 环半径较小时, 平均能级间距比较大. 随环半径的增大, 平均能级间距减小, 并逐渐趋于零. 这是因为碳纳米管环不仅在管半径方向受到约束, 在环周长方向也受到约束. 特别是当环半径较小时, 将导致能级的离散化, 呈现出明显的量子化特征. 随环半径的增加, 碳纳米管环逐步趋近于直的碳纳米管. 根据碳纳米管能带理论的解析研究, 扶手形碳纳米管对 Peierls 畸变是稳定的, 不存在能隙, 呈现连续谱特征^[17]. 所以, 这些结果表明在碳纳米管环中, 随环半径的改变, 人们可能观察到其电子结构从离散谱到连续谱之间的转变.

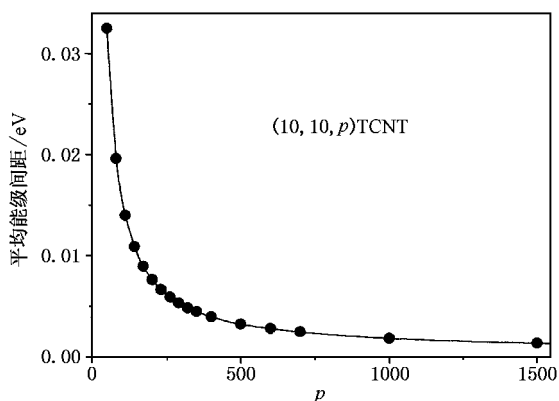
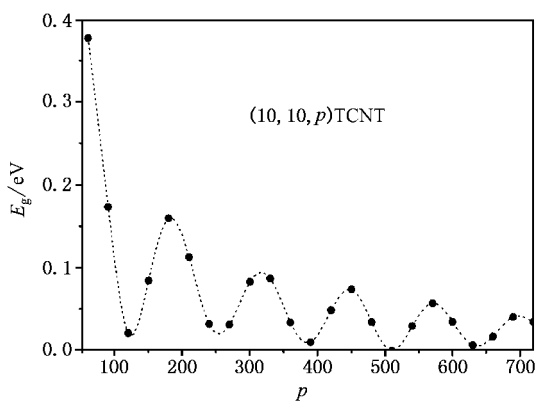


图3 平均能级间距随环半径的变化

图4中,示出了 $(10, 10, p)$ 纳米管环最高占有态与最低空态之间能隙 E_g 随环半径的变化,其中 $p = 3k$ (k 为整数)。从图中可以看出,能隙随环半径变化呈现振荡变化,与有限长扶手形碳纳米管的计算结果类似,表现出明显的量子尺寸效应^[20]。随环半径的增加,振幅变小且能隙逐步趋近于零,与无限长金属性扶手形管一致。对于 $p = 3k \pm 1$ 的情形,计算结果类似。这些结果与张振华等^[14]利用石墨模型所得结果有所不同。这表明了较小碳纳米管环一般具有类团簇特征,可能并不一定具有金属性特征。由于存在明显的量子尺寸效应以及卷曲效应,其电子结构对电磁输运将有重要影响。这也意味着在碳纳米管环的光谱实验中人们可能观察到与直碳纳米管显著不同的光谱特征。

图4 最高占有态与最低空态间能隙随环半径的变化(其中 $p = 3k$, k 为整数)

为考察管径对碳纳米管环电子结构的影响,图5

中示出了 $(n, n, 200)$ 纳米管环最高占有态与最低空态之间能隙 E_g 随管径的变化。从图中可以看出,当环半径一定($p = 200$)时, E_g 随管径的增加并非单调减小。在管径较小时, E_g 存在一个极小值,随管径增大随后又出现一个极大值,最后能隙随管径增大而减小,逐渐趋近于零。这说明纳米管环的电子结构不仅与其环半径有关,也与其管径有关。

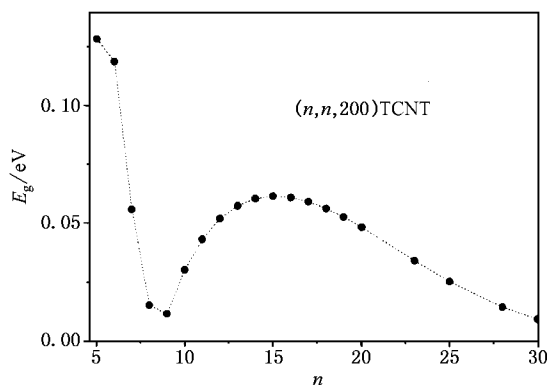


图5 最高占有态与最低空态间能隙随管径的变化

所以,我们的计算表明,通过选择适当的环半径和管半径,人们可以获得所需要的具有某些特殊性质的电磁元器件结构。

5. 结 论

考虑卷曲效应,构造了扶手形碳纳米管环的单电子紧束缚模型,结合Slater-Koster参数近似,研究了扶手形碳纳米管环的电子结构。研究表明当环半径较大时,扶手形碳纳米管环的能带结构与相应的直管基本一致,呈现金属性特征。当环半径较小时,量子尺寸效应明显,可以观察到离散的斑纹状能级结构,与 C_{60} 团簇能级结构相似,呈现出类团簇性质。此外,碳纳米管环的电子结构与管径也紧密相关。所以,随环半径或管径的改变,碳纳米管环的能谱可能发生从离散谱到准连续谱之间的转变,这些结果可以通过实验获得定性的检验。我们的方法和结论对研究类似结构有借鉴作用,如用来研究锯齿形管和螺旋形管的相关性质,可以进一步探索不同管型和螺旋度等参量对TCNT电子结构的影响。我们的结果对理解相应结构的特殊性质及其物理机理有帮助,对探索其制备和应用有一定指导意义。

- [1] Yao Z *et al* 1999 *Nature* **402** 273
- [2] Chico Lopez *et al* 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1278
- [3] Madhu Menon 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4453
- [4] Liu H *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 664 (in Chinese) [刘 红等 2003 物理学报 **52** 664]
- [5] Thess A 1996 *Science* **273** 483
- [6] Liu J *et al* 1997 *Nature* **385** 780
- [7] Ahlskog M *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 202
- [8] Martel R *et al* 1999 *Nature* **398** 299
- [9] Dunlap B I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 1933
- [10] Itoh S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8323
- [11] Hod O *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 195408
- [12] Lin M F and Chun D S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6731
- [13] Shea H R *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4441
- [14] Zhang Z H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1150 (in Chinese) [张振华等 2001 物理学报 **50** 1150]
- [15] Ding J W *et al* 2003 *J. Phys. :Condens. Matter.* **15** L439
- [16] Slater J C and Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 1498
- [17] Ding J W *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **66** 073401
- [18] Bulusheva L G *et al* 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 975
- [19] Xie X D , Lu D 1998 *Energy Band Theory of Solids* (Shanghai : Fudan University Press) p351 (in Chinese) [谢希德、陆 栋 1998 固体能带理论 (复旦大学出版社) 第 351 页]
- [20] Rochefort A *et al* 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 641

Discrete-continuous spectral transition in single wall toroidal carbon nanotubes ^{*}

Liu Chao-Ping Ding Jian-Wen[†] Yan Xiao-Hong

(Department of Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China)

(Received 17 December 2003 ; revised manuscript received 26 January 2004)

Abstract

Taken into account the curvature effects ,we build a single- π orbital tight - binding model for armchair toroidal carbon nanotubes , from which the interaction matrix elements have been derived by means of the wavefunction decomposition method. The electronic structures of armchair toroidal carbon nanotubes are studied , which are dependent on both the torus radius and the tube radius. The energy spectral transition is observed from the discrete to continuous ones , as the torus radius and the tube radius are varied.

Keywords : toroidal carbon nanotube , curvature effect , electronic structure

PACC : 6148 , 7125X

^{*} Project supported by the State Key Development Programme for Basic Research of China (Grant No. 1999-0645-4500) , the Mid-Youth Science-Technology Foundation of Hunan Province (Grant No. 00JZY2138) , and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province (Grant Nos. 03A046 and 03B039) .

[†]E-mail : jwding@xtu.edu.cn