

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Лаборатория теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова

На правах рукописи
?УДК 539.12.01

КОЛЕСНИКОВ
Дмитрий Владимирович

**Электронные свойства углеродных
наноструктур различной геометрии**

Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук

В.А. ОСИПОВ

Дубна 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>ВВЕДЕНИЕ</i>	3
1. ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	15
1.1 Уравнение Дирака в УНС	15
1.2 Учёт влияния дисклинаций на электронную структуру УНС: калибровочные поля	24
1.3 Учёт кривизны поверхности УНС	30
1.4 Ограничения модели и возможность её расширения	32
2. УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОНУСА И НАНОХОРНЫ	35
2.1 Электронные свойства наноконусов	35
2.2 Углеродные нанохорны. Локальная металлизация	39
2.3 УНС с отрицательной кривизной: "surplus-angle cone"	45
3. ФУЛЛЕРЕНА И ЗАКРЫТЫЕ НАНОТРУБКИ	57
3.1 Сферические фуллерены: модель	58
3.2 Сферические (Ih)-фуллерены: точное решение	64
3.3 Углеродные нанотрубки: простейшие электронные свойства и модель полусферической крышки	70
3.4 Закрытые углеродные нанотрубки: электронные свойства	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему моменту известно много типов наноструктур. Примерами таковых могут являться металлические наночастицы (а так же наноплёнки) [1, 2], наноструктуры, нанотрубки и квантовые точки на основе арсенида галлия (GaAs/AlGaAs) [3, 4, 5], различного рода наночастицы, включаемые в композитные материалы [6], углеродные наноструктуры, которые будут описаны ниже, а так же нанотрубки на основе бора [7, 8] и кремния [9, 10]. Основным методом получения наноструктур в значительных количествах является самосборка (self-assembly) [11], при этом внешние условия подбираются таким образом, чтобы образование желательного типа наноструктур было бы наиболее вероятно. На этом принципе основывается как первая установка для получения фуллеренов Смолли [12], так и установка с дуговым разрядом Кречмера-Хаффмана [13]. Методы получения наноструктур, относящиеся к типу "снизу-вверх" (сборка из компонент меньшего размера) также получают развитие [14], но они являются менее эффективными для относительно простых структур. Электронные микроскопы при этом используются не для сборки структур, но для манипуляции готовыми структурами (при создании различных устройств, исполь-

зующих их) [15] и исследования свойств последних [16]. Также есть методы получения наноструктур, близкие к первой группе и являющиеся по-сути химическими [17]. 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 лёгких и высокопрочных композитах [18, 19].

Как известно, электронные свойства наноструктур отличны от электронных свойств твёрдых тел. Такое отличие определяется как их размером, так и свойствами их структуры. Наиболее близким к наноструктурам феноменом в твёрдом теле будут свойства вблизи поверхности (связанные как с электронной структурой, так и с плазмонами), а кроме того- свойства вблизи различных топологических дефектов, дислокаций и дисклинаций, а также других дефектов типа вакансий. При этом для случая наноструктур их свойства, связанные с малой пространственной размерностью, малыми размерами и/или топологическими дефектами (которые служат в наноструктурах структурообразующими) являются основными. Хорошо известно, что для случая низкой размерности могут появляться принципиально новые эффекты- Люттинджеровская жидкость для одномерных проводников

[20], особенности, связанные с эффектом Холла и Вигнеровской кристаллизацией в двумерных системах [21, 22], а так же "искусственные атомы" с контролируемым дискретным спектром и.

Углеродные наноструктуры (УНС) включают в себя такие типы структур, как графеновые полосы (carbon nanoribbons), сферические и сфероидальные фуллерены, в качестве предельного случая последних - закрытые нанотрубки, а так же открытые нанотрубки, наноконуса и нанохорны, многослойные и комбинированные наноструктуры (пример - "гороховый стручок" $C_{60}@CNT$ - представляет собой фуллерены, размещённые в углеродной нанотрубке [23]). 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. Необходимо отметить, что большинство углеродных наноструктур родственны скорее графиту и графену, а не алмазу, то есть внутри каждого слоя атомы соединены sp_2 - связями, а между слоями в многослойных наноструктурах существует только слабое взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Этот факт определяет подход к УНС, определяющий их через мысленную процедуру "сборки" из графитовой плоскости (или плоскостей), путём введения в неё различных дефектов. Для однослойных углеродных наноструктур, не содержащих "дырок" (разрывов sp_2 - связей), эта "cut-and-paste" процедура является введением в графитовую плоскость дисклинаций (топологических дефектов вращения), что можно представить как раз-

резание краёв и вставление или удаление сектора поверхности, с последующей ”склеивкой” краёв. Таким образом, дисклинации определяют геометрические свойства наноструктур, а следовательно- и электронные свойства в одноэлектронном приближении. Основной задачей данной диссертации является исследование электронных свойств углеродных наноструктур в рамках описанного выше подхода.

Основными факторами, определяющими электронные свойства углеродных наноструктур (УНС), являются дисклинации и форма поверхности, при этом последняя сама по себе определяется дисклинациями. Первая глава посвящена теоретико-полевому формализму, в котором дисклинации учитываются через введение двух типов калибровочных полей, а форма поверхности- через тетрадный формализм. Следуя [24], теоретико-полевой подход вводится в рамках $(\vec{k} \cdot \vec{p})$ -приближения. Исходя из наличия в графитовой плоскости (графене) двукратно вырожденной функции Блоха, доказывается тождественность уравнения, описывающего амплитуды Блоховских функций уравнению Дирака в двух пространственных измерениях с нулевой массой. Особое внимание уделяется существованию двух независимых K -точек, важное для дальнейшего развития формализма. Простейшие электронные свойства графена легко вычислимы, ”релятивистская” зависимость энергии квазичастицы от её волнового вектора (отсчитываемого от K -точки, роль скорости света играет скорость электронов на поверхности Ферми V_F) подтверждается различными эксперимен-

тами [25]. "Безмассовость" квазичастиц приводит к ряду необычных электронных свойств, таких как невозможность локализовать электроны в графене в потенциальной яме (парадокс Клейна). Вычисленные в Главе 1 электронные свойства плоского и бездефектного графена (в первую очередь зависимость плотности электронных состояний от энергии) будут применяться в дальнейшем в качестве граничных условий для более сложных моделей. Далее рассматривается учёт кривизны поверхности УНС, вводимой согласно [26] в рамках тетрадного формализма. Поскольку УНС в рамках используемого подхода можно считать релаксирующей двумерной поверхностью, изменяющей свою форму для минимизации упругой энергии [27, 28], кривизна двумерных углеродных наноструктур (принимая, что локально решетка УНС везде совпадает с решеткой графена, кроме отдельных точек дефектов) непосредственно связана с наличием дисклинаций. Положительные дисклинации считаются порождающими положительную Гауссову кривизну, отрицательные- отрицательную. В работах Ламмерта и Креспи [29, 30] было рассмотрено калибровочное поле, появляющееся при введении дисклинаций в графитовую плоскость. В продолжении Главы 1 рассматривается необходимость введения такого поля в исходном контексте $(\vec{k} \cdot \vec{p})$ -приближения и эффективного уравнения Дирака а так же необходимость введения другого- Абелевого поля, должно присутствовать ещё до рассмотренного приближения (см. так же статью [31]). Делается акцент на связи мощности дис-

клинации с геометрическими свойствами порождаемой ей поверхности (конкретно- спиновой связностью, которую так же можно формально рассматривать в качестве поля). В конце Главы 1 рассмотрены ограничения используемой теоретико-полевой калибровочной модели и возможности её дополнения и расширения.

Простейшей областью применения построенной модели являются УНС с поверхностью, порождаемой одной или несколькими близко расположенными дисклинациями (пятиугольниками). Такими УНС являются наноконуса, содержащие от одного до пяти пятиугольных колец в своей вершине. Считая, что такие структуры имеют коническую форму, можно построить точно решаемую модель, которая была развита в статье [29, 30]. Уравнения модели, описывающие поведение "спиновой" волновой функции и в конечном итоге электронную плотность, представляют собой систему двух связанных дифференциальных уравнений первого порядка на полубесконечном отрезке. Так как конус считается неограниченно большим и используется континуальный подход, описанная задача на собственные значения имеет непрерывный спектр, причём из точного решения следует, что он не имеет запрещённых зон. Единственным ограничением, производящим отбор волновой функции, являются граничное условие на границе отрезка, соответствующей вершине конуса. Это условие играет ключевую роль, и вместе с тем как экспериментальные данные, так и расчеты в рамках теории упругости [27, 28] указывают на плавное изменение кри-

визны в вершине структур, порождаемых из плоскости расположенными близко дисклинациями. Так как полная модель с геометрией, полученной из решения задачи теории упругости является излишне сложной в рамках используемого подхода, в Главе 2 рассматривается модель с геометрией двухполостного гиперboloида вместо геометрии конуса (а так же отсутствующим в модели Креспи вторым Абелевым полем дефекта). Изменение модели приводит к исчезновению аналитического решения, однако оказалось возможным получить приближенное решение, используя точно найденные решения при нулевой энергии (т. е. энергии Ферми) [31, 32]. Вдали от дисклинации, где волновые функции исследуемой модели совпадают с таковыми для конуса, можно проследить за уменьшением влияния дисклинации (как её калибровочных полей, так и вызванного ей искривления), так что вдали от дисклинации зависимость плотности электронных состояний совпадает с зависимостью плотности состояний от энергии для графена. Используя описанное выше поведение плотности состояний, для наиболее интересного класса наноконусов, содержащих ровно пять дисклинаций - для нанохорнов показывается существование локальной металлизации вблизи вершины.

В продолжении главы строится и исследуется модель, описывающая графен с отрицательной кривизной. Предполагая, что графеновая плоскость является нерастяжимой, показывается, что введение в неё отрицательных дисклинаций приводит к образованию "конуса с

избытком угла” - поверхности с бесконечной Гауссовой кривизной в центре. Если в такой модели отбросить радиальные компоненты калибровочных полей, связанные с отсутствием аксиальной симметрии, то задача сводится к решенной ранее задаче об обычном конусе (см. [29, 30]).

Исторически углеродные наноконуса были открыты позже других наноструктур, в первую очередь фуллеренов и углеродных нанотрубок. Теоретико-полевые модели электронных свойств (1h)-фуллеренов и углеродных нанотрубок произвольной хиральности были рассмотрены в работах [34, 35] и [36] соответственно. Для фуллеренов существенную роль играет замкнутость поверхности (и конечность), сохраняющаяся и в континуальном приближении. По аналогии со случаем наноконусов каждая особая точка налагает граничное условие на решения уравнений модели. При построении модели на поверхности сферы возникают две особые точки (в сферических координатах соответствующие полюсам сферы), которые дают два независимых граничных условия. Для удовлетворения обоим граничным условиям спектр должен быть существенно дискретен, причём зависимость ”масштаба” энергии спектра от размера хорошо описывается законом обратной пропорциональности (что говорит о том, что фуллерены представляют собой с достаточной степенью точности описание двумерный объект). В цитируемой работе была построена полевая модель с ”размазанным” источником калибровочного неабелевого поля (аналогич-

ным источнику "магнитного монополя" фиксированного заряда) и найдены нуль-моды. Что же касается углеродных нанотрубок, основным свойством которых является значительная (по сравнению с поперечным размером) длина, то построенная в [36] модель является в настоящее время стандартной для описания низкоэнергетических возбуждений, транспортных свойств и т. д. Основной особенностью модели является разделение всех нанотрубок на два больших класса- "чистых" металлических и полупроводящих, имеющих запрещённую зону обратно пропорциональную радиусу (если учитывать ещё и добавки более высокого порядка, из первого класса можно выделить "слабо" полупроводящие с небольшой запрещенной зоной). На границе зоны плотность состояний стремится к бесконечности, что известно как Ван-Хововские сингулярности. Сингулярности в зависимости плотности электронных состояний от энергии на границе зоны, а так же на регулярном расстоянии от неё (на границах зон в другом канале) связаны с эффективным уменьшением размерности нанотрубки (при описании плотности состояний нанотрубка считается эффективно одномерной). Нанотрубки могут быть открытыми или закрытыми, причем в последнем случае шесть пятиугольников (необходимых для закрывания нанотрубки без разрыва связей) согласно так называемому "правилу изолированных пятиугольников" будут распределены по закрывающей крышке более или менее равномерно.

В Главе 3 рассматривается полевая модель, описывающая электрон-

ные состояния сферических фуллеренов (Ih)-типа. За основу была взята цитируемая выше модель Гонзалеса и др. [34, 35]. Суть используемой модели- использование приближения "размазанного поля", когда вместо двенадцати единичных источников роля, соответствующих дисклинациям, вводится гомогенный распределённый источник поля, так что модель сохраняет однородность при включении в неё полей (а уравнения сохраняют аксиальную симметрию). Для (Ih)- фуллеренов такое поле аналогично полю магнитного монополя, помещённого в центр фуллерена. Было произведено дополнение и обоснование этой модели с использованием формализма, описанного в 1 главе; было показано, что наличие двух калибровочных полей (Абелевого и неабелевого) в итоге соответствует двум монополям с зарядами $5/2$ и $1/2$, что отлично от указанного в цитируемой работе. Как и для случая [34], вводится дополнительное "изоспиновое" расщепление задачи, но оно отделяется от К-спинового расщепления, не дающего вклада в оператор момента. Была поставлена и аналитически решена задача на энергетический спектр и собственные функции (Ih)-фуллеренов. Сферические фуллерены разделяются по симметрии своей кристаллической решетки на два типа- (I) и (Ih), в зависимости от отсутствия/наличия зеркальной симметрии решетки. В третьей главе также рассматривается модель с "размазанным полем" для (I)- фуллеренов, однако построить точно решаемую модель для такого случая не представляется возможным. Необходимо также отметить, что в некоторых случаях (а именно-когда

фактор, отвечающий за поле трансляции равен нулю, см. ниже) модель для (I)- фуллеренов полностью сводится к модели для (Ih)- фуллеренов.

Закрытые углеродные нанотрубки (рассматриваемые как полубесконечные объекты) состоят из двух областей- полусферической области крышки, содержащей шесть пятиугольников и цилиндрической трубки. Принимая, что крышка представляет собой в точности половину сферического фуллерена (содержащую ровно шесть пятиугольников), удалось построить модель, описывающую электронные свойства закрытой нанотрубки. В последней части третьей главы показано, что из двух возможных типов сферических фуллеренов (I и Ih) (Ih)-тип закрывает всегда только нанотрубки металлического типа, а (I)-тип-металлические или полупроводящие, в зависимости от радиуса. Используя исследованное ранее приближение "размазанного поля", для модели закрытой нанотрубки поле в области крышки считается совпадающим с полем фуллерена (так как топологическая характеристика закрытой нанотрубки совпадает с плоским случаем, дополнительного "изоспинового" расщепления не вводится). В области трубки поле принимает значение, согласующееся с ранними моделями [36]. В рамках используемого самосогласованного формализма, таким образом, соответствие (Ih)- и эквивалентным им фуллеренов металлическим нанотрубкам прямо следует из непрерывности калибровочных полей в области соединения крышки с нанотрубкой. Проведённое численное ре-

шение уравнений модели показало для обоих случаев полупроводящей и металлической нанотрубок общее уменьшение плотности состояний в области крышки, а так же неожиданное исчезновение Ван-Хововских сингулярностей (замена их на пики конечной высоты, увеличивающиеся при удалении от крышки). Максимум пиков находится при энергии, большей чем граница зоны рассматриваемого канала. Ван-Хововские сингулярности и их "размывание" подробно изучаются в настоящее время как экспериментально [37, 38], так и теоретически, но ранее в рамках одноэлектронной задачи (без введения кулоновского взаимодействия, беспорядка и т. п.) размывание Ван-Хововских сингулярностей не рассматривалось. В заключении Главы 3 изложен оригинальный результат, объясняющий "размывание" Ван-Хововских сингулярностей геометрическим механизмом. Анализ асимптотического решения модели вдали от крышки и на границе зоны позволил качественно описать переход конечных пиков в сингулярности при удалении от крышки.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и основывается на работах [31, 32, 33, 42, 43, 44, 45].

Глава 1

ТЕОРЕТИКО-ПОЛЕВОЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

В данной главе вводится теоретико-полевого формализм, описывающий электронные свойства отдельной графитовой плоскости вблизи энергии Ферми. Строится калибровочная теоретико-полевая модель, учитывающая наличие в углеродной наноструктуре дисклинаций (через введение двух типов калибровочных полей) , и искривления поверхности, порождаемой последними. Обсуждаются ограничения модели и возможности её расширения.

1.1 Уравнение Дирака в УНС

Введём определение углеродной наноструктуры. В данной диссертации однослойной углеродной наноструктурой, или просто *углеродной наноструктурой (УНС)* будет называться структура со следующими основными свойствами:

1. Состоящая из атомов углерода, соединяющихся связями *sp²*-типа так, что каждый атом углерода соединен с тремя другими (таким об-

разом, локально решетка УНС представляется эквивалентной двумерной шестиугольной решетке);

2. Состоящая из шести-, а так же в меньшей степени пяти- и семиугольных колец;

3. Имеющая один слой, которому можно сопоставить поверхность с определённой метрикой.

Из первого пункта следует, что структура не должна иметь разрывов химических связей. Везде, кроме вершин пяти- и семиугольников, решетка УНС локально подобна решетке графена. Таким образом, определение УНС введено нами таким образом, чтобы любая УНС (к числу которых относятся однослойные фуллерены и нанотрубки, наноконуса и нанохорны) может быть описана как искривлённая двумерная поверхность с дисклинациями (соответствующими пятиугольникам и шестиугольникам в решетке). Теоретико-полевая калибровочная модель позволяет сопоставить конкретной УНС некоторое уравнение на искривлённой поверхности (ниже будет показано, что это уравнение является безмассовым уравнением Дирака), а дисклинациям в УНС-набор калибровочных полей, учитывающий их включение. Необходимо отметить, что для многослойных наноструктур также был применён подобный подход, приводящий к более сложной системе связанных уравнений. Но введение кривизны в подобные системы может привести к необходимости учитывать геометрический потенциал, связанный с движением в нормальном направлении поверхности [46]. Для

однослойных УНС же этот член подавляется благодаря их двумерности (бесконечной эффективной массе в нормальном направлении). Ближайшей аналогией УНС с единичной дисклинацией будет Абрикосовский вихрь в сверхтекучей жидкости [47], или модель космической струны. Топологические дефекты имеют значительное влияние на электронные свойства УНС как вблизи дефекта, так и на значительном удалении от него, медленно ослабляясь с расстоянием. Вместе с тем, дисклинации являются структурообразующими дефектами в УНС, и в лидирующем приближении для полевой модели можно рассматривать при низких энергиях только одноэлектронные свойства твёрдого тела (то есть без учёта взаимодействия квазичастиц между собой и с атомами решетки). Как будет показано ниже, собственные ”одноэлектронные” свойства полевой модели существенно отличаются от свойств типичных твёрдых тел, приводя к локальным и глобальным изменениям спектра и электронных свойств.

Простейшим примером плоской УНС является отдельная графитовая плоскость (если её размеры являются микроскопическими, она называется графеном). Ниже будет произведён вывод уравнения, описывающего низкоэнергетические состояния (соответствующие π -электронным возбуждениям) для такой структуры, следуя [24].

Известно, что отдельная графитовая плоскость, обладающая шестиугольной решеткой, имеет элементарную ячейку, состоящую из двух атомов (показано на рисунке 1.1). Поскольку на один атом в такой

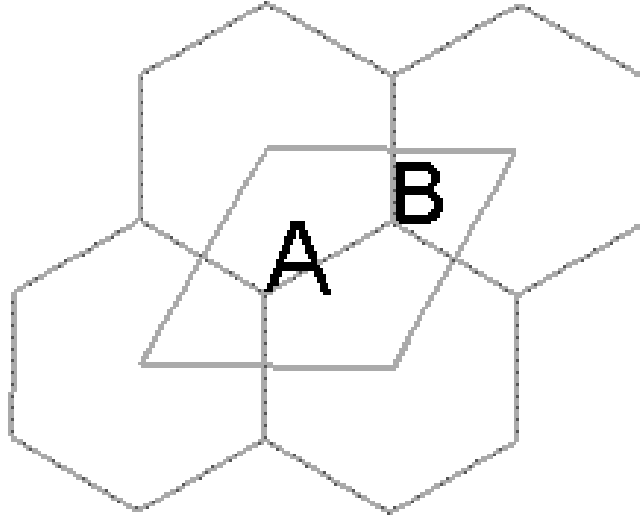


Рис. 1.1: Элементарная ячейка графитовой плоскости,
состоящая из двух типов атомов А и В

решетке эффективно приходится половина π -электрона, при энергии Ферми E_F в графитовой плоскости основное состояние является дважды вырожденным, что соответствует двум функциям Блоха, локализованным на одной из двух подрешеток (см. Рис. 1.2).

Исследование простейших электронных свойств и дисперсионного соотношения в графитовой плоскости было предпринято в работах [48, 49, 50]. Дисперсионное соотношение для графитовой плоскости в приближении сильной связи определяется формулой

$$E_k = \pm \gamma_1 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) \cos\left(\frac{ak_x}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)}, \quad (1.1)$$

где γ_1 - интеграл перекрытия, a - постоянная решетки. Графически поведение дисперсионного соотношения показано на Рис. 1.3. Энергии Ферми соответствуют две независимые точки в зоне Бриллюэна, обо-

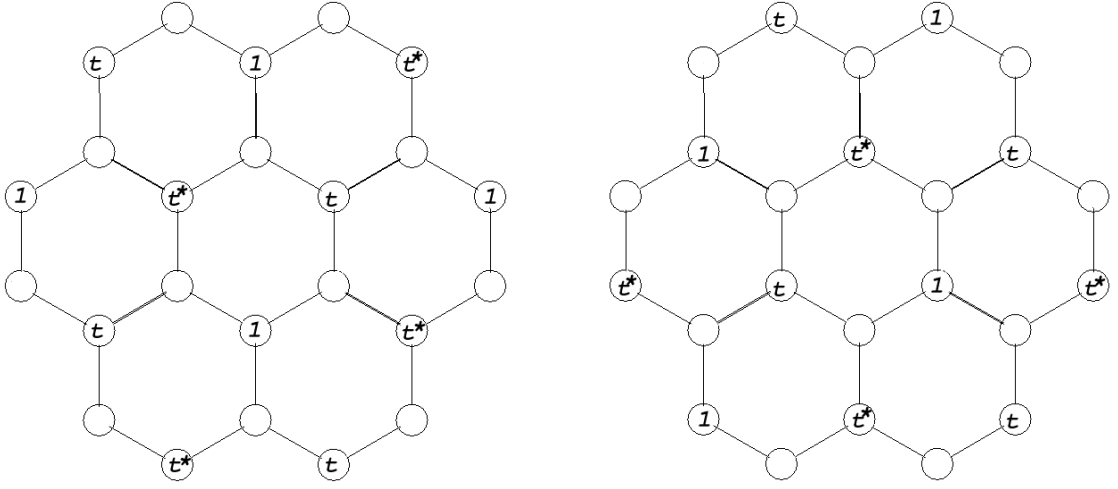


Рис. 1.2: Микроскопические функции Блоха $\psi_1^S(\vec{K}, \vec{r})$, $\psi_2^S(\vec{K}, \vec{r})$ (смотри ниже). Каждая из функций не равна нулю только на своей подрешётке. Здесь $t = e^{i2\pi/3}$, пустой кружок соответствует нулевому значению.

значаемые \vec{K} , или K (K_+)-точка- вершина шестиугольника, и противоположная вершина $-\vec{K} = \vec{K}_-$, или K_- -точка. Вблизи этих точек закон дисперсии является линейным:

$$E - E_F = \hbar V_F |\vec{\kappa}|, \quad (1.2)$$

$\vec{\kappa} = \vec{k} - \vec{K}$ и определяется одной константой- скоростью Ферми V_F . Это позволяет использовать $(\vec{k} \cdot \vec{p})$ - приближение (разложение (1.2)) и написать волновую функцию в виде

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = f_1^K(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}} \Psi_1^S(\vec{K}, \vec{r}) + f_2^K(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\vec{r}} \Psi_2^S(\vec{K}, \vec{r}) + \dots, \quad (1.3)$$

(здесь $\Psi_{1,2}^S$ - микроскопич. функции Блоха, см. Рис. 1.2) где можно дописать аналогичные члены для \vec{K}_- . Имеем по определению функции Блоха, что

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

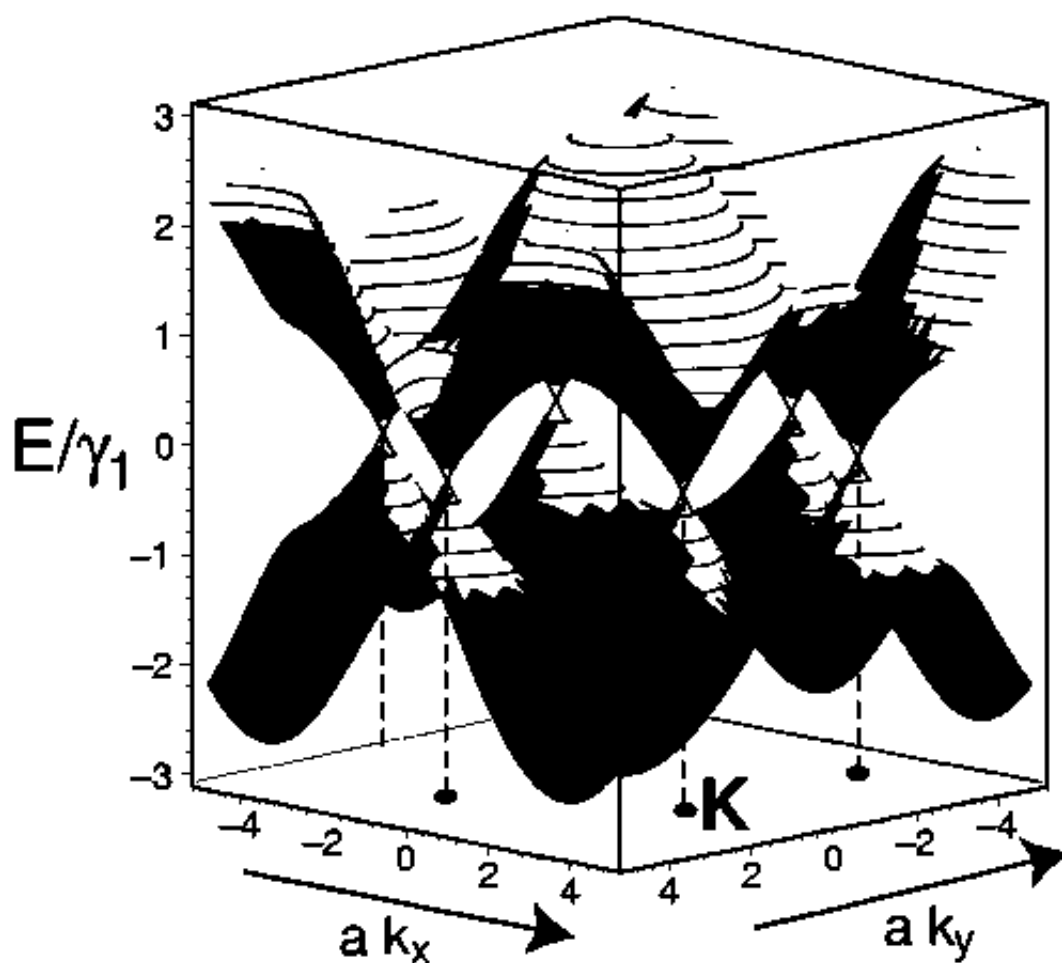


Рис. 1.3: Дисперсионное соотношение для графитовой плоскости (1.1). Слева показана одна из шести (или из двух независимых) K -точек.

и

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

Сохраняя в исходном уравнении Шредингера члены порядка не выше κ , можно получить, что уравнение, описывающее (медленно меняющи-

еся) амплитуды функций Блоха, имеет вид секулярного уравнения

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

Здесь $\vec{p}_{ij} = \int \Psi_i^{S*}(\vec{K}, \vec{r}) \hat{p} \Psi_j^S(\vec{K}, \vec{r}) d\vec{r}$. Перейдя к координатному представлению волновой функции вместо импульсного, можно получить, что матрица в левой части последнего уравнения может быть представлена в виде

$$\begin{pmatrix} 0 & \vec{e}_1 - i\vec{e}_2 \\ \vec{e}_1 + i\vec{e}_2 & 0 \end{pmatrix},$$

Таким образом, будем иметь уравнение со стандартными матрицами Паули в левой части

$$-i\sigma_i \partial_i \psi(r) = E\psi(r), \quad (1.4)$$

, где $\psi = (f_1^K(\vec{r}); f_2^K(\vec{r}))^T$ - амплитуды, фурье-преобразованные к нормальному пространству, 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 учёта взаимодействий и дефектов уравнения для амплитуд, относящихся к K и K_- не связаны, и уравнение для K_- может быть приведено к тому же виду. Уравнение (1.4) 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 $\sigma_3 \psi_E = \psi_{-E}$, то есть собственные функции и спектр всегда симметричны относительно изменения знака

энергии. Можно подробнее отследить, как происходит введение используемого приближения, следуя [41]: распишем микроскопическую волновую функцию Ψ в виде

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \psi_A(\vec{K}, \vec{r}) F_A^K(\vec{r}) + e^{i\chi_1} \psi_B(\vec{K}, \vec{r}) F_B^K(\vec{r}) + \\ & + e^{i\chi_2} \psi_A(\vec{K}_-, \vec{r}) F_A^{K_-}(\vec{r}) + e^{i\chi_3} \psi_B(\vec{K}_-, \vec{r}) F_B^{K_-}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $\psi_{A,B}(\vec{K}_{\pm}, \vec{r})$ - функции Блоха, соответствующие одной из подрешеток А или В, т. е. определенные при $\vec{r} = \vec{R}_{A,B}$, а $F_{A,B}^{K_{\pm}}(\vec{r})$ - их медленно меняющиеся амплитуды, после перехода к континууму определенные при $\vec{r} \in \mathbb{R}^2$. Функции Блоха определены с точностью до произвольных фаз χ . Можно показать, что столбец, составленный из F , ведет себя при поворотах как спинор (в частности, меняет знак при повороте на 2π).

Посчитаем плотность состояний для графитовой плоскости: по известной формуле [39] для размерности, равной двум

$$DoS(E) = \frac{gV}{4\pi^2} \oint_{\epsilon=E} \frac{dS}{|\text{grad}_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k})|}, \quad (1.6)$$

подставив (1.2) будем иметь

$$DoS(E) = \frac{gV|E|}{2\pi}, \quad (1.7)$$

где $g = 4$ - вырожденность электронных состояний, а V - объём ячейки. В дальнейшем будем мерить $DoS(E)$ в произвольных единицах и считать, что для плоскости $DoS(E) \sim |E|$. Видно, что графен представляет собой (полу)металл с нулевой запрещенной зоной.

В дальнейшем будет произведено развитие понятия плотности состояний для случая структуры с искривлённой поверхностью. В используемом нами теоретико-полевым континуальном подходе будет подсчитываться плотность состояний на единицу поверхности $LDoS(E, x)$ (имеющая смысл вероятности нахождения квазичастицы на элементарной поверхности в данной точке x в диапазоне энергий от E до $E + dE$), которая будет представлять собой квадрат модуля соответствующим образом нормализованной (для дискретного или непрерывного спектра) волновой функции:

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

где суммирование по квантовым числам k производится благодаря наличию дельта-функции только для энергии E . Очевидно, что в континуальном пределе проинтегрированная по поверхности плотность состояний даст обычное определение DoS (1.6). В работе Кортиго и Возмедиано [40] приводится другое определение плотности состояний как мнимой части функции Грина $Im G_E(x, x)$. Такой подход позволяет достаточно просто подсчитать вклад кривизны и полей в первом порядке теории возмущений. Но в данной диссертации используется 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 Учёт влияния дисклинаций на электронную структуру УНС:

калибровочные поля

Наличие в шестиугольной решетке углеродной наноструктуры пяти- или семиугольного кольца с точки зрения теории дефектов называется дисклинацией. Дисклинация порождает как искривление поверхности УНС, так и (в рамках используемого подхода) два калибровочных поля. Одно из этих полей следует из теории упругости в "нерасширительном" приближении (для нерастяжимой, но свободно изгибающейся поверхности) [51], а другое есть следствие нетривиальных граничных условий, которым подчиняется спинорная волновая функция [29, 30]. Найдём второе поле методом, описанным в [31].

В формуле (1.5) члены с K_+ и с K_- являются независимыми в том смысле, что любое унитарное преобразование типа $\psi \rightarrow U\psi$, где U — унитарная матрица (считаем её диагональной по A/B части), никак не изменит уравнение (1.4). Введем "изоспиновые" матрицы τ , смешивающие K_+/K_- части по аналогии с матрицами σ , смешивающими A/B части. Можно заметить, что при повороте на угол π подрешетка A переходит в подрешетку B и наоборот (что можно записать, как $\vec{R}_{A,B-} = R(\pi)\vec{R}_{B,A}$). Запишем (1.5) для повернутого на π вектора \vec{R} , но только для членов, содержащих K_- :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) = & \psi_A(\vec{K}, \vec{r})F_A^K(\vec{r}) + e^{i\chi_1}\psi_B(\vec{K}, \vec{r})F_B^K(\vec{r}) + \\ & + e^{i\chi_2}\psi_A(\vec{K}, \vec{r}_-)F_A^{K-}(\vec{r}_-) + e^{i\chi_3}\psi_B(\vec{K}, \vec{r}_-)F_B^{K-}(\vec{r}_-), \end{aligned} \quad (1.8)$$

где $\vec{r} = \vec{R}_{A,B}$. Можно видеть, что (1.8) не содержит в явном виде \vec{K}_- . На подрешётках A, B микроскопическая волновая функция будет иметь вид

$$\begin{aligned}\Psi_A(\vec{R}_A) &= \exp(i\vec{K}\vec{R}_A)F_A^K(\vec{R}_A) + e^{i\chi_3} \exp(i\vec{K}\vec{R}_{B-})F_B^{K-}(\vec{R}_{B-}) \\ \Psi_B(\vec{R}_B) &= e^{i\chi_1} \exp(i\vec{K}\vec{R}_B)F_B^K(\vec{R}_B) + e^{i\chi_2} \exp(i\vec{K}\vec{R}_{A-})F_A^{K-}(\vec{R}_{A-}).\end{aligned}\quad (1.9)$$

Пусть теперь в исходной шестиугольной решетке в начале координат присутствует единичная $\pi/3$ - дисклинация. Новую решётку можно получить из старой, вырезая из последней сектор $\pi/3$ и "склеивая" края сектора. Изменение формы и положений узлов решетки пока не рассматриваем: будем полагать, следуя [29], что мы описываем плоскую решетку (сектор, полярная координата которого изменяется в пределах $0 \leq \phi < 5\pi/3$). Также полагаем, что на описываемую область наложено условие $\Psi(5\pi/3) = \Psi(0)$ (см. Рис. 1.4).

При таком механизме будем иметь для волновых функций (1.9) граничные условия, смешивающие A/B - подрешетки:

$$\Psi_{A,B}(\vec{R}'_{A,B}) = \Psi_{B,A}(\vec{R}_{B,A}), \quad \vec{R}'_{A,B} = R(5\pi/3)(\vec{R}_{B,A} - \vec{R}) + \vec{R}. \quad (1.10)$$

Можно видеть, что присутствие дисклинации ведет к появлению нетривиальных граничных условий, и таким образом к анизотропии углового распределения волновой функции. Стандартным образом проведем процедуру преобразования граничных условий в вихревое калибровочное поле. Оператор граничных условий определен через уравнение $F(\vec{R}') = \hat{M}_{60}F(\vec{R})$. Можно выбрать фазы χ таким образом, чтобы

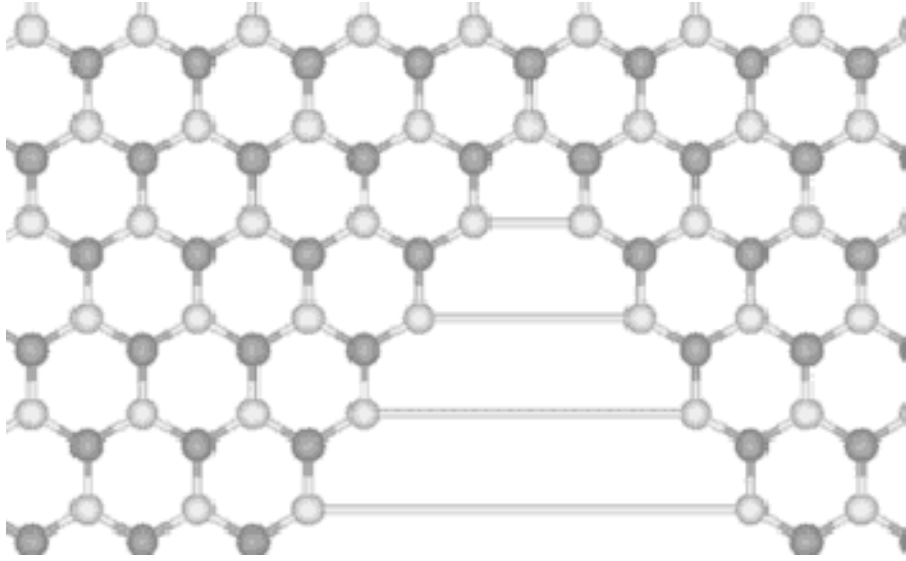


Рис. 1.4: Развёртка графитовой плоскости, из которой вырезан угол в 60° . Легко видеть, что в зоне выреза подрешетка А (белого цвета) соединяется с подрешеткой А, то есть происходит смешивание подрешеток.

искомый оператор имел вид

$$\hat{M}_{60} = -i\tau_2 \exp(-i\pi\sigma_3/6), \quad (1.11)$$

где вторая часть, содержащая σ_3 , представляет собой оператор поворота спинора на $5\pi/3$. После того, как границы разреза были ”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:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = -\hat{T}\psi(\varphi), \quad \hat{T} = i\tau_2 = e^{i\pi\tau_2/2}. \quad (1.12)$$

Здесь \hat{T} , в отличие от \hat{M}_{60} , не содержит σ -матриц (т. е. диагонален по A/B части), а содержит только τ - матрицы. Калибровочное поле

\vec{a} , необходимое для компенсации \hat{T} , будет определяться условием

$$\oint \vec{a} d\vec{r} = \frac{\pi}{2} \tau_2, \quad \hat{T} = \exp(i \oint \vec{a} d\vec{r}). \quad (1.13)$$

Аналогичную процедуру можно провести для произвольного числа дефектов, расположенных в разных точках решетки (но после перехода к континууму они должны соответствовать одной точке, которую назовём центром). Для этого нужно ввести оператор сдвига, описывающий изменение волновой функции при сдвиге на вектор $\vec{e}_1 n + \vec{e}_2 m$ (e_i - базисные вектора решетки, угол между которыми составляет $\pi/3$). Его вид-

$$\hat{T}(n, m) = \exp(i \frac{2\pi}{3} \tau_3 (n - m)). \quad (1.14)$$

Тогда оператор, создающий дефект в позиции (n, m) есть

$$\hat{M}_{60}(n, m) = \hat{T}(-n, -m) \hat{M}_{60} \hat{T}(n, m) = \hat{T}(-n, -m) \hat{M}_{60}. \quad (1.15)$$

Общий оператор, соответствующий дефектам в начале координат и точке (n, m) тогда примет вид

$$\hat{M} = \hat{M}_{60}(-n, -m) \hat{M}_{60} = \exp(i\pi(1 - \frac{2}{3}(n - m))\tau_3) \exp(-i\frac{\pi}{3}\sigma_3). \quad (1.16)$$

Ему соответствует калибровочное поле

$$\oint \vec{a} d\vec{r} = \pi(1 - \frac{2}{3}(n - m))\tau_3. \quad (1.17)$$

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, определяе-

мый процедурой, описанной в [29, 30]. Для оператора \hat{M} есть следующее наглядное представление: в τ -пространстве \mathbb{R}^3 выделим единичную сферу \mathbb{S}^2 и некоторый начальный радиус-вектор с концом на этой сфере (смотри рисунок 1.5).

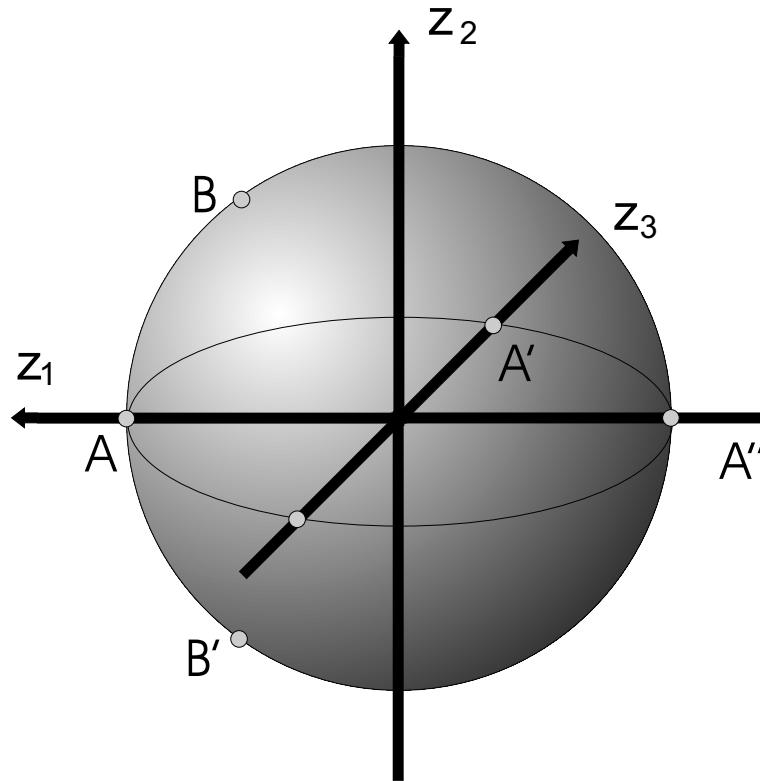


Рис. 1.5: Сфера в пространстве (z_1, z_2, z_3) . Начальный вектор лежит на оси z_1 (точка A), каждое применение оператора \hat{M}_{60} поворачивает вектор на $\pi/2$ вокруг оси z_2 (точки A', A''). Применение оператора $\hat{T}(n, m)$ поворачивает вектор на $\pm 2\pi/3$ вокруг оси z_3 (точки B, B').

Любой оператор вида $\exp(i\phi\vec{\tau}\vec{n})$, $|\vec{n}| = 1$ есть мнимая часть кватерниона вида $\sum_i (i\tau_i)z_i$, $i = 1, 2, 3$, где $i\tau_i$ - антикоммутирующие мнимые единицы, а $z_i \in \mathbb{R}$. Ему можно сопоставить вектор, повернутый на угол $\vec{\phi} = \phi\vec{n}$ относительно исходного. Операторам $\hat{M}_{60}, \hat{T}(n, m)$ бу-

дуг соответствовать вектора, 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 \vec{a} (1.17). Но если число N нечетно, то есть вектор повернут на 90° вокруг второй оси, применение оператора \hat{T} (поворот вокруг третьей оси) не изменит фазу: будем иметь $\hat{M} = \exp(i\pi N \vec{\tau} \vec{n} / 2)$, $N = 1, 3, \dots$ Действительно, для нечетного числа дефектов циркуляция будет иметь вид

$$\oint \vec{a} d\vec{r} = N \frac{\pi}{2} \tau_2, \quad (1.18)$$

а для четного

$$\oint \vec{a} d\vec{r} = \pi \left(\frac{N}{2} + \frac{2M}{3} \right) \tau_3, \quad (1.19)$$

где число M , описывающее эффективный сдвиг, принимает значение $M = 0, \pm 1$. На рисунке 1.5 видно, что для двух дефектов разница фаз (угол между точками A и B, B' на сфере) равна $\pm \pi/3$, то есть $\pm(\pi + 2\pi/3)$ с точностью до 2π , в согласии с формулой (1.19).

Второе поле, аналогичное полю напряжений дисклинации в теории упругости, определяется условием

$$\oint \vec{W} d\vec{r} = 2\pi \frac{N}{6}. \quad (1.20)$$

Оно является следствием теории упругости в приближении без расширения [51, 43].

Необходимо также указать основное уравнение для поля W на искривлённой поверхности. Для единичной дисклинации оно имеет вид

[51]

$$W^k = -\nu \varepsilon^{k\lambda} D_\lambda G(x, y), \quad (1.21)$$

где

$$D_\mu D^\mu G(x^1, x^2) = 2\pi \delta^2(x^1, x^2) / \sqrt{g}, \quad (1.22)$$

D -ковариантная производная и x^1, x^2 -координаты на многообразии Σ и $\varepsilon_{\mu k} = \sqrt{g} \epsilon_{\mu k}$ -единичный антисимметричный тензор: $\epsilon_{12} = -\epsilon_{21} = 1$. Данное определение не противоречит (1.20), и может служить для нахождения вида калибровочных полей, связанных с дисклинацией. Если считать, что источником поля является не точечный "дисклинационный заряд", уравнение (1.22) может быть обобщено заменой $\delta^2(x^1, x^2) \rightarrow \rho(x^1, x^2)$. При этом вопрос об аналогичном уравнении для неабелевого поля a_μ с распределённым зарядом остаётся открытым.

1.3 Учёт кривизны поверхности УНС

Учтём искривление поверхности УНС, следуя [51]: введем набор ортогональных векторов e_α на многообразии, описываемом метрическим тензором $g_{\mu\nu}$, преобразующихся по группе $SO(2)$,

$$e_\alpha \rightarrow e'_\alpha = \Lambda_\alpha^\beta e_\beta, \quad \Lambda_\alpha^\beta \in SO(2). \quad (1.23)$$

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 [52] 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:

$$\mathcal{D}_\mu e_\nu^a := \partial_\mu e_\nu^a - \Gamma_{\mu\nu}^\lambda e_\lambda^a + (\omega_\mu)^a_b e_\nu^b = 0, \quad (1.24)$$

(удлиннённую 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

$$(\omega_\mu)^{ab} = e_\nu^a D_\mu e^{b\nu}. \quad (1.25)$$

Таким образом, уравнение Дирака (1.4) приобретает вид

$$i\gamma^a e_a^\mu (\nabla_\mu - ia_\mu^k - iW_\mu)\psi^k = E\psi^k, \quad (1.26)$$

где a_μ^k , $k = K, K_-$ и W_μ - калибровочные поля, определяющиеся формулами (1.18-1.19) и (1.20), 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

$$\Omega_\mu = -iQ_\mu = \frac{1}{8}\omega_\mu^{ab}[\gamma_a, \gamma_b]. \quad (1.27)$$

Можно заметить, что в уравнении (1.26) τ - матрицы диагонализированы, т.е. (1.26)- два разделенных уравнения. В дальнейшем индекс k может быть опущен, что приведет к появлению знака \pm перед a_μ .

Необходимо сделать замечание по поводу процедуры введения дисклинации в недеформированную графитовую плоскость. Сначала УНС представлена как плоскость с вырезанным сектором, края которого затем "склеиваются". Граничные условия дают оператор M , содержащий оператор голономии T соответствующий a_μ , и часть вида

$\exp(-i\sigma_3\pi N/6)$. С другой стороны, УНС можно представить как искривленную поверхность со спиновой связностью Ω_μ , причем её представление в виде поля соответствует второй части $M : \oint Q_\mu dx^\mu = -\sigma_3\pi N/6$ для геометрии, порождаемой N дефектами, сосредоточенными в точке- для конуса [51]. Второму полю W_μ тогда в первом описании должен соответствовать, как можно предположить по аналогии с упругостью [27, 28], поворот при выполнении склейки, т.е. соответствие "разорванной" и "непрерывной" координат $\phi + N\phi/3 = \varphi$, $0 \leq \phi < 2\pi - N\phi/3$, $0 \leq \varphi < 2\pi$.

1.4 Ограничения модели и возможность её расширения

Существуют три основных типа описания электронных свойств УНС. Первый тип включает эмпирические методы, такие как приближения идеального электронного газа и сильной связи [53]. Вторым типом это использование *ab initio*- вычислений и методов квантовой химии [54]. Третий тип, к которому относится и калибровочная теоретико-полевая модель, включает континуальные модели использующие приближение эффективной массы [55]. Основными отличиями третьего типа являются (как и в других континуальных моделях) ограничения на размер наноструктуры и энергию.

Используемая теоретико-полевая модель создана для описания только электронов π - типа, дающих вклад в общую плотность состояний только вблизи энергии Ферми. Основное её приближение (1.2) справедливо

при энергиях порядка 0.1 eV (качественно- до единиц eV) [24, 48]. Так как $\hbar V_F = 5.39 \text{ eV \AA}$, это соответствует характерному расстоянию $5\text{-}50 \text{ \AA}$ (от трех до десятков постоянных решетки). 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 описать физику на относительно больших масштабах и при небольших энергиях. С другой стороны, *ab initio*- подход использует сложные численные методы расчета и практически ограничен по числу атомов, а значит и 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 дополнительные факторы относительно простым и известным способом.

Примерами таких факторов являются внешние электрические и магнитные поля [29, 30, 56], электрон-фононное [34, 35, 57] и электрон-электронное [58] взаимодействия. Первый тип взаимодействий включается стандартно- удлиннением производной, с учётом того, что трёхмерное электромагнитное поле является внешним для двумерной искривлённой поверхности УНС. Магнитное поле приводит к появлению уровней

Ландау фермионного типа для неограниченных наноструктур (таких, как углеродный наноконус) или расщеплению состояний в ограниченных УНС с дискретным спектром (таких, как 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). Фононные моды не привязаны к энергии Ферми электронов и потому разрушают описанную выше симметрию относительно E_F . Электрон-электронное взаимодействие приводит к смешиванию состояний различных каналов в УНС и, как следствие, влияет в первую очередь на проводимость [59], приводя в определённых случаях к кулоновской блокаде.

В данной главе был рассмотрен теоретико-полевой метод описания электронных состояний углеродных наноструктур, учитывающий влияние как структурообразующих топологических дефектов, так и кривизны поверхности структуры. В Главе 2 этот метод будет применён для описания свойств углеродных наноконусов и нанохорнов, а в Главе 3 будут рассмотрены электронные свойства сферических фуллеренов и закрытых половинками фуллеренов нанотрубок.

Глава 2

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОНУСА И НАНОХОРНЫ

В этой главе описываются основные свойства углеродных наноконусов. Строится теоретико-полевая модель углеродных наноконусов с геометрией двухполостного гиперболоида. Исследуется поведение волновой функции вблизи вершины и вдали от неё, а так же решения при энергии Ферми (нуль-моды) и строится приближение вблизи этой энергии. Исходя из низкоэнергетического приближения, для случая нанохорнов численно находятся волновые функции и плотность состояний в определённом диапазоне энергий. Делается вывод о локальной металлизации нанохорнов. Также строится модель для графена с отрицательной кривизной, вызванной отрицательными дисклинациями. Используемые приближения позволяют свести такую задачу к задаче об обычном наноконусе, решенной ранее.

2.1 Электронные свойства наноконусов

Углеродные наноконуса- это УНС, образованные введением в графитовую плоскость от одной до пяти близко расположенных положитель-

ных 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 быстро стремится к нулю. Вдали от вершины решетка локально почти совпадает по форме с плоской решеткой, что позволяет предположить сходство электронных свойств.

Простейшая модель, применяющая теоретико-полевой подход к углеродным наноконусам, была рассмотрена в [29, 30] и [60]. В этой модели поверхность является в точности конусом, и вблизи его вершины наблюдается увеличение плотности состояний, при этом вдали от вершины плотность состояний ведёт себя так же, как и для случая 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 наноконуса имеют вблизи вершины более плавное изменение кривизны (см. Рис. 2.1). Будем рассматривать модель, в которой поверхность представляет собой одну из частей двухполостного гиперboloида.

Верхняя часть гиперboloида вводится при помощи метрики вида

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

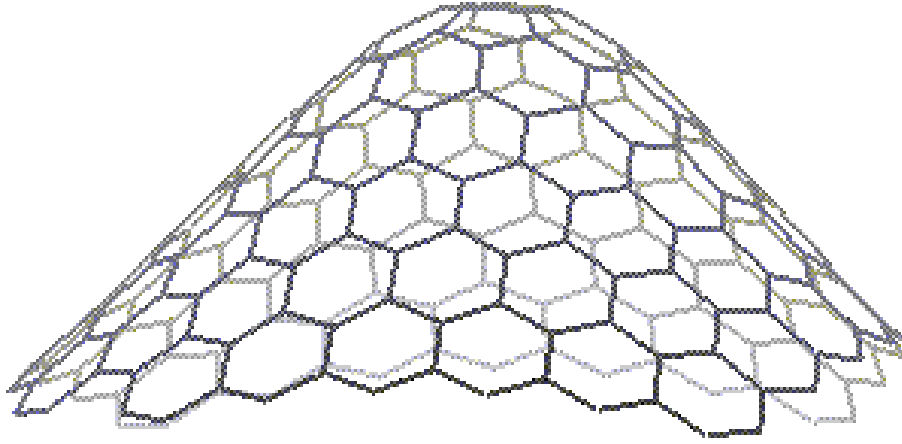


Рис. 2.1: Углеродный наноконус, полученный введением двух 60° дисклиаций в графитовую плоскость (модель). Минимизация статических напряжений (которая выражается в сохранении относительно постоянной длины связи между атомами) приводит к конусообразной асимптотике и плавному изменению кривизны вблизи вершины.

Отсюда легко получить метрический тензор и символы Кристоффеля в виде

$$g_{\chi\chi} = a^2 \cosh^2 \chi + c^2 \sinh^2 \chi, \quad g_{\varphi\varphi} = a^2 \sinh^2 \chi, \quad g_{\chi\varphi} = 0, \quad (2.1)$$

$$\Gamma_{\chi\chi}^\chi = \frac{(a^2 + c^2) \sinh 2\chi}{2g_{\chi\chi}}$$

$$\Gamma_{\varphi\varphi}^\chi = -\frac{a^2 \sinh 2\chi}{2g_{\chi\chi}}, \quad \Gamma_{\chi\varphi}^\varphi = \Gamma_{\varphi\chi}^\varphi = \coth \chi, \quad (2.2)$$

а остальные символы Кристоффеля равны нулю.

Выберем (в определённой калибровке) диадные коэффициенты в виде

$$e^1_\chi = \sqrt{g_{\chi\chi}} \cos \varphi, \quad e^2_\chi = \sqrt{g_{\chi\chi}} \sin \varphi,$$

$$e^1_\varphi = -a \sinh \chi \sin \varphi, \quad e^2_\varphi = a \sinh \chi \cos \varphi, \quad (2.3)$$

, что ввиду (1.25),(1.27) даёт для спиновой связности

$$\omega_{\chi}^{12} = \omega_{\chi}^{21} = 0, \quad \omega_{\varphi}^{12} = -\omega_{\varphi}^{21} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{a \cosh \chi}{\sqrt{g_{\chi\chi}}} \right] = \omega, \quad (2.4)$$

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

Калибровочные поля имеют источником точку $\chi = 0$, и в согласии с (1.18),(1.19) и (1.20) 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), и оператор Дирака для гиперboloида будет иметь 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 самосопряжённым: $\hat{D} = \hat{D}^{\dagger}$.

Подстановки

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

и

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

сводят (1.26) к системе двух связанных уравнений первого порядка

$$\begin{aligned} \partial_{\chi} \tilde{u} - \sqrt{\coth^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{u} &= \tilde{E} \tilde{v}, \\ -\partial_{\chi} \tilde{v} - \sqrt{\coth^2 \chi + b^2} \Phi \tilde{v} &= \tilde{E} \tilde{u}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

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. Как было показано выше, для N нечётного $M = 0$.

2.2 Углеродные нанохорны. Локальная металлизация

Основной характеристикой УНС, существенно определяющей её электронные свойства, является наличие или отсутствие нормируемых решений при энергии Ферми- нуль-мод. Найдём нуль-моды, положив $E = 0$ в (2.5):

$$\begin{aligned}\tilde{u}_0(\chi) &= A \left[(k \cosh \chi + \Delta)^{2k} \frac{\Delta - \cosh \chi}{\Delta + \cosh \chi} \right]^{\frac{\Phi}{2}}, \\ \tilde{v}_0(\chi) &= A \left[(k \cosh \chi + \Delta)^{2k} \frac{\Delta - \cosh \chi}{\Delta + \cosh \chi} \right]^{-\frac{\Phi}{2}},\end{aligned}\quad (2.6)$$

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. Так как статические напряжения при удалении от дефектов должны стремиться к нулю , между параметром k и числом дефектов существует зависимость вида $k = 1/(1 - N/6)$. Принимая во внимание это условие, можно найти, что в (2.6) только \tilde{v}_0 может быть нормирована, и только для $j = 2$ и $4 < N < 6$. Нуль-мода существует в единственном числе и только для ровно пяти дисклинаций, то есть для специального класса наноконусов- для нанохорнов [61]. Нанохорны (см. Рис. 2.2)- достаточно стабильный вид наноконусов, который встречается в верхних частях закрытых углеродных нанотрубок и выращенных на плёночной подложке массивов УНС.

Поскольку в графитовой плоскости можно ввести две подрешетки (см.

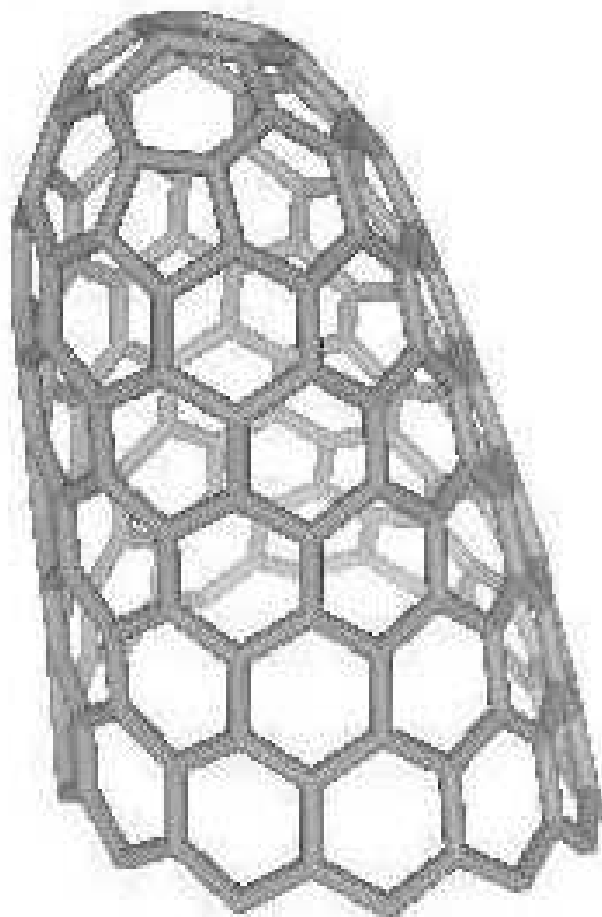


Рис. 2.2: Углеродный нанохорн.

[36] и Главу 1), существование ровно одной нуль-моды приводит к более слабой металлизации, чем для случая металлических нанотрубок. Эксперименты по холодной эмиссии электронов с нанохорнов и нанотрубок [62] не противоречат такому выводу.

Рассмотрим асимптотические решения вдали от вершины (при боль-

шом χ , когда $\sqrt{g_{\chi\chi}} \gg a$). Уравнения (2.5) тогда примут вид

$$\partial_r \tilde{u} - (\Phi k/r) \tilde{u} = Ek \tilde{v}, \quad (2.7)$$

$$-\partial_r \tilde{v} - (\Phi k/r) \tilde{v} = Ek \tilde{u}, \quad (2.8)$$

где $r = ae^\chi/2 > 0$ -полярная координата, введённая для конуса в [29, 30]. Общее решение имеет вид

$$\begin{aligned} u_\infty &= \sqrt{\frac{2r}{a}} (C_1 J_{|\Phi k - 1/2|}(Ekr) + C_2 J_{-|\Phi k - 1/2|}(Ekr)), \\ v_\infty &= \sqrt{\frac{2r}{a}} (C_1 J_{|\Phi k + 1/2|}(Ekr) + C_2 J_{-|\Phi k + 1/2|}(Ekr)). \end{aligned} \quad (2.9)$$

При $r \rightarrow \infty$ решение (2.8) можно записать в виде

$$\tilde{u}_\infty \approx C \cos(Ekr + \varphi_0), \quad \tilde{v}_\infty \approx C \sin(Ekr + \varphi_0). \quad (2.10)$$

Как видно из (2.10), $\tilde{u}_\infty^2 + \tilde{v}_\infty^2 \approx C^2 = \text{const}$, то есть плотность состояний на асимптотике постоянна, как и для конуса (или графитовой плоскости). Видим, что влияние дисклинации и индуцированного ей искривления является локальным для рассматриваемой геометрии.

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

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

сводит (2.5) к

$$\partial_\chi \mathcal{U} = \xi \Delta \mathcal{V} \frac{\tilde{v}_0}{\tilde{u}_0}, \quad \partial_\chi \mathcal{V} = -\xi \Delta \mathcal{U} \frac{\tilde{u}_0}{\tilde{v}_0}, \quad \xi = aE \quad (2.11)$$

Затем, \mathcal{U} и \mathcal{V} могут быть найдены с использованием итерационной процедуры. Это приближение верно для достаточно малых энергий (при $\Delta\xi \ll 1$).

Поскольку только одна компонента в (2.6) нормируема, положим $\mathcal{U}^{(0)} = 0$. Тогда в лидирующем приближении получим из (2.11) для u, v

$$\begin{aligned}\tilde{u}(\chi) &= \xi \tilde{u}_0(\chi) \left(\mathcal{U}^{(1)}(0) + \mathcal{V}^{(0)} \int_0^\chi \Delta(\eta) \frac{\tilde{v}_0(\eta)}{\tilde{u}_0(\eta)} d\eta \right), \\ \tilde{v}(\chi) &= \mathcal{V}^{(0)} \tilde{v}_0(\chi),\end{aligned}\quad (2.12)$$

где величина $\mathcal{U}^{(1)}(0) = -\mathcal{V}^{(0)} \int_0^\infty \Delta(\eta) (\tilde{v}_0(\eta)/\tilde{u}_0(\eta)) d\eta$ выбран так, что (2.12) сходится при $\xi \rightarrow 0$ (сначала требуем сходимость, а потом домножаем на бесконечно малую ξ). Используя данный подход, можно решить численно (2.5), используя (2.12) в качестве начальных условий.

Результат численного интегрирования показан на Рис. 2.3, 2.4, 2.5.

На рисунке 2.3 изображены волновые функции \tilde{u} , \tilde{v} при фиксированной энергии, зависящие от координаты. Видно, что вблизи точки $\chi = 0$, соответствующей вершине нанохорна, доминирует \tilde{v} , а \tilde{u} подавлена. Это находится в согласии с формулой (2.12), поскольку существование возрастающей (но сходящейся) волновой функции вблизи $\chi = 0$ определяется существованием нуль-моды \tilde{v}_0 . Вместе с тем, при больших χ волновые функции осциллируют, в согласии с (2.5). Можно заметить, что такие осциллирующие решения не описываются форму-

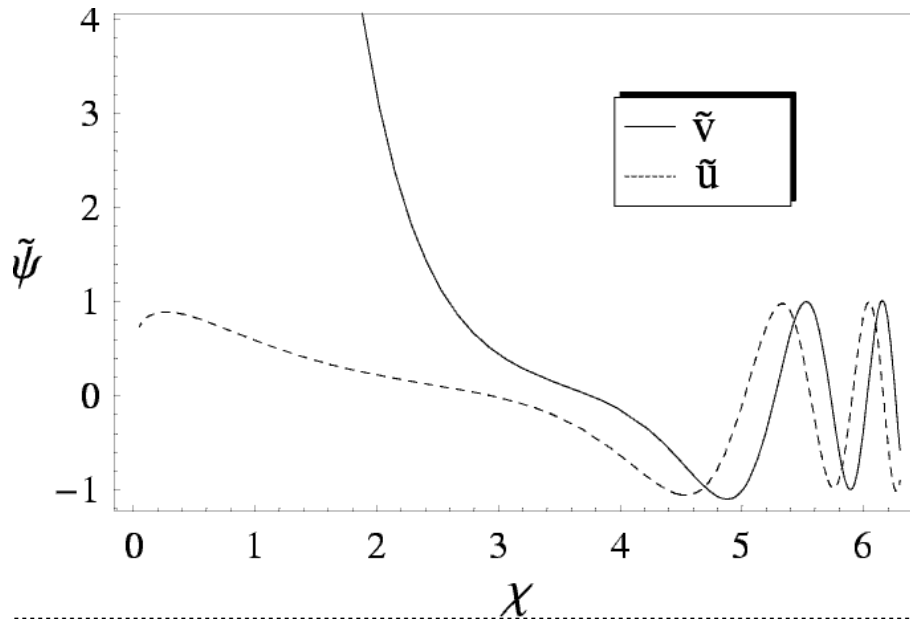


Рис. 2.3: Волновые функции \tilde{u} , \tilde{v} , зависящие от координаты (в единицах a).

лой (2.12), то есть ограничение $\Delta\xi \ll 1$ есть также и ограничение сверху на координату χ .

На рисунке 2.4 изображена зависимость локальной плотности состояний от координаты. При малых χ плотность состояний возрастает, но остаётся сходящейся. При больших значениях χ плотность состояний медленно стремится к постоянной величине. Такая медленная сходимость определяется в первую очередь действием калибровочного поля, благодаря которому члены, опущенные при переходе от (2.10) к (2.9), относительно медленно (пропорционально $1/r$) убывают с увеличением расстояния r . На рисунке 2.5 показана зависимость локальной плотности состояний от координаты и энергии. Видно, что при энергии Ферми присутствует конечная плотность состояний, уменьшающаяся

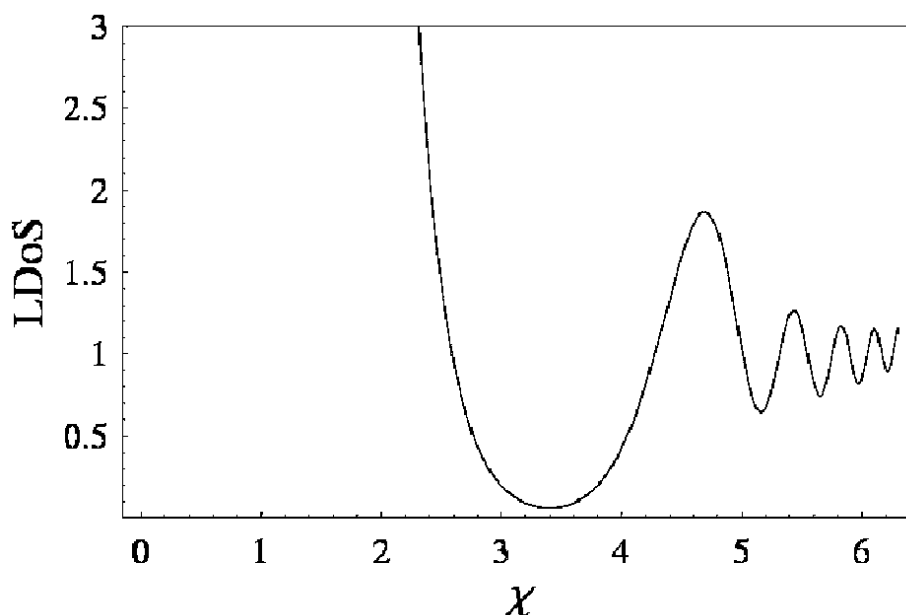


Рис. 2.4: Локальная плотность состояний нанохорна в произвольных единицах, зависящая от координаты (в единицах a).

при удалении от вершины нанохорна. Это непосредственно следует из существования нуль-моды (2.6). На значительном удалении от вершины плотность состояний ведёт себя линейно, как и для случая графитовой плоскости (1.2). Вблизи вершины плотность состояний резко возрастает с увеличением энергии. Данный вывод может быть сравнён с работой [63], 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 (1.18) не зависят от расположения дефектов). Вместе с тем, для любой выбранной морфологии наблюдается резкое увеличе-

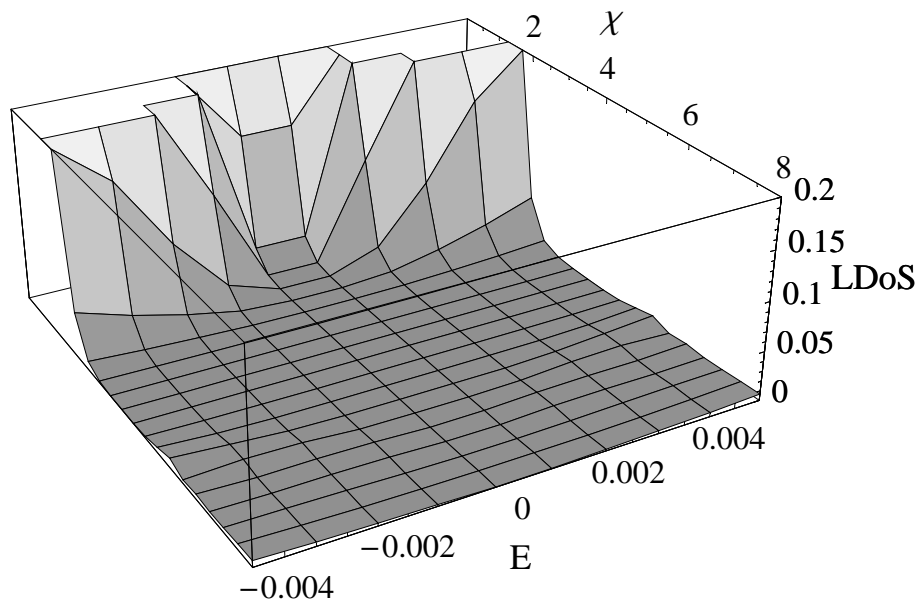


Рис. 2.5: Локальная плотность состояний нанохорна в произвольных единицах, зависящая от координаты (в единицах a) и энергии (в единицах $\hbar V_F/a$).

ние плотности состояний при удалении от энергии Ферми, а также по сравнению со стандартной плотностью состояний на всех атомах, не входящих в пятиугольные кольца.

2.3 УНС с отрицательной кривизной: "surplus-angle cone"

Как это следует из определения УНС, их форма прямо определяется наличием и расположением дисклинаций. В предыдущем разделе было показано, как введение положительных дисклинаций приводит к релаксации графитовой плоскости и появлению положительной кривизны. Но помимо простых выпуклых структур, могут существовать и структуры с отрицательной Гауссовой кривизной. Такие структуры наблюдались Иджимой [64]. Они представляли собой структуры с отрица-

тельной кривизной на основе одностеночных углеродных нанотрубок. Возможным источником происхождения отрицательной кривизны являются отрицательные дисклинации, представляющие собой кольца из семи (или большего) числа атомов [65]. Ниже будет построена простая модель УНС с отрицательной кривизной.

Рассмотрим графитовую плоскость, в которую при помощи стандартной "cut-and-paste"- процедуры вводится отрицательная дисклинация. Релаксируя, плоскость искривится таким образом, чтобы минимизировать упругие напряжения. Можно ожидать, что искривленная поверхность не будет иметь симметрии вращения; задача о точном нахождении формы такой поверхности является достаточно сложной [27]. Как и раньше, форма поверхности выбирается так, чтобы соответствовать основным наложенным ограничениям. Считая поверхность несжимаемой, положим форму поверхности в виде

$$\vec{r} = (r \cos \varphi \sin \theta(\varphi), r \sin \varphi \sin \theta(\varphi), r \cos \theta(\varphi)), \quad (2.13)$$

(см. 2.6), где

$$\theta(\varphi) = \frac{\alpha}{2} \cos(2\varphi) + \frac{\pi}{2}.$$

После введения дисклинации длина контура, находящегося на расстоянии R от семиугольника (являющегося также линией пересечения сферы радиуса R и поверхности), очевидно, становится больше $2\pi R$. Поскольку единичная отрицательная дисклинация вносит дополнительный угол в 60° , длина контура увеличивается до $(7/6)2\pi R$.

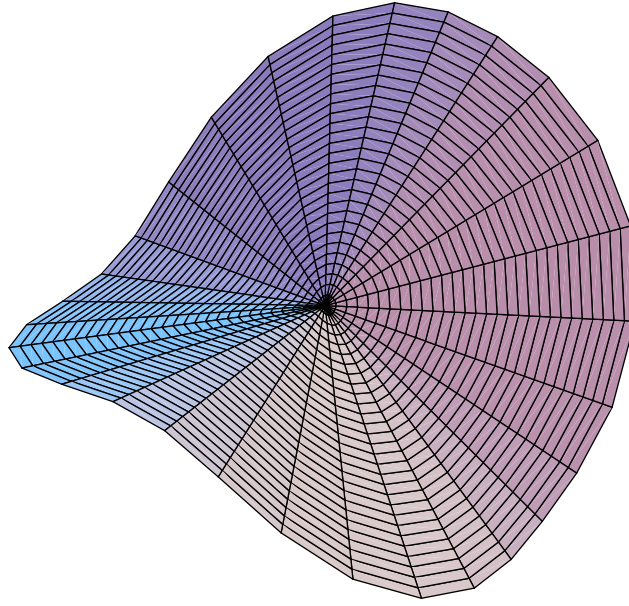


Рис. 2.6: Поверхность графена с единичным семиугольником в центре.

Из условия

$$R \int_0^{2\pi} \sqrt{\sin^2 \theta(\varphi) + (\theta'(\varphi))^2} d\varphi = 2\pi R \frac{7}{6}, \quad (2.14)$$

можно зафиксировать параметр α . Метрический тензор для такой поверхности можно записать в виде

$$g_{rr} = 1, g_{\varphi\varphi} = r^2[\sin^2 \theta(\varphi) + \alpha^2 \sin^2(2\varphi)], g_{r\varphi} = 0, \quad (2.15)$$

а не равные нулю коэффициенты метрической связности имеют вид

$$\Gamma_{\varphi\varphi}^r = -g_{\varphi\varphi}/r, \Gamma_{\varphi r}^\varphi = \Gamma_{r\varphi}^\varphi = 1/r, \Gamma_{\varphi\varphi}^\varphi = (1/2)\partial_\varphi \ln g_{\varphi\varphi}. \quad (2.16)$$

тетрадные коэффициенты могут быть выбраны в виде

$$e_r^1 = 1, e_\varphi^2 = \sqrt{g_{\varphi\varphi}}, e_\varphi^1 = e_r^2 = 0. \quad (2.17)$$

Используя соотношение $(\omega_\mu)^{ik} = e^i_\nu D_\mu e^{\beta\nu}$ где удлиненная производная D_μ включает метрическую связность (2.16), получим спиновую связность

$$(\omega_\varphi)^{12} = -(\omega_\varphi)^{21} = -\frac{g_{\varphi\varphi}}{r}. \quad (2.18)$$

$$\Omega_\varphi = -i\sigma_3 \frac{\sqrt{g_{\varphi\varphi}}}{2r}, \quad \Omega_r = 0.$$

Учитывая, что на калибровочные поля наложены условия (??), для упрощения модели положим

$$a_\varphi^k = \pm 1/4, \quad W_\varphi = -1/6, \quad a_r^k = W_r = 0. \quad (2.19)$$

Диагонализированное по К/К_- части уравнение Дирака модели имеет вид

$$-i\sigma_1 \left(\partial_r + \frac{1}{2r} \right) \psi - \frac{i\sigma_2}{\sqrt{g_{\varphi\varphi}}} (\partial_\varphi - ia_\varphi - iW_\varphi) \psi = E\psi. \quad (2.20)$$

Легко видеть, что при $\alpha = 0$ (2.20) сводится к уравнению Дирака на плоскости в полярных координатах. При ненулевом параметре, в (2.20) величина $g_{\varphi\varphi}$ является функцией угловой координаты φ , что значительно усложняет анализ. По аналогии с плоским случаем проведем разделение переменных в (2.20), используя подстановку

$$\psi(r, \varphi) = \begin{pmatrix} u(r) \\ v(r) \end{pmatrix} \Phi(\varphi).$$

Функция Φ должна скомпенсировать зависимость волновой функции от φ в (2.20). Для вспомогательной функции Φ получим уравнение в

форме

$$\frac{\Phi'}{\Phi} - ia_\varphi - iW_\varphi = ij\sqrt{\sin^2\theta(\varphi) + \alpha^2 \sin^2(2\varphi)}, \quad (2.21)$$

где j - постоянная. Вводя функцию

$$G(\varphi) = \int_0^\varphi \sqrt{\sin^2\theta(\phi) + \alpha^2 \sin^2(2\phi)} d\phi, \quad (2.22)$$

перепишем Φ в виде $\Phi = \exp(ia_\varphi\varphi + iW_\varphi\varphi) \exp(ijG(\varphi))$. Функция G удовлетворяет условию $G(2\pi) = 2\pi(7/6)$ из-за условия (2.14). Граничное условие для спинора, как и для плоского случая, имеет вид $\psi(\varphi + 2\pi) = -\psi(\varphi)$. Это позволяет найти константу j , имеющую смысл момента:

$$j = j_n = \frac{6}{7}[1/2 + (n - a_\varphi - W_\varphi)], \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (2.23)$$

Для Φ имеем

$$\Phi_n = \exp(i(a_\varphi + W_\varphi)\varphi) \frac{\exp(ij_n G(\varphi))}{\sqrt{2\pi}}, \quad (2.24)$$

что приводит к уравнениям модели для u_n, v_n следующего вида:

$$\begin{aligned} -i(\partial_r + \frac{1}{2r} + \frac{j_n}{r})v_n(r) &= Eu_n(r), \\ -i(\partial_r + \frac{1}{2r} - \frac{j_n}{r})u_n(r) &= Ev_n(r). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Можно заметить, что вышеприведённая система совпадает с уравнением Дирака на плоскости в полярных координатах, отличаясь только значениями j_n . Решение (2.25) записывается в виде

$$u_n = C J_{|j_n-1/2|}(|E|r), \quad v_n = \pm i C J_{|j_n+1/2|}(|E|r), \quad (2.26)$$

где J - функции Бесселя, а C - нормировочная константа. Плотность состояний на единицу энергии (LDoS) можно найти, нормируя волновую функцию на конечном промежутке и устремляя его к бесконечности. Из нормировочного соотношения

$$C^2 \int r(u^2 + v^2) dr = 1,$$

учитывая асимптотическое поведение решения (2.26) ($[J_{n+1/2}^2(x) + J_{n-1/2}^2(x)]x \simeq 2/\pi$ при $x \rightarrow \infty$) получаем плотность электронных состояний на единицу энергии в следующем виде:

$$LDoS(E, r) = \frac{|E|}{2\pi(1 + \Omega)} \sum_{\epsilon, n} (J_{\epsilon(j_n+1/2)}(|E|r)^2 + J_{\epsilon(j_n-1/2)}(|E|r)^2). \quad (2.27)$$

Здесь Ω ($\Omega = 1/6$ для единичного семиугольника) определяет избыточный угол конуса, и

$$j_n = 6/7(1/2 + n + 1/6 \pm 1/4). \quad (2.28)$$

Суммирование проводится по всем целым значениям n (и по $\epsilon = \pm 1$), которые удовлетворяют условию $\epsilon j_n \geq 0$. Действительно, на плотность состояний налагается несколько условий. Функция $LDoS(E, r)$ должна сходиться при $r \rightarrow 0$, и кроме того не должна иметь сингулярности при $E \rightarrow 0$. Второе условие, фактически, является более сильным для всего набора параметров, чем условие нормировки при $r \rightarrow 0$. Необходимо заметить, что плотность состояний на единицу площади не зависит от угловой координаты φ , не смотря на отсутствие аксиальной симметрии задачи. Кроме того, (2.28), как и плотность состояний

обычного конуса, может быть восстановлена из безразмерной функции вида

$$f(x) = x \sum_{\epsilon, n} (J_{\epsilon(j_n+1/2)}(x)^2 + J_{\epsilon(j_n-1/2)}(x)^2),$$

где x безразмерная же переменная. Действительно, $LDoS(E, r) = \frac{1}{2\pi r(1+\Omega)} f(x)$, то есть через функцию f зависимость плотности состояний от энергии и от координаты прямо связаны.

Единственный размерный параметр, содержащийся в формуле для плотности состояний- это величина r , а энергия может быть обезразмерена делением на величину r (или $\hbar V_F/r$ в обычной системе единиц, где V_F - скорость Ферми).

Для случая отрицательной дисклинации мощностью $2\pi/3$ (для двух близко расположенных семиугольников или одного восьмиугольника) плотность состояний описывается тем же выражением (2.27) с $\Omega = 1/3$ и

$$j_n = 6/8(1/2 + n + 1/3 \pm (1/2 + M/3)). \quad (2.29)$$

Параметр M описывает взаимное расположение дефектов: $M = 0$ для восьмиугольного кольца, или когда вектр (n, m) , определяющий сдвиг одного семиугольника относительно другого, удовлетворяет условию $(n + m) \bmod 3 = 0$, иначе $M = 1$ (как это описывает выражение (1.17)). Зависимость плотности состояний на единицу площади от энергии показана на 1.7. На 2.7 можно видеть, что вблизи дефекта плотность состояний возрастает при возрастании энергии быстрее, чем для плоского случая, а при удалении от дефекта для всех случаев плотность

состояний приблизительно соответствует плотности состояний обычной плоскости (см. 1.7).

Зависимость плотности состояний от энергии и координаты показана на Рис. ??.

Как видно на Рис. ??, при энергии Ферми ($E = 0$) плотность состояний равна нулю как для одного семиугольника, так и для двух семиугольников при $M = 0$ (или эквивалентного случая одного восьмиугольника), в то время как при $M \neq 0$ плотность состояний ненулевая. Состояния с ненулевой плотностью определяются членом с $j_n = 0$ в 2.27. Плотность состояний возрастает вблизи центра ($r \approx 0$) и становится независимой от r (и линейной по энергии, как для случая графена (1.7)).

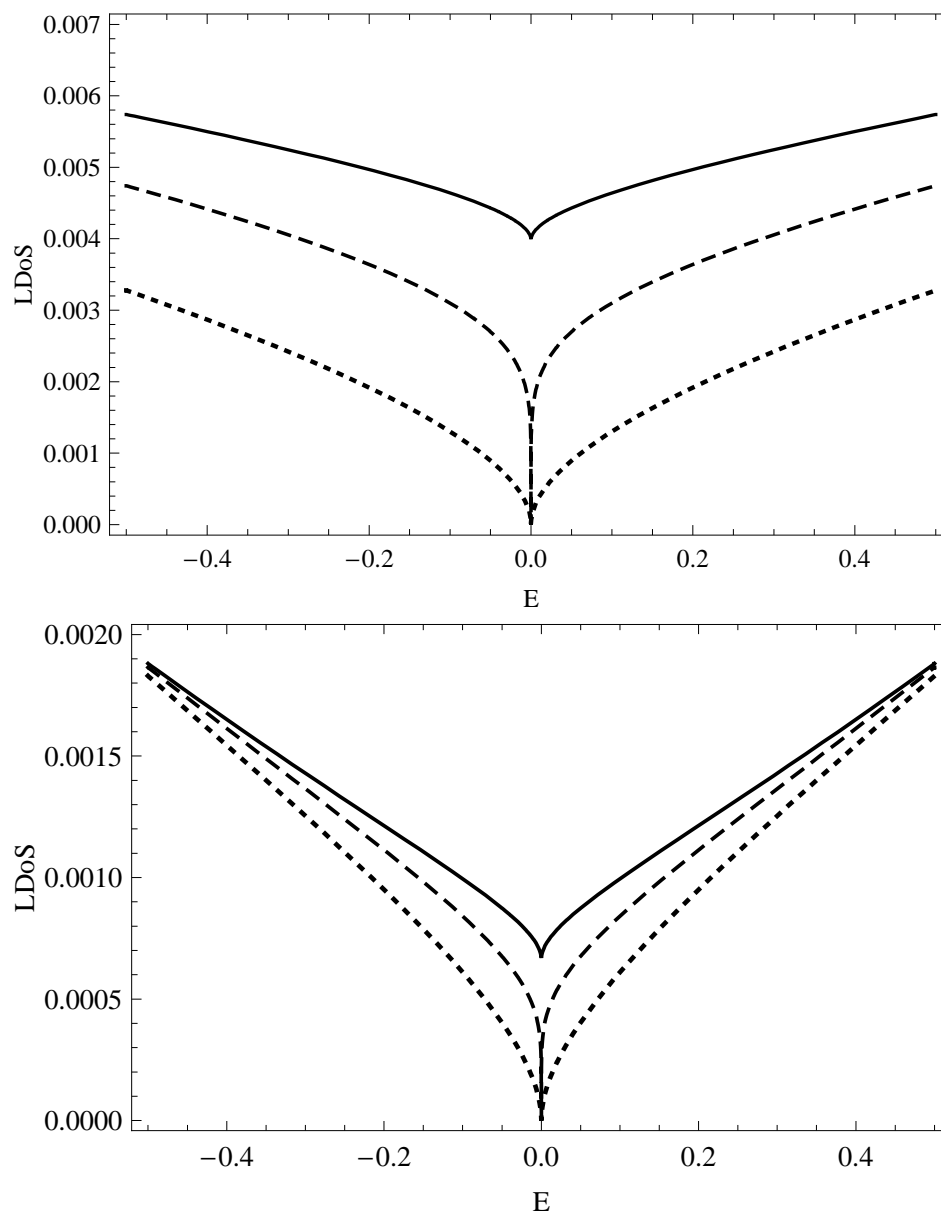


Рис. 2.7: Локальная плотность состояний на единицу площади как функция энергии, вблизи центра (верхний рисунок) и вдали от центра (нижний рисунок). Показан случай 60° -дефекта (точки), 120° -дефекта с $M = 0$ (штрихи), 120° -дефекта с $M \neq 0$ (сплошная линия).

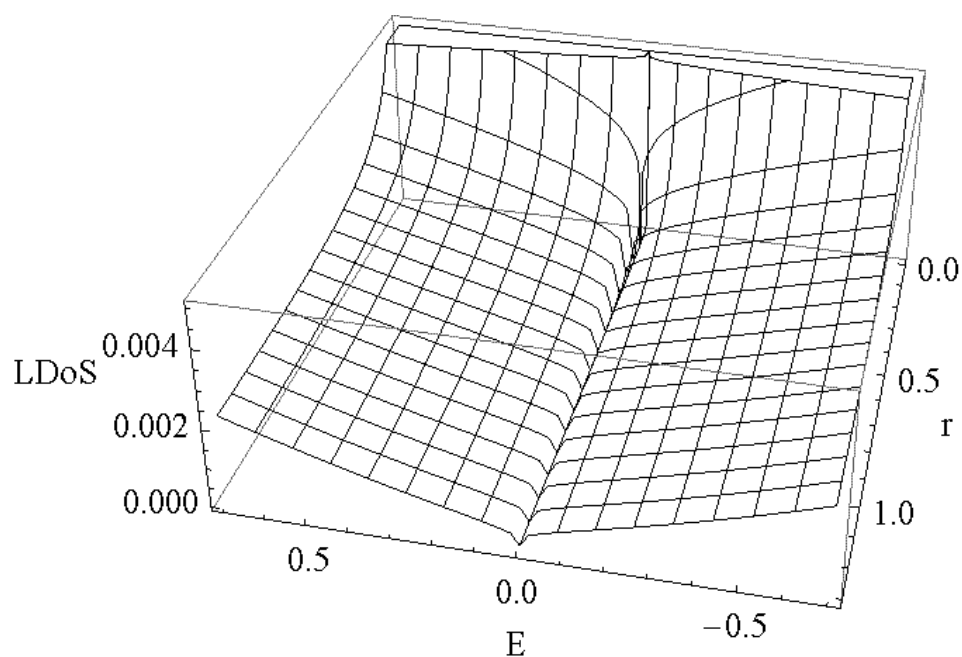


Рис. 2.8: Локальная плотность состояний на единицу площади, зависящая от радиальной координаты r и энергии E , для случая одного семиугольника.

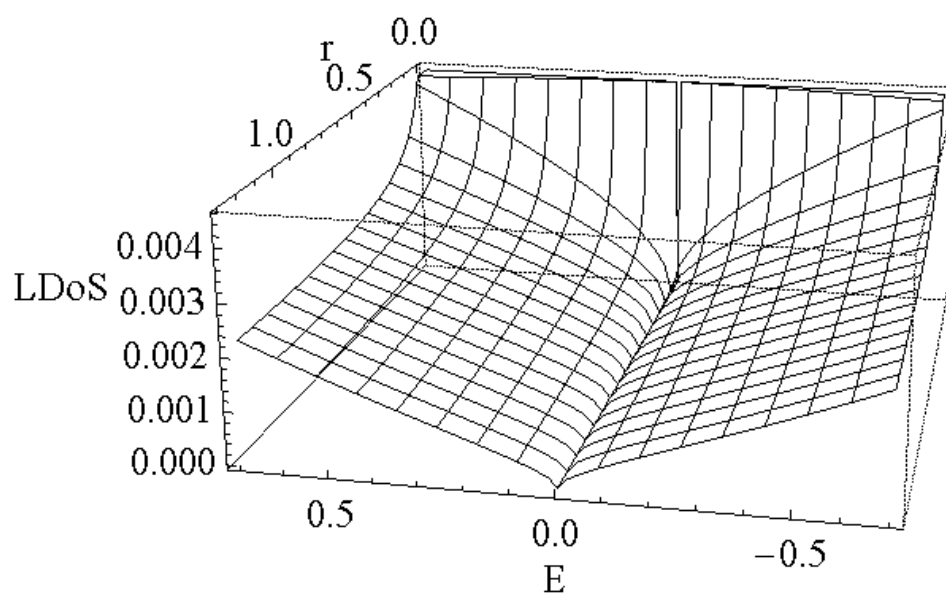


Рис. 2.9: Локальная плотность состояний на единицу площади, зависящая от радиальной координаты r и энергии E , для случая двух семиугольников при $M = 0$ или одного восьмиугольника.

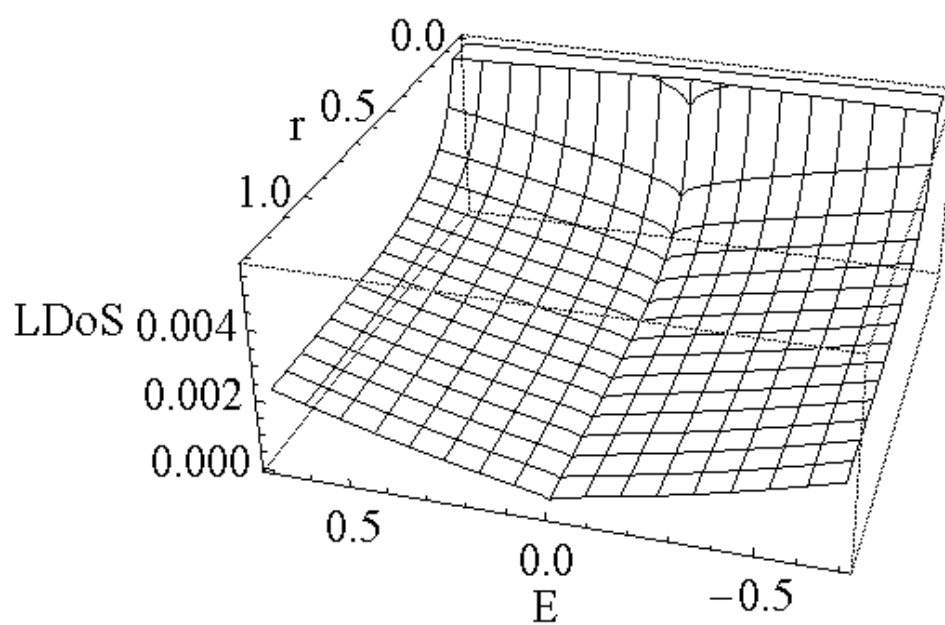


Рис. 2.10: Локальная плотность состояний на единицу площади, зависящая от радиальной координаты r и энергии E , для случая двух семиугольников при $M \neq 0$.

Глава 3

ФУЛЛЕРЕНЫ И ЗАКРЫТЫЕ НАНОТРУБКИ

В данной главе показывается построение полевой модели для сферических фуллеренов (I)- и (Ih)- типов (и УНС, содержащих части сферических фуллеренов), с использованием приближения "размазанного" поля. Для сферических (Ih)- фуллеренов обосновывается введение дополнительного (наряду с K -спином) расщепления, соответствующего "изоспину", дающему вклад в оператор момента. Для "монополярной" модели (Ih)- фуллеренов вычисляется точное решение (энергетический спектр и волновые функции). Рассматривается модель углеродной нанотрубки произвольной хиральности, закрытой половинкой сферического (I) или (Ih)- фуллерена. Найденные требования на асимптотики позволяют численно посчитать зависимость локальной плотности состояний от энергии и координаты. Обнаруженное в численном расчёте размывание Ван-Хововских сингулярностей вблизи крышки объясняется после рассмотрения уточнённых асимптотик геометрическим фактором.

3.1 Сферические фуллерены: модель

Фуллерены- УНС сферической или сфероидальной формы, содержащие ровно двенадцать пятиугольников. Для случая произвольной полигонализованной поверхности известна теорема Эйлера, которая для данного случая имеет вид

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 - \dots = 12(1 - g), \quad (3.1)$$

где N_k - число k - угольников ($k = 4, 5, 7, 8$) в структуре, а g - топологическая характеристика (genus) поверхности. Так как поверхность полигонализуется шестиугольниками, они не вносят вклад в кривизну и по этой причине не входят в (3.1). Величина g принимает значение 1 для тора и плоскости, и 0 для сферы. Если мы имеем поверхность с геометрией сферы (или эквивалентную ей), составленную из шести- и пятиугольников, то согласно (3.1) такая поверхность должна содержать ровно двенадцать пятиугольников. Единственный способ изменить количество пятиугольников в структуре- изменить величину g , что можно также сделать введением дырок в структуру [67]. В таких структурах с большим g может появиться отрицательная кривизна. Если же нам необходимо создать сферическую структуру, не содержащую дырок, то она должна содержать ровно двенадцать равномерно расположенных пятиугольников (смотри рисунок 3.1).

Из приведённого рисунка видно, что сферические фуллерены обязаны иметь икосаэдральную симметрию, определяющуюся поворотами

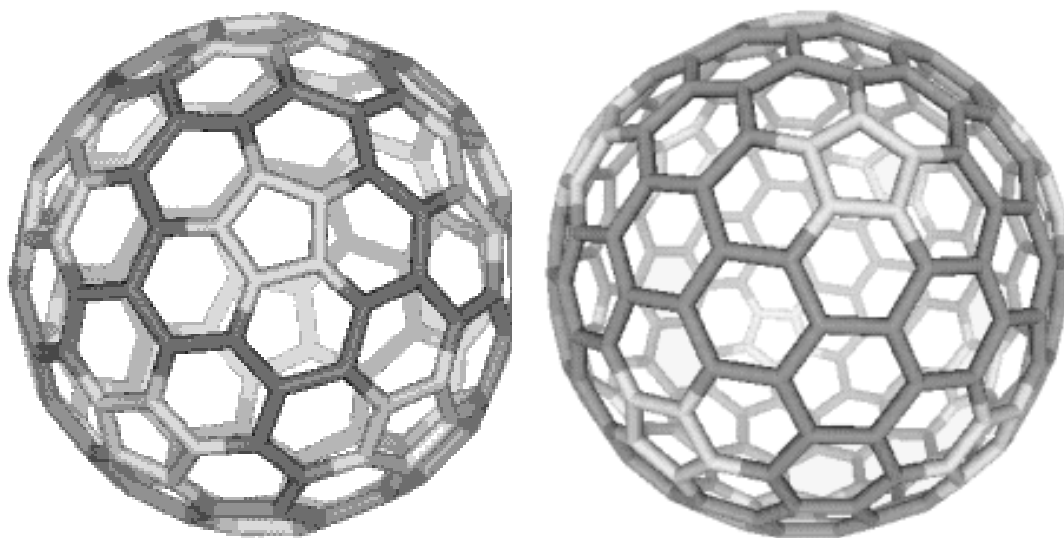


Рис. 3.1: Иллюстрация симметрии в сферических фуллеренах. Симметрия решетки фуллерена C_{140} (слева) не включает отражение в плоскости, равноудалённой от двух ближайших дефектов, и потому он относится к классу (I). Фуллерен C_{240} относится к классу (Ih), его решетка обладает симметрией как икосаэдрального класса, так и зеркального отражения.

решётки вокруг любого из двенадцати дефектов. Кроме того, в некоторых случаях они могут также иметь симметрию, определяющуюся отражением в плоскости, равноудалённой от любых двух дефектов. Очевидно, что основной геометрической характеристикой фуллерена будет являться вектор, определяющий разницу положений двух ближайших дефектов на решетке, и ориентация шестиугольников относительно этого вектора (по аналогии с вектором трансляции и хиральностью нанотрубки, см. ниже).

В рамках теоретико-полевого формализма электронные свойства сферических фуллеренов были исследованы в работах [34, 35]. В них

наличие двенадцати пятиугольников учитывается феноменологическим образом, введением изотропного поля, соответствующего ”магнитному монополю” в центре. Заряд монополя в таком подходе является свободным параметром. Также в этих работах были получены нульмоды.

Описанный в главе 1 формализм позволяет произвести более последовательное рассмотрение, приводящее к несколько отличной от [34] модели.

Учёт влияния дисклинаций производится введением полей (1.18), (1.19), (1.20). Необходимо рассмотреть все дефекты исследуемого фуллерена, подсчитать фактор M для каждой группы дефектов, и построить поле, удовлетворяющее всем соотношениям вида (1.18). Примеры подсчёта с использованием метода, введённого в [29], можно видеть на Рис. 3.2,3.3.

На рисунке 3.2 на решётке строится контур, обходящий несколько дефектов, и подсчитывается число шагов (чёрные стрелки) в направлении базиса (изображаемого тонкой стрелкой) $\vec{e}_1 \pm 120^\circ$ и число шагов в направлении, повернутом на $60^\circ \pm 120^\circ$ (серые стрелки), то есть величина $n - m$. При проведении такой процедуры базисные вектора также перетаскиваются по контуру. На рисунке 3.2 можно видеть, что контур, который можно выбрать симметричным относительно плоскости, составляющей зеркальную симметрию (h) решетки, составлен одинаковым числом шагов в положительном и отрицательном направ-

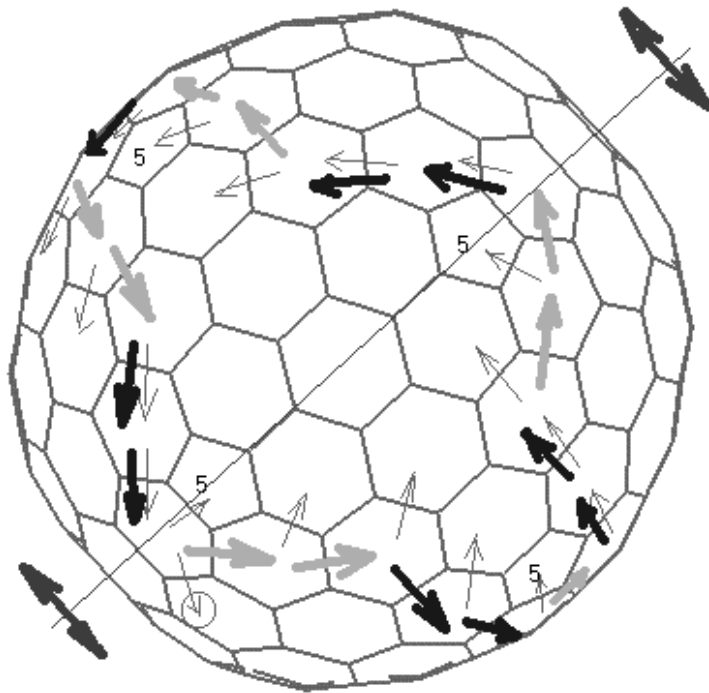


Рис. 3.2: Вычисление фактора M для I_h -фуллера. Ввиду зеркальной симметрии всегда $M = 0$.

лениях, то есть $n - m = 0$. Отсюда легко заключить, что для любого числа дефектов (I_h)- фуллера ввиду его зеркальной симметрии будем иметь $M = 0$.

На рисунке 3.3 показан построенный для решетки (I)-фуллера контур, который ввиду отсутствия зеркальной симметрии решетки не может быть симметричен. Из рисунка видно, что $n \neq m$, то есть для (I)- фуллеренов в общем случае необходимо учитывать величину M . Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующем параграфе, а здесь остановимся на (I_h)-фуллерах.

Нахождения полей \vec{a} , \vec{W} , удовлетворяющего условиям (1.18) для

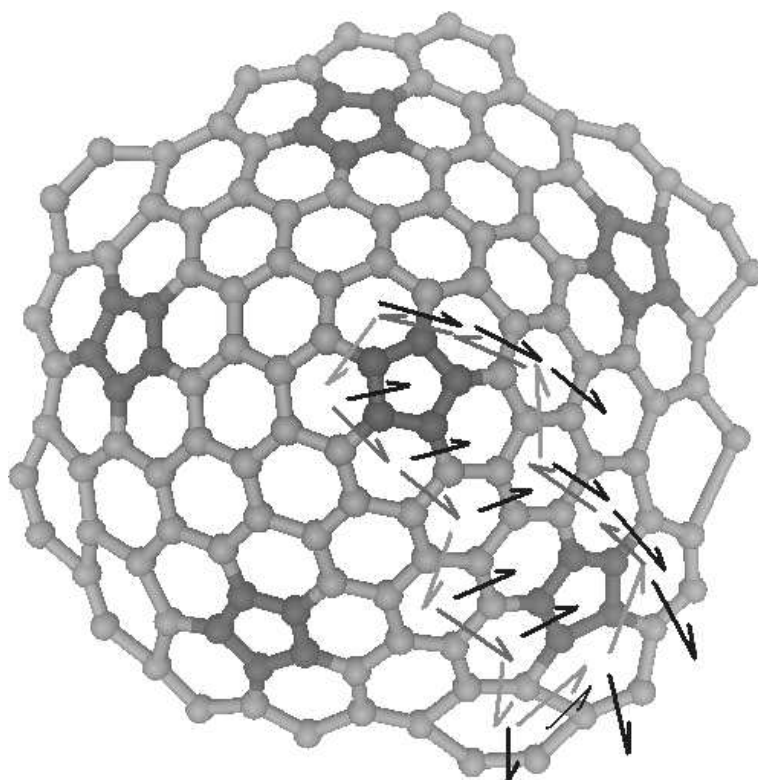


Рис. 3.3: Вычисление фактора M для I-фуллера: контур включает два дефекта. Число шагов в положительном и отрицательном направлениях (светло-серые и тёмно-серые стрелки) различается.

всех контуров, обходящих произвольное число из двенадцати дефектов фуллера, само по себе является сложной задачей. Введём здесь для упрощения приближение "размазанного поля". Будем считать, что источниками поля являются не двенадцать "монопольных зарядов", а непрерывно и равномерно распределённый заряд, эквивалентный сумме всех двенадцати зарядов. Пусть поверхность сферы, которую мы считаем соответствующей поверхности фуллера, имеет условно единичный радиус. Тогда циркуляция поля \vec{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 \vec{a} равна, в согласии с (1.18), $\pm(2\pi/4, 2\pi/2\dots)$ 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 $\theta = const$ (измеряемая, к примеру, с северного полюса сферы) равна $2\pi(1 - \cos \theta)$. Используя эту формулу, можно найти явный вид поля \vec{a} , однако здесь встаёт иная проблема. Поле \vec{a} является векторным, и в согласии с известной теоремой [68] его нельзя "причесать" на сфере, то есть у него будет особая точка (при рассмотренном выше выборе контура- точка $\theta = \pi$). Как и в работе [34], для устранения особой точки введём дополнительное "изоспиновое" пространство, связанные с ним матрицы τ' (не путать с \vec{K} - пространством и его τ - матрицами). В теории дефектов такое введение было известно ранее (например, в работе [69] для точечного, "монопольного" топологического дефекта). Таким образом, поле эквивалентно полю топологического (Г'Хофта-Полякова) магнитного монополя заряда A , и оператор углового момента содержит (наряду с матрицей σ) изоспиновую матрицу τ' :

$$J_z = -i(\nabla_\varphi - iA\tau'_2 \cos \theta) + \frac{\sigma_z}{2} \cos \theta + A \cos \theta \tau'_2, \quad (3.2)$$

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

$$a_\theta = 0, a_\varphi = \pm \frac{3}{2} \cos \theta, \quad W_\theta = 0, W_\varphi = -\cos \theta. \quad (3.3)$$

Складываясь, 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 (3.2), (3.3) иначе. Можно считать, что поля пропорциональны площади, измеряемой с одного либо другого полюса $S = \pm 2\pi(\pm 1 + \cos\theta)$, а момент является полуцелым; в этом случае константа в выражении площади и момент компенсируют друг друга, и придём к уравнениям, аналогичным получившимся при применении (3.2), (3.3).

3.2 Сферические (Ih)-фуллерены: точное решение

Метрика и диадные коэффициенты имеют вид

$$g_{\theta\theta} = 1, g_{\varphi\varphi} = \sin^2\theta, e^1_\theta = 1, e^2_\varphi = \sin\theta$$

Оператор Дирака принимает вид

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

Подстановка вида

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

приводит к уравнениям на u_j и v_j

$$\begin{aligned} -i(\partial_\theta + [\frac{1}{2} - A] \cot\theta + \frac{j}{\sin\theta})v_j(\theta) &= Eu_j(\theta), \\ -i(\partial_\theta + [\frac{1}{2} + A] \cot\theta - \frac{j}{\sin\theta})u_j(\theta) &= Ev_j(\theta). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Разделим два вышеприведённых ОДУ первого порядка, для чего найдём квадрат оператора Дирака:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{D}}^2 &= -\left[\sigma_x\left(\partial_\theta + \frac{\cot\theta}{2}\right) + i\frac{\sigma_y}{\sin\theta}(j - A\cos\theta)\right]^2 = \\ &= -\frac{1}{\sin\theta}\partial_\theta\sin\theta\partial_\theta + \frac{1}{4} + \frac{\frac{1}{4} + j^2 + \sigma_z A}{\sin^2\theta} - \\ &\quad - \frac{\cot\theta}{\sin\theta}(\sigma_z j + 2jA) + A^2\cot^2\theta.\end{aligned}\quad (3.5)$$

Запишем квадрированное уравнение $\hat{\mathcal{D}}^2\psi = E^2\psi$ используя подстановку $x = \cos\theta$. Используя (3.5) будем иметь

$$\begin{aligned}\left[\partial_x(1-x^2)\partial_x - \frac{(j-Ax)^2 - j\sigma_z x + \frac{1}{4} + \sigma_z A}{1-x^2}\right] \times \\ \times \begin{pmatrix} u_j(x) \\ v_j(x) \end{pmatrix} = -(E^2 - \frac{1}{4}) \begin{pmatrix} u_j(x) \\ v_j(x) \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (3.6)$$

Обычным образом, учитывая асимптотическое поведение спинорных функций при $x \rightarrow \pm 1$, получаемое из (3.4), введём 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

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{2}\left|j - A - \frac{1}{2}\right|, & \gamma &= \frac{1}{2}\left|j - A + \frac{1}{2}\right| \\ \beta &= \frac{1}{2}\left|j + A + \frac{1}{2}\right|, & \delta &= \frac{1}{2}\left|j + A - \frac{1}{2}\right|\end{aligned}\quad (3.7)$$

Отсюда уравнение (3.6) для (к примеру) \tilde{u}_j примет вид

$$\begin{aligned}(1-x^2)\partial_x^2\tilde{u}_j + (2(\beta - \alpha) - \\ - 2(\alpha + \beta + 1)x)\partial_x\tilde{u}_j + [-2\alpha\beta - \alpha - \beta - \\ - \frac{1}{2}(j^2 - A^2 + \frac{1}{4} - A) + E^2 - \frac{1}{4}]\tilde{u}_j = 0.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Это уравнение представляет собой уравнение Якоби

$$(1 - x^2)y'' + (\mathcal{B} - \mathcal{A} - (\mathcal{A} + \mathcal{B} + 2)x)y' + \lambda_n y = 0,$$

$$\lambda_n = n(n + \mathcal{A} + \mathcal{B} + 1), \quad (3.9)$$

где $\mathcal{A} = 2\alpha$, $\mathcal{B} = 2\beta$, и n - квантовое число, принимающее целые неотрицательные значения. Ввиду (3.8) и (3.9) имеем условия квантования

$$\lambda_n = n(n + 2(\alpha + \beta) + 1) = -2\alpha\beta - \alpha - \beta -$$

$$-\frac{1}{2}(j^2 - A^2 + \frac{1}{4} - A) + E^2 - \frac{1}{4}. \quad (3.10)$$

Вспомнив соотношение (3.7), 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 статье [70] для Римановской сферы без монополярного заряда.

Таким же образом можно рассмотреть уравнение для \tilde{v} . Прделав аналогичные вычисления, получим спектр вида $E_n^2 = (n + \gamma + \delta + \frac{1}{2})^2 - A^2$. Теперь проверим оба полученных решения (как для \tilde{u} , так и для \tilde{v}) на соответствие их исходным уравнениям (3.4). Это возможно, только если условие $\alpha + \beta = \gamma + \delta$ выполняется, или если *хотя бы одно* из собственных значений энергии- для u или для v - равно нулю.

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

$$E_n^2 = (n + |j| + 1/2)^2 - A^2, \quad (3.11)$$

(спектр симметричен относительно энергии Ферми, то есть описанная в Главе 1 симметрия сохраняется), и собственные функции вида

$$\begin{aligned} u_j &= C_u(1-x)^\alpha(1+x)^\beta P_n^{2\alpha,2\beta}, \\ v_j &= C_v(1-x)^\gamma(1+x)^\delta P_n^{2\gamma,2\delta}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Единицы измерения энергии здесь $\hbar V_F/R$ где V_F скорость Ферми, а R - радиус фуллерепа. Необходимо отметить, что в (3.11) вырожденность всех уровней необходимо сократить в два раза. Действительно, согласно (3.4), величины C_u и C_v в (3.12) не являются независимыми друг от друга. Для $j > 0$, к примеру, имеем

$$\begin{aligned} i[(1-x^2)\partial_x - 2\gamma - 2\beta x]C_v P_n^{2\gamma,2\beta-1} &= E_n(1+x)C_u P_n^{2\gamma-1,2\beta}, \\ i[(1-x^2)\partial_x + 2\beta - 2\gamma x]C_u P_n^{2\gamma-1,2\beta} &= E_n(1-x)C_v P_n^{2\gamma,2\beta-1}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

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 $j > 0$

$$C_u = -iC_v \operatorname{sign} E_n \left(\frac{n+j-A+1/2}{n+j+A+1/2} \right)^{1/2}. \quad (3.14)$$

В случае произвольных знаков E и j , получим

$$C_u = -(i)^{\operatorname{sign}(jE_n)} C_v \left(\frac{n+|j|-A+1/2}{n+|j|+A+1/2} \right)^{1/2}. \quad (3.15)$$

При этом замена $j \rightarrow -j$, $A \rightarrow -A$ эквивалентна замене $u \rightarrow v$, $v \rightarrow u$ (см. (3.4)). Таким образом, искусственно введённая 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 нуль-мода для фиксированного j и положительного фиксированного A

$$u_0 = 0, \quad v_0 = C_v(1-x)^\gamma(1+x)^\delta, \quad (3.16)$$

где мы учли соотношение $P_0^{2\gamma, 2\delta}(x) = const$. Точно так же дело обстоит и при $A < 0$, когда существует u_0 . Таким образом, для всех подходящих значений j и всех положительных ("изоспиновая" вырожденность, как обычно, сокращена) значениях величины A существует ровно шесть нуль-мод v_0 . Это согласуется с другими моделями для Ih-фуллеренов [34, 35]. Кроме того, существование "квази-нуль-мод" (т. е. состояний, достаточно быстро-быстрее чем $1/R$ -стремящихся к энергии Ферми при увеличении радиуса) и их шестикратная вырожденность подтверждается и вычислениями, проведенными другими методами [72, 73, 74].

Учитывая вышеприведённые соображения и формулу (3.11), получим, что энергии (в единицах $\hbar V_F/R$) и вырожденности первых четырёх уровней для (Ih)- фуллеренов будут равны $E = 0, 1.41, 2.45, 3.46$, $g = 6, 2, 6, 6$. Такой набор энергий (отличный от результатов [34, 35]) является комбинацией спектров двух эффективных зарядов $|A| = 1/2, 5/2$, что в свою очередь, является следствием двух рассматриваемых моделью калибровочных полей. Все уровни энергии, отсчитываемые от энергии Ферми, в рамках используемой модели изменяются

с изменением радиуса R фуллера как $1/R$, что подтверждается и другими методами [75]. На рисунке 3.4 показана посчитанная НОМО-

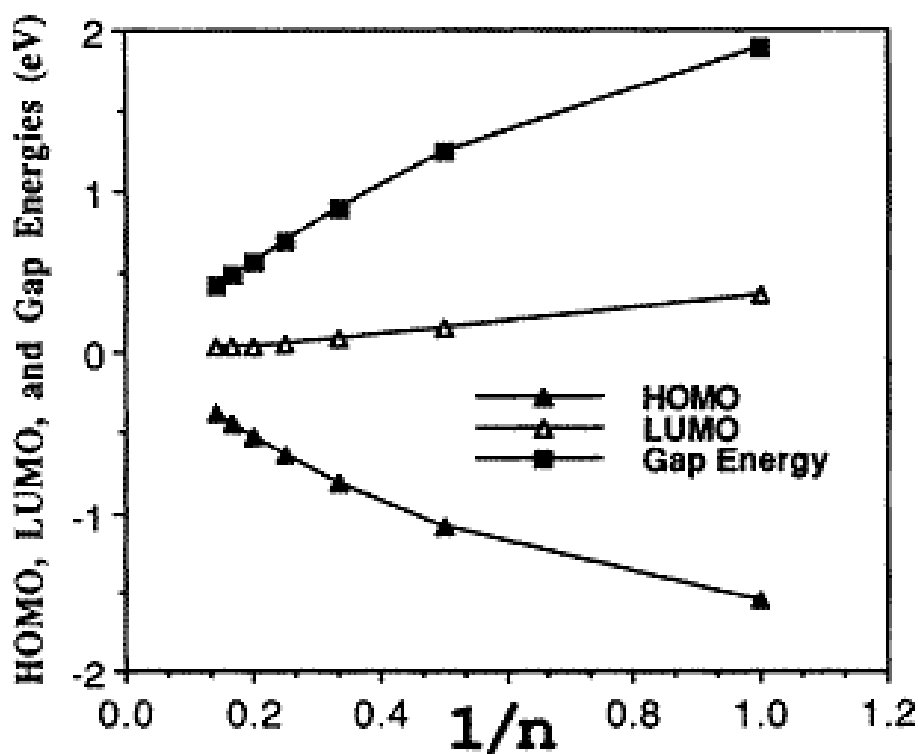


Рис. 3.4: Первый незаполненный уровень (Gap Energy), энергия Ферми (LUMO) и последний заполненный уровень (НОМО) сферических (Ih)- фуллеренов C_{60n^2} , в зависимости от числа n . По работе [73].

LUMO методом зависимость энергии Ферми и двух ближайших уровней энергии для сферических (Ih)- фуллеренов C_{60n^2} , зависящая от индекса n . Видно, что если учесть изменение уровня Ферми в зависимости от n , построенные уровни являются симметричными и в целом удовлетворяют полученной в теоретико-полевой модели обратно пропорциональной зависимости от радиуса. Вместе с тем, для получения достаточно хороших данных о спектре фуллера необходимо

включить в рассмотрение электрон-фононное взаимодействие, как это делается в работе [34].

3.3 Углеродные нанотрубки: простейшие электронные свойства и модель полусферической крышки

Углеродные нанотрубки были впервые получены Иджимой [64] наряду с другими УНС. По типу решетки они разделяются на три вида: зигзаговые (zig-zag nanotubes), кресельные (armchair) и хиральные (chiral tubes) -смотри рисунок 3.5.

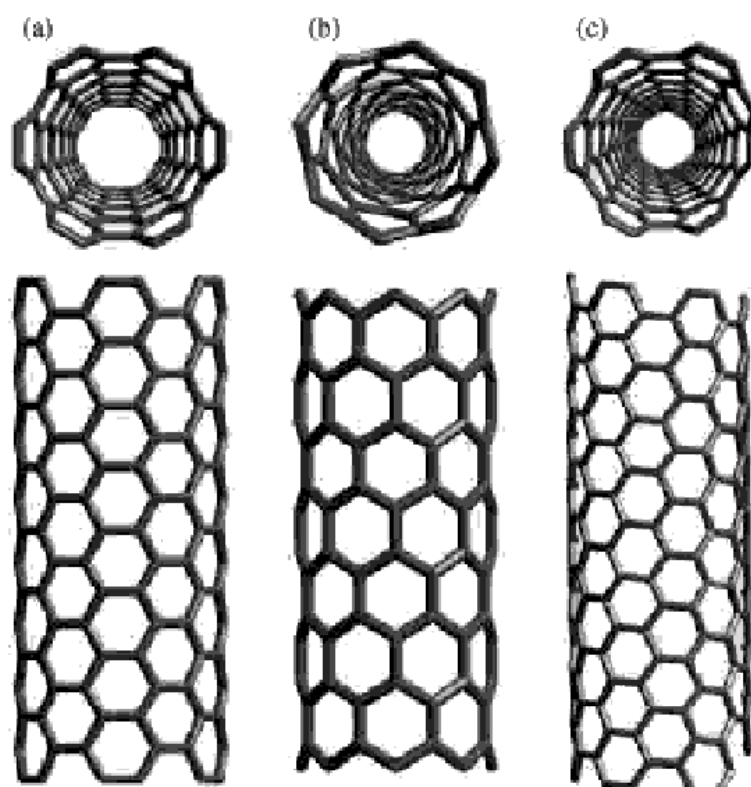


Рис. 3.5: Типы нанотрубок: зигзаг, кресельные и киральные (слева направо). По работе [71].

По аналогии с "cut-and-paste"- процедурой, углеродная нанотрубка получается из графитовой плоскости путём соединения противоположных краёв прямоугольной ленты. Таким образом, лента определяется перпендикулярным вектором $\vec{T} = n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2$, где $\vec{e}_{1,2}$ - базис решетки. Электронные свойства нанотрубок можно определить, спроецировав на двумерную обратную решетку графитовой плоскости линии, соответствующие одномерному дисперсионному соотношению (смотри рисунок 3.6). Если две вершины зоны Бриллюэна попадает на линию, соответствующий такому пересечению канал является металлическим и определяет металлический тип трубки.

В рамках теоретико-полевого подхода электронная структура углеродных нанотрубок была исследована в работе [36]. Действительно, используемый нами формализм может быть легко применён к нанотрубкам: при сборке нанотрубки условия, накладываемые на спинор, отличаются от тривиальных за счёт оператора трансляции, введённого в соотношении (1.14). Очевидно тогда, что ему соответствует вихревое (направленное вдоль вектора трансляции \vec{T}) калибровочное поле, в цилиндрических координатах (z, φ) на трубке имеющее вид $a_\varphi = \pm M/3$, где $M = (n - m) \bmod 3$, в согласии с ранними работами [77]. Меле [36] также предложил дополнительное более слабое поле, появляющееся из-за искривления поверхности и малом изменении интегралов перекрытия, на которых основано $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -приближение. Оно нарушает обычное для подобных задач поведение энергии, которая пропорциональна

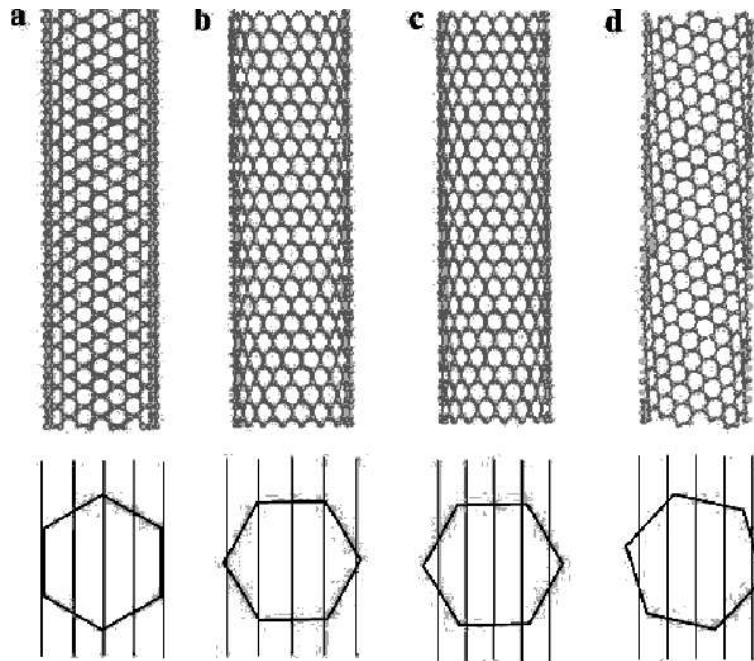


Рис. 3.6: Электронные свойства нанотрубок, определяющиеся ориентацией ячейки Бриллюэна в импульсном пространстве при сведении к одномерному случаю. Металлическая (10,10) (а), почти металлическая (12,0) (b) и полупроводящие (с,d) нанотрубки. Ячейка Бриллюэна повернута на угол η относительно оси z (смотри рисунок 3.7). По работе [76].

$\hbar V_F$ /размер (который в данном случае есть радиус трубки) и позволяет объяснить появление трубок со слабой неметаллическостью (узкой запрещённой зоной). Далее эти поля учитываться не будут, так как в области применения нашего подхода их влияние мало.

Применив теоретико-полевой подход к бесконечной нанотрубке строго цилиндрической формы, получим, что спиновая связность равна строго нулю, и основное уравнение после введения подстановки

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

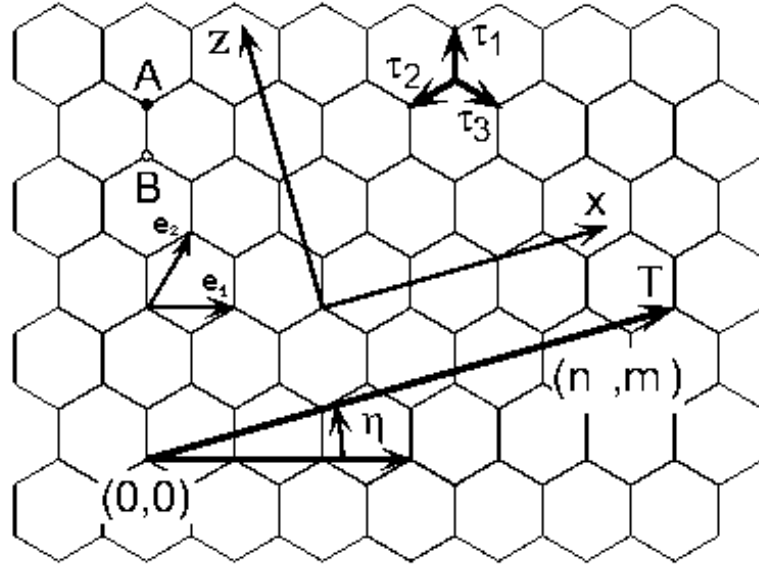


Рис. 3.7: Графитовая плоскость, из которой свёртыванием точек, отстоящих на вектор трансляции \vec{T} получается углеродная нанотрубка. Ось z повернута на угол η относительно исходной системы координат, ориентированной по элементарной ячейке (базисному вектору e_1 .)

приобретает вид

$$-i\sigma_1\partial_z\psi(z) + \sigma_2t\psi(z) = E\psi, \quad (3.17)$$

$\psi(z) = (u(z), v(z))^T$, энергия E измеряется в единицах $\hbar V_F/R_t$, а R_t — радиус трубки. Момент здесь является целым, а не полуцелым, так как граничные условия могут достигаться только сдвигом по решетке (не поворотом вокруг какого-то 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 (3.17), можно получить обычное одномерное дисперсионное соотноше-

ние релятивистского типа

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

и используя его, найти формулу *одномерной* плотности состояний

$$DoS(E) \sim \left(\frac{\partial E(k)}{\partial k}\right)^{-1} \Big|_{E^2=k^2+m^2} = \frac{E}{\sqrt{E^2 - m^2}}, \quad (3.18)$$

при которой вблизи особой точки $E = m$ плотность состояний сингулярна: $E \sim (E - m)^{-1/2}$. Такое поведение называется Ван-Хововской сингулярностью [37, 38]. Плотность состояний (3.18), просуммированная по моментам j , показана на рисунке 3.8.

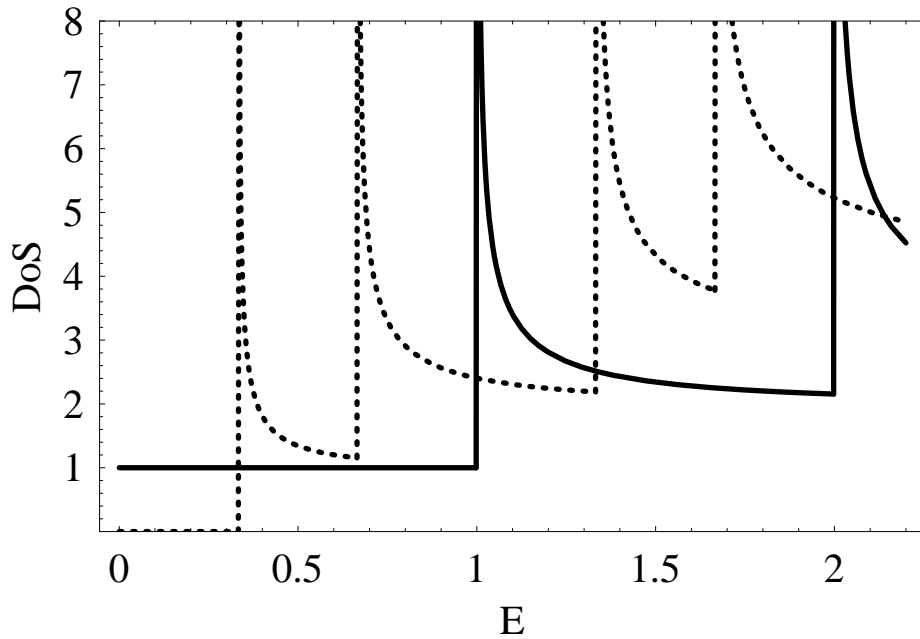


Рис. 3.8: Плотность состояний для металлических (непрерывная линия) и полупроводящих (пунктирная линия) нанотрубок, в произвольных единицах. Энергия измеряется в единицах $\hbar V_F/R_t$.

Таким образом, углеродная нанотрубка, как и другие одномерные

структуры, имеет множество Ван-Хововских сингулярностей. При этом действительно сингулярное поведение плотности состояний получается только для бесконечной нанотрубки в одноэлектронном приближении. Ограниченность длины трубки и различные взаимодействия приводят к размыванию сингулярностей, превращая их в конечного размера пики.

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. Тогда можно увидеть, что необходимо также рассматривать и (I)- фуллерены в качестве крышек для некоторых нанотрубок (в частности, хиральных). Посчитав величину M для различных фуллеренов способом, показанным на Рис. 3.3, получим, что (I)- фуллерены можно разделить на два класса по значению величины M_2 (фактора M для любой пары дефектов). Для первого класса (к которым принадлежит, например, C_{140}) $M_2 = 0$, и так же для любого четного числа дефектов фактор M равен нулю ($M_4 = M_6 = 0$). Для второго класса (I)- фуллеренов (примером которого является C_{420}) $M_2 = 1$ (здесь знак можно выбрать произвольно), и всегда выполняются соотношения $M_4 = 0$, $M_6 = -M_2$. Это утверждение можно обосновать следующим образом. Рассмотрим развёртку произвольного (I)- фуллерена (смотри рисунок 3.9). На рисунке 3.9 показаны четыре дефекта P1-P4 на поверхности фуллерена. Нам необходимо подсчи-

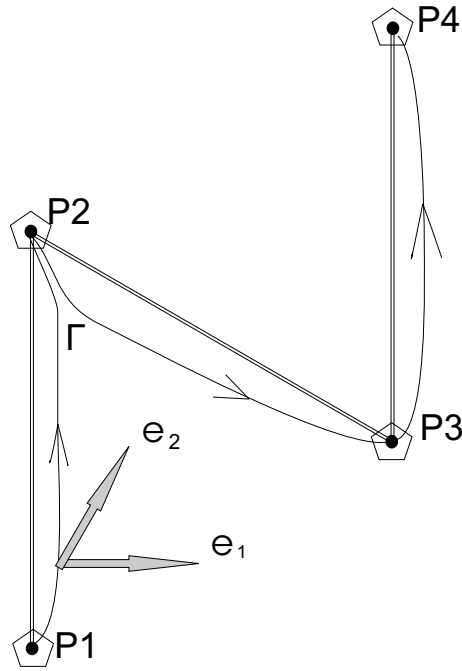


Рис. 3.9: Поверхность (I)- фуллера. В точках P1-P4 находятся четыре дисклинации, изображаемые пятиугольниками. Базис (\vec{e}_1, \vec{e}_2) протаскивается по контуру Γ , при этом в точках P2,P3 он поворачивается на 60° .

тать оператор (1.16) для четырёх представленных дефектов. Будем иметь $|\overrightarrow{P1P2}| = |\overrightarrow{P2P3}| = |\overrightarrow{P3P4}|$, а контур Γ (произвольный, но проходящий через P1-P4) определяет путь, по которому проносится базис (\vec{e}_1, \vec{e}_2) . Так как точки P1-P4 соответствуют пятиугольным кольцам на решетке, при каждом прохождении такой точки базис (\vec{e}_1, \vec{e}_2) поворачивается на угол $\pm 60^\circ$. Пусть $\overrightarrow{P1P2} = \vec{T}(n, m)$. Тогда $\overrightarrow{P2P3}$ в операторе даст добавку, эквивалентную $-\vec{T}$, то есть для него сумма координат в базисе e будет противоположна: $n' - m' = -(n - m)$. А вектор $\overrightarrow{P3P4}$ соответственно даст добавку, равную $n - m$. Тогда искомый оператор

для четырёх дефектов будет иметь вид

$$\hat{M} = \hat{M}_{60}^2 \hat{T}(n, m) \hat{M}_{60} \hat{T}(-n, -m) \hat{M}_{60} \hat{T}(n, m) = \hat{T}(3n, 3m) \hat{M}_{60}^4, \quad (3.19)$$

и так как сумма $3n - 3m$ кратна трём, часть оператора связанная с трансляцией может быть опущена. Благодаря икосаэдральной симметрии фуллерена, соответствующей симметрии вращения на 60° относительно любого дефекта для развёртки, данное соотношение верно для любых четырёх 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 $-(n - m)$.

Вспоминая о том, что половинка фуллерена граничит с верхней частью трубки, будем иметь, что величина M_6 должна совпадать с величиной $(n-m)$, характеризующей нанотрубку (трансляция, образующая нанотрубку и обход шести дефектов в половинке фуллерена соответствуют одному контуру). Таким образом, металлические (и почти-металлические) нанотрубки закрываются только (Ih)- фуллеренами и (I)-фуллеренами 1 типа, в то время как полупроводящие- только фуллеренами 2 типа.

Для того, чтобы найти поля \vec{a} , \vec{W} в приближении "размазанного поля", необходимо вспомнить про схему, описывающую набег фазы через поворот в K -спиновом пространстве, введённый в Главе 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, введём

эффективный, равномерно размазанный источник поля, включающий однако вращение вокруг третьей оси, то есть M -фактор. Пусть Γ_S есть контур на полусфере единичного радиуса, окружающий площадь S , включающую в себя северный полюс полусферы (смотри Рис. 3.10), $0 < S \leq 2\pi$. Как и ранее, оператор вращения в изопространстве

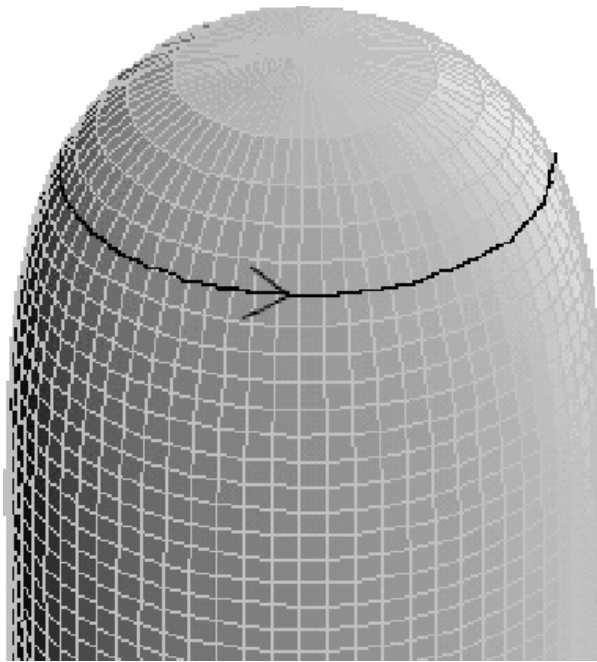


Рис. 3.10: Поверхность, с помощью которой производится описание закрытой трубки. Контур Γ_S ограничивает поверхность S . Ось z направлена вниз.

вокруг второй оси (соответствующий смешиванию подрешеток) имеет вид $\exp(i\tau_2 S/2)$. Действительно, шесть дефектов (каждый добавляющий 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 положить 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

$$\Phi_T = -\frac{2\pi}{3}M_2 \cos(3(S - 2\pi)/4). \quad (3.20)$$

Оператор голономии \hat{T} вида

$$\hat{T} = \exp(i\tau_3\Phi_T) \exp(i\tau_2\Phi_M) \quad (3.21)$$

соответствует повороту на угол Φ , определяемый соотношением

$$\cos \Phi(S) = \cos \Phi_M(S) \cos \Phi_T(S). \quad (3.22)$$

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

$$\oint_{\Gamma_S} a_\mu dx^\mu = \pm \Phi(S). \quad (3.23)$$

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 \vec{a} по контуру $\Gamma_{2\pi}$ должна совпадать для трубки и полусферы. Для региона трубки и полусферы формула для циркуляции \vec{a} имеет вид

$$\oint_{\Gamma_S} a_\varphi d\varphi = \pm \Phi(S), \quad (3.24)$$

$$\int_0^{2\pi} a_\varphi d\varphi = \pm(3\pi - 2\pi M_2/3). \quad (3.25)$$

Условие соответствия типа трубки типу фуллерена является условием самосогласованности модели. При этом фактор 3π в (3.25) может быть исключён переопределением момента j (смотри ниже), так что циркуляция по трубке (3.25) определяется величиной $-M_2$ в согласии с

[36]. 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 прошлого параграфа и ранних моделей [34].

В области крышки (полусферы), циркуляция W_φ имеет стандартную форму, совпадающую с результатом предыдущего параграфа (см. [43])

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

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

3.4 Закрытые углеродные нанотрубки: электронные свойства

Для описания поверхности нанотрубки введём следующую (единую для областей трубки и крышки) поверхность:

$$\vec{R}(\rho(z) \cos \varphi, \rho(z) \sin \varphi, z), \quad \rho(z) = R_t \sqrt{1 - \exp(-2\Lambda)}, \quad (3.26)$$

где

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

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, и потому для упрощения будем считать площадь, охваченную контуром в виде $S = 2\pi\Lambda$ как для сферы радиуса R_f . Метрический тензор имеет вид

$$g_{zz} = \alpha^2 \frac{e^{-4\Lambda}}{1 - e^{-2\Lambda}} + 1, \quad g_{\varphi\varphi} = \rho^2(z), \quad g_{z\varphi} = 0. \quad (3.27)$$

Ненулевые коэффициенты метрической связности имеют вид

$$\begin{aligned} \Gamma_{zz}^z &= \frac{-1}{R_f g_{zz}} (2(g_{zz} - 1) + \frac{e^{2\Lambda}}{\alpha^2} (g_{zz} - 1)^2), \\ \Gamma_{\varphi\varphi}^z &= -\frac{R_t^2 e^{-2\Lambda}}{R_f g_{zz}}, \quad \Gamma_{z\varphi}^\varphi = \Gamma_{\varphi z}^\varphi = \frac{R_t^2 e^{-2\Lambda}}{R_f g_{\varphi\varphi}}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Диадные коэффициенты представим в такой калибровке, чтобы они были диагональны: $e_z^1 = \sqrt{g_{zz}}$, $e_\varphi^2 = \rho(z)$, и отсюда спиновая связность примет вид $\omega_\varphi^{12} = -\omega_\varphi^{21} = \alpha R_t e^{-2\Lambda} / (\rho(z) \sqrt{g_{zz}})$, и тогда (1.26) будет включать член, отвечающий за спиновую связность вида

$$\Omega_\varphi = \frac{i\sigma_3 \alpha R_t e^{-2\Lambda}}{2\rho(z) \sqrt{g_{zz}}}. \quad (3.29)$$

При этом в области $-R_f < z < 0$ поля определяются формулой (3.24), а для $z > 0$ - формулой (3.25). После подстановки $\psi = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} e^{ij\varphi}$ уравнение Дирака (1.26) примет вид

$$\begin{aligned} -i\left(\frac{\partial_z}{\sqrt{g_{zz}}} + \frac{1}{\rho(z)}\left(j - \frac{\alpha R_t e^{-2\Lambda}}{\rho(z)\sqrt{g_{zz}}} - W_\varphi - a_\varphi\right)\right)v &= Eu, \\ -i\left(\frac{\partial_z}{\sqrt{g_{zz}}} - \frac{1}{\rho(z)}\left(j + \frac{\alpha R_t e^{-2\Lambda}}{\rho(z)\sqrt{g_{zz}}} - W_\varphi - a_\varphi\right)\right)u &= Ev. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Момент j принимающий полуцелые значения, входит в (3.30) только в комбинации $j - a_\varphi$. В области трубки наши уравнения должны совпасть с результатом, полученным в [36]. Действительно, добавив $\pm 3/2$ к j и a_φ , получим в (3.25) $\int_0^{2\pi} a_\varphi d\varphi = \pm 2\pi M_2/3$. Такая циркуляция полностью соответствует результатам [36] для введённого 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 (3.30) принимает известную нам из [36] форму $-i\sigma_1\partial_z\psi + \sigma_2 m\psi = E\psi$, где $E = \pm\sqrt{m^2 + k^2}$ и "одномерная масса" $m = -(j - M_2/3)/R_t$ появляется в проведённой редукции измерения. Тогда общее решение (3.30) примет вид

$$\psi_k = C \begin{pmatrix} 1 \\ (k - im)/E \end{pmatrix} e^{ikz}, \quad (3.31)$$

где C - постоянная, определяющая нормировку. Этому решению соответствует плоская волна с ненулевым током $j_z = \bar{\psi}\sigma_1\psi$, как и должно быть для бесконечной трубки. В нашем случае трубка с одного конца

является закрытой, и ток обязан быть равным нулю на всей трубке по закону сохранения потока. Учитывая условие $j_z = 0$, получим из (3.31) решение, соответствующее стоячей волне ($\psi_0 = \psi_k + \psi_{-k}$) с нулевым током

$$\psi_0 = 2C \begin{pmatrix} \cos(kz + \phi) \\ i(k \sin(kz + \phi) - m \cos(kz + \phi))/E \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

Теперь рассмотрим область крышки. Для 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 (3.30) могут быть переписаны в виде

$$\begin{aligned} -i(\sqrt{2\Lambda}\partial_\Lambda + \frac{1}{\sqrt{2\Lambda}}(j - B - 1/2))v &= \varepsilon u, \\ -i(\sqrt{2\Lambda}\partial_\Lambda - \frac{1}{\sqrt{2\Lambda}}(j - B + 1/2))u &= \varepsilon v, \end{aligned} \quad (3.33)$$

где $B = -1 \pm 3/2$, $\varepsilon = ER_t$. Можно видеть, что уравнения (3.33) совпадают с уравнениями (3.4) для сферического фуллерена [43]. 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 второй член расходится при $\Lambda \rightarrow 0$, необходимо положить $C_2 = 0$.

В общем случае система (3.30) должна исследоваться численно. Для этого в качестве начальных условий используем (3.32) для $z \gg R_f$, 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. Волновая функция является нормированной (на δ -функцию в непрерывном спектре) в области трубки, что

означает $C = \sqrt{D_0 S_0(E)}$ где $D_0 S_0(E) = (\partial E / \partial k)^{-1}$ - полная плотность состояний для бесконечной трубки.

Результаты численных вычислений показаны на Рис. 3.11 и 3.12.

На Рис. 3.11 показана локальная плотность электронных состояний (LDoS) как функция энергии в трёх регионах: вдали от вершины, в зоне соединения трубки с крышкой и около вершины, для металлических и полупроводящих нанотрубок (см. рисунок 3.8). Видно, что пики появляются при энергиях больших, чем пороговая энергия m , где $m R_t = 0, \pm 1, \pm 2, ..$ для металлических и $m R_t = \pm 1/3, \pm 2/3, \pm 4/3, ..$ для полупроводящих нанотрубок. Кроме этих пиков, наличествуют также вторичные меньшие пики при ещё больших энергиях. Для металлических трубок, постоянная плотность состояний, соответствующая металлическому каналу, присутствует при энергии ниже энергии первого пика, что соответствует сохранению металлизации. На Рис. 3.12 показана плотность состояний как функция энергии и координаты. Величина LDoS относится к усреднённой (по обоим подрешеткам) плотности состояний на единицу площади. В зоне крышки, как для металлического канала, так и для пиков LDoS значительно уменьшается. При высоких энергиях, гармоническая зависимость плотности состояний от координаты видна на Рис.3.12 (слева), что соответствует формуле (3.32).

Наиболее интересным результатом численного моделирования является несингулярное поведение LDoS вблизи энергий $E = m$, где, как

можно видеть, она зависит от энергии линейно. Более того, как видно из Рис. 3.11, 3.12, смазанные пики Ван-Хововских сингулярностей соответствуют большим энергиям. в нашей модели дисперсионное соотношение имеет вид $E = \sqrt{k^2 + m^2}$ и, как и было отмечено ранее, $DoS_0(E)$ расходится как $(E - m)^{-1/2}$ при приближении к переходной энергии m . Отсюда можно заключить, что LDoS должна быть сингулярна при пороговой энергии, однако это не наблюдается. Единственный путь исключить сингулярность из результата- это положить $\phi = \pm\pi/2$ в (3.32). В этом случае обе компоненты спинора являются конечными при $E \approx m$ (как u , так и v становятся пропорциональными k). Таким образом, численные вычисления однозначно указывают на то, что для фазы выполняется соотношение вида

$$\lim_{E \rightarrow m+0} \phi(E) = \pm\pi/2. \quad (3.34)$$

Докажем это соотношение аналитически. При приближении к крышке, трубка начинает уменьшать свой радиус, что приводит к увеличению "одномерной массы". Используем подстановку $\psi = f(\Lambda)\tilde{\psi}$, убирающую член со спиновой связностью, где $f(\Lambda) = \exp(-\alpha e^{-2\Lambda}/2)$ и разлагая уравнения (3.30) при больших Λ вплоть до порядка $e^{-2\Lambda}$, будем иметь

$$-i(\partial_\Lambda \mp \mu(1 + e^{-2\Lambda}/2)) \begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \tilde{u} \\ \tilde{v} \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

где $\epsilon = ER_t/\alpha$, $\mu = (M_2/3 - j)/\alpha$. Эта система легко может быть сведена квадрированием к двум разделённым уравнениям второго по-

рядка

$$\partial_{\Lambda}^2 \Psi + (Ae^{-2\Lambda} + \kappa^2)\Psi = 0, \quad (3.36)$$

где $\kappa^2 = \epsilon^2 - \mu^2$, $A = -(\mu^2 \pm \mu)$, а знак плюс (минус) соответствует компонентам спинора $\Psi = \tilde{u}$ и (\tilde{v}) . Так как параметры принимают значения $M_2 = 0, \pm 1/3$, $j = \pm 1, \pm 2, \dots$ и $\alpha \approx 1$ постоянные A для компонент \tilde{u} и \tilde{v} всегда имеют различные знаки. Для положительного значения A (которое, к примеру, соответствует \tilde{v}), подстановка $x = \sqrt{A_v}e^{-\Lambda}$ в уравнение (3.36) приводит к уравнению Бесселя, решениями которого являются функции Бесселя индекса $i\kappa$

$$x^2 \tilde{v}'' + x \tilde{v}' + (x^2 + \kappa^2) \tilde{v} = 0, \quad (3.37)$$

а для \tilde{u} аналогично будем иметь модифицированное уравнение Бесселя и модифицированные функции Бесселя того же индекса в качестве решения (здесь аргумент будет иметь вид $x = i\sqrt{|A_u|}e^{-\Lambda}$). Так как решения не должны расходиться при $z \rightarrow \infty$ ($x \rightarrow 0$), они представляются функциями Бесселя и модифицированными функциями Бесселя первого рода:

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

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

$$\begin{aligned} \tilde{v} &\approx iC_v \kappa \log x = iC_v kz, \\ \tilde{u} &\approx iC_u \kappa \log x = iC_u kz. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Подставив эти соотношения в (3.35) получим соотношение для амплитуд $iC_v = C_u$ или $iv = u$ в (3.32), что фиксирует фазу при $E \rightarrow m$ в

виде $\phi = \pi/2$. Полагая, что фаза ϕ зависит от энергии в (3.32) произвольным плавным образом, будем отсюда иметь как высокий пик при $E > m$, так и линейную зависимость LDoS вблизи $E = m$. Отсюда также можно видеть, что амплитуда пиков должна возрасти с ростом z , что полностью согласуется с Рис. 3.12.

Приводимые выводы можно сравнить с экспериментальными данными по измерению плотности состояний закрытой углеродной нанотрубки. В работе [37] была измерена плотность состояний в нанотрубке возле закрытой крышки (смотри рисунок 3.13).

На рисунке 3.13 приведена плотность состояний, полученная путём измерения плотности тока эмиссии с области вблизи крышки металлической нанотрубки. Видно, что в целом Ван-Хововские сингулярности являются сглаженными и наличествуют при большей энергии, чем сингулярности бесконечных нанотрубок (нижние кривые). В работе [37] такое поведение объясняется влиянием поля несферической крышки. Вместе с тем, геометрический фактор также может играть здесь некоторую роль. Таким образом, приведённые результаты в целом не противоречат гипотезе о сглаживании Ван-Хововских сингулярностей за счёт геометрического фактора.

В заключение главы необходимо отметить, что построенная нами модель с "размазанным" полем для сферических фуллеренов (Ih)-типа позволило найти точное решение задачи на собственные значения для оператора Дирака, включая спектр и собственные функции. Для за-

крытых нанотрубок используемая модель позволило учесть влияние шести пентагональных колец на крышке, считающейся половинкой сферического фуллерена (I)- либо (Ih)- типа. Для последнего случая также был обнаружен эффект размывания Ван-Хововских сингулярностей, который затем был объяснён геометрическим фактором.

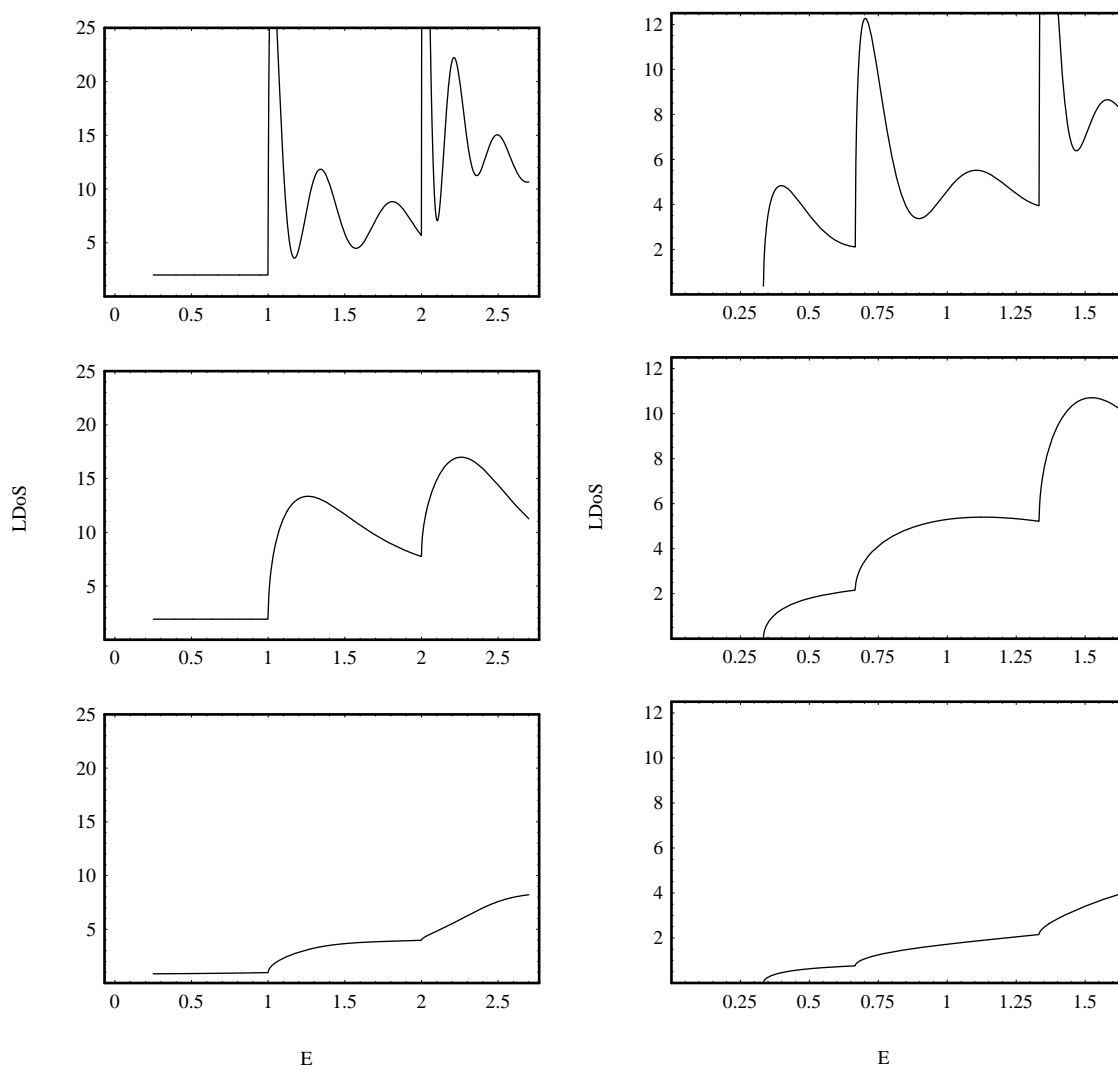


Рис. 3.11: Локальная плотность состояний (на единицу площади, в произвольных единицах) в зоне крышки (нижние рисунки), около крышки (в середине) и вдали от крышки (верхние рисунки). Результаты для металлических нанотрубок показаны слева, для полупроводящих- справа. Здесь $1/\alpha=0.9$, и энергия E измерена в единицах $\hbar V_F/R_t$.

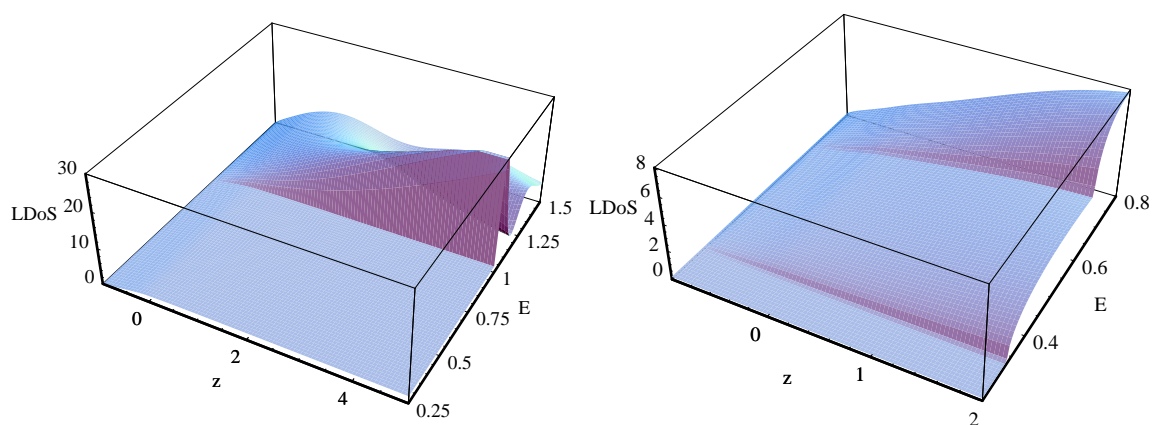


Рис. 3.12: Локальная плотность состояний (на единицу площади, в произвольных единицах) как функция энергии (в единицах $\hbar V_F/R_t$) и координаты (в единицах R_t), для металлических (слева) и полупроводящих (справа) нанотрубок.

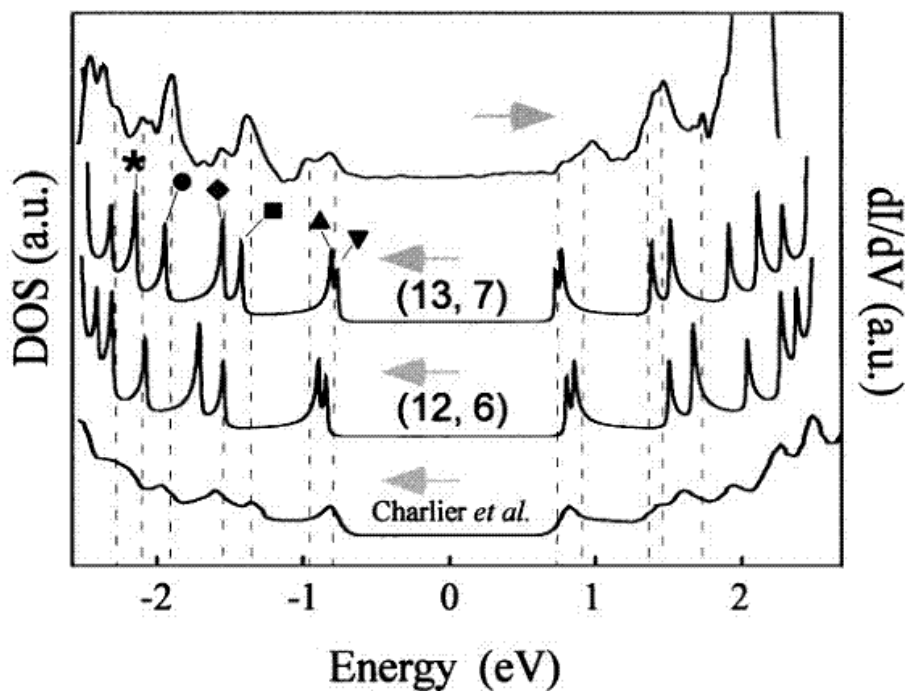


Рис. 3.13: Плотность состояний, измеренная в работе [37] (верхняя кривая). Модельные плотности состояний для бесконечных (13,7) и (12,6)- нанотрубок (нижние кривые).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе теоретико-полевого подхода, включающего учёт 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. Для случая графена с отрицательной кривизной сформулирована модель "surplus-angle cone". Используя приближение, учитывающее только полярные компоненты калибровочных полей, задачу удалось свести к решенной ранее задаче для обычного конуса.

Для сферических (Ih)-фуллеренов была построена полевая модель на основе используемого подхода в приближении "размазанного поля". Было найдено точное аналитическое решение (энергетический спектр и собственные функции) для данной модели.

На основе приближения "размазанного поля" была 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 было влиянием геометрии трубки.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность своему научному руководителю В.А. Осипову за постановку задачи и помощь, оказанную в выполнении работы. Я также благодарен РФФИ (Грант #08-02-01027) и программе Боголюбов-Инфельд за финансовую поддержку исследований.

Список литературы

- [1] R.-L. Chern, X.-X. Liu, and C.-C. Chang , Particle plasmons of metal nanospheres: Application of multiple scattering approach, *Physical Review E* **76**, 016609 (2007).
- [2] J. Trice et al., Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: Theory and experiments, *Physical Review B* **75**, 235439 (2007).
- [3] A. I. Persson et al., Solid-phase diffusion mechanism for GaAs nanowire growth, *Nature Materials* **3**, 677 (2004).
- [4] V. Ya. Prinz et al., A technique for fabricating InGaAs/GaAs nanotubes of precisely controlled lengths, *Nanotechnology* **13**, 231 (2002).

-
- [5] C. Kammerer et al., Photoluminescence Up-Conversion in Single Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots, *Physical Review Letters* **87**, 207401 (2001).
- [6] E. Ruiz-Hitzky et al., Nanocomposite materials with controlled ion mobility, *Advanced Materials* **7**, 180 (2004).
- [7] R. Sen, B-C-N, C-N and B-N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts, *Chemical Physics Letters* **287**, 671 (1998).
- [8] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, Theory of graphitic boron nitride nanotubes, *Physical Review B* **49**, 5081 (1994).
- [9] M. Zhang et al., Why silicon nanotubes stably exist in armchair structure, *Chemical Physics Letters* **379**, 81 (2003).
- [10] A. K. Singh et al., Magnetism in Transition-Metal-Doped Silicon Nanotubes, *Physical Review Letters* **91**, 146802 (2003).
- [11] G. M. Whitesides and B. Grzybowski, Self-Assembly at All Scales, *Science* **295**, 2418 (2002).
- [12] Р. Е. Смолли, Открывая фуллерены (нобелевская лекция), *Успехи Физических Наук* **168**, 324 (1998).
- [13] M. E. McHenry et al., Superparamagnetism in carbon-coated Co particles produced by the Kratschmer carbon arc process, *Physical Review B* **49**, 11358 (1994).

-
- [14] В. И. Балыкин, Атомно-проекционная параллельная фабрикация наноструктур, *Успехи Физических Наук* **177**, 780 (2007).
- [15] R. S. Liu et al., Assembling ferromagnetic single-electron transistors by atomic force microscopy, *Nanotechnology* **18**, 055302 (2007).
- [16] B. An et al., *Applied Physics Letters* **78**, 3696 (2001).
- [17] P. M. Parthangal, R. E. Cavicchi and M. R. Zachariah, A generic process of growing aligned carbon nanotube arrays on metals and metal alloys, *Nanotechnology* **18**, 185605 (2007).
- [18] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications, *Science* **297**, 787 (2002).
- [19] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, Свойства и нанотехнологические применения нанотрубок, *УФН* **177**, 786 (2007).
- [20] J. M. Luttinger, An exactly soluble model of a many fermion system, *Journal of Mathematical Physics* **4**, 1154 (1963)
- [21] T. Ando, A. B. Fowler and F. Stern, Electronic properties of two-dimensional systems, *Review of Modern Physics* **54**, 437 (1982).
- [22] L. A. Falkovsky, Unusual field and temperature dependence of Hall effect in graphene, *Phys. Rev. B* **75**, 033409 (2007).
- [23] J. Cambedouzou et al., Low-frequency excitations of C60 chains inserted inside single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B* **71**, 041403 (2005).

-
- [24] D. P. DiVincenzo and E. J. Mele, Self-consistent effective-mass theory for intralayer screening in graphite intercalation compounds, *Physical Review B* **29**, 1685 (1984).
- [25] M. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials Today* **10**, 20 (2007).
- [26] E. A. Kochetov and V. A. Osipov, *J.Phys. A: Math.Gen.* **32**, 1961 (1999).
- [27] H. S. Seung and D. R. Nelson, Defects in flexible membranes with crystalline order, *Physical Review A* **38**, 1005 (1988).
- [28] D. R. Nelson and L. Peliti, *J. Phys. (Paris)* **48**, 1085 (1987).
- [29] P. E. Lammert and V. H. Crespi, Graphene cones: Classification by fictitious flux and electronic properties, *Physical Review B* **69**, 035406 (2004).
- [30] P. E. Lammert and V. H. Crespi, Topological Phases in Graphitic Cones, *Physical Review Letters* **85**, 5190 (2000).
- [31] V.A.Osipov and D.V.Kolesnikov, Electronic Properties of Curved Carbon Nanostructures, *Romanian Journal of Physics*, **50** p.457 (2005).
- [32] D.V. Kolesnikov and V.A.Osipov, Electronic structure of carbon nanohorns near the Fermi level, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 660 (2004).
- [33] D. V. Kolesnikov and V. A. Osipov, Electronic structure of negatively curved graphene, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 487 (2008).

-
- [34] J. González, F. Guinea and M.A.H. Vozmediano, The electronic spectrum of fullerenes from the Dirac equation, *Nuclear Physics B* **406**, 771 (1993).
- [35] J. González, F. Guinea and M.A.H. Vozmediano, Continuum Approximation to Fullerene Molecules, *Physical Review Letters* **69**, 172 (1992).
- [36] C. L. Kane and E. J. Mele, Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **78**, 1932 (2007).
- [37] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, and C. M. Lieber, Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes: Van Hove Singularities and End States, *Physical Review Letters* **82**, 1225 (1999).
- [38] A. Rubio, Spectroscopic Properties and STM Images of Carbon Nanotubes, *Applied Physics A* **68**, 275 (1999).
- [39] А.С. Давыдов, Теория твердого тела, М. : Наука , 1976.
- [40] A. Cortijo and M. A. H. Vozmediano, Electronic properties of curved graphene sheet, *Europhysics Letters* **77**, 47002 (2007).
- [41] H. Matsumura and T. Ando, Effective-Mass Theory of Carbon Nanotube Junctions, *Journal of Physical Society of Japan* **67**, 3542 (1998).

-
- [42] D. V. Kolesnikov and V.A.Osipov, Geometry-induced smoothing of van Hove singularities in capped carbon nanotubes, *Europhysics letters* **78**, 47002 (2007).
- [43] D. V. Kolesnikov and V.A.Osipov, The continuum gauge field-theory model for low-energy electronic states of icosahedral fullerenes , *European Physical Journal B* **49**, 465 (2006).
- [44] Д. В. Колесников и В. А. Осипов, Материалы IX научной конференции молодых учёных и специалистов, 31 Янв. - 6 Фев. 2005, Дубна, "Электронная плотность состояний углеродных нанохорнов вблизи уровня Ферми" , с.98.
- [45] Д. В. Колесников и В. А. Осипов, Материалы IX научной конференции молодых учёных и специалистов, 31 Янв. - 6 Фев. 2005, Дубна, "Нуль-моды двумерного уравнения Дирака в искривлённом пространстве", с. 247.
- [46] R. C. T. da Costa, Quantum mechanics of a constrained particle, *Physical Review A* **23**, 1982 (1981).
- [47] G.E. Volovik, Superfluid Analogies of Cosmological Phenomena, *Physics Reports* **351**, 195 (2001).
- [48] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review* **71**, 622 (1946).
- [49] G. S. Painter and D. E. Ellis, Electronic Band Structure and Optical

-
- properties of Graphite from Variational Approach, *Physical review B* **1**, 4747 (1970).
- [50] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Band Structure of Graphite, *Physical Review* **109**, 272 (1958).
- [51] V. A. Osipov, E. A. Kochetov and M. Pudlak, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **96**, 140 (2003).
- [52] С. Вейнберг , *Гравитация и космология*; М: Мир, 1975
- [53] G. A. Gallup, The application of zero-range potentials to the electronic properties of footballene, C₆₀, *Chemical Physics Letters* **187**, 187 (1991).
- [54] E. Manousakis, Electronic structure of C₆₀ within the tight-binding approximation, *Physical Review B* **44**, 10991 (1991).
- [55] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, D. W. Brenner, R. C. Mowray, and C. T. White, Local-density-functional calculation of photoelectron spectra of fullerenes, *Physical review B* **43**, 14281 (1991).
- [56] M. Pudlak, R. Pincak and V.A. Osipov, Electronic structure of spheroidal fullerenes in a weak uniform magnetic field: a continuum field-theory model, *Physical Review A*, **75**, 025201 (2007).
- [57] H. Suzura and T. Ando, Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes, *Physical Review B* **65**, 235412 (2002).

-
- [58] C. L. Kane and E.J. Mele, Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **93**, 197402 (2004).
- [59] S. Bellucci, J. Gonzalez and P. Onorato, Crossover from the Luttinger-Liquid to Coulomb-Blockade Regime in Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **95**, 186403 (2005).
- [60] V.A. Osipov, E.A. Kochetov, Dirac fermions on graphite cones, *JETP Letters* **73**, 631 (2001).
- [61] J.-C.Charlier and G.-M. Rignanes, Electronic Structure of Carbon Nanocones, *Physical Review Letters* **86**, 5970 (2001).
- [62] J.-M.Bonard, R. Ga'al, S. Garaj, et al., Field emission properties of carbon nanohorn films, *Journal of Applied Physics* **91**, 10107 (2002).
- [63] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tomanek, Electronic and structural properties of carbon nanohorns, *Physical Review B* **62**, R2291 (2000).
- [64] S.Iijima, P. M. Ayayan, and T. Ichihashi, Growth model for carbon nanotubes, *Physical Review Letters* **69**, 3100 (1992).
- [65] H. Terrones and M. Terrones, Curved nanostructured materials, *New Journal of Physics* **5**, 126.1 (2005).
- [66] R. Tamura and M. Tsukada, Disclinations of monolayer graphite and their electronic states, *Physical review B* **49**, 7697 (1994).

-
- [67] H. Terrones and M. Terrones, Quasiperiodic icosahedral graphite sheets and high-genus fullerenes with nonpositive Gaussian curvature, *Physical Review B* **55**, 9969 (1997).
- [68] М. Грин, Дж. Шварц, Э. Виттен, Теория суперструн, т.2, М.: Мир, 1990.
- [69] V. A. Osipov, Extension of Kadić-Edelen gauge model: electronic properties of defect systems, *Physica A* **175**, 369 (1991).
- [70] A. A. Abrikosov, jr., Fermion states on the sphere S^2 , *International Journal of Modern Physics A* **17**, 85 (2005).
- [71] Terrones H. et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1716 (2000).
- [72] E. Manousakis, Electronic structure of C₆₀ within the tight-binding approximation, *Physical Review B* **44**, 10991 (1991).
- [73] Y.-L. Lin and F. Nori, Electronic structure of C₆₀ within the tight-binding approximation, *Physical Review B* **44**, 10991 (1991).
- [74] A. C. Tang, F. Q. Huang and R. Z. Liu, Electronic structures of fullerenes C_n with I_h symmetry and $n=20k^2$, *Physical Review B* **53**, 7442 (1996).
- [75] A. Pérez-Garrido, F. Alhama and D. J. Katada, Electronic structure of fullerenes with defects, *Chemical Physics* **278**, 71 (2002).
- [76] Dai H., Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science* **500**, 218 (2002).

- [77] А. В. Елецкий, Углеродные нанотрубки, Успехи Физических наук
167, 945 (1997).