

ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Д. В. Колесников *, *В. А. Осипов* **

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

| | |
|---|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 967 |
| ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ФОРМАЛИЗМ | 970 |
| Уравнение Дирака в УНС. | 970 |
| Учет влияния дисклинаций на электронную структуру УНС: калибровочные поля. | 974 |
| Учет кривизны поверхности УНС. | 979 |
| Ограничения модели и возможности ее расширения. | 980 |
| УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОНУСЫ И НАНОХОРНЫ | 981 |
| Электронные свойства наноконусов. | 981 |
| Углеродные нанохорны. Локальная металлизация. УНС с отрицательной кривизной: однополостный гиперболоид. | 983 |
| 985 | 985 |
| ФУЛЛЕРЕНА И ЗАКРЫТЫЕ НАНОТРУБКИ | 987 |
| Сферические фуллерены: модель. | 987 |
| Сферические (Ih)-фуллерены: точное решение. | 990 |
| Углеродные нанотрубки: простейшие электронные свой- ства и модель полусферической крышки. | 994 |
| Закрытые углеродные нанотрубки: электронные свойства. | 1000 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 1006 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 1007 |

*E-mail: kolesnik@theor.jinr.ru

**E-mail: osipov@theor.jinr.ru

ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Д. В. Колесников *, *В. А. Осипов* **

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Обнаружение новых микрокристаллических форм углерода, обладающих целым рядом уникальных свойств, потребовало разработки новых подходов для теоретического описания их электронной структуры. Для всего семейства углеродных наноструктур (УНС) базовой структурой является графитовая плоскость (графен), электронные свойства которой при энергии, близкой к энергии Ферми, описываются при помощи теоретико-полевого подхода. Другие типы углеродных наноструктур, такие как фуллерены, открытые и закрытые нанотрубки, наноконусы и нанохорны, могут рассматриваться как модификация базовой структуры, полученная введением в нее топологических дефектов (дисклинаций). Искривление поверхности учитывается в полевого подходе введением тетрадного формализма, а наличие дисклинаций — введением калибровочных полей двух типов. В рамках теоретико-полевого калибровочного формализма исследуется поведение плотности состояний для углеродных наноконусов, нанохорнов, закрытых углеродных нанотрубок, гипотетических наноструктур в форме однополостного гиперboloида, а для случая икосаэдральных (Ih)-фуллеренов исследуются спектр и собственные функции.

A discovery of new microcrystalline forms of carbon having unique properties demands a development of new approaches for the theoretical description of their electronic characteristics. A single graphite plane (graphene) serves as the basic structure for the whole family of carbon nanostructures. The electronic states of graphene at the energies close to the Fermi energy are described by the field-theory Dirac-type model. The main known types of carbon nanostructures, such as fullerenes, open and closed nanotubes, nanocones and nanohorns can be regarded as the basal structure modified by topological defects: fivefolds and sevenfolds (disclinations). The curved surfaces of these structures are described by the tetradic formalism while the presence of disclinations is taken into account by introduction of two types of gauge fields. The density of electronic states of the carbon nanocones, nanohorns, closed nanotubes, hypothetical one-sheet hyperboloid structures, icosahedral (Ih) fullerenes (where the energy spectrum and eigenfunctions were also studied) was found within the gauge-field theory model.

PACS: 73.22-f, 73.22-Dj

ВВЕДЕНИЕ

Без преувеличения можно утверждать, что экспериментальное обнаружение принципиально новых микрокристаллических форм углерода: фуллеренов, нанотрубок, нанолент, наноконусов и т. п. — стало одним из самых ярких

*E-mail: kolesnik@theor.jinr.ru

**E-mail: osipov@theor.jinr.ru

открытий конца прошлого столетия [1]. В последние годы произошел существенный прорыв в развитии нанотехнологий, позволивший перейти к практическому применению углеродных наноструктур [2]. Уникальные механические, электрические и магнитные характеристики углеродных наночастиц, сочетаясь с их малым размером, обуславливают возможность их широкого применения в микроэлектронике в различных устройствах нанометрического размера: квантовых проводниках, транзисторах, элементах молекулярной памяти и нелинейной электроники и т. д. [3]. В частности, были обнаружены высокие эмиссионные характеристики нанотрубок и нанохорнов (nanohorns) в слабых электрических полях [4], что позволяет эффективно использовать их в качестве катодов для вакуумных электронных устройств. Следует отметить, что фактически мы имеем дело с первыми электронными эмиттерами атомного масштаба. Также намечился заметный прогресс в разработке новых материалов, представляющих собой особые полимеры, склеенные с набором фуллеренов, с помощью которых можно управлять потоками света [5]. В перспективе ожидается, что использование таких материалов существенно повысит скорость передачи данных. Другое важное приложение связано с хорошими поглощающими характеристиками углеродных наночастиц, в частности, водорода, что может быть использовано при разработке новых топливных устройств [6]. Если принять во внимание, что современные нанотехнологии позволяют непосредственную манипуляцию атомами и молекулами и, что особенно важно, допускают сборку из них самых разнообразных объектов (как, например, «гороховых стручков» — нанотрубок, заполненных сферическими фуллеренами [7]), то становятся совершенно очевидными неограниченные потенциальные возможности их применения. Именно по этой причине исследования в данном направлении все время расширяются [8].

Проблема изучения электронной структуры углеродных наночастиц была и продолжает оставаться одной из основных, начиная с самого раннего этапа исследований как экспериментальных, так и теоретических. Как известно, электронные свойства наноструктур отличны от электронных свойств твердых тел. Такое отличие определяется как собственно малым размером, так и свойствами их структуры. Возникновение принципиально нового поведения систем в случае низкой размерности хорошо известно в физике твердого тела. В качестве примеров приведем образование латтинджеровской жидкости в одномерных проводниках [9], особенности, связанные с эффектом Холла и вигнеровской кристаллизацией в двумерных системах [10], а также «искусственные атомы» с контролируемым дискретным спектром.

К настоящему моменту удалось получить детальное теоретическое описание электронного спектра однослойных и многослойных углеродных нанотрубок. В частности, была предсказана прямая зависимость состояния нанотрубки (металл или полупроводник) от ее диаметра и хиральности [11]. Следует отметить, что корреляция между хиральностью и проводящими свой-

ствами была подтверждена экспериментально методом туннельной микроскопии высокого разрешения [12]. Одним из уникальных современных экспериментальных достижений является измерение электрической и магнитной проводимости индивидуальных нанотрубок малого диаметра [13]. Менее изучена электронная структура фуллеренов, нанохорнов и объектов более сложной геометрии, однако и здесь получен ряд интересных экспериментальных и теоретических результатов. Особо следует отметить важную роль топологических дефектов. Развитие экспериментальной техники, и прежде всего, создание электронных микроскопов с атомным разрешением позволило обнаружить как сами дефекты в виде пятиугольников (пентагонов), так и заметное увеличение плотности электронных состояний вблизи дефекта [14], что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями.

Следует отметить в этой связи, что детальное описание электронной структуры вблизи наконечника нанотрубки является чрезвычайно сложной задачей, поскольку фактически требуется описать электронные состояния двумерной решетки атомов углерода сложной геометрической формы с учетом хиральности и топологических дефектов (дисклинаций). На сегодняшний день практически не разработано общих методов решения такой задачи. Расчеты на решетке основаны на приближении сильной связи и имеют естественное ограничение по числу рассматриваемых атомов, что обусловлено возможностями используемых компьютеров. Все имеющиеся континуальные модели, включая и модель авторов, являются первыми попытками феноменологического описания с использованием некоторых аналогий с моделями теории поля. Здесь удается самосогласованно включить такие факторы, как геометрия, дефекты и внешнее поле, но теряется информация о конкретном расположении дефектов на поверхности. К тому же континуальное описание справедливо в области энергии Ферми и не может быть использовано для изучения низколежащих состояний в валентной зоне. Несмотря на это, в рамках континуальных моделей удалось получить важную информацию о структуре электронных состояний вблизи энергии Ферми и на уровне Ферми. В частности, было предсказано существование нулевых мод в электронном спектре сферического фуллерена [15] и в случае геометрии гиперболоида, что актуально для нанохорнов [16]. Отметим, что данный эффект имеет топологическую природу и по этой причине привлекает к себе внимание не только в физике конденсированных сред, но и в теоретико-полевых исследованиях [17, 18].

Предложенная нами модель и разработанные методы ее анализа позволяют рассчитывать электронный спектр в окрестности поверхности Ферми для любой геометрии, произвольной мощности дефекта, с естественным учетом эффектов внешнего поля. Это позволяет получить явный вид плотности электронных состояний, т. е. одну из важнейших характеристик материалов, существенно определяющую их электронные свойства, что, в свою очередь,

имеет важное прикладное значение при проектировании соответствующих приборов и для развития новых технологий в микроэлектронике.

Основное содержание обзора представлено в трех разделах. В разд. 1 вводится теоретико-полевой формализм для описания электронных свойств отдельной графитовой плоскости вблизи энергии Ферми. Строится калибровочная теоретико-полевая модель, учитывающая наличие в углеродной наноструктуре дисклинаций (через введение двух типов калибровочных полей) и искривление поверхности, порождаемое такими дефектами решетки. Обсуждаются ограничения модели и возможности ее расширения. Разд. 2 посвящен описанию электронных характеристик углеродных наноконусов. Строится теоретико-полевая модель углеродных наноконусов с геометрией двухполостного гиперболоида. Исследуется поведение волновой функции вблизи вершины и вдали от нее, а также решения при энергии Ферми (нуль-моды). Исходя из низкоэнергетического приближения для случая нанохорнов численно находятся волновые функции и плотность состояний в определенном диапазоне энергий. Делается вывод о локальной металлизации нанохорнов. Также строится модель гипотетических УНС с геометрией однополостного гиперболоида и отрицательной гауссовой кривизной. Показано уменьшение численно найденной плотности состояний в области кольца семиугольников. В разд. 3 обсуждается построение полевой модели для сферических фуллеренов (I)- и (II)-типов. Для сферических (II)-фуллеренов обосновывается введение дополнительного, наряду с K -спиновым, расщепления, которое соответствует «изоспину», дающему вклад в оператор момента. Для предложенной модели (II)-фуллеренов найдено точное решение для энергетического спектра и волновых функций. Рассматривается модель углеродной нанотрубки произвольной хиральности, закрытой половинкой сферического (I)- или (II)-фуллерена. Численно рассчитана зависимость локальной плотности состояний от энергии и координаты. Обнаруженное в численном расчете размывание ван-хововских сингулярностей вблизи наконечника объясняется геометрическим фактором. В заключении суммированы основные результаты, обсуждаемые в обзоре.

1. ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ФОРМАЛИЗМ

1.1. Уравнение Дирака в УНС. Однослойной углеродной наноструктурой, или просто углеродной наноструктурой, будем называть структуру, которая:

1) состоит из атомов углерода, соединяющихся связями sp^2 -типа так, что каждый атом углерода соединен с тремя другими (таким образом, локально решетка УНС представляется эквивалентной двумерной шестиугольной решетке);

2) помимо шестиугольных может содержать другие, например, пяти и/или семиугольные кольца;

3) имеет один атомный слой, которому можно сопоставить поверхность с определенной метрикой, при этом нет локальных разрывов химических связей.

На основании этого определения любая УНС (к числу которых относятся однослойные фуллерены и нанотрубки, наноконусы и нанохорны) может быть описана как искривленная двумерная поверхность с топологическими дефектами — дисклинациями, соответствующими пятиугольникам и семиугольникам в решетке. Роль топологических дефектов существенна как в области вблизи дефекта, так и на значительном удалении от него. Простейшим примером плоской УНС является отдельная графитовая плоскость — графен. Ниже будет приведен вывод уравнения, описывающего низкоэнергетические электронные состояния, соответствующие π -электронным возбуждениям такой структуры, согласно работе [19].

Известно, что элементарная ячейка плоской шестиугольной решетки графита включает два атома углерода (рис. 1). Основное состояние является двукратно вырожденным, что соответствует двум функциям Блоха, локализованным на одной из двух подрешеток (рис. 2). Исследование простейших электронных свойств и дисперсионного

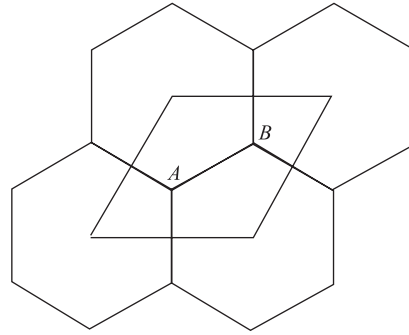


Рис. 1. Элементарная ячейка решетки графена, состоящая из двух типов атомов: A и B

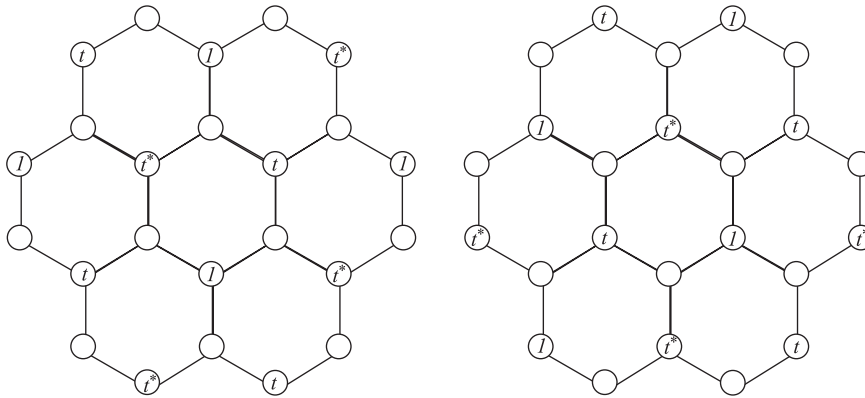


Рис. 2. Микроскопические функции Блоха $\Psi_1^S(\mathbf{K}, \mathbf{r})$, $\Psi_2^S(\mathbf{K}, \mathbf{r})$. Каждая из функций отлична от нуля только на своей подрешетке. Здесь $t = e^{i2\pi/3}$, пустой кружок соответствует нулевому значению

соотношения в графитовой плоскости было предпринято в работах [20–22]. Дисперсионное соотношение для графитовой плоскости в приближении сильной связи определяется формулой

$$E_k = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}, \quad (1)$$

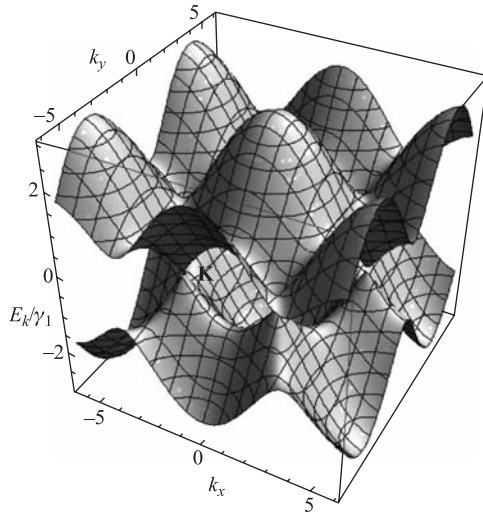


Рис. 3. Дисперсионное соотношение для графитовой плоскости (1). Слева показана одна из шести (или из двух независимых) K -точек

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = f_1^K(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} \Psi_1^S(\mathbf{K}, \mathbf{r}) + f_2^K(\boldsymbol{\kappa}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{r}} \Psi_2^S(\mathbf{K}, \mathbf{r}) + \dots, \quad (3)$$

где $\Psi_{1,2}^S$ — микроскопические функции Блоха (см. рис. 2) и многоточие подразумевает аналогичные слагаемые для \mathbf{K}_- . Уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

где надо учесть, что

$$\hat{H}\Psi_{1,2}^S(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = E_F\Psi_{1,2}^S(\mathbf{K}, \mathbf{r}).$$

Сохраняя в исходном уравнении Шредингера линейные по $\boldsymbol{\kappa}$ слагаемые, приходим к секулярному уравнению, описывающему медленноменяющиеся амплитуды функций Блоха

$$\frac{\hbar}{m}\boldsymbol{\kappa} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_{11} & \mathbf{p}_{12} \\ \mathbf{p}_{21} & \mathbf{p}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1(\boldsymbol{\kappa}) \\ f_2(\boldsymbol{\kappa}) \end{pmatrix} = (E(\mathbf{k}) - E_F) \begin{pmatrix} f_1(\boldsymbol{\kappa}) \\ f_2(\boldsymbol{\kappa}) \end{pmatrix}.$$

где γ_1 — интеграл перекрытия; a — постоянная решетки. Графически поведение дисперсионного соотношения показано на рис. 3. Энергии Ферми соответствуют две независимые K -точки в зоне Бриллюэна, обычно обозначаемые как \mathbf{K}_+ (или \mathbf{K}) и \mathbf{K}_- (где $\mathbf{K}_- = -\mathbf{K}$) и соответствующие противоположным вершинам шестиугольника. Вблизи этих точек закон дисперсии является линейным и определяется лишь одной константой — скоростью Ферми V_F :

$$E - E_F = \hbar V_F |\boldsymbol{\kappa}|, \quad (2)$$

где $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$. Это позволяет использовать $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})$ -приближение (2) и записать волновую функцию в виде

Здесь $\mathbf{p}_{ij} = \int \Psi_i^{S*}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \Psi_j^S(\mathbf{K}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$. Если перейти от импульсного представления волновой функции к координатному, то можно получить матрицу в левой части последнего уравнения, представленную в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{e}_1 - i\mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2 & 0 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, получаем уравнение со стандартными матрицами Паули в левой части

$$-i\sigma_i \partial_i \psi(r) = E\psi(r), \quad (4)$$

где $\psi = (f_1^K(\mathbf{r}); f_2^K(\mathbf{r}))^T$ — амплитуды в координатном пространстве, а σ_i , $i = 1, 2$, — матрицы Паули. Здесь и далее (если не отмечено особо) полагается система единиц $\hbar = 1, V_F = 1, E_F = 0$. Без учета дополнительных взаимодействий и дефектов уравнения для амплитуд, относящихся к K и K_- , сводятся к одному и тому же виду. Следует подчеркнуть, что уравнение (4) представляет собой безмассовое стационарное уравнение Дирака в двух пространственных измерениях, а ψ — двумерный спинор, преобразующийся по группе $SU(2)$. Действие матрицы σ_3 на спинор приводит к появлению решения с противоположной энергией $\sigma_3 \psi_E = \psi_{-E}$, т. е. собственные функции и спектр симметричны относительно изменения знака энергии.

Более общее изложение данного подхода можно найти в работе [23], где волновая функция Ψ записана в виде

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) = & \psi_A(\mathbf{K}, \mathbf{r}) F_A^K(\mathbf{r}) + e^{i\chi_1} \psi_B(\mathbf{K}, \mathbf{r}) F_B^K(\mathbf{r}) + \\ & + e^{i\chi_2} \psi_A(\mathbf{K}_-, \mathbf{r}) F_A^{K-}(\mathbf{r}) + e^{i\chi_3} \psi_B(\mathbf{K}_-, \mathbf{r}) F_B^{K-}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\psi_{A,B}(\mathbf{K}_{\pm}, \mathbf{r})$ — функции Блоха, соответствующие одной из подрешеток A или B , т. е. определенные при $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{A,B}$, а $F_{A,B}^{K_{\pm}}(\mathbf{r})$ — их медленноменяющиеся амплитуды, определенные на $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^2$. Отметим, что функции Блоха определены с точностью до произвольных фаз χ . Можно показать, что столбец, составленный из амплитуд F , ведет себя при поворотах как спинор и, в частности, меняет знак при повороте на 2π .

Интерес представляет выражение для плотности электронных состояний графена. В случае размерности, равной двум, по известной формуле (см., например, [24]) получаем

$$\text{DoS}(E) = \frac{gV}{4\pi^2} \oint_{\epsilon=E} \frac{dS}{|\text{grad}_k \epsilon(\mathbf{k})|}. \quad (6)$$

После подстановки (2) имеем

$$\text{DoS}(E) = \frac{gV|E|}{2\pi}, \quad (7)$$

где g ($g = 4$ в нашем случае) — вырожденность электронных состояний; V — объем ячейки. Если измерять DoS(E) в произвольных единицах, то для плоскости DoS(E) $\sim |E|$. Таким образом, графен представляет собой полуметалл с нулевой запрещенной зоной.

В дальнейшем мы обобщим выражение для плотности электронных состояний в случае структуры с искривленной поверхностью. При этом будет рассчитываться локальная плотность состояний (LDoS(E, x)), т. е. плотность состояний на единицу поверхности, имеющая смысл вероятности нахождения квазичастицы на элементарной поверхности в данной точке x в диапазоне энергий от E до $E + dE$. По сути, LDoS(E, x) представляет собой квадрат модуля соответствующим образом нормированной (для дискретного или непрерывного спектра) волновой функции:

$$\text{LDoS}(E, x) = \sum_k |\psi_k(x)|^2 \delta(\epsilon(k) - E),$$

где суммирование по квантовым состояниям k производится благодаря наличию дельта-функции. Очевидно, что в континуальном пределе проинтегрированная по поверхности плотность состояний даст обычное определение (6). В работе [25] используется определение плотности состояний как мнимой части функции Грина $\text{Im Tr } G_E(x, x)$. Такой подход позволяет достаточно просто рассчитать вклад кривизны и внешних полей в первом порядке теории возмущений. Но здесь мы используем прямое вычисление плотности состояний из найденных численно или аналитически волновых функций. Необходимо также иметь в виду, что в других подходах плотность состояний может иметь иное определение, например, в *ab initio* расчетах и расчетах квантовой химии приводится плотность состояний на атом.

1.2. Учет влияния дисклинаций на электронную структуру УНС: калибровочные поля. Как отмечено выше, включение в шестиугольную решетку углеродной наноструктуры пяти- или семиугольного кольца с точки зрения теории дефектов соответствует созданию дисклинации. При этом дисклинация порождает как искривление поверхности УНС, так и (в рамках используемого подхода) два калибровочных поля. Одно из этих полей следует из калибровочной теории упругого континуума с дислокациями и дисклинациями [26], а другое есть следствие нетривиальных граничных условий, которым подчиняется спинорная волновая функция [27, 28]. Найдем второе поле методом, описанным в [29].

В формуле (5) слагаемые с K_+ и K_- являются независимыми в том смысле, что любое унитарное преобразование типа $\psi \rightarrow U\psi$, где U — унитарная матрица, диагональная по A/B -состояниям, не изменяет уравнение (4). Введем «изоспиновые» матрицы τ , смешивающие K_+/K_- -состояния по аналогии с матрицами σ , смешивающими A/B -состояния. Можно заметить, что при повороте на угол π подрешетка A переходит в подрешетку B и наоборот

(что можно записать как $\mathbf{R}_{A,B-} = R(\pi)\mathbf{R}_{B,A}$). Запишем (5) для повернутого на π вектора \mathbf{R} , но только для слагаемых, содержащих K_- :

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) = & \psi_A(\mathbf{K}, \mathbf{r})F_A^K(\mathbf{r}) + e^{i\chi_1} \psi_B(\mathbf{K}, \mathbf{r})F_B^K(\mathbf{r}) + \\ & + e^{i\chi_2} \psi_A(\mathbf{K}, \mathbf{r}_-)F_A^{K-}(\mathbf{r}_-) + e^{i\chi_3} \psi_B(\mathbf{K}, \mathbf{r}_-)F_B^{K-}(\mathbf{r}_-), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{A,B}$. Можно видеть, что (8) не содержит в явном виде \mathbf{K}_- . На подрешетках A, B микроскопическая волновая функция будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Psi_A(\mathbf{R}_A) = & \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_A)F_A^K(\mathbf{R}_A) + e^{i\chi_3} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_{B-})F_B^{K-}(\mathbf{R}_{B-}), \\ \Psi_B(\mathbf{R}_B) = & e^{i\chi_1} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_B)F_B^K(\mathbf{R}_B) + e^{i\chi_2} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_{A-})F_A^{K-}(\mathbf{R}_{A-}). \end{aligned} \quad (9)$$

Пусть теперь в исходной шестиугольной решетке в начале координат присутствует единичная $\pi/3$ -дисклинация. Новую решетку можно получить из старой, вырезая из последней сектор $\pi/3$ и «склеивая» края сектора. Изменением формы и положений узлов решетки пока пренебрегаем, т. е. будем полагать, следуя [27], что мы описываем область, для которой полярная координата изменяется в пределах $0 \leq \phi < 5\pi/3$. Соответственно, граничное условие примет вид $\Psi(5\pi/3) = \Psi(0)$ (рис. 4). При этом граничные условия для волновых функций (9) (смешивающие A/B -подрешетки) принимают вид

$$\Psi_{A,B}(\mathbf{R}'_{A,B}) = \Psi_{B,A}(\mathbf{R}_{B,A}), \quad \mathbf{R}'_{A,B} = R\left(\frac{5\pi}{3}\right)(\mathbf{R}_{B,A} - \mathbf{R}) + \mathbf{R}. \quad (10)$$

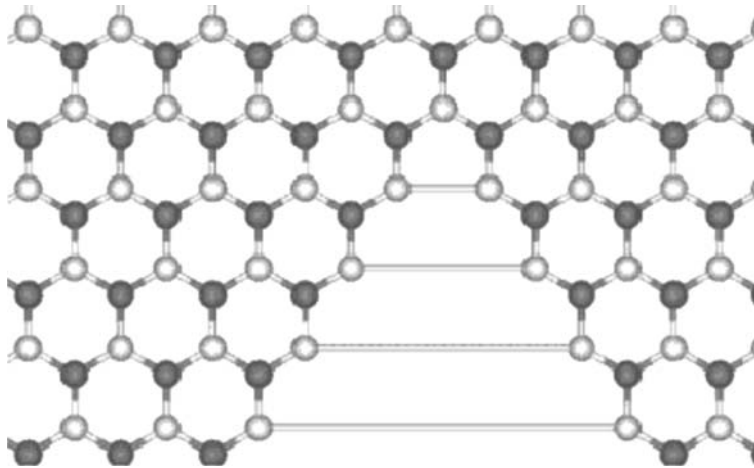


Рис. 4. Развертка графитовой плоскости, из которой вырезан угол 60° . Легко видеть, что в зоне выреза подрешетка A (белого цвета) соединяется с атомами подрешетки B , т. е. происходит смешивание подрешеток

Можно видеть, что присутствие дисклинации ведет к появлению нетривиальных граничных условий, и, таким образом, к анизотропии углового распределения волновой функции. Стандартным способом осуществим процедуру перехода от нетривиальных граничных условий к тривиальным путем введения вихревого калибровочного поля. Оператор граничных условий определен через уравнение $F(\mathbf{R}') = \hat{M}_{60}F(\mathbf{R})$. Можно выбрать фазы χ таким образом, чтобы искомым оператор имел вид

$$\hat{M}_{60} = -i\tau_2 \exp\left(\frac{-i\pi\sigma_3}{6}\right), \quad (11)$$

где экспонента, содержащая σ_3 , представляет собой оператор поворота спинора на $5\pi/3$. После того как границы разреза «склеены», можно ввести полярную координату φ ($0 \leq \varphi < 2\pi$), и тогда спинорная волновая функция $\psi = (F_A^K; F_B^K; F_A^{K-}; F_B^{K-}) = \psi(\varphi)$ будет содержать граничные условия, определяемые оператором голономии:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = -\hat{T}\psi(\varphi), \quad \hat{T} = i\tau_2 = e^{i\pi\tau_2/2}. \quad (12)$$

Здесь оператор \hat{T} , в отличие от \hat{M}_{60} , не содержит σ -матриц (т. е. диагонален по A/B -компонентам), а содержит только τ -матрицы. Калибровочное поле \mathbf{a} , необходимое для компенсации действия оператора \hat{T} , будет определяться условием

$$\oint \mathbf{a} \, dr = \frac{\pi}{2}\tau_2, \quad \hat{T} = \exp\left(i \oint \mathbf{a} \, dr\right). \quad (13)$$

Аналогичную процедуру можно провести для произвольного числа дефектов, расположенных в разных точках решетки (но после перехода к континууму они должны «стягиваться» в одну точку). Для этого нужно ввести оператор сдвига, описывающий изменение волновой функции при сдвиге на вектор $\mathbf{e}_1 n + \mathbf{e}_2 m$, где \mathbf{e}_i — базисные векторы решетки, угол между которыми составляет $\pi/3$. Его общий вид есть

$$\hat{T}(n, m) = \exp\left(i \frac{2\pi}{3}\tau_3(n - m)\right). \quad (14)$$

Тогда оператор, создающий дефект в позиции (n, m) , принимает вид

$$\hat{M}_{60}(n, m) = \tilde{T}(-n, -m)\tilde{M}_{60}\hat{T}(n, m) = \hat{T}(-n, -m)\hat{M}_{60}. \quad (15)$$

Общий оператор, соответствующий присутствию дефектов в начале координат и точке (n, m) , есть

$$\hat{M} = \hat{M}_{60}(-n, -m)\hat{M}_{60} = \exp\left(i\pi\left(1 - \frac{2}{3}(n - m)\right)\tau_3\right) \exp\left(-i\frac{\pi}{3}\sigma_3\right). \quad (16)$$

Ему соответствует калибровочное поле

$$\oint \mathbf{a} \, d\mathbf{r} = \pi \left(1 - \frac{2}{3}(n - m) \right) \tau_3. \quad (17)$$

Для произвольного числа N дисклинаций искомый оператор будет иметь вид $\hat{M}_{60}(n', m') \hat{M}_{60}^{N-1}$, где (n', m') — некоторый вектор, определяемый процедурой, описанной в [27, 28]. Для оператора \hat{M} есть следующее наглядное представление: в τ -пространстве \mathbb{R}^3 выделим единичную сферу \mathbb{S}^2 и выберем некоторый начальный радиус-вектор на этой сфере (рис. 5). Любой оператор вида $\exp(i\phi\tau\mathbf{n})$, ($|\mathbf{n}| = 1$) есть мнимая часть кватерниона вида $\Sigma_i(i\tau_i)z_i$, $i = 1, 2, 3$, где $i\tau_i$ — антикоммутирующие мнимые единицы, а $z_i \in \mathbb{R}$. Ему можно сопоставить вектор, повернутый на угол $\phi = \phi\mathbf{n}$ относительно исходного. Операторам $\hat{M}_{60}, \hat{T}(n, m)$ будут соответствовать векторы, повернутые на 90° вокруг второй (точки A', A'') и на $((n + m) \bmod 3) 120^\circ$ вокруг третьей оси (точки B, B') соответственно. Угол между исходным и повернутым векторами определит с точностью до знака фазу в циркуляции вектора \mathbf{a} (17). Но если число N нечетно, т. е. вектор повернут на 90° вокруг второй оси, применение оператора \hat{T} (поворот вокруг третьей оси) не изменит фазу: будем иметь $\hat{M} = \exp(i\pi N\tau\mathbf{n}/2)$, $N = 1, 3, \dots$. Действительно, для нечетного числа дефектов циркуляция будет иметь вид

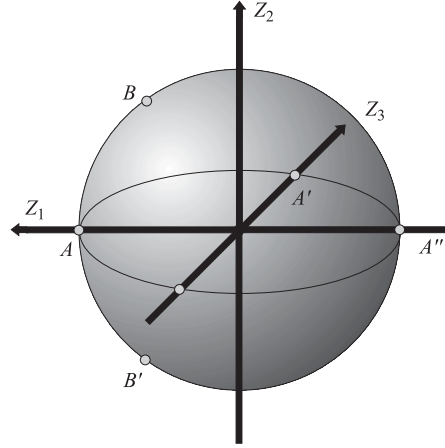


Рис. 5. Сфера в пространстве (Z_1, Z_2, Z_3) . Начальный вектор лежит на оси Z_1 (точка A), каждое применение оператора \hat{M}_{60} поворачивает вектор на $\pi/2$ вокруг оси Z_2 (точки A', A''). Применение оператора $\hat{T}(n, m)$ поворачивает вектор на $\pm 2\pi/3$ вокруг оси Z_3 (точки B, B')

$$\oint \mathbf{a} \, d\mathbf{r} = N \frac{\pi}{2} \tau_2, \quad (18)$$

а для четного

$$\oint \mathbf{a} \, d\mathbf{r} = \pi \left(\frac{N}{2} + \frac{2M}{3} \right) \tau_3, \quad (19)$$

где число M , описывающее эффективный сдвиг, принимает значения $M = 0, \pm 1$. На рис. 5 видно, что для двух дефектов разница фаз (угол между

точками A и B, B' на сфере) равна $\pm\pi/3$, т. е. $\pm(\pi + 2\pi/3)$ с точностью до 2π , в согласии с формулой (19).

Отметим, что вышеприведенный формализм введения калибровочного поля никак не связан с упругими свойствами двумерной поверхности. Как правило, говорится о пределе абсолютно жесткой поверхности, так что вырезание сектора приводит к образованию классического конуса. При более реалистичном рассмотрении следует принять во внимание упругие характеристики поверхности. При описании дисклинаций в упругой среде наиболее подходящей для наших целей является калибровочная теория дислокаций и дисклинаций, предложенная в [30]. В рамках данной теории, модифицированной для двумерного случая в [31], пространственная группа $SO(2) \supset T(2)$ рассматривается как локальная калибровочная группа. При этом компенсирующие векторные поля \mathbf{W} , связанные с неоднородным действием группы вращений $SO(2)$, соответствуют упругим полям дислокаций.

Обобщение теории на случай произвольно искривленной поверхности сделано в [32]. Не останавливаясь на деталях теории отметим, что в случае одной дисклинации с индексом Франка ν ($\nu = \Delta\phi/2\pi$, где $\Delta\phi$ — вырезанный угол) уравнение для поля \mathbf{W} имеет вид [32]

$$W^k = -\nu\epsilon^{k\lambda}D_\lambda G(x, y), \quad (20)$$

где

$$D_\mu D^\mu G(x^1, x^2) = \frac{2\pi\delta^2(x^1, x^2)}{\sqrt{g}}, \quad (21)$$

где $g = \text{Det } g_{\mu\nu}$, x^1, x^2 — координаты на многообразии Σ и $\epsilon_{\mu k} = \sqrt{g}\epsilon_{\mu k}$ — единичный антисимметричный тензор: $\epsilon_{12} = -\epsilon_{21} = 1$. Данное определение может служить для нахождения вида калибровочных полей, связанных с дисклинацией. В случае, когда источником поля является неточечный «дисклинационный заряд», уравнение (21) может быть обобщено заменой $\delta^2(x^1, x^2) \rightarrow \rho(x^1, x^2)$, где ρ — некоторая функция, обозначающая плотность распределения «дисклинационного заряда». При этом вопрос об аналогичном уравнении для неабелева поля a_μ с распределенным зарядом остается открытым.

В случае шестиугольной решетки данное калибровочное поле определяется условием

$$\oint \mathbf{W} dr = 2\pi \frac{N}{6}. \quad (22)$$

Отметим, что введение этого поля прямо не связано со структурой электронных волновых функций. Оно происходит при описании дисклинаций в упругих средах и характеризует их вихревой характер. А именно, дисклинации

можно рассматривать как вихри в упругом континууме. Вышеприведенное выражение описывает топологическую природу таких вихрей. Одним из важных физических следствий нетривиальной топологии является возникновение дополнительной фазы ааронов-бомовского типа у электронной волновой функции в присутствии дисклинации [33]. Следует особо подчеркнуть, что данное поле существует и, более того, сохраняет свой вид и в пределе абсолютно жесткой поверхности.

1.3. Учет кривизны поверхности УНС. Учтем искривление поверхности УНС, следуя [26]: введем набор ортогональных векторов e_α на многообразии, описываемом метрическим тензором $g_{\mu\nu}$, преобразующихся по группе $SO(2)$,

$$e_\alpha \rightarrow e'_\alpha = \Lambda_\alpha^\beta e_\beta, \quad \Lambda_\alpha^\beta \in SO(2). \quad (23)$$

Отсюда следует $g_{\mu\nu} = e_\mu^\alpha e_\nu^\beta \delta_{\alpha\beta}$, где e_μ^α — диадные коэффициенты (аналог тетрадных), $\alpha, \beta = 1, 2$ — ортонормальные, а $\mu, \nu = 1, 2$ — координатные индексы. Диады [34] могут быть выбраны с точностью до калибровки, приводящей к появлению $so(2)$ -поля ω_μ , являющегося спиновой связностью. Она должна подчиняться условию, аналогичному условию для метрического тензора без кручения:

$$\mathcal{D}_\mu e_\nu^a := \partial_\mu e_\nu^a - \Gamma_{\mu\nu}^\lambda e_\lambda^a + (\omega_\mu)^a_b e_\nu^b = 0, \quad (24)$$

(удлиненную производную выражения, имеющего метрические и спиновые индексы, формально можно записать в виде $\mathcal{D}_\mu = \partial_\mu + \Gamma_\mu + \omega_\mu$), откуда спиновая связность определяется как

$$(\omega_\mu)^{ab} = e_\nu^a D_\mu e^{b\nu}. \quad (25)$$

Таким образом, уравнение Дирака (4) на кривой поверхности принимает вид

$$i\gamma^a e_a^\mu (\nabla_\mu - ia_\mu^k - iW_\mu)\psi^k = E\psi^k, \quad (26)$$

где a_μ^k , $k = K, K_-$ и W_μ — калибровочные поля, определяющиеся формулами (18), (19) и (22), γ^a — две $su(2)$ -матрицы размерности 2×2 , которые можно выбрать, например, в виде $\gamma_i = -\sigma_i$, и $\nabla_\mu = \partial_\mu + \Omega_\mu$, где

$$\Omega_\mu = \frac{1}{8}\omega_\mu^{ab}[\gamma_a, \gamma_b]. \quad (27)$$

Следует отметить, что в уравнении (26) τ -матрицы диагонализированы, т. е. фактически (26) представляет два отдельных уравнения. В дальнейшем индекс k будет опущен, что приводит к появлению знака « \pm » перед a_μ .

1.4. Ограничения модели и возможности ее расширения. Существуют три основных подхода к описанию электронных свойств УНС. Первый подход включает эмпирические методы, такие как приближения идеального электронного газа и сильной связи [35]. Второй подход основан на использовании *ab initio* вычислений и методов квантовой химии [36]. Третий подход, к которому относится и калибровочная теоретико-полевая модель, включает континуальные модели, использующие приближение эффективной массы [37]. Основными отличиями третьего подхода являются (как и в других континуальных моделях) ограничения на размер наноструктуры и энергию.

Используемая теоретико-полевая модель служит для описания электронов π -типа, дающих вклад в общую плотность состояний вблизи энергии Ферми. Основное приближение (2) справедливо при энергиях порядка 0,1 эВ (качественно — до единиц эВ) [19, 20]. Поскольку $\hbar V_F = 5,39 \text{ эВ} \cdot \text{Å}$, это соответствует характерному расстоянию 5–50 Å. Дополнительное ограничение на область применимости налагает калибровочная теория дисклинаций, которая не может быть использована вблизи ядра дисклинации (хотя это ограничение для релаксирующей из-за изгиба двумерной поверхности является, по-видимому, более слабым).

Таким образом, полевая модель позволяет адекватно описать физическую ситуацию на относительно больших расстояниях и при небольших энергиях по сравнению с энергией Ферми. С другой стороны, *ab initio* подход использует сложные численные методы расчета и, следовательно, имеет серьезные ограничения по числу рассматриваемых атомов, т. е. по размеру структуры. Теоретико-полевая модель, использующая простой понятийный аппарат калибровочных полей, является хорошим дополнением к другим методам и позволяет наглядно показать и объяснить следствие тех или иных эффектов. Кроме того, развитый формализм теории поля позволяет учесть различные дополнительные факторы относительно простым и известным способом.

Примерами таких факторов являются внешние электрические и магнитные поля [27, 28, 38], электрон-фононное [39–41] и электрон-электронное [42] взаимодействия. Первый тип взаимодействий включается стандартно посредством удлинения производной и с учетом того, что трехмерное электромагнитное поле является внешним для двумерной искривленной поверхности УНС. Магнитное поле приводит либо к возникновению уровней Ландау для неограниченных наноструктур (например, углеродный наноконус) или расщеплению состояний в ограниченных УНС с дискретным спектром (например, фуллерены). Второй тип взаимодействия представляет собой взаимодействие с набором фононных мод, из которых наибольшее влияние оказывает самая низкочастотная (как правило, так называемая *breathing mode*, соответствующая периодическому изменению размеров УНС). Энергии фононных мод не связаны с энергией Ферми электронов и потому разрушают описанную выше симметрию относительно E_F . Электрон-электронное взаимодействие приво-

дит к смешиванию состояний различных каналов в УНС и, как следствие, влияет в первую очередь на проводимость [43], приводя в определенных случаях к кулоновской блокаде.

2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОНУСЫ И НАНОХОРНЫ

2.1. Электронные свойства наноконусов. Углеродные наноконусы — это УНС, образованные введением в графитовую плоскость от одной до пяти близкорасположенных положительных дисклинаций (пятиугольных колец). Такое число дисклинаций приводит к появлению структуры с почти конической геометрией, у которой положительная гауссова кривизна сосредоточена вблизи вершины, а при удалении от вершины она стремится к нулю. Вдали от вершины решетка локально близка по форме с плоской решеткой, что позволяет предположить сходство электронных свойств.

Рис. 6. Углеродный наноконус, полученный введением двух 60° -х дисклинаций в графитовую плоскость (модель). Минимизация статических напряжений (при сохранении постоянной длины связи) приводит к конусообразной асимптотике и плавному изменению кривизны вблизи вершины



Простейшая модель, применяющая теоретико-полевого подход к углеродным наноконусам, была рассмотрена в [27,28] и [44] в предположении абсолютной жесткости решетки. В этой модели поверхность является в точности конусом, и вблизи его вершины наблюдается увеличение плотности состояний, при этом вдали от вершины плотность состояний ведет себя так же, как и в случае графитовой плоскости. Необходимо отметить, что данная геометрия имеет нулевую гауссову кривизну везде, кроме вершины. Модель допускает точное решение, показывающее, что в этой области наблюдается увеличение плотности состояний. Вместе с тем реальные наноконусы имеют вблизи вершины более плавное изменение кривизны вследствие действия упругих сил (рис. 6). Будем рассматривать модель, в которой поверхность представляет собой одну из частей двухполостного гиперboloида. Верхняя часть гиперboloида вводится при помощи метрики вида

$$(\chi, \varphi) \rightarrow (a \sinh \chi \cos \varphi, a \sinh \chi \sin \varphi, c \cosh \chi).$$

Отсюда легко получить метрический тензор и символы Кристоффеля в виде

$$g_{\chi\chi} = a^2 \cosh^2 \chi + c^2 \sinh^2 \chi, \quad g_{\varphi\varphi} = a^2 \sinh^2 \chi, \quad g_{\chi\varphi} = 0, \quad (28)$$

$$\Gamma_{\chi\chi}^\chi = \frac{(a^2 + c^2) \sinh 2\chi}{2g_{\chi\chi}}, \quad \Gamma_{\varphi\varphi}^\chi = -\frac{a^2 \sinh 2\chi}{2g_{\chi\chi}}, \quad \Gamma_{\chi\varphi}^\varphi = \Gamma_{\varphi\chi}^\varphi = \coth \chi, \quad (29)$$

при этом остальные символы Кристоффеля равны нулю.

Выберем (в определенной калибровке) диадные коэффициенты в виде

$$\begin{aligned} e_\chi^1 &= \sqrt{g_{\chi\chi}} \cos \varphi, & e_\chi^2 &= \sqrt{g_{\chi\chi}} \sin \varphi, \\ e_\varphi^1 &= -a \sinh \chi \sin \varphi, & e_\varphi^2 &= a \sinh \chi \cos \varphi, \end{aligned} \quad (30)$$

что, ввиду (25) и (27), дает для спиновой связности

$$\omega_\chi^{12} = \omega_\chi^{21} = 0, \quad \omega_\varphi^{12} = -\omega_\varphi^{21} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{a \cosh \chi}{\sqrt{g_{\chi\chi}}} \right] = \omega \quad (31)$$

и $\Omega_\varphi = i\omega\sigma^3$ соответственно.

Калибровочные поля имеют источником точку $\chi = 0$, и, в согласии с (18), (19) и (22), для N дефектов будем иметь $W_\chi = a_\chi = 0$, $W_\varphi = N/6 = \nu$, $a_\varphi = \pm(N/4 + 2M/3)$ (линеаризация по τ произведена и соответствующий индекс опущен). Таким образом, оператор Дирака для гиперboloида принимает вид

$$\hat{D} = \begin{bmatrix} 0 & e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial_\chi}{\sqrt{g_{\chi\chi}}} + \frac{1}{a \sinh \chi} (i\partial_\varphi + \nu + a_\varphi + \omega) \right) \\ e^{i\varphi} \left(\frac{\partial_\chi}{\sqrt{g_{\chi\chi}}} + \frac{1}{a \sinh \chi} (i\partial_\varphi + \nu + a_\varphi - \omega) \right) & 0 \end{bmatrix}.$$

Легко видеть, что оператор является самосопряженным: $\hat{D} = \hat{D}^\dagger$.

Подстановки

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} u e^{ij\varphi} \\ v e^{i(j+1)\varphi} \end{pmatrix}, \quad j = 0, \pm 1, \dots,$$

и

$$\begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \sqrt{\sinh \chi}$$

сводят (26) к системе двух связанных уравнений первого порядка

$$\begin{aligned} \partial_\chi \tilde{u} - \sqrt{\coth^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{u} &= \tilde{E} \tilde{v}, \\ -\partial_\chi \tilde{v} - \sqrt{\coth^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{v} &= \tilde{E} \tilde{u}, \end{aligned} \quad (32)$$

где $\tilde{E} = \sqrt{g_{\chi\chi}} E$, $b = c/a$, и $\Phi = j - N/6 + 1/2 \mp N/4 - M/3$, а $M = -1, 0, 1$ — величина, определяемая морфологией дефектов. В частности, как было показано выше, в случае нечетных значений N имеем $M = 0$.

2.2. Углеродные нанохорны. Локальная металлизация. Основной характеристикой УНС, существенно определяющей ее электронные свойства, является наличие или отсутствие нормируемых решений при энергии Ферми, так называемых нулевых мод. Для нахождения нулевой моды положим $E = 0$ в (32). Тогда точные решения имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{u}_0(\chi) &= A \left[(k \cosh \chi + \Delta)^{2k} \frac{\Delta - \cosh \chi}{\Delta + \cosh \chi} \right]^{\Phi/2}, \\ \tilde{v}_0(\chi) &= A \left[(k \cosh \chi + \Delta)^{2k} \frac{\Delta - \cosh \chi}{\Delta + \cosh \chi} \right]^{-\Phi/2}, \end{aligned} \quad (33)$$

где $k = \sqrt{1 + b^2}$, $\Delta = \Delta(\chi) = \sqrt{1 + k^2 \sinh^2 \chi}$ и A — нормирующий множитель.

Поверхность наноконуса можно представить как результат релаксации графитовой плоскости, в которую ввели близко расположенные положительные дисклинации. Очевидно, что вдали от дисклинаций поверхность имеет конусную форму. Поскольку статические напряжения быстро спадают и практически полностью исчезают на больших расстояниях от дефекта, между параметром k и числом дефектов существует прямая зависимость вида $k = 1/(1 - N/6)$, как и в случае отсутствия растяжения. Принимая во внимание это условие, можно найти, что в (33) только компонента \tilde{v}_0 может быть нормирована, и только для $j = 2$ и $4 < N < 6$. При этом вторую (ненормируемую) компоненту спинора необходимо занулить. Таким образом, нулевая мода существует только в случае пяти дисклинаций, т. е. для специального класса наноконусов, носящих специальное название — нанохорны [45]. Отметим, что нанохорны (рис. 7) являются достаточно стабильным видом наноконусов, который встречается в верхних частях закрытых углеродных нанотрубок, а также в выращенных на пленочной подложке массивах УНС. Полученный результат имеет интересное физическое следствие. Наличие нулевой моды означает присутствие конечной плотности состояний на уровне Ферми, т. е. металлизацию.

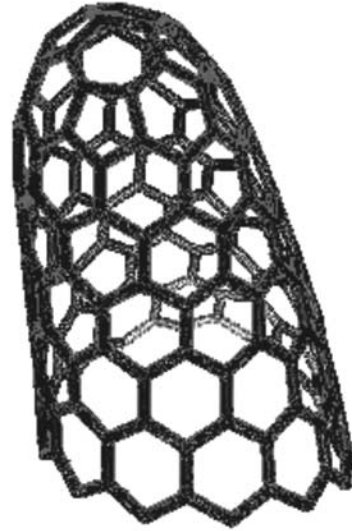


Рис. 7. Углеродный нанохорн

В нашем случае мы имеем «металлизацию» на одной из двух графитовых подрешеток, т. е. существенно более слабую, чем в случае металлических нанотрубок. Действительно, эксперименты по холодной эмиссии электронов с нанохорнов и нанотрубок [46] показывают, что эмиссионный ток с нанохорнов заметно ниже, что согласуется с нашим рассмотрением.

Рассмотрим асимптотические решения вдали от вершины (при большом χ , когда $\sqrt{g_{\chi\chi}} \gg a$). Уравнения (32) тогда примут вид

$$\partial_r \tilde{u} - (\Phi k/r) \tilde{u} = Ek \tilde{v}, \quad (34)$$

$$-\partial_r \tilde{v} - (\Phi k/r) \tilde{v} = Ek \tilde{u}, \quad (35)$$

где $r = a e^\chi / 2 > 0$ — полярная координата, введенная для конуса в [27, 28]. Общее решение имеет вид

$$u_\infty = \sqrt{\frac{2r}{a}} (C_1 J_{|\Phi k - 1/2|}(Ekr) + C_2 J_{-|\Phi k - 1/2|}(Ekr)), \quad (36)$$

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2r}{a}} (C_1 J_{|\Phi k + 1/2|}(Ekr) + C_2 J_{-|\Phi k + 1/2|}(Ekr)).$$

При $r \rightarrow \infty$ решение (36) можно представить в виде

$$\tilde{u}_\infty \approx C \cos(Ekr + \varphi_0), \quad \tilde{v}_\infty \approx C \sin(Ekr + \varphi_0). \quad (37)$$

Как видно из (37), $\tilde{u}_\infty^2 + \tilde{v}_\infty^2 \approx C^2 = \text{const}$. Отсюда можно оценить зависимость нормировочной константы C от энергии: нормируя на конечном нанохорне большого размера, из условия $C^2 \int (u^2 + v^2) \sqrt{g} ds = 1$ будем иметь $C \sim 1/\sqrt{|E|}$.

Сформулируем процедуру, позволяющую приближенно описать состояния вблизи энергии Ферми, зная нулевые моды. Подстановка

$$\tilde{u}(\chi) = \tilde{u}_0(\chi) \mathcal{U}(\chi), \quad \tilde{v}(\chi) = \tilde{v}_0(\chi) \mathcal{V}(\chi)$$

сводит (32) к

$$\partial_\chi \mathcal{U} = \xi \Delta \mathcal{V} \frac{\tilde{v}_0}{\tilde{u}_0}, \quad \partial_\chi \mathcal{V} = -\xi \Delta \mathcal{U} \frac{\tilde{u}_0}{\tilde{v}_0}, \quad \xi = aE. \quad (38)$$

Теперь \mathcal{U} и \mathcal{V} могут быть найдены с использованием итерационной процедуры, которая справедлива при достаточно малых значениях энергии $\Delta \xi \ll 1$.

Поскольку только одна компонента в (33) нормируема, положим $\mathcal{U}^{(0)} = 0$. Тогда в лидирующем приближении получаем из (38)

$$\tilde{u}(\chi) = \xi \tilde{u}_0(\chi) \left(\mathcal{U}^{(1)}(0) + \mathcal{V}^{(0)} \int_0^\chi \Delta(\eta) \frac{\tilde{v}_0(\eta)}{\tilde{u}_0(\eta)} d\eta \right), \quad \tilde{v}(\chi) = \mathcal{V}^{(0)} \tilde{v}_0(\chi), \quad (39)$$

где величина $\mathcal{U}^{(1)}(0) = -\mathcal{V}^{(0)} \int_0^\infty \Delta(\eta)(\tilde{v}_0(\eta)/\tilde{u}_0(\eta)) d\eta$ выбрана так, чтобы (39)

сходилось при $\xi \rightarrow 0$ (сначала требуем сходимости, а потом домножаем на бесконечно малую ξ). Используя данный подход, можно решить численно уравнения (32) с (39) в качестве начальных условий.

Результат численного интегрирования представлен на рис. 8, где показана зависимость локальной плотности состояний от координаты и энергии. Видно, что при энергии Ферми присутствует конечная плотность состояний, уменьшающаяся при удалении от вершины нанохорна. Это непосредственно следует из существования нулевой моды (33). Вблизи вершины плотность состояний резко возрастает с увеличением энергии. Данный результат можно сравнить с выводами работы [47], в которой методом ЛКАО была найдена плотность состояний для пяти пятиугольных колец нанохорна (остальные атомы считались имеющими стандартную плотность состояний). В этом подходе плотность состояний зависит от морфологии, что отличается от используемой теоретико-полевой модели, где дальние поля пяти дисклинаций (18) не зависят от расположения дефектов. Вместе с тем для любой выбранной морфологии наблюдается заметное увеличение плотности состояний при удалении от энергии Ферми, а также по сравнению со стандартной плотностью состояний на всех атомах, не входящих в пятиугольные кольца.

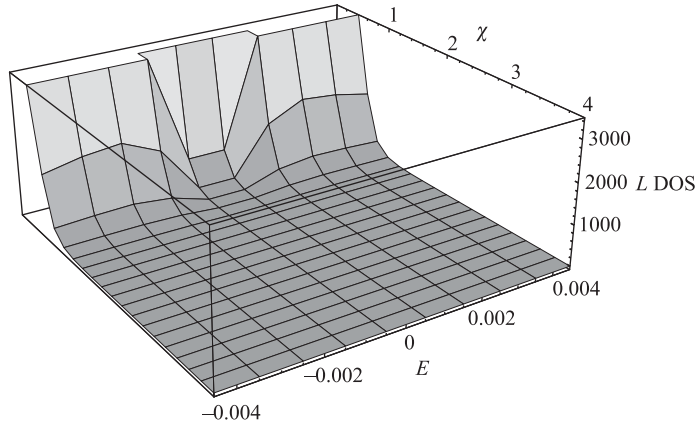


Рис. 8. Локальная плотность состояний нанохорна в произвольных единицах, зависящая от координаты (в единицах a) и энергии (в единицах $\hbar V_F/a$)

2.3. УНС с отрицательной кривизной: однополостный гиперболоид.

Форма УНС прямо определяется наличием и расположением дисклинаций. В предыдущем разделе было показано, как введение положительных дисклинаций приводит к релаксации графитовой плоскости и появлению положи-

тельной кривизны. Однако помимо простых выпуклых структур могут существовать и структуры с отрицательной гауссовой кривизной. Такие структуры наблюдались впервые в [48] при синтезе одностеночных углеродных нанотрубок. Возможным источником происхождения отрицательной кривизны являются отрицательные дисклинации, представляющие собой кольца из семи (или большего числа) атомов углерода [49]. Ниже будет построена простая модель УНС с отрицательной кривизной.

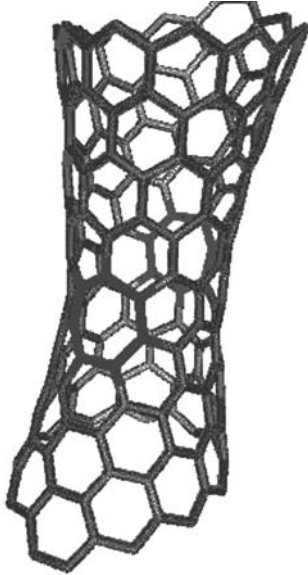


Рис. 9. Описываемая гипотетическая УНС, образованная введением двух отрицательных дисклинаций (серые семиугольные кольца) в нанотрубку

Нетрудно убедиться, что основные уравнения примут вид, аналогичный (33) с точностью до замены $\sinh \Leftrightarrow \cosh$. Калибровочные поля находятся из условий (18), (19) и (22). Для упрощения (и сохранения аксиальной симметрии задачи) будем считать, что «дисклинационный заряд» размазан по кольцу, охватывающему узкую часть гиперboloида. Так как N четно, $\rho(\chi, \varphi) = (1/2\pi)\delta(\chi)$ в (21). Отсюда для абелева поля будем иметь $W_\chi = 0$, $W_\varphi = \nu \operatorname{sign}(\chi)/2$, где sign обозначает знак своего аргумента, $\nu = -N/6$ — суммарный индекс Франка (мощность) дисклинации. Второе (неабелево) поле имеет благодаря линейной, а не поверхностной размазке «заряда» аналогичный вид $a_\chi = 0$, $a_\varphi = \operatorname{sign} \chi(6 - N/2)\tau_2/4$, если $N/2$ нечетно, или $a_\varphi = \operatorname{sign} \chi\tau_3((6 - N/2)/4 + M(\operatorname{sign} \chi)/3)$ для четного $N/2$. Видим, что здесь a_φ зависит от $\operatorname{sign} \chi$. Подстановка $\tilde{\psi} = \psi\sqrt{\cosh \chi}$ сводит (26) к

$$\begin{aligned} \partial_\chi \tilde{u} - \sqrt{\operatorname{th}^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{u} &= \tilde{E} \tilde{v}, \\ -\partial_\chi \tilde{v} - \sqrt{\operatorname{th}^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{v} &= \tilde{E} \tilde{u}, \end{aligned} \quad (40)$$

Рассмотрим две отрицательные дисклинации равной мощности (для определенности, семиугольные кольца), симметрично расположенные внутри трубки (рис. 9). Пусть расположение семиугольников таково, что получившаяся поверхность является аксиально-симметричной относительно центральной оси и зеркально симметричной относительно плоскости кольца, что справедливо для четного числа дефектов. Тогда эта поверхность будет с хорошей точностью являться однополостным гиперboloидом.

Поверхность однополостного гиперboloида опишем в виде

$$\begin{aligned} (\chi, \varphi) &\rightarrow \\ &\rightarrow (a \cosh \chi \cos \varphi, a \cosh \chi \sin \varphi, c \sinh \chi). \end{aligned}$$

где $\tilde{E} = \sqrt{g_{\chi\chi}} E$, $b = c/a$, и $\Phi = \Phi(\text{sign } \chi) = j + 1/2 + N/12 \text{ sign } (\chi) \mp ((6 - N/2)/4 + M(\text{sign } \chi)/3) \text{ sign } \chi$. Здесь учитывающий морфологию фактор M зависит от $\text{sign } \chi$, но, как и ранее, для нечетного $N/2$ имеем $M = 0$. На большом расстоянии от кольца дисклинаций ($\chi \rightarrow \pm\infty$) асимптотика уравнений (40) имеет вид, аналогичный (37), и $\tilde{u}^2 + \tilde{v}^2 \approx C_{\pm}^2 = \text{const}$, где C_{\pm} — нормировочная константа, определяющая поведение асимптотики при $\chi \rightarrow \pm\infty$ (см. [26–28]). Соответствие асимптотических решений уравнений (40) при большом положительном и отрицательном χ позволяет нам постулировать начальное условие для дальнейшего отбора численных решений: $C_+^2 = C_-^2$. Численная оценка решения уравнения (40) показывает уменьшение плотности состояний в области вблизи кольца дисклинаций (при малых χ). Это согласуется с результатами, полученными в рамках других подходов. В частности, снижение плотности состояний вблизи отрицательных дефектов было предсказано в работе [50].

3. ФУЛЛЕРЕНЫ И ЗАКРЫТЫЕ НАНОТРУБКИ

3.1. Сферические фуллерены: модель. Фуллеренами называются УНС сферической или сфероидальной формы, содержащие на поверхности ровно двенадцать пятиугольников. В случае произвольной полигонизации поверхности справедлива известная теорема Эйлера, которую для нашего случая базовых шестиугольников можно записать в виде

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 - \dots = 12(1 - g), \quad (41)$$

где N_k — число k -угольников ($k = 4, 5, 7, 8$) в структуре, а g — топологическая характеристика (genus) поверхности. Шестиугольники не вносят вклад в кривизну и по этой причине не входят в (41). $g = 0$ для сферы и, к примеру, $g = 1$ для тора. В общем случае g характеризует число дырок в структуре. В таких структурах могут возникать поверхности с отрицательной кривизной [51]. Если же мы имеем поверхность с геометрией сферы (или эквивалентную ей), составленную только из шести- и пятиугольников, то, согласно (41), такая поверхность должна содержать ровно двенадцать пятиугольников (рис. 10).

Из данного рисунка видно, что сферические фуллерены имеют икосаэдральную симметрию, тождественно преобразующую решетку фуллеренов в себя при повороте вокруг любого из двенадцати дефектов. Кроме того, в некоторых случаях они могут также иметь симметрию отражения в плоскости, равноудаленной от любых двух соседних дефектов. Очевидно, что основной геометрической характеристикой фуллерена будет являться вектор, определяющий разницу положений двух ближайших дефектов на решетке, а также

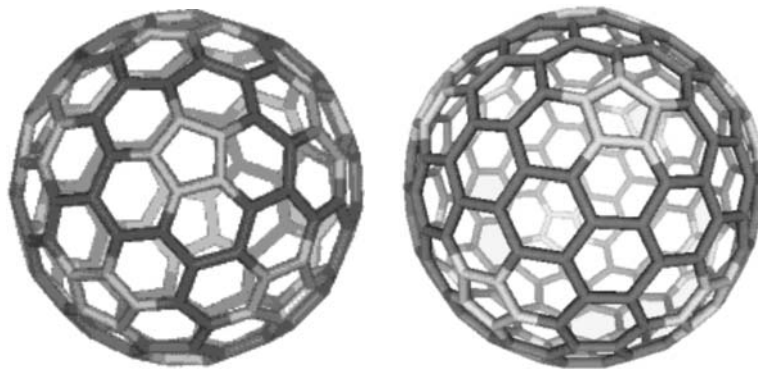


Рис. 10. Иллюстрация симметрии в сферических фуллеренах. Симметрия решетки фуллерена C_{140} (слева) не включает отражение в плоскости, равноудаленной от двух ближайших дефектов, и потому он относится к классу (I). Фуллерен C_{240} относится к классу (II), его решетка обладает как икосаэдральной симметрией, так и симметрией относительно зеркального отражения

ориентация шестиугольников относительно этого вектора (по аналогии с длиной окружности и хиральностью нанотрубки).

В рамках теоретико-полевого подхода электронные свойства сферических фуллеренов были исследованы в работах [40,41], где наличие двенадцати пятиугольников учитывается феноменологически путем введения изотропного

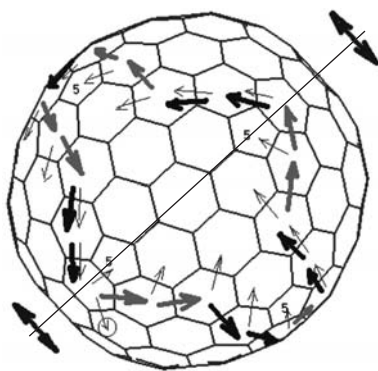


Рис. 11. Вычисление фактора M для (II)-фуллерена. Ввиду зеркальной симметрии $M \equiv 0$

поля, источником которого является «магнитный монополю», помещенный в центр сферы. Отметим, что описанный в разд. 1 формализм позволяет произвести более последовательное рассмотрение, приводящее к несколько отличной от [40] модели.

Учет влияния дисклинаций производится введением полей (18), (19) и (22). Необходимо рассмотреть все дефекты исследуемого фуллерена, подсчитать фактор M для каждой группы дефектов и построить поле, удовлетворяющее всем соотношениям вида (18). Примеры подсчета с использованием метода, введенного в [27], можно видеть на рис. 11, 12.

На рис. 11 на решетке строится контур, обходящий несколько дефектов, и подсчитывается число шагов (черные стрелки) в направлении базиса (изображаемого тонкой стрелкой) $e_1 \pm 120^\circ$ и число шагов в направлении поворота

на $(60 \pm 120)^\circ$ (серые стрелки), т. е. величина $n - m$. При проведении такой процедуры базисные векторы также перемещаются по контуру. На рис. 11 видно, что контуру, симметричному относительно плоскости, составляющей зеркальную симметрию (h)-решетки, соответствует одинаковое число шагов в положительном и отрицательном направлениях, т. е. $n - m = 0$. Отсюда нетрудно заключить, что для любого числа дефектов (Ih)-фуллере́на всегда будем иметь $M = 0$, что прямо следует из наличия зеркальной симметрии.

На рис. 12 показан аналогичный контур для (I)-фуллере́на, который, однако, не может быть симметричен ввиду отсутствия зеркальной симметрии решетки. Из рисунка видно, что $n \neq m$, т. е. для (I)-фуллере́нов в общем случае необходимо учитывать конечное значение M . Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в п. 3.2, а здесь остановимся на (Ih)-фуллере́нах.

Задача нахождения поля, удовлетворяющего условиям (18) для всех контуров, обходящих произвольное (из двенадцати) число дефектов фуллере́на, сама по себе является довольно сложной. Будем для упрощения считать, что источниками поля являются не 12 отдельных «зарядов», а непрерывно и равномерно распределенный заряд, эквивалентный сумме всех 12 зарядов. Пусть поверхность сферы, которую мы считаем соответствующей поверхности фуллере́на, имеет условно единичный радиус. Тогда циркуляция поля \mathbf{a} по контуру Γ , охватывающему площадь S , $0 \leq S \leq 4\pi$, будет равна $\pm 3S/2$. Когда $S = \pi/3, 2\pi/3, \dots$, циркуляция \mathbf{a} равна, в согласии с (18), $\pm(2\pi/4, 2\pi/2 \dots)$ и т. д. В сферических координатах

$$(\theta, \varphi) \rightarrow (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta), \quad 0 \leq \theta < \pi, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi,$$

площадь, охватываемая контуром $\theta = \text{const}$ (измеряемая, к примеру, с северного полюса сферы), равна $2\pi(1 - \cos \theta)$. Используя эту формулу, можно найти явный вид поля \mathbf{a} , однако здесь встает иная проблема. Поле \mathbf{a} является векторным, и в согласии с известной теоремой Брауэра (см., например, [52])

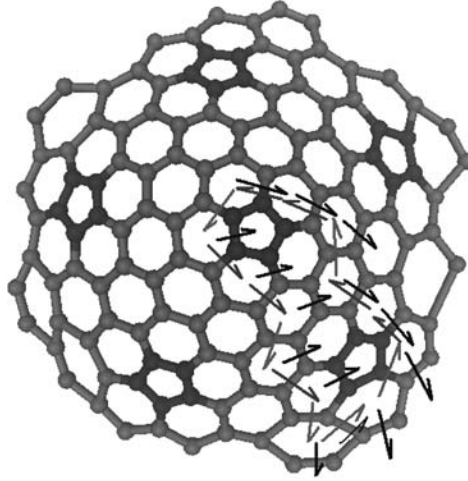


Рис. 12. Вычисление фактора M для (I)-фуллере́на: контур включает два дефекта. Число шагов в положительном и отрицательном направлениях (светло-серые и темно-серые стрелки) различается

его нельзя «причесать» на сфере, т. е. у него будет особая точка (при рассмотренном выше выборе контура — точка $\theta = \pi$). Как и в [40], для устранения особой точки введем дополнительное «изоспиновое» пространство и связанные с ним матрицы τ' (не путать с \mathbf{K} -пространством и его τ -матрицами). В теории дефектов такое введение было известно ранее (например, в работе [53] для точечного «монопольного» топологического дефекта). Таким образом, поле эквивалентно полю топологического (т'Хофта–Полякова) магнитного монополя заряда A , и оператор углового момента содержит (наряду с матрицей σ) изоспиновую матрицу τ' :

$$J_z = -i(\nabla_\varphi - iA\tau'_2 \cos \theta) + \frac{\sigma_z}{2} \cos \theta + A \cos \theta \tau'_2, \quad (42)$$

откуда следует, что угловой момент является целым. Выражения для полей \mathbf{a} и \mathbf{W} тогда имеют вид

$$a_\theta = 0, \quad a_\varphi = \pm \frac{3}{2} \cos \theta, \quad W_\theta = 0, \quad W_\varphi = -\cos \theta. \quad (43)$$

При сложении они соответствуют полю монополя с зарядом $A = \pm(a_\varphi^k + W_\varphi)/\cos \theta = \pm 1/2, \pm 5/2$. С другой стороны, можно понимать (42) и (43) иначе. А именно, можно считать, что поля пропорциональны площади, измеряемой от одного из полюсов $S = \pm 2\pi(\pm 1 + \cos \theta)$, а момент является полуцелым. В этом случае константа в выражении для площади и момент компенсируют друг друга, и приходим к аналогичным уравнениям.

3.2. Сферические (Ih)-фуллерены: точное решение. Для сферы метрика и диадные коэффициенты имеют вид

$$g_{\theta\theta} = 1, \quad g_{\varphi\varphi} = \sin^2 \theta, \quad e_\theta^1 = 1, \quad e_\varphi^2 = \sin \theta.$$

Следовательно, оператор Дирака принимает вид

$$\hat{D} = -i\sigma_x \left(\partial_\theta + \frac{\cot \theta}{2} \right) - i \frac{\sigma_y}{\sin \theta} (\partial_\varphi - iA \cos \theta).$$

Подстановка вида

$$\begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \sum_j \frac{e^{ij\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} u_j(\theta) \\ v_j(\theta) \end{pmatrix}, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

приводит к уравнениям на u_j и v_j

$$\begin{aligned} -i \left[\partial_\theta + \left(\frac{1}{2} - A \right) \cot \theta + \frac{j}{\sin \theta} \right] v_j(\theta) &= E u_j(\theta), \\ -i \left[\partial_\theta + \left(\frac{1}{2} + A \right) \cot \theta - \frac{j}{\sin \theta} \right] u_j(\theta) &= E v_j(\theta). \end{aligned} \quad (44)$$

Можно записать квадрат оператора Дирака

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{D}}^2 = & - \left[\sigma_x \left(\partial_\theta + \frac{\cot \theta}{2} \right) + i \frac{\sigma_y}{\sin \theta} (j - A \cos \theta) \right]^2 = - \frac{1}{\sin \theta} \partial_\theta \sin \theta \partial_\theta + \\ & + \frac{1}{4} + \frac{\frac{1}{4} + j^2 + \sigma_z A}{\sin^2 \theta} - \frac{\cot \theta}{\sin \theta} (\sigma_z j + 2jA) + A^2 \cot^2 \theta \quad (45) \end{aligned}$$

и, соответственно, квадратов уравнение $\hat{\mathcal{D}}^2 \psi = E^2 \psi$. Удобно использовать подстановку $x = \cos \theta$. Тогда уравнение принимает вид

$$\begin{aligned} \left[\partial_x (1-x^2) \partial_x - \frac{(j-Ax)^2 - j\sigma_z x + \frac{1}{4} + \sigma_z A}{1-x^2} \right] \times \\ \times \begin{pmatrix} u_j(x) \\ v_j(x) \end{pmatrix} = - \left(E^2 - \frac{1}{4} \right) \begin{pmatrix} u_j(x) \\ v_j(x) \end{pmatrix}. \quad (46) \end{aligned}$$

Учитывая асимптотическое поведение спинорных функций при $x \rightarrow \pm 1$, получаемое из (44), используем подстановку

$$\begin{pmatrix} u_j \\ v_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1-x)^\alpha (1+x)^\beta \tilde{u}_j(x) \\ (1-x)^\gamma (1+x)^\delta \tilde{v}_j(x) \end{pmatrix},$$

где

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{1}{2} \left| j - A - \frac{1}{2} \right|, \quad \gamma = \frac{1}{2} \left| j - A + \frac{1}{2} \right|, \\ \beta = \frac{1}{2} \left| j + A + \frac{1}{2} \right|, \quad \delta = \frac{1}{2} \left| j + A - \frac{1}{2} \right|. \quad (47) \end{aligned}$$

Отсюда уравнение (46) для \tilde{u}_j примет вид

$$\begin{aligned} (1-x^2) \partial_x^2 \tilde{u}_j + (2(\beta - \alpha) - 2(\alpha + \beta + 1)x) \partial_x \tilde{u}_j + \\ + \left[-2\alpha\beta - \alpha - \beta - \frac{1}{2} \left(j^2 - A^2 + \frac{1}{4} - A \right) + E^2 - \frac{1}{4} \right] \tilde{u}_j = 0. \quad (48) \end{aligned}$$

Аналогичное уравнение можно записать для \tilde{v}_j . По структуре эти уравнения представляют собой уравнение Якоби

$$\begin{aligned} (1-x^2) y'' + (\mathcal{B} - \mathcal{A} - (\mathcal{A} + \mathcal{B} + 2)x) y' + \lambda_n y = 0, \\ \lambda_n = n(n + \mathcal{A} + \mathcal{B} + 1), \quad (49) \end{aligned}$$

где $\mathcal{A} = 2\alpha$, $\mathcal{B} = 2\beta$ и n — квантовое число, принимающее целые неотрицательные значения. Ввиду (48) и (49) имеем условия квантования

$$\lambda_n = n(n + 2(\alpha + \beta) + 1) = -2\alpha\beta - \alpha - \beta - \frac{1}{2} \left(j^2 - A^2 + \frac{1}{4} - A \right) + E^2 - \frac{1}{4}. \quad (50)$$

Учитывая соотношение (47), получим энергетические уровни $E_n^2 = (n + \alpha + \beta + 1/2)^2 - A^2$. Если $A = 0$, имеем $\alpha = (1/2)|j - 1/2|$, $\beta = (1/2)|j + 1/2|$, и энергетический спектр сводится к найденному в [54] для римановой сферы без монополюсного заряда.

Таким же образом можно рассмотреть уравнение для \tilde{v} . Прделав аналогичные вычисления, получим спектр вида $E_n^2 = \left(n + \gamma + \delta + \frac{1}{2} \right)^2 - A^2$. Теперь проверим оба полученных решения (для \tilde{u} и \tilde{v}) на соответствие их исходным уравнениям (44). Это возможно, только если либо выполняется условие $\alpha + \beta = \gamma + \delta$, либо *хотя бы одно* из собственных значений энергии для u или для v равно нулю.

Рассмотрим первый случай. Значения момента j , когда справедливо условие суммы, определяются неравенством $|j| \geq |A| + 1/2$. Для положительной энергии имеем спектр

$$E_n^2 = (n + |j| + 1/2)^2 - A^2. \quad (51)$$

Отметим, что спектр симметричен относительно энергии Ферми, т. е. описанная в разд. 1 симметрия не нарушается. Собственные функции имеют вид

$$\begin{aligned} u_j &= C_u (1-x)^\alpha (1+x)^\beta P_n^{2\alpha, 2\beta}, \\ v_j &= C_v (1-x)^\gamma (1+x)^\delta P_n^{2\gamma, 2\delta}. \end{aligned} \quad (52)$$

Единицы измерения энергии здесь $\hbar V_F/R$, где V_F — скорость Ферми, а R — радиус фуллерена. Необходимо отметить, что в (51) вырожденность всех уровней необходимо сократить в два раза. Действительно, согласно (44), величины C_u и C_v в (52) не являются независимыми друг от друга. Для $j > 0$, к примеру, имеем

$$\begin{aligned} i[(1-x^2)\partial_x - 2\gamma - 2\beta x]C_v P_n^{2\gamma, 2\beta-1} &= E_n(1+x)C_u P_n^{2\gamma-1, 2\beta}, \\ i[(1-x^2)\partial_x + 2\beta - 2\gamma x]C_u P_n^{2\gamma-1, 2\beta} &= E_n(1-x)C_v P_n^{2\gamma, 2\beta-1}. \end{aligned} \quad (53)$$

Полагая $x = 1$ в первом уравнении и используя определение

$$P_n^{a,b}(1) = \frac{\Gamma(a+n+1)}{\Gamma(a+1)n!}, \quad E_n = \pm \sqrt{(2\gamma+n)(2\beta+n)},$$

будем иметь для случая $j > 0$

$$C_u = -iC_v \operatorname{sign} E_n \left(\frac{n+j-A+1/2}{n+j+A+1/2} \right)^{1/2}. \quad (54)$$

В случае произвольных знаков E и j получим

$$C_u = -(i)^{\operatorname{sign}(jE_n)} C_v \left(\frac{n+|j|-A+1/2}{n+|j|+A+1/2} \right)^{1/2}. \quad (55)$$

При этом замена $j \rightarrow -j$, $A \rightarrow -A$ эквивалентна замене $u \rightarrow v$, $v \rightarrow u$ (см. (44)). Таким образом, искусственно введенная из-за топологических свойств сферы «изоспиновая» вырожденность сокращается.

Во втором случае, когда одна из собственных энергий квадрированных уравнений равна нулю, j и n определяются условием $|j| \leq ||A| - 1/2|$, $n = 0$. Существует ровно одна нулевая мода для фиксированного j и положительного фиксированного A :

$$u_0 = 0, \quad v_0 = C_v(1-x)^\gamma(1+x)^\delta, \quad (56)$$

где мы учли соотношение $P_0^{2\gamma, 2\delta}(x) = \operatorname{const}$. Аналогичный вывод справедлив и при $A < 0$, когда существует только ненулевая u_0 . Таким образом, для всех подходящих значений j и всех положительных значений величины A существует шестикратно вырожденная нулевая мода v_0 . Этот вывод согласуется с результатами других моделей для (Ih)-фуллеренов [40, 41]. Кроме того, как

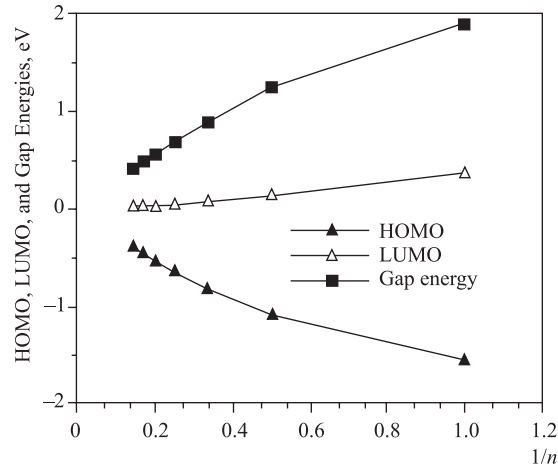


Рис. 13. Первый незаполненный уровень (Gap Energy), энергия Ферми (LUMO) и последний заполненный уровень (HOMO) сферических (Ih)-фуллеренов C_{60n^2} в зависимости от числа n . По работе [57]

факт существования «квазиулевых мод», так и их шестикратное вырождение подтверждаются вычислениями, проведенными другими методами (см., например, [55–57]).

Учитывая вышеприведенные соображения и формулу (51), получим, что энергии (в единицах $\hbar V_F/R$) и вырожденности первых четырех уровней для (Ih)-фуллеренов будут равны $E = 0, 1,41, 2,45, 3,46$ и $g = 6, 2, 6, 6$ соответственно. Такой набор энергий (отличный от результатов [40,41]) является комбинацией спектров двух эффективных зарядов $|A| = 1/2, 5/2$, что, в свою очередь, является следствием включения в теорию двух различных калибровочных полей. Все уровни энергии, отсчитываемые от энергии Ферми, в рамках используемой модели изменяются с изменением радиуса R фуллерена как $1/R$, что подтверждается и другими методами [58]. На рис. 13 показана рассчитанная методом НОМО-LUMO зависимость энергии Ферми и двух ближайших уровней энергии для сферических (Ih)-фуллеренов C_{60n^2} . Видно, что если учесть изменение уровня Ферми в зависимости от n , построенные уровни будут симметричными и в целом удовлетворят полученной в теоретико-полевой модели, обратно пропорциональной зависимости от радиуса. Вместе с тем для получения более точных данных о спектре фуллерена необходимо включить в рассмотрение электрон-фононное взаимодействие, как это делается, например, в работе [40].

3.3. Углеродные нанотрубки: простейшие электронные свойства и модель полусферической крышки. Углеродные нанотрубки, синтезированные впервые в [48], представлены на рис. 14. По виду решетки они разделяются на три типа: «зигзаг» (zig-zag), кресло (armchair) и спиральные (хиральные, chiral). Все перечисленные типы углеродных нанотрубок можно смоделировать путем сворачивания графитовой прямоугольной ленты с последующим соединением противоположных краев. При этом лента задана вектором $\mathbf{T} = n\mathbf{e}_1 + m\mathbf{e}_2$, где $\mathbf{e}_{1,2}$ — базис решетки. Если спроецировать линии, соответствующие одномерному дисперсионному соотношению, на двумерную обратную решетку графитовой плоскости, то можно определить характер нанотрубки (рис. 15). А именно, если две вершины зоны Бриллюэна попадают на линию, то такой канал является металлическим и определяет металлический характер трубки.

В рамках теоретико-полевого подхода электронная структура открытых углеродных нанотрубок была исследована в [60]. Отметим, что используемый нами формализм может быть легко применен и к нанотрубкам: при сборке нанотрубки условия, накладываемые на спинор, отличаются от тривиальных за счет оператора трансляции, введенного в соотношении (14). Оператору трансляции соответствует вихревое калибровочное поле, направленное вдоль вектора трансляции \mathbf{T} . В цилиндрических координатах (z, φ) поле на трубке имеет вид $a_\varphi = \pm M/3$, где $M = (n - m) \bmod 3$ в согласии с [61]. Для нанотрубки строго цилиндрической формы спиновая связность равна нулю.

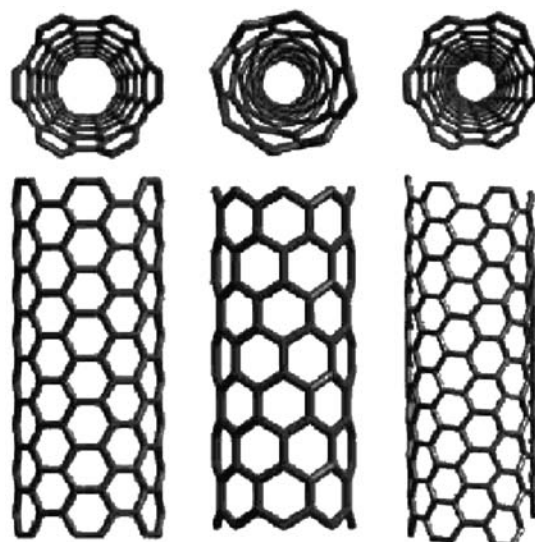


Рис. 14. Типы нанотрубок: «зигзаг», кресельные и киральные (слева направо). По работе [11]

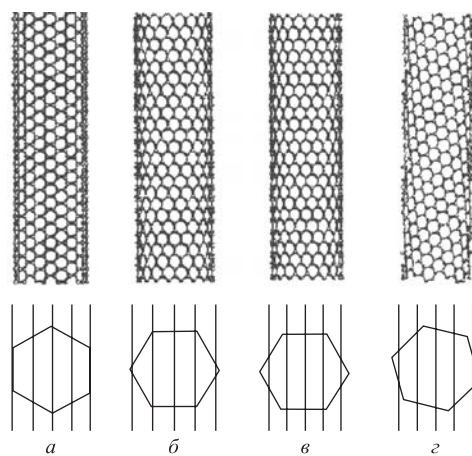


Рис. 15. Электронные свойства нанотрубок, определяющиеся ориентацией ячейки Бриллюэна в импульсном пространстве при сведении к одномерному случаю. Металлическая (10,10) (*а*), почти металлическая (12,0) (*б*) и полупроводящие (*в*, *г*) нанотрубки. Ячейка Бриллюэна повернута на угол η относительно оси z (см. рис. 16). По работе [59]

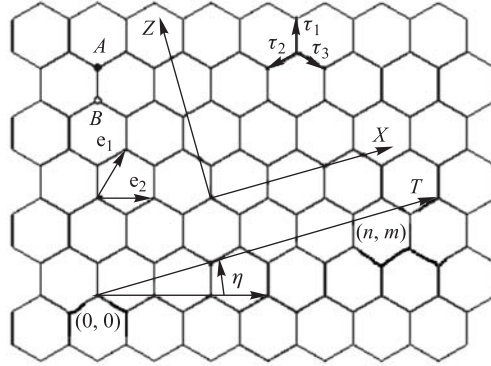


Рис. 16. Графитовая плоскость, из которой свертыванием точек, отстоящих на вектор трансляции T , получается углеродная нанотрубка. Ось Z повернута на угол η относительно исходной системы координат, ориентированной по элементарной ячейке (базисному вектору e_1)

После введения подстановки

$$\psi = \frac{e^{ij\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \begin{pmatrix} u(z) \\ v(z) \end{pmatrix}, \quad j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

основное уравнение принимает вид

$$-i\sigma_1 \partial_z \psi(z) + \sigma_2 m \psi(z) = E \psi, \quad (57)$$

где $\psi(z) = (u(z), v(z))^T$, энергия E измеряется в единицах $\hbar V_F / R_t$ и R_t — радиус трубки. Момент здесь является целым, а не полуцелым, так как граничные условия могут достигаться только сдвигом по решетке, а не поворотом вокруг какого-либо узла. Величина m , соответствующая массе в одномерном уравнении Дирака, определяется как $m = -(j - a_\varphi) / R_t$. Таким образом, если $(n - m) \bmod 3 = 0$, то трубка является металлической, иначе — полупроводящей. Используя уравнение (57), можно получить обычное *одномерное* дисперсионное соотношение релятивистского типа

$$E = \pm \sqrt{k^2 + m^2}$$

и выражение для *одномерной* плотности состояний

$$\text{DoS}(E) \sim \left(\frac{\partial E(k)}{\partial k} \right)^{-1} \Big|_{E^2 = k^2 + m^2} = \frac{E}{\sqrt{E^2 - m^2}}. \quad (58)$$

Как видим, вблизи особой точки $E = m$ плотность состояний сингулярна: $E \sim (E - m)^{-1/2}$. Такое поведение называется ван-хововской сингулярностью [62, 63]. Плотность состояний (58), просуммированная по моментам j ,

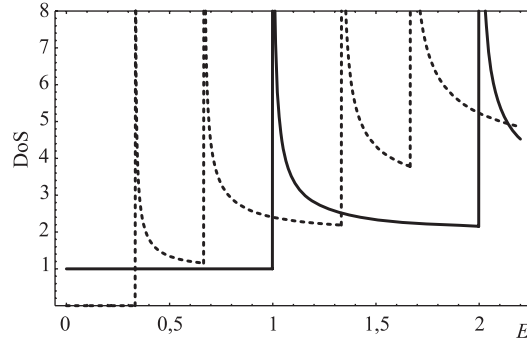


Рис. 17. Плотность состояний для металлических (сплошная линия) и полупроводящих (пунктирная линия) нанотрубок в произвольных единицах. Энергия измеряется в единицах $\hbar V_F/R_t$

представлена на рис. 17. Таким образом, углеродная нанотрубка, как и другие одномерные структуры, имеет множество ван-хововских сингулярностей. При этом истинно сингулярное поведение плотности состояний имеет место только для бесконечной нанотрубки и в одноэлектронном приближении. Ограниченность длины трубки и различные взаимодействия приводят к размыванию сингулярностей, превращая их в пики конечного размера.

Построим модель, в которой учитывается влияние шести дисклинаций на крышке нанотрубки. Будем считать, что крышка представляет из себя половинку сферического фуллерена, а нанотрубка имеет произвольную хиральность. В этом случае необходимо также рассматривать и (I)-фуллерены в качестве крышек для некоторых нанотрубок (в частности, хиральных). Величину M для различных фуллеренов можно рассчитать способом, показанным на рис. 12. Оказывается, что (I)-фуллерены можно разделить на два класса по значению величины M_2 (фактора M для любой пары дефектов). Для первого класса (например, для C_{140}) $M_2 = 0$, и для любого другого четного числа дефектов этот фактор равен нулю ($M_4 = M_6 = 0$). Для второго класса (I)-фуллеренов (примером которого является C_{420}) $M_2 = 1$ и знак можно выбрать произвольно, а также всегда выполняются соотношения $M_4 = 0$, $M_6 = -M_2$. Последнее утверждение можно обосновать следующим образом. Рассмотрим развертку произвольного (I)-фуллерена (рис. 18). На рис. 18 показаны четыре дефекта P1–P4 на поверхности фуллерена. Нам необходимо определить оператор (16) для четырех представленных дефектов. Будем иметь $|\mathbf{P1P2}| = |\mathbf{P2P3}| = |\mathbf{P3P4}|$, а контур Γ (произвольный, но проходящий через P1–P4) определяет путь, по которому движется базис ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$). Так как точки P1–P4 соответствуют пятиугольным кольцам на решетке, при каждом прохождении такой точки базис ($\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$) поворачивается на угол $\pm 60^\circ$.

Пусть $\mathbf{P1P2} = \mathbf{T}(n, m)$. Тогда $\mathbf{P2P3}$ в операторе даст добавку, эквивалентную $-\mathbf{T}$, т. е. для него сумма координат в базисе e будет противоположна: $n' - m' = -(n - m)$. А вектор $\mathbf{P3P4}$ соответственно даст добавку, равную $n - m$. Тогда искомый оператор для четырех дефектов будет иметь вид

$$\hat{M} = \hat{M}_{60}^2 \hat{T}(n, m) \hat{M}_{60} \hat{T}(-n, -m) \hat{M}_{60} \hat{T}(n, m) = \hat{T}(3n, 3m) \hat{M}_{60}^4. \quad (59)$$

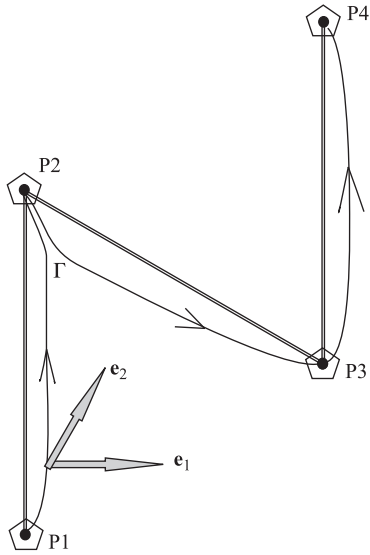


Рис. 18. Поверхность (I)-фуллерепа. В точках P1–P4 находятся четыре дисклинации, изображаемые пятиугольниками. Базис (e_1, e_2) перемещается по контуру Γ , при этом в точках P2 и P3 он поворачивается на 60°

Поскольку сумма $3n - 3m$ кратна трем, часть оператора, связанная с трансляцией, может быть опущена. Благодаря икосаэдральной симметрии фуллерепа, соответствующей симметрии вращения на 60° относительно любого дефекта на развертке, данное соотношение верно для любых четырех дефектов. Аналогичное соотношение можно записать и для шести дефектов. При этом, если эти дефекты сосредоточены на одной полусфере, как в рассматриваемом случае, будем иметь вклад, пропорциональный $-(n - m)$.

В нашем случае половинка фуллерепа граничит с верхней частью трубки. Поэтому величина M_6 должна совпадать с величиной $(n - m)$, характеризующей нанотрубку (трансляция, образующая нанотрубку и обход шести дефектов в половинке фуллерепа, соответствует одному контуру). Таким образом, металлические (и почти металлические) нанотрубки закрываются только (Ih)-фуллерепами и (I)-фуллерепами первого типа, в то время как полупроводящие — только (I)-фуллерепами второго типа.

Для того, чтобы определить поля a и W , вернемся к схеме, описывающей набег фазы через поворот в K -спиновом пространстве, введенной в разд. 1. Действие оператора голономии \hat{T} соответствует вращению на $2\pi N/4$ вокруг второй оси и затем — на $2\pi M/3$ вокруг третьей оси. Как и ранее, введем эффективный, равномерно распределенный источник поля, который включает также вращение вокруг третьей оси, т. е. M -фактор. Пусть Γ_S есть контур на полусфере единичного радиуса, окружающий площадь S ($0 < S \leq 2\pi$), включающую в себя северный полюс полусферы (рис. 19). Как и ранее, оператор вращения в изо-

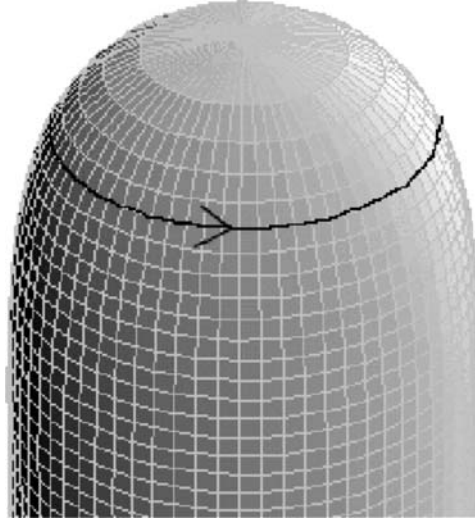


Рис. 19. Поверхность, с помощью которой производится описание закрытой трубки. Контур Γ_S ограничивает поверхность S . Ось Z направлена вниз

пространстве вокруг второй оси, соответствующий смешиванию подрешеток, имеет вид $\exp(i\tau_2 3S/2)$. Действительно, шесть дефектов, каждый из которых добавляет поворот на $2\pi/4$, непрерывно «размазаны» на площади 2π . Угол поворота вокруг второй оси равен $\Phi_M = 3S/2$. Фактор, соответствующий трансляции, можно феноменологически представить в виде $M(S) = -M_2 \cos(3(S - 2\pi)/4)$. Такое определение согласуется со свойствами фактора M : $M(2\pi/3) = M_2$, $M(4\pi/3) = 0$, $M(2\pi) = -M_2$. Угол поворота вокруг третьей оси тогда примет вид

$$\Phi_T = -\frac{2\pi}{3} M_2 \cos(3(S - 2\pi)/4). \quad (60)$$

Оператор голономии \hat{T} вида

$$\hat{T} = \exp(i\tau_3 \Phi_T) \exp(i\tau_2 \Phi_M) \quad (61)$$

соответствует повороту на угол Φ , определяемый соотношением

$$\cos \Phi(S) = \cos \Phi_M(S) \cos \Phi_T(S). \quad (62)$$

Таким образом, циркуляция поля \mathbf{a} по контуру Γ_S имеет вид

$$\oint_{\Gamma_S} a_\mu dx^\mu = \pm \Phi(S). \quad (63)$$

На экваторе (полу)сферы общее изменение фазы равно $\Phi(2\pi) = 3\pi + 2\pi M_2/3$. Так как на экваторе полусфера граничит с трубкой, циркуляция поля \mathbf{a} по контуру $\Gamma_{2\pi}$ должна совпадать для трубки и полусферы. В области сшивки трубки и полусферы формула для циркуляции \mathbf{a} имеет вид

$$\oint_{\Gamma_S} a_\varphi d\varphi = \pm \Phi(S), \quad (64)$$

$$\int_0^{2\pi} a_\varphi d\varphi = \pm \left(3\pi - \frac{2\pi M_2}{3} \right). \quad (65)$$

Условие соответствия типа трубки типу фуллерена является условием самосогласованности модели. При этом фактор 3π в (65) может быть исключен переопределением момента j (см. ниже), так что циркуляция по трубке (65) определяется величиной $-M_2$ в согласии с [60]. Для случая металлических нанотрубок, закрытых частями (Ih)-фуллеренов и (I)-фуллеренов с $M_2 = 0$, имеем $\Phi = \Phi_M = 3S/2$, что совпадает с результатом п. 3.2 и ранее предложенных моделей (см. [40]).

В области крышки (полусферы) циркуляция поля W_φ имеет вид (см. [15])

$$\oint_{\Gamma_S} W_\mu dx^\mu = -S,$$

а в области трубки его циркуляция равна -2π и может быть опущена.

3.4. Закрытые углеродные нанотрубки: электронные свойства. Поставим задачу об электронной плотности в закрытых нанотрубках так, как это было сделано нами в [64]. Для описания закрытой углеродной нанотрубки введем следующую (единую для трубки и крышки) поверхность:

$$\mathbf{R}(\rho(z) \cos \varphi, \rho(z) \sin \varphi, z), \quad \rho(z) = R_t \sqrt{1 - \exp(-2\Lambda)}, \quad (66)$$

где

$$\Lambda = \frac{z + R_f}{R_f}, \quad \alpha = \frac{R_t}{R_f}, \quad z \geq -R_f, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi.$$

При этом R_f характеризует размер области крышки, а R_t — радиус трубки. Для общности считаем, что R_f может отличаться от R_t . Верхняя часть поверхности близка по форме к полусфере. Поэтому для упрощения будем считать площадь, охваченную контуром в виде $S = 2\pi\Lambda$, как для сферы радиуса R_f . Метрический тензор имеет вид

$$g_{zz} = \alpha^2 \frac{e^{-4\Lambda}}{1 - e^{-2\Lambda}} + 1, \quad g_{\varphi\varphi} = \rho^2(z), \quad g_{z\varphi} = 0. \quad (67)$$

Отличные от нуля коэффициенты метрической связности имеют вид

$$\begin{aligned}\Gamma_{zz}^z &= \frac{-1}{R_f g_{zz}} \left(2(g_{zz} - 1) + \frac{e^{2\Lambda}}{\alpha^2} (g_{zz} - 1)^2 \right), \\ \Gamma_{\varphi\varphi}^z &= -\frac{R_t^2 e^{-2\Lambda}}{R_f g_{zz}}, \quad \Gamma_{z\varphi}^\varphi = \Gamma_{\varphi z}^\varphi = \frac{R_t^2 e^{-2\Lambda}}{R_f g_{\varphi\varphi}}.\end{aligned}\quad (68)$$

Диадные коэффициенты представим в такой калибровке, чтобы они были диагональны: $e_z^1 = \sqrt{g_{zz}}$, $e_\varphi^2 = \rho(z)$. Отсюда спиновая связность примет вид $\omega_\varphi^{12} = -\omega_\varphi^{21} = \alpha R_t e^{-2\Lambda} / (\rho(z) \sqrt{g_{zz}})$. Таким образом, базовое уравнение (26) будет содержать слагаемое вида

$$\Omega_\varphi = \frac{i\sigma_3 \alpha R_t e^{-2\Lambda}}{2\rho(z) \sqrt{g_{zz}}}.\quad (69)$$

При этом в области $-R_f < z < 0$ калибровочные поля определяются формулой (64), а для $z > 0$ — формулой (65). После подстановки $\psi = (u, v)^T e^{ij\varphi}$ уравнение Дирака (26) принимает вид

$$\begin{aligned}-i \left(\frac{\partial_z}{\sqrt{g_{zz}}} + \frac{1}{\rho(z)} \left(j - \frac{\alpha R_t e^{-2\Lambda}}{\rho(z) \sqrt{g_{zz}}} - W_\varphi - a_\varphi \right) \right) v &= Eu, \\ -i \left(\frac{\partial_z}{\sqrt{g_{zz}}} - \frac{1}{\rho(z)} \left(j + \frac{\alpha R_t e^{-2\Lambda}}{\rho(z) \sqrt{g_{zz}}} - W_\varphi - a_\varphi \right) \right) u &= Ev.\end{aligned}\quad (70)$$

Отметим, что момент j входит в (70) только в комбинации $j - a_\varphi$. В области трубки наши уравнения должны совпасть с результатом, полученным ранее в [60]. Действительно, добавив $\pm 3/2$ к j и a_φ , получим в (65) $\int_0^{2\pi} a_\varphi d\varphi = \pm 2\pi M_2/3$. Такая циркуляция полностью соответствует результатам [60] для введенного там эффективного векторного потенциала.

При больших z имеем $W_\varphi = 0$, $a_\varphi = M_2/3$, $\sqrt{g_{zz}} \rightarrow 1$, $\rho(z) \rightarrow R_t$, $\Omega_\varphi \rightarrow 0$. В этом случае (70) принимает известный вид $-i\sigma_1 \partial_z \psi + \sigma_2 m \psi = E\psi$ (см. [60]), где $E = \pm \sqrt{m^2 + k^2}$ и «одномерная масса» $m = -(j - M_2/3)/R_t$. В этом пределе общее решение (70) имеет вид

$$\psi_k = C \begin{pmatrix} 1 \\ (k - im)/E \end{pmatrix} e^{ikz},\quad (71)$$

где C — постоянная, определяющая нормировку. Этому решению соответствует плоская волна с ненулевым током $j_z = \bar{\psi} \sigma_1 \psi$, что и следовало ожидать для бесконечной трубки. В нашем случае трубка с одного конца является закрытой, и ток на всей трубке обязан быть равным нулю по закону сохранения

потока. Учитывая условие $j_z = 0$, получим из (71) решение, соответствующее стоячей волне ($\psi_0 = \psi_k + \psi_{-k}$) с нулевым током

$$\psi_0 = 2C \left(\begin{array}{c} \cos(kz + \phi) \\ i(k \sin(kz + \phi) - m \cos(kz + \phi))/E \end{array} \right). \quad (72)$$

Теперь рассмотрим область крышки. При малых Λ имеем $\rho = R_t \sqrt{2\Lambda}$, $\sqrt{g_{zz}} = \alpha/\sqrt{2\Lambda}$, $W_\varphi = -1$, $a_\varphi = \pm 3/2$, и уравнения (70) принимают вид

$$\begin{aligned} -i \left(\sqrt{2\Lambda} \partial_\Lambda + \frac{1}{\sqrt{2\Lambda}} \left(j - B - \frac{1}{2} \right) \right) v &= \varepsilon u, \\ -i \left(\sqrt{2\Lambda} \partial_\Lambda - \frac{1}{\sqrt{2\Lambda}} \left(j - B + \frac{1}{2} \right) \right) u &= \varepsilon v, \end{aligned} \quad (73)$$

где $B = -1 \pm 3/2$, $\varepsilon = ER_t$. Можно видеть, что уравнения (73) совпадают с уравнениями (44) для сферического фуллера [15]. При $\Lambda \approx 0$ общее решение для u и v определяется асимптотиками и может быть записано в степенном виде $C_1 \Lambda^\alpha + C_2 \Lambda^{-\alpha}$, $\alpha \geq 1/2$. Так как второе слагаемое расходится при $\Lambda \rightarrow 0$, необходимо положить $C_2 = 0$.

В общем случае система (70) была исследована численно. В качестве начальных условий используем (72) при $z \gg R_f$. При этом сходимость волновой функции в точке $z = -R_f$ достигается изменением фазы ϕ таким образом, чтобы C_2 была равна (с вычислительной точностью) нулю. В области трубки волновая функция нормирована на δ -функцию в непрерывном спектре, что означает $C = \sqrt{\text{DoS}_0(E)}$, где $\text{DoS}_0(E) = (\partial E / \partial k)^{-1}$ — полная плотность электронных состояний для бесконечной трубки. Результаты численных расчетов представлены на рис. 20 и 21. На рис. 20 показана локальная плотность электронных состояний (LDoS) как функция энергии в трех областях: вдали от вершины, в зоне соединения трубки с крышкой и около вершины — для металлических и полупроводящих нанотрубок. Видно, что пики появляются при энергиях больших, чем пороговая энергия m , где $mR_t = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — для металлических и $mR_t = \pm 1/3, \pm 2/3, \pm 4/3, \dots$ — для полупроводящих нанотрубок. Кроме основных пиков, присутствуют также вторичные (меньшие) пики. Для металлических трубок постоянная плотность состояний, соответствующая металлическому каналу, присутствует при энергии ниже первой пороговой. На рис. 21 показана плотность состояний как функция энергии и координаты. Величина LDoS относится к усредненной по обеим подрешеткам плотности состояний на единицу площади. В зоне крышки LDoS значительно уменьшается как для металлического канала, так и для пиков. Как видно из рис. 21, *a*, при высоких энергиях имеет место гармоническая зависимость плотности состояний от координаты, что соответствует выражению (72).

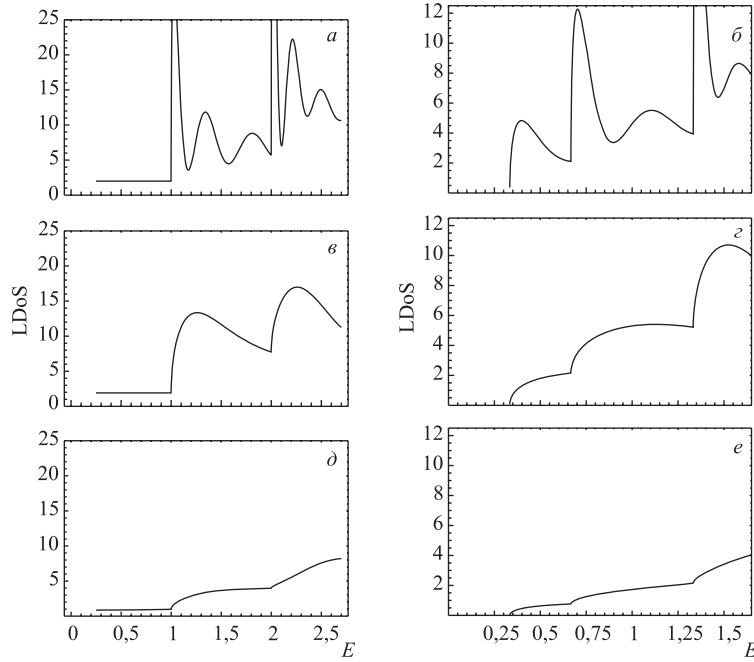


Рис. 20. Локальная плотность электронных состояний (на единицу площади, в произвольных единицах) в зоне крышки (*a, e*), около крышки (*б, z*) и вдали от крышки (*a, б*). Результаты для металлических нанотрубок показаны слева, для полупроводящих — справа. Здесь $1/\alpha = 0,9$ и энергия E измерена в единицах $\hbar V_F/R_t$

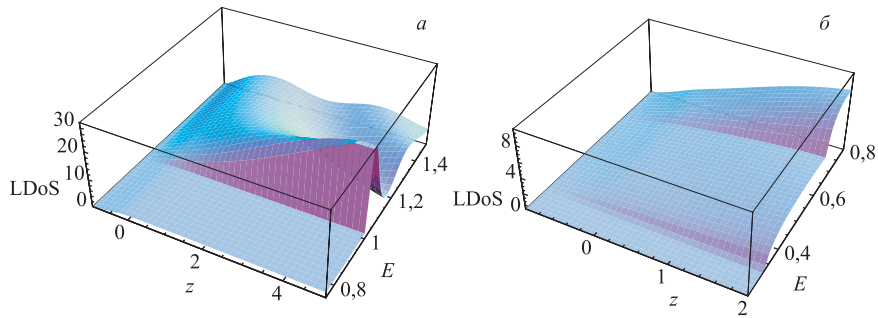


Рис. 21. Локальная плотность состояний (на единицу площади, в произвольных единицах) как функция энергии (в единицах $\hbar V_F/R_t$) и координаты (в единицах R_t) для металлических (*a*) и полупроводящих (*б*) нанотрубок

Наиболее интересным результатом численного расчета является несингулярное поведение LDoS вблизи энергий $E = m$, где LDoS зависит от энергии линейно. Более того, как видно из рис. 20 и 21, позиции сглаженных пиков сдвинуты в область больших энергий по сравнению с положением ван-хововских сингулярностей. В нашей модели дисперсионное соотношение имеет вид $E = \sqrt{k^2 + m^2}$ и, как и было отмечено ранее, $\text{DoS}_0(E)$ расходится как $(E - m)^{-1/2}$ при приближении к пороговой энергии m . Отсюда можно заключить, что LDoS должна быть сингулярна при пороговой энергии, однако этого не наблюдается при расчетах. Единственный путь исключить сингулярность из аналитического результата — это положить $\phi = \pm\pi/2$ в (72). Действительно, в этом случае обе компоненты спинора являются конечными при $E \approx m$, поскольку как u , так и v становятся пропорциональными k . Таким образом, численный анализ однозначно указывает, что для фазы выполняется соотношение вида

$$\lim_{E \rightarrow m+0} \phi(E) = \pm\pi/2. \quad (74)$$

Докажем это соотношение аналитически. При приближении к крышке радиус трубки начинает уменьшаться, что приводит к росту величины «одномерной массы». Подстановка $\psi = f(\Lambda)\tilde{\psi}$, где $f(\Lambda) = \exp(-\alpha e^{-2\Lambda}/2)$, позволяет исключить член со спиновой связностью в исходном уравнении. При разложении уравнения (70) при больших Λ вплоть до порядка $e^{-2\Lambda}$ будем иметь

$$-i(\partial_\Lambda \mp \mu(1 + e^{-2\Lambda}/2)) \begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix}, \quad (75)$$

где $\epsilon = ER_t/\alpha$, $\mu = (M_2/3 - j)/\alpha$. Данная система легко может быть сведена к двум уравнениям второго порядка вида

$$\partial_\Lambda^2 \Psi + (A e^{-2\Lambda} + \kappa^2) \Psi = 0, \quad (76)$$

где $\kappa^2 = \epsilon^2 - \mu^2$, $A = -(\mu^2 \pm \mu)$, и знак «плюс» («минус») соответствует компоненте спинора \tilde{u} (\tilde{v}). Поскольку параметры принимают значения $M_2 = 0, \pm 1/3$, $j = \pm 1, \pm 2, \dots$ и $\alpha \approx 1$, константы A для компонент \tilde{u} и \tilde{v} всегда имеют различные знаки. Для положительного значения A (которое, к примеру, соответствует \tilde{v}) подстановка $x = \sqrt{A} e^{-\Lambda}$ в уравнение (76) приводит к уравнению Бесселя, решениями которого являются функции Бесселя индекса $i\kappa$

$$x^2 \tilde{v}'' + x \tilde{v}' + (x^2 + \kappa^2) \tilde{v} = 0. \quad (77)$$

Аналогично, для \tilde{u} будем иметь модифицированное уравнение Бесселя и в качестве решения модифицированные функции Бесселя того же индекса (здесь

аргумент будет $x = i\sqrt{|A_u|}e^{-\Lambda}$). Так как решения не должны расходиться при $z \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$), они представляются функциями Бесселя и модифицированными функциями Бесселя первого рода:

$$\tilde{v} = C_v J_{ik}(x), \quad \tilde{u} = C_u I_{ik}(x).$$

Для малых k (но $kz \gg 1$) в лидирующем порядке по k имеем

$$\begin{aligned} \tilde{v} &\approx iC_v \kappa \log x = iC_v kz, \\ \tilde{u} &\approx iC_u \kappa \log x = iC_u kz. \end{aligned} \quad (78)$$

Подставив эти соотношения в (75), получим связь между амплитудами в виде $iC_v = C_u$ или $iv = u$ в (72), что однозначно фиксирует фазу при $E \rightarrow m$ как $\phi = \pi/2$. Естественно предположить, что фаза ϕ гладко зависит от энергии в (72). Отсюда сразу получаем как высокий пик при $E > m$, так и линейную зависимость LDoS вблизи $E = m$. Кроме того, амплитуда пиков должна возрастать с ростом z , что полностью согласуется с рис. 21.

Эти результаты можно сравнить с экспериментальными данными по измерению плотности состояний закрытой углеродной нанотрубки. В работе [62] была измерена плотность состояний в нанотрубке возле крышки (рис. 22). На рис. 22 приведена плотность состояний, полученная при измерении плотности тока эмиссии из области вблизи крышки металлической нанотрубки. Видно, что в целом ван-хововские сингулярности являются сглаженными и расположены при большей энергии, нежели сингулярности бесконечных нанотрубок (нижние кривые). В работе [62] такое поведение объясняется влиянием поля, связанного с несферичностью крышки. Отметим, что геометрический фактор

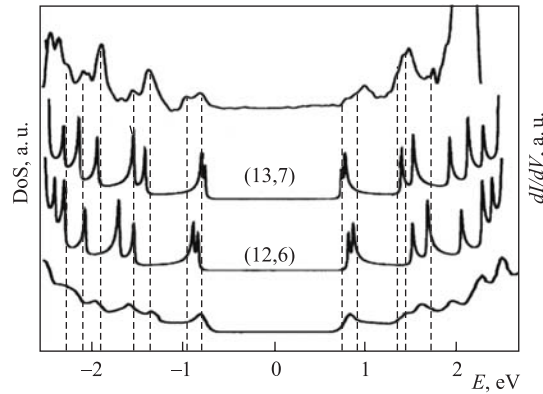


Рис. 22. Плотность состояний, измеренная в работе [62] (верхняя кривая). Модельные плотности состояний для бесконечных (13,7)- и (12,6)-нанотрубок (нижние кривые)

также может играть здесь важную роль. Более того, приведенные результаты в целом не противоречат гипотезе о сглаживании ван-хововских сингулярностей за счет геометрического фактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кратко сформулируем основные результаты нашего рассмотрения.

На основе теоретико-полевого подхода, включающего учет кривизны поверхности и два вида калибровочных полей, построена модель, описывающая электронные свойства углеродных наноконусов. Подробно исследован случай нанохорнов, доказана локальная металлизация нанохорнов вблизи вершины и численно найдена зависимость плотности состояний от энергии и координаты, показан значительный рост плотности состояний вблизи вершины. Построена модель и выполнено численное исследование электронных свойств гипотетической наноструктуры с геометрией однополостного гиперболоида, показано уменьшение плотности состояний в зоне кольца семиугольников.

Для сферических (Ih)-фуллеренов построена полевая модель на основе используемого подхода в приближении, учитывающем замену точечного источника калибровочного поля на распределенный (приближение «размазанного поля»). Было найдено точное аналитическое решение (энергетический спектр и собственные функции) для данной модели.

На основе приближения «размазанного поля» построена модель, описывающая электронные свойства углеродной нанотрубки произвольной хиральности, закрытой половинкой сферического (I)- или (Ih)-фуллерена. Численное исследование зависимости плотности состояний от энергии показало размывание ван-хововских сингулярностей в трубке вблизи перехода в крышку. Анализ асимптотических решений позволил объяснить размывание сингулярностей на границах зон влиянием геометрии трубки.

В заключение отметим, что, помимо углеродных, другими известными примерами наноструктур являются металлические кластеры и нанопленки [65, 66], наночастицы, нанотрубки и квантовые точки на основе арсенида галлия (GaAs/AlGaAs) [67–69], различного рода нановключения в композитных материалах [70], нанотрубки на основе бора [71, 72] и кремния [73, 74]. Основным методом получения наноструктур в значительных количествах является самосборка (self-assembling) [75]. При этом внешние условия подбираются так, чтобы они способствовали образованию желательного типа наноструктур. На этом принципе основываются как первая установка для получения фуллеренов, предложенная Смолли [1], так и установка с дуговым разрядом Кречмера–Хаффмана [76]. Методы получения наноструктур, относящиеся к типу «снизу вверх», также получают развитие [77], но они являются менее эффективными для относительно простых структур. Электронные микроскопы

при этом используются не для сборки структур, а для манипуляции готовыми структурами [78] и исследования свойств последних [14]. Также есть методы получения наноструктур, близкие к методу самосборки и являющиеся по сути химическими [79]. Свойства наноструктур и массивов из них определяют области их применения. Так, высокая удельная поверхность и сорбционная способность позволяют использовать неупорядоченное графитовое и нанотрубчатое волокно в качестве фильтров, среды для хранения жидкого водорода, химических сенсоров, а их исключительные механические свойства (модуль Юнга многостеночных углеродных нанотрубок при растяжении больше, чем у железа) — в качестве компонентов в легких и высокопрочных композитах [2]. УНС также могут химически присоединять к себе атомы, образовывать многослойные структуры при помощи химических связей, а фуллерены могут заключать в себе различные атомы и группы атомов. Все это означает, что впереди нас ожидает дальнейший рост экспериментальных и теоретических исследований в области нанофизики и заметный прогресс в развитии современных нанотехнологий.

Авторы выражают благодарность фонду РФФИ (грант 05-07-17721) за финансовую поддержку данных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смолли Р. Е.* Открывая фуллерены (нобелевская лекция) // УФН. 1998. Т. 168. С. 324.
2. *Baughman R. H., Zakhidov A. A., de Heer W. A.* Carbon Nanotubes — the Route toward Applications // Science. 2002. V. 297. P. 787.
3. *Dekker C.* Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires // Physics Today. 1999. V. 52. P. 22.
4. *Bonard J.-M. et al.* Field Emission Properties of Carbon Nanohorn Films // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 10107.
5. *Chen Q. et al.* Ultrafast Nonresonant Third-Order Optical Nonlinearity of Fullerene-Containing Polyurethane Films at Telecommunication Wavelengths // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 2115.
6. *Li J. et al.* Theoretical Evaluation of Hydrogen Storage Capacity in Pure Carbon Nanostructures // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 2376.
7. *Cambedouzou J. et al.* Low-Frequency Excitations of C60 Chains Inserted Inside Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 041403.
8. *Roco M. C.* International Strategy for Nanotechnology Research // J. Nanoparticle Res. 2004. V. 3. P. 353.
9. *Luttinger J. M.* An Exactly Soluble Model of a Many Fermion System // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 1154.

10. *Ando T., Fowler A. B., Stern F.* Electronic Properties of Two-Dimensional Systems // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. P. 437.
11. *Terrones H. et al.* New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 1716.
12. *Hartschuh A. et al.* High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 095503.
13. *Ebbesen T. W. et al.* Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes // *Nature.* 1996. V. 382. P. 54.
14. *An B. et al.* Single Pentagon in a Hexagonal Carbon Lattice Revealed by Scanning Tunneling Microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 3696.
15. *Kolesnikov D. V., Osipov V. A.* The Continuum Gauge Field-Theory Model for Low-Energy Electronic States of Icosahedral Fullerenes // *Europhys. J. B.* 2006. V. 49. P. 465.
16. *Kolesnikov D. V., Osipov V. A.* Electronic Structure of Carbon Nanohorns near the Fermi Level // *Письма в ЖЭТФ.* 2004. Т. 79. С. 660.
17. *Volovik G. E.* Superfluid Analogies of Cosmological Phenomena // *Phys. Rep.* 2001. V. 351. P. 195.
18. *Gusynin V. P., Sharapov S. G., Carbotte J. P.* AC Conductivity of Graphene: from Tight-Binding Model to 2 + 1-Dimensional Quantum Electrodynamics // *Intern. J. Mod. Phys. B.* 2007. V. 21. P. 4611.
19. *DiVincenzo D. P., Mele E. J.* Self-Consistent Effective-Mass Theory for Intralayer Screening in Graphite Intercalation Compounds // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29. P. 1685.
20. *Wallace P. R.* The Band Theory of Graphite // *Phys. Rev.* 1946. V. 71. P. 622.
21. *Painter G. S., Ellis D. E.* Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from Variational Approach // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. P. 4747.
22. *Slonczewski J. C., Weiss P. R.* Band Structure of Graphite // *Phys. Rev.* 1958. V. 109. P. 272.
23. *Matsumura H., Ando T.* Effective-Mass Theory of Carbon Nanotube Junctions // *J. Phys. Soc. Japan.* 1998. V. 67. P. 3542.
24. *Давыдов А. С.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
25. *Cortijo A., Vozmediano M. A. H.* Electronic Properties of Curved Graphene Sheet // *Europhys. Lett.* 2007. V. 77. P. 47002.
26. *Osipov V. A., Kochetov E. A., Pudlak M.* Electronic Structure of Carbon Nanoparticles // *JETP.* 2003. V. 96. P. 140.
27. *Lammert P. E., Crespi V. H.* Graphene Cones: Classification by Fictitious Flux and Electronic Properties // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. P. 035406.
28. *Lammert P. E., Crespi V. H.* Topological Phases in Graphitic Cones // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 5190.
29. *Osipov V. A., Kolesnikov D. V.* Electronic Properties of Curved Carbon Nanostructures // *Roman. J. Phys.* 2005. V. 50. P. 457.

30. *Кадич А., Эделен Д.* Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М.: Мир, 1987.
31. *Osipov V. A.* A Monopole-Like Solution for Static Disclinations in Continuum Media // *Phys. Lett. A.* 1990. V. 146. P. 67.
32. *Kochetov E. A., Osipov V. A.* Gauge Theory of Disclinations on Fluctuating Elastic Surfaces // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1999. V. 32. P. 1961.
33. *Osipov V. A.* Aharonov–Bohm Effect in Planar Systems with Disclination Vortices // *Phys. Lett. A.* 1992. V. 164. P. 327.
34. *Вейнберг С.* Гравитация и космология. М.: Мир, 1975.
35. *Gallup G. A.* The Application of Zero-Range Potentials to the Electronic Properties of Footballene, C60 // *Chem. Phys. Lett.* 1991. V. 187. P. 187.
36. *Manousakis E.* Electronic Structure of C60 within the Tight-Binding Approximation // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 10991.
37. *Mintmire J. W. et al.* Local-Density-Functional Calculation of Photoelectron Spectra of Fullerenes // *Ibid.* V. 43. P. 14281.
38. *Pudlak M., Pincak R., Osipov V. A.* Electronic Structure of Spheroidal Fullerenes in a Weak Uniform Magnetic Field: a Continuum Field-Theory Model // *Phys. Rev. A.* 2007. V. 75. P. 025201.
39. *Suzura H., Ando T.* Phonons and Electron–Phonon Scattering in Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 235412.
40. *González J., Guinea F., Vozmediano M. A. H.* The Electronic Spectrum of Fullerenes from the Dirac Equation // *Nucl. Phys. B.* 1993. V. 406. P. 771.
41. *González J., Guinea F., Vozmediano M. A. H.* Continuum Approximation to Fullerene Molecules // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 172.
42. *Kane C. L., Mele E. J.* Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 197402.
43. *Bellucci S., Gonzalez J., Onorato P.* Crossover from the Luttinger-Liquid to Coulomb-Blockade Regime in Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 186403.
44. *Osipov V. A., Kochetov E. A.* Dirac Fermions on Graphite Cones // *JETP Lett.* 2001. V. 73. P. 631.
45. *Charlier J.-C., Rignanese G.-M.* Electronic Structure of Carbon Nanocones // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 5970.
46. *Bonard J.-M. et al.* Field Emission Properties of Carbon Nanohorn Films // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. P. 10107.
47. *Berber S., Kwon Y.-K., Tomanek D.* Electronic and Structural Properties of Carbon Nanohorns // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 62. P. R2291.
48. *Iijima S., Ayayan P. M., Ichihashi T.* Growth Model for Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 3100.
49. *Terrones H., Terrones M.* Curved Nanostructured Materials // *New J. Phys.* 2005. V. 5. P. 1261.

50. *Tamura R., Tsukada M.* Disclinations of Monolayer Graphite and Their Electronic States // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 7697.
51. *Terrones H., Terrones M.* Quasiperiodic Icosahedral Graphite Sheets and High-Genus Fullerenes with Nonpositive Gaussian Curvature // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 55. P. 9969.
52. *Грин М., Шварц Дж., Виттен Э.* Теория суперструн. Т. 2. М.: Мир, 1990.
53. *Osipov V. A.* Extension of Kadić–Edelen Gauge Model: Electronic Properties of Defect Systems // *Physica A.* 1991. V. 175. P. 369.
54. *Abrikosov A. A., Jr.* Fermion States on the Sphere S^2 // *Intern. J. Mod. Phys. A.* 2005. V. 17. P. 85.
55. *Manousakis E.* Electronic Structure of C60 within the Tight-Binding Approximation // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 10991.
56. *Lin Y.-L., Nori F.* Quantum Interference on the Kagome' Lattice // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 15953.
57. *Tang A. C., Huang F. Q., Liu R. Z.* Electronic Structures of Fullerenes C_n with Ih Symmetry and $n = 20k^2$ // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 7442.
58. *Pérez-Garrido A., Alhama F., Katada D. J.* Electronic Structure of Fullerenes with Defects // *Chem. Phys.* 2002. V. 278. P. 71.
59. *Dai H.* Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges // *Surface Sci.* 2002. V. 500. P. 218.
60. *Kane C. L., Mele E. J.* Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 78. P. 1932.
61. *Елецкий А. В.* Углеродные нанотрубки // *УФН.* 1997. Т. 167. С. 945.
62. *Kim P. et al.* Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 1225.
63. *Rubio A.* Spectroscopic Properties and STM Images of Carbon Nanotubes // *Appl. Phys. A.* 1999. V. 68. P. 275.
64. *Kolesnikov D. V., Osipov V. A.* Geometry-Induced Smoothing of van Hove Singularities in Capped Carbon Nanotubes // *Europhys. Lett.* 2007. V. 78. P. 47002.
65. *Chern R.-L., Liu X.-X., Chang C.-C.* Particle Plasmons of Metal Nanospheres: Application of Multiple Scattering Approach // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76. P. 016609.
66. *Trice J. et al.* Pulsed-Laser-Induced Dewetting in Nanoscopic Metal Films: Theory and Experiments // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 235439.
67. *Persson A. I. et al.* Solid-Phase Diffusion Mechanism for GaAs Nanowire Growth // *Nature Materials.* 2004. V. 3. P. 677.
68. *Prinz V. Ya. et al.* A Technique for Fabricating InGaAs/GaAs Nanotubes of Precisely Controlled Lengths // *Nanotechnology.* 2002. V. 13. P. 231.
69. *Kammerer C.* Photoluminescence Up-Conversion in Single Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87. P. 207401.

70. Ruiz-Hitzky E. *et al.* Nanocomposite Materials with Controlled Ion Mobility // *Adv. Mater.* 2004. V. 7. P. 180.
71. Sen R. B-C-N, C-N and B-N Nanotubes Produced by the Pyrolysis of Precursor Molecules over Co Catalysts // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 671.
72. Rubio A., Corkill J. L., Cohen M. L. Theory of Graphitic Boron Nitride Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 5081.
73. Zhang M. *et al.* Why Silicon Nanotubes Stably Exist in Armchair Structure // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 379. P. 81.
74. Singh A. K. *et al.* Magnetism in Transition-Metal-Doped Silicon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 146802.
75. Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-Assembly at All Scales // *Science.* 2002. V. 295. P. 2418.
76. McHenry M. E. *et al.* Superparamagnetism in Carbon-Coated Co Particles Produced by the Kratschmer Carbon Arc Process // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 11358.
77. Балыкин В. И. Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур // *УФН.* 2007. Т. 177. С. 780.
78. Liu R. S. *et al.* Assembling Ferromagnetic Single-Electron Transistors by Atomic Force Microscopy // *Nanotechnology.* 2007. V. 18. P. 055302.
79. Parthangal P. M., Cavicchi R. E., Zachariah M. R. A Generic Process of Growing Aligned Carbon Nanotube Arrays on Metals and Metal Alloys // *Ibid.* P. 185605.