

扶手椅形碳纳米管的 Peierls 相变研究

张红群

(北京师范大学物理系, 北京 100875)  
(1999 年 8 月 24 日收到)

根据描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量, 推导出了扶手椅形碳纳米管(ABT(*n*))的 Peierls 相变温度的一般表达式, 并利用该式计算了 ABT(8)和 ABT(10)的 Peierls 相变温度. 结果表明 ABT(*n*)的 Peierls 相变温度将随管径的增大而减小, 并且 ABT(*n*)在远离室温下都不会发生 Peierls 相变, 仍然保持其金属性.

PACC: 6146; 7130

1 引 言

自从 1991 年 Iijima<sup>[1]</sup>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学性质(例如它能发生从金属到窄带和宽带半导体的奇迹般地变化, 而这种变化仅仅依赖其直径和螺度, 无需作掺杂处理<sup>[2-5]</sup>), 很高的抗张强度<sup>[6]</sup>和诱人的应用前景<sup>[7-9]</sup>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<sup>[10-15]</sup>.

任何单层 BT<sup>[16]</sup>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<sup>[3-5]</sup>. 将 *R* 表示为原胞基矢 *R*<sub>1</sub> 和 *R*<sub>2</sub> 的线性组合, 即 *R* = *n*<sub>1</sub>*R*<sub>1</sub> + *n*<sub>2</sub>*R*<sub>2</sub>, 则整数对(*n*<sub>1</sub>, *n*<sub>2</sub>)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*<sub>1</sub> ≥ *n*<sub>2</sub> ≥ 0. 通常将 BT 按其空间结构分为三类: 当 *n*<sub>1</sub> = *n*<sub>2</sub> = *n*/2 时, 为扶手椅型(Armchair)BT, 记作 ABT(*n*); 当 *n*<sub>1</sub> = *n*, *n*<sub>2</sub> = 0 时, 为锯齿型(Zigzag)BT, 记作 ZBT(*n*); 其余为螺旋型 BT.

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  $\hat{S}(\alpha, \tau)$  表示沿管轴平移  $\tau$  同时绕该轴旋转  $\alpha$  平移旋转而成, 其中  $\tau = \sin 60^\circ d_{c-c} = 0.123\text{nm}$ ,  $\alpha = 2\pi/n$ . 理论上已预言 ABT(*n*)具有金属性质<sup>[2-5]</sup>, 因此它是典型的一维导体.

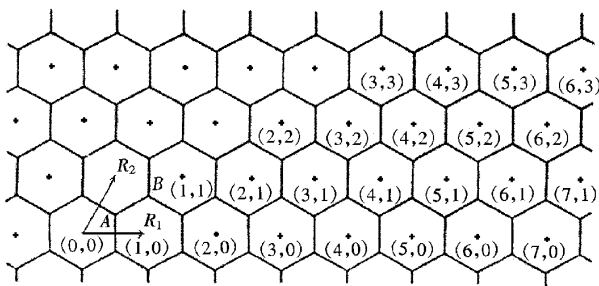


图 1 BT 形成示意图, 将石墨面上(0,0)所在的六边形与(*n*<sub>1</sub>, *n*<sub>2</sub>)所在的六边形重叠卷成圆筒

Peierls 曾指出<sup>[17]</sup>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, 使得电子能谱在费米能级处产生带隙, 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*<sub>p</sub>). 因此对于 ABT(*n*), 考查其中的 Peierls 相变的发生是十分必要的. Mintmire 虽然指出了<sup>[18]</sup>一种扶手椅形碳纳米管 ABT(5)的 Peierls 相变温度小于 1K, 从而说明它在远离室温下不会发生 Peierls 相变, 但并没有讨论这一类导体 ABT(*n*)的 Peierls 相变温度, 及其与管径的关系. 本文将根据描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量<sup>[19]</sup>, 利用平均场技术<sup>[20-22]</sup>推导 ABT(*n*)的 Peierls 相变温度的一般表达式, 找出它与管径的关系, 然后利用该表达式估算 ABT(8)和 ABT(10)的 Peierls 相变温度, 并对结果作讨论.

## 2 ABT( $n$ )的电子特性

从头算定域密度计算结果表明<sup>[18]</sup>, ABT(  $n$  )的前线轨道具有  $a_1, a_2, C_{n/2}$  旋转不变对称性, 它们主要由垂直于 BT 管面的 p 轨道组成, 与每个碳环相关的  $a_1, a_2$  态分别记为  $|a_1^m\rangle, |a_2^m\rangle$ , 它们分别是第  $m$  个碳环上每一对最近邻碳原子的 p 轨道的对称和反对称组合. 利用紧束缚近似模型,  $a_1, a_2$  能带的哈密顿量分别为

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

其中对于  $\hat{H}_0^+$  (或  $\hat{H}_0^-$ ),  $C_{m\sigma}^\pm$  表示在  $|a_1^m\rangle$  (或  $|a_2^m\rangle$ ) 态产生一个自旋为  $\sigma$  的电子,  $n_{m\sigma}$  是相应的粒子数算符,  $V_0$  表示环与环之间以及环内最近邻碳原子相互作用的迁移积分.

由 (1) 式可得两前线轨道的能带函数为

$$\epsilon(k) = \pm V_0 (1 + 2\cos k), \quad (2)$$

其中  $k$  是无量纲“波矢”.

由 (2) 式可得 ABT(  $n$  )的两条前线能带相互交叉, 故 ABT(  $n$  )具有金属特性, 且费米点  $k_F = \pm \frac{2}{3}\pi$ .

根据 Peierls 相变理论<sup>[17]</sup>, 费米点  $k_F = \pm \frac{2}{3}\pi$

意味着晶格的对称性破缺将是由原来的内含  $\frac{n}{2}$  个最近邻碳原子对的平面碳环组成的对称单元变成由三个这样的平面碳环组成的对称单元, 其中有一个是双键环 (即最近邻碳原子以双键连接) 两个是单键环, 而通常的 Kekulé 结构正是以这种方式产生对称性破缺的. 下面我们就利用描述电子-声子相互作用的 Fröhlich 哈密顿量来讨论上述对称性破缺给 ABT(  $n$  )的能带结构带来的影响, 并估算其 Peierls 相变温度. Fröhlich 哈密顿量类似于研究聚乙炔的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型<sup>[23]</sup>.

## 3 ABT( $n$ )的 Peierls 相变温度

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  $\delta d$  的关系为  $t = -g|\delta d|$ ,  $g$  是电子-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,  $a_1$  和  $a_2$  带的哈密

顿量的微扰项为

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

式中采用了与 (1) 式相同的记号, 则能带函数为

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

其中  $\epsilon_k$  是未发生畸变的 ABT(  $n$  )的能带函数, 由 (2) 式给出. (4) 式表明该微扰项在费米能  $\epsilon_F$  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

$$E(k) = \pm \left[ 3V_0^2 \left( k - \frac{2\pi}{3} \right)^2 + 4t^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

可以证明每个碳环上的电子对自由能的贡献为

$$F_{\text{el}} = -\frac{2}{\pi\beta} \int_0^\pi \ln(1 + \cosh \beta E(k)) dk + \alpha(n) \quad (6)$$

其中  $\alpha(n)$  为与  $n$  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, 每个碳环的弹性势能为  $3nKt^2/4g^2$ ,  $K$  为有效弹性常数<sup>[23]</sup>. 将总自由能关于  $t$  极小化可得

$$\frac{4g^2}{3nKt\pi} \int_0^\pi \text{tgh} \frac{\beta}{2} E_k \cdot \delta_t E_k d\kappa = 1. \quad (7)$$

将方程 (5) 代入上式, 并取  $\beta \rightarrow \infty$  的极限, 则有

$$\frac{16g^2}{3nK\pi} \int_0^\pi \frac{1}{E(k)} dk = \frac{16g^2}{3\sqrt{3}\pi nK |V_0|} \cdot \ln \frac{\frac{\pi}{3} + \sqrt{\left(\frac{\pi}{3}\right)^2 + \frac{4t^2}{3V_0^2}}}{-\frac{2\pi}{3} + \sqrt{\left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 + \frac{4t^2}{3V_0^2}}} = 1. \quad (8)$$

将上式中的根号项按  $t^2$  展开, 且忽略高阶项, 即可得到零温时的平均场能隙为

$$E_g = 4t = \frac{8\pi V_0}{\sqrt{6}} \exp \left[ -\frac{R |V_0| K}{g^2} \right], \quad (9)$$

其中  $R = \frac{3\sqrt{3}\pi n}{32} \approx 0.51n$ . 解方程 (9) 并取  $t \rightarrow 0$  可得平均场的相变温度满足

$$k_B T_P = \left( \frac{e^\gamma}{2\pi} \right) E_g, \quad (10)$$

其中  $\gamma = 0.577215$  为欧拉常数.

## 4 结果与讨论

利用 (9) 式和 (10) 式, 便可以估算出 ABT(  $n$  )的

能隙和 Peierls 相变温度. 首先考虑与实验中所得的 BT 直径相近的 ABT(8). 对于 ABT(8),  $R \approx 0.51n = 4.08$ , 要计算其能隙和 Peierls 相变温度还需知道  $V_0$ ,  $K$  和  $g$  的值. 从总算定域密度函数法对 ABT(10) 的电子结构的计算结果表示, 虽然其跃迁矩阵元  $V_0$  的值略小于聚乙炔系统的值, 但具有相同的数量级<sup>[18]</sup>, 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<sup>[18]</sup>

$$E'_g = (16|V'_0|/e) \exp(-\pi|V'_0|K/4g^2) \quad (11)$$

$$\approx 1.5 - 2.0 \text{ eV}.$$

将上式与(9)式作比较, 便可得到 ABT(8) 的能隙为  $E_g \approx 1.38 \times 10^{-3} \text{ eV}$ , 根据(10)式, 可得其 Peierls 相变温度为  $T_p \approx 4.5 \text{ K}$ . 同理可计算出 ABT(10) 的能隙为  $E_g \approx 1.22 \times 10^{-4} \text{ eV}$ , Peierls 相变温度为  $T_p \approx 0.4 \text{ K}$ , 小于  $1 \text{ K}$ .

由(9)(10)式可看出 ABT( $n$ ) 的能隙和 Peierls 相变温度将随着  $n$  的增加亦即直径的增加而减小, 因此上面的计算结果表明了扶手椅形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] 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].
- [11] 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].
- [12] R. A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 2252.
- [13] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [14] J. C. Charlier, Ph. Lambin, *Phys. Rev.* **B57** (1998) R15037.
- [15] L. Grigorian *et al.*, *Phys. Rev.* **B58** (1998) R4195.
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603.
- [17] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London, 1955) p. 108.
- [18] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 631.
- [19] H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc.* **A223** (1954) 296.
- [20] A. Madhukar, *Solid State Commun.* **15** (1974) 921.
- [21] M. J. Rice, S. Strässler, *Solid State Commun.* **13** (1973) 125.
- [22] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 113.
- [23] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1698; *Phys. Rev.* **B22** (1980) 2099.

## STUDY ON THE PEIERLS PHASE TRANSITION OF ARMCHAIR CARBON NANOTUBE

ZHANG HONG-QUN

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

(Received 24 August 1999)

### ABSTRACT

Using a Fröhlich Hamiltonian for the electron-lattice interaction, an expression for the Peierls phase transition temperature ( $T_p$ ) of armchair carbon nanotube (ABT( $n$ )) has been derived. As an illustration, the formula is used to estimate  $T_p$  of ABT(8) and ABT(10). The results indicate that  $T_p$  of ABT( $n$ ) will decrease with increasing of their diameters and they are stable against the Peierls distortion and preserve metallic property at and far below room temperature.