Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. Ф. Ахметьянов, В. О. Пономарев, О. А. Пономарев,
Е. С. Шиховцева, Исследование свойств углеродных на-
нотрубок методом функционального интеграла, *ТМФ*,
2006, том 149, номер 1, 127–144

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf3837>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru под-
разумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.162.127.20

26 апреля 2023 г., 16:46:50

© 2006 г.

Р. Ф. Ахметьянов*, В. О. Пономарев[†],
О. А. Пономарев[‡], Е. С. Шиховцева*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ИНТЕГРАЛА

Получена точная замкнутая самосогласованная система уравнений для описания нанотрубок, учитывающая электронную и колебательную подсистемы в коллективных переменных. Коллективные возбуждения в нанотрубках описываются квантовыми числами n, m, k , где $(n - 1)$ – число радиальных мод, m – число азимутальных мод, $(k - 1)$ – число продольных мод волновой функции. Представленные результаты лучше совпадают с экспериментальными, чем полученные методом линейных комбинаций атомных орбиталей.

Ключевые слова: нанотрубки, сверхпроводимость, задержанная ионизация, электрические и магнитные свойства наноструктур, строение наноматериалов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Системы из атомов углерода могут существовать в виде нескольких модификаций: слоистого графита с гексагональной структурой, нитевого карбина, кристаллического алмаза, фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{84} [1], углеродных нанотрубок – двумерных протяженных структур, свернутых в однослойную или многослойную трубку [2]. Углеродные нанотрубки были получены одновременно с фуллеренами и являются более интересным объектом, так как моделируют одномерную систему. В таких системах, как известно, могут образовываться солитонные состояния. Способность нанотрубок втягивать в себя расплавленный металл, водород, кислород, метан и другие газы открывает перспективу создания тонких и прочных проводящих нитей, топливных элементов, новых видов топлива. Открытие сверхпроводимости для C_{60} , легированных металлами [3], позволяет надеяться на обнаружение

*Институт физики молекул и кристаллов РАН, Уфа, Россия. E-mail: imcp@anrb.ru, elshik@anrb.ru

[†]Московская государственная академия водного транспорта, Москва, Россия.
E-mail: vponomarev@mail.ru

[‡]Институт биофизики клетки РАН, Пущино, Московская обл., Россия.
E-mail: ronom@icb.psn.ru, olegpon36@mail.ru

ее в нанотрубках, заполненных металлом, или модифицировать сверхпроводимость известных сверхпроводников, поместив их в нанотрубку.

В рассматриваемых нами системах имеют место совершенно необычные свойства, связанные с коллективными колебаниями электронной плотности (плазмонами, или плазменными колебаниями). Они подчиняются статистике Бозе, хотя состоят из электронов.

Углеродные нанотрубки имеют высокие эмиссионные характеристики. Кроме того, углеродная нанотрубка с внедренным в нее дефектом обладает гетеропереходом металл–полупроводник [4], что может стать основой полупроводникового элемента рекордно малых размеров. В 1999 году в нанотрубках был обнаружен проксимный эффект [5], а в 2001 – сверхпроводимость при температуре ниже 20 К [6].

Все эти вещества на основе углерода обладают необычным механизмом захвата электронов, сопровождающимся коллективным возбуждением π - и σ -электронов. Для этих веществ отсутствует адекватная теория. В данной работе мы пытаемся такую теорию построить. Одной из уникальных особенностей этих веществ является задержка до 16 мс ионизации с выходом до 2% – интересное физическое явление, механизм которого до конца не ясен. Задержка ионизации может происходить по двум механизмам. Во-первых, избыточная энергия может храниться в электронной подсистеме в триплетных электронно-возбужденных состояниях; во-вторых, тепловым резервуаром может оказаться колебательная подсистема углеродного каркаса. Если верна вторая модель, то это означает, что связь между электронными и колебательными состояниями сильная. Теории, описывающей это явление, пока не существует. В данной работе основы этой теории строятся на базе корректного учета коллективных состояний электронов и фононов.

В настоящее время существует несколько теоретических подходов к расчету нанотрубок. Основные из них – точечная модель, модель Латтинжера, модель Хаббарда, приближение функционала плотности. Авторы большинства работ, описывающих эти модели, исходят из первоначального приближения нанотрубки графитовой плоскостью. Такое упрощение геометрической структуры, очевидно, требует отдельного обоснования и может привести к некорректному учету свойств, связанных с кривизной и замкнутостью поверхности нанотрубки. Динамика электронов в нанотрубке также отличается от динамики электронов в графитовой плоскости. Эти недостатки отсутствуют в данной работе.

Основная задача состоит в создании эффективных методов расчета физических свойств (электрических и магнитных) нанотрубок применительно к реальным условиям проведения эксперимента.

Изучаемая нами система представляет собой одностенную нанотрубку с произвольной кривизной. Обобщение на двухстенную нанотрубку делается очевидным образом и будет отмечено в соответствующих местах. Удобно считать структуру решетки совокупностью двух ромбических подрешеток, ионы углерода рассматривать как точечные частицы с заданным зарядом, а систему электронов – при температуре много ниже энергии Ферми.

2. БАЗИС

Углеродную нанотрубку можно представить в виде слоя графитовой плоскости, состоящей из шестиугольников, и наоборот, можно свернуть графитовую плоскость (но не любую) в цилиндрическую трубку.

В зависимости от типа обертывания углеродная нанотрубка характеризуется типом киральности (N, M) где N и M – целые числа. Расстояние между ближайшими углеродными атомами равно $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$. Развернутая нанотрубка представляет собой сотовую решетку, которую удобно разбить на две подрешетки (a) и (b) . Поэтому электронная волновая функция задается в виде столбца, т.е.

$$\Psi_{\vec{k}} = \begin{pmatrix} \Psi_{\vec{k}}^{(a)} \\ \Psi_{\vec{k}}^{(b)} \end{pmatrix}.$$

Каждая подрешетка обладает трансляционной симметрией из двух векторов $\vec{T}_1$ и $\vec{T}_2$, $|\vec{T}_1| = |\vec{T}_2| = \sqrt{3}a_0 = d_0$ (рис. 1). Система координат выбрана следующим образом: ось $0z$ направлена вдоль оси цилиндра, ось $0\varphi_{xy}$ – вдоль периметра трубки, причем $\varphi_{xy} = R_{NM}\varphi$, где φ – угол в цилиндрической системе координат, R_{NM} – радиус нанотрубки, определяемый набором (N, M) :

$$R_{NM} = \frac{d_0}{2\pi} \sqrt{N^2 + M^2 + NM} = R.$$

Рассмотрен частный случай $\alpha + \beta = \gamma = \pi/3$, когда имеется трансляционная симметрия вдоль оси $0z$ и $\vec{T}_z = L\vec{T}_1 - K\vec{T}_2$, L, K – целые числа. Углы α и β изображены на рис. 1, при этом угол β мы будем называть углом киральности решетки на поверхности цилиндра при определенном значении γ . Кроме того, из условия ортогональности $\vec{T}_z$ к торцу нанотрубки следует

$$2\frac{NL}{MK} - \frac{N}{M} + \frac{L}{K} = 2.$$

Волновой вектор для электрона в нанотрубке в цилиндрической системе координат имеет вид

$$\psi_{nmk}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi L}} R_{nm}(r) e^{i(k_\varphi \varphi_{xy} + kz)}.$$

Так как при преобразовании $\varphi_{xy} \rightarrow \varphi_{xy} + 2\pi R_{NM}$ волновая функция не должна изменяться, то волновой вектор k_φ квантуется, и мы имеем

$$k_\varphi = \frac{2\pi}{d_0} \frac{m}{\sqrt{N^2 + M^2 + MN}}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \left[\frac{N + M}{2} \right],$$

и соответственно $k_\varphi \varphi_{xy} = m\varphi$. Здесь скобки $[\dots]$ означают выделение целой части числа. В реальных трубках значения N и M порядка единицы, поэтому k_φ имеет дискретный вид. Величины k можно считать квазинепрерывными. Поэтому

$$\psi_{nmk}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi L}} R_{nm}(r) e^{i(m\varphi + kz)}.$$

Рис. 1. Система координат для описания нанотрубок.

Функции $R_{nm}(r)$ обладают свойством ортогональности и полноты и определяются из решения некоторой модельной задачи. Выберем, например, потенциал модельной задачи для одностенной нанотрубки в виде

$$V_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\alpha^2} [e^{-2\alpha(r/R-1)} - 2e^{-\alpha(r/R-1)}],$$

а для двухстенной – в виде

$$V_{\text{eff}} = \frac{\lambda_1}{\alpha^2} [e^{-2\alpha(r/R_1-1)} - 2e^{-\alpha(r/R_1-1)}] + \frac{\lambda_2}{\alpha^2} [e^{-2\alpha(r/R_2-1)} - 2e^{-\alpha(r/R_2-1)}],$$

где R – радиус нанотрубки, зависящий от чисел N и M , R_1 , R_2 – радиусы первой и второй стенок нанотрубки, $\lambda = 2\pi R\sigma$, $\lambda_1 = 2\pi R_1\sigma$, $\lambda_2 = 2\pi R_2\sigma$, $\sigma = 0.428 \text{ e}/(\text{a.e.})^2$ – плотность заряда остова нанотрубки, состоящего из ионов C^{+4} .

Далее будем для простоты рассматривать одностенную нанотрубку. Введем новую функцию $u_{nm}(r) = \sqrt{r} R_{nm}(r)$ и новую переменную $x = r/R$. Тогда для $u_{nm}(r)$

имеем уравнение Шредингера, записанное в атомной системе единиц измерения ($\hbar = m_e = e = 1$):

$$\left\{ -\frac{1}{2R^2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m^2 - 1/4}{2R^2 x^2} + \frac{\pi^2 k^2}{2L^2} - E + \frac{\lambda}{\alpha^2} e^{-2\alpha(x-1)} - 2 \frac{\lambda}{\alpha^2} e^{-\alpha(x-1)} \right\} u_{nm}(x) = 0.$$

Ясно, что основной вклад в u_{nm} будет вносить та область, где $x = 1$. Полагая в неэкспоненциальной части уравнения $x = 1$, получим

$$\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \varepsilon - \frac{\lambda R^2}{\alpha^2} e^{-2\alpha(x-1)} + 2 \frac{\lambda R^2}{\alpha^2} e^{-\alpha(x-1)} \right) u_{nm}(x) = 0,$$

где

$$\varepsilon = ER^2 - \frac{m^2}{2} + \frac{1}{8} - \frac{(\pi k R)^2}{2L^2}.$$

Введем новую переменную $\xi = (2\sqrt{2\lambda}/\alpha^2) e^{-\alpha(x-1)}$ и положим $s = \sqrt{-2\varepsilon}/\alpha$, $n = \sqrt{2\lambda}/\alpha^2 - (s + 1/2)$.

Тогда уравнение приобретает вид гипергеометрического (опустим далее индексы у u_{nm}):

$$\frac{d^2}{d\xi^2} u + \frac{1}{\xi} \frac{d}{d\xi} u + \left(\frac{1}{4} + \frac{n + s + 1/2}{\xi} - \frac{s^2}{\xi} \right) u = 0,$$

и имеет решения

$$u = e^{-\xi/2} \xi^s F(-n, 2s + 1, \xi), \quad n = 1, 2, \dots,$$

где $F(-n, 2s + 1, \xi)$ – гипергеометрическая функция. С учетом граничных условий получим квантованные значения для энергии:

$$\varepsilon_n = -\frac{\lambda}{\alpha^2} \left[1 - \frac{\alpha^2}{\sqrt{2\lambda}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

Отсюда следует выражение для собственных значений модельной задачи в виде

$$E = E_{nmk} = -\frac{\lambda}{\alpha^2 R^2} \left[1 - \frac{\alpha^2}{\sqrt{2\lambda}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2 + \frac{m^2 - 1/4}{2R^2} + \frac{\pi^2 k^2}{2L^2}, \quad (1)$$

где $n = 1, 2, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $k = 1, 2, \dots$, и для собственных функций:

$$\psi_{nmk} = \frac{1}{\sqrt{\pi L r}} e^{-\xi/2} \xi^s F(-n, 2s + 1, \xi) e^{im\varphi} e^{ikz}.$$

Выражение для невозмущенной функции Грина имеет вид

$$4G_0(r, r_1, \varphi - \varphi_1, z - z_1, t - t_1) = \sum e^{iE_{nmk}(t-t_1) + im(\varphi-\varphi_1) + ik(z-z_1)} \times \\ \times \frac{1}{\pi L \sqrt{rr_1}} e^{-(\xi+\xi_1)/2} \xi^s \xi_1^s F(-n, 2s + 1, \xi) F(-n, 2s + 1, \xi_1). \quad (2)$$

Во все выражения входит параметр α , который можно определить из наилучшего согласования результатов с результатами, полученными при расчетах с точным гамильтонианом или из эксперимента. Выбирая начало отсчета энергии (уровень Ферми) $\varepsilon_F = 0$ и значение энергии из эксперимента для $n = 1$ (σ -состояние) $E_{100} = -38$ эВ, определим $\lambda/(\alpha^2 R^2) = 98$ эВ, и $E_{200} = -8$ эВ (π -состояние), $E_{300} = 0$ (δ -состояние). Экспериментальные значения равны соответственно $E_{200} = -7$ эВ (π -состояние), $E_{300} = 0.5$ эВ (δ -состояние).

3. МЕТОД

Основная проблема, возникающая при исследовании наносистем, связана с учетом коллективных состояний. Эти состояния являются настолько важными, что определяют свойства таких систем. Для решения этой проблемы необходимо развивать методы расчета коллективных состояний.

Для рассматриваемой системы из электронов и ионов углерода с кулоновским взаимодействием и заданной структурой решетки (рис. 1) предложим следующий метод определения состояний колебаний электронной плотности. Ионы считаем точечными с зарядом Ze , а электроны – вырожденными. Величины x , а также y и z , далее считаются векторами. Пусть $\int dx$ – интегрирование по трехмерному пространству, τ – комплексное время.

Будем исходить из функционального интеграла [7]

$$Z[\psi] = \int D\psi^+ D\psi e^{S[\psi]}, \quad (3)$$

где действие $S[\psi]$ определяется выражением

$$\begin{aligned} S[\psi] = & \int_0^\beta d\tau \int dx \sum_s \psi_s^+(x, \tau) K(x, \tau) \psi_s(x, \tau) - \\ & - \frac{e^2}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \rho(x, \tau) V(x - y) \rho(y, \tau) + \\ & + \int_0^\beta d\tau \sum_{\vec{l}_\alpha} \left[i \vec{p}_{\vec{l}_\alpha}(\tau) \partial_\tau \vec{q}_{\vec{l}_\alpha}(\tau) - \frac{\vec{p}_{\vec{l}_\alpha}^2(\tau)}{2M_C} \right], \quad \alpha = (a), (b). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь s – спин электронов, $\psi_s(x, \tau)$ – система из двух подрешеток (a) и (b) ,

$$\psi_s(x, \tau) = \begin{pmatrix} \psi_{(a),s}(x, \tau) \\ \psi_{(b),s}(x, \tau) \end{pmatrix},$$

$\vec{p}_{\vec{l}_\alpha}(\tau)$, $\vec{q}_{\vec{l}_\alpha}(\tau)$, M_C – соответственно импульс, координата и масса иона углерода, расположенного в узле $\vec{l}_\alpha$ подрешеток, $V(x - y) = 1/|x - y|$ – оператор кулоновского взаимодействия, $K(x, \tau)$ – оператор кинетической энергии, представленный в виде

$$K(x, \tau) = \begin{pmatrix} K_{(a)}(x, \tau) & 0 \\ 0 & K_{(b)}(x, \tau) \end{pmatrix}, \quad K_{(a),(b)}(x, \tau) = -\partial_\tau + \frac{\Delta_{(a),(b)}}{2m_e} + \mu_{(a),(b)},$$

где $\partial_\tau = \partial/\partial\tau$, $\Delta_{(a)}/(2m)$ – кинетическая энергия для подрешетки (a) , $\mu_{(a),(b)}$ – химический потенциал на подрешетках.

Величина зарядовой плотности $\rho(x, \tau)$ складывается из ионной ($\rho^q(x, \tau)$) и электронной ($\rho^e(x, \tau)$) частей и равна

$$\rho(x, \tau) = \rho^q(x, \tau) - \rho^e(x, \tau),$$

где

$$\rho^q(x, \tau) = \sum_{\alpha, \gamma} \rho_{\alpha\gamma}^q(x, \tau) \delta_{\alpha\gamma}, \quad \rho^e(x, \tau) = \sum_{\alpha, \gamma} \rho_{\alpha\gamma}^e(x, \tau).$$

Суммирование по α , γ производится по всем узлам подрешеток (a) и (b) и

$$\rho_{\alpha\gamma}^q(x, \tau) = Z\delta(x - \vec{q}_{l_{\alpha\gamma}}(\tau)), \quad \rho_{\alpha\gamma}^e(x, \tau) = \sum_s \psi_{\alpha,s}^+(x, \tau)\psi_{\gamma,s}(x, \tau).$$

Добавим в выражение (3) дополнительную коллективную переменную локального поля $\phi(x, \tau)$, подчиняющегося статистике Бозе, введя дополнительный множитель

$$Z[\phi] = \int D\phi e^{S[\phi]}, \quad S[\phi] = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \phi(x, \tau) V^{-1}(x - y) \phi(y, \tau).$$

Тогда

$$Z[\phi] \exp\left(-\frac{e^2}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \rho(x, \tau) V(x - y) \rho(y, \tau)\right) = \int D\phi e^{S_1[\phi]} = Z_1[\phi],$$

$$S_1[\phi] = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \phi(x, \tau) V^{-1}(x - y) \phi(y, \tau) + ie \int_0^\beta d\tau \int dx \rho(x, \tau) \phi(x, \tau).$$

Здесь локальная плотность $\rho(x, \tau)$ в действии $S_1[\phi]$ является источником поля $\phi(x, \tau)$. После данного преобразования выражение (3) принимает вид

$$Z[\psi, \phi] = \int D\psi^+ D\psi \int D\phi e^{S[\psi, \phi]}, \quad (5)$$

где $S[\psi, \phi]$ учитывает влияние электронов, поля ϕ и их взаимодействия. Полученное действие имеет вид

$$\begin{aligned} S[\psi, \phi] = & -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \phi(x, \tau) V^{-1}(x - y) \phi(y, \tau) + \\ & + \int_0^\beta d\tau \int dx \sum_s \psi_s^+(x, \tau) K(x, \tau) \psi_s(x, \tau) + \\ & + ie \int_0^\beta d\tau \int dx \rho(x, \tau) \phi(x, \tau) + \int_0^\beta d\tau \sum_{l_\alpha} \left[i\vec{p}_{l_\alpha}(\tau) \partial_\tau \vec{q}_{l_\alpha}(\tau) - \frac{\vec{p}_{l_\alpha}^2(\tau)}{2M_C} \right] = \\ = & -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \phi(x, \tau) V^{-1}(x - y) \phi(y, \tau) + \\ & + \int_0^\beta d\tau \int dx \sum_s \psi_s^+(x, \tau) K'(x, \tau) \psi_s(x, \tau) + \\ & + ie \int_0^\beta d\tau \int dx \rho^q(x, \tau) \phi(x, \tau) + \\ & + \int_0^\beta d\tau \sum_{l_\alpha} \left[i\vec{p}_{l_\alpha}(\tau) \partial_\tau \vec{q}_{l_\alpha}(\tau) - \frac{\vec{p}_{l_\alpha}^2(\tau)}{2M_C} \right], \quad \alpha = (a), (b). \end{aligned}$$

Здесь

$$K'(x, \tau) = \begin{pmatrix} K_{(a)}(x, \tau) - ie\phi(x, \tau) & -ie\phi(x, \tau) \\ -ie\phi(x, \tau) & K_{(b)}(x, \tau) - ie\phi(x, \tau) \end{pmatrix}.$$

В выражении (5) можно вычислить интеграл по ферми-полям. Тогда получаем

$$Z = \int D\phi e^{S_{\text{eff}}[\phi]},$$

где

$$\begin{aligned} S_{\text{eff}}[\phi] = & -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \int dx dy \phi(x, \tau) V^{-1}(x-y) \phi(y, \tau) + 2 \text{Sp} \ln(K'(x, \tau)) + \\ & + ie \int_0^\beta d\tau \int dx \rho^q(x, \tau) \phi(x, \tau) + \\ & + \int_0^\beta d\tau \sum_{\vec{l}_\alpha} \left[i \vec{p}_{\vec{l}_\alpha}(\tau) \partial_\tau \vec{q}_{\vec{l}_\alpha}(\tau) - \frac{\vec{p}_{\vec{l}_\alpha}^2(\tau)}{2M_C} \right], \quad \alpha = (a), (b). \end{aligned}$$

Таким образом, мы перешли к описанию системы в коллективных переменных, усложнив уравнения, но не потеряв информацию от остальных переменных, которые исключили интегрированием. Пока все точно.

Для углеродных нанотрубок подрешетки a и b идентичны и не различаются между собой. Поэтому можно положить $K_{(a)}(x, \tau) = K_{(b)}(x, \tau) = K(x, \tau)$.

Описание системы будем производить с помощью функций Грина, полученных из уравнения

$$K'(x, \tau_x) G(x, \tau_x; y, \tau_y) = \delta(x-y) \delta(\tau_x - \tau_y). \quad (6)$$

Отсюда

$$G(x, \tau_x; y, \tau_y) = [K'(x, \tau_x)]^{-1} \delta(x-y) \delta(\tau_x - \tau_y),$$

где

$$\begin{aligned} G(x, \tau_x; y, \tau_y) &= \begin{pmatrix} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix}, \\ G_1 &= G_{(a)(a)} = G_{(b)(b)}, \quad G_2 = G_{(a)(b)} = G_{(b)(a)}. \end{aligned}$$

Функция Грина частиц в присутствии только эффективного поля V_{eff} определена ранее и может быть представлена в виде

$$G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) = G_0(r, r_1, \varphi - \varphi_1, z - z_1, \tau - \tau_1) = G(x, \tau_x; y, \tau_y)|_{\phi=iV_{\text{eff}}}.$$

Функция G_0 удовлетворяет уравнению

$$\begin{aligned} K_0(x, \tau_x) G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) &= \begin{pmatrix} K(x, \tau_x) - eV_{\text{eff}}(x) & -iV_{\text{eff}}(x) \\ -iV_{\text{eff}}(x) & K(x, \tau_x) - eV_{\text{eff}}(x) \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix} = \delta(x-y) \delta(\tau_x - \tau_y), \end{aligned}$$

или

$$G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) = [K_0(x, \tau_x)]^{-1} \delta(x-y) \delta(\tau_x - \tau_y).$$

Перепишем уравнение (6) в виде

$$K_0(x, \tau_x)G(x, \tau_x; y, \tau_y) + K_1(x, \tau_x)G(x, \tau_x; y, \tau_y) = \delta(x - y)\delta(\tau_x - \tau_y), \quad (7)$$

где

$$K_1(x, \tau_x) = (-ie\phi(x, \tau_x) + eV_{\text{eff}}(x)) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

Умножая уравнение (7) на K_0^{-1} , получаем

$$\begin{aligned} G(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) - K_0^{-1}(x, \tau_x)K_1(x, \tau_x)G(x, \tau_x; y, \tau_y) = G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) - \\ &- K_0^{-1}(x, \tau_x) \int_0^\beta d\tau_z \int dz \delta(\tau_x - \tau_z)\delta(x - z)K_1(z, \tau_z)G(x, \tau_z; y, \tau_y) = \\ &= G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) - \int_0^\beta d\tau_z \int dz G_0(x, \tau_x; z, \tau_z)K_1(z, \tau_z)G(z, \tau_z; y, \tau_y). \end{aligned}$$

Перепишем это выражение в развернутом виде:

$$\begin{pmatrix} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix} + \\ + ie \int_0^\beta d\tau_z \int dz (\phi(z, \tau_z) + iV_{\text{eff}}(z)) (G_{01}(x, \tau_x; z, \tau_z) + \\ + G_{02}(x, \tau_x; z, \tau_z)) (G_1(z, \tau_z; y, \tau_y) + G_2(z, \tau_z; y, \tau_y)) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$$

или

$$\begin{aligned} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) + ie \int_0^\beta d\tau_z \int dz (\phi(z, \tau_z) - iV_{\text{eff}}(z)) \times \\ &\times (G_{01}(x, \tau_x; z, \tau_z) + G_{02}(x, \tau_x; z, \tau_z)) \times \\ &\times (G_1(z, \tau_z; y, \tau_y) + G_2(z, \tau_z; y, \tau_y)), \\ G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) + ie \int_0^\beta d\tau_z \int dz (\phi(z, \tau_z) - iV_{\text{eff}}(z)) \times \\ &\times (G_{01}(x, \tau_x; z, \tau_z) + G_{02}(x, \tau_x; z, \tau_z)) \times \\ &\times (G_1(z, \tau_z; y, \tau_y) + G_2(z, \tau_z; y, \tau_y)). \end{aligned} \quad (8)$$

Введем новые функции

$$\begin{aligned} G(x, \tau_x; y, \tau_y) &= (G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y)), \\ G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) &= (G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y)). \end{aligned}$$

Тогда систему (8) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_{01}(x, \tau_x; y, \tau_y) - G_{02}(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y), \\ G(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) + 2ie \int_0^\beta d\tau_z \int dz (\phi(z, \tau_z) - \\ &- iV_{\text{eff}}(z)) G_0(x, \tau_x; z, \tau_z) G(z, \tau_z; y, \tau_y). \end{aligned}$$

Функции $G_2(x, \tau_x; y, \tau_y)$ описывают переходы между подрешетками.

Получим уравнения для определения поля $\phi(x, \tau_x)$ и движения ядер. Для этого используем эффективный функционал действия, найдем его вариацию по обобщенным координатам $\phi(x, \tau_x)$, $\vec{q}_{l_\alpha}(\tau)$, $\vec{p}_{l_\alpha}(\tau)$ и приравняем вариации нулю. Тогда

$$\frac{\delta S_{\text{eff}}[\phi]}{\delta(\phi(x, \tau))} = 0, \quad \frac{\delta S_{\text{eff}}[\phi]}{\delta(\vec{q}_{l_\alpha}(\tau))} = 0, \quad \frac{\delta S_{\text{eff}}[\phi]}{\delta(\vec{p}_{l_\alpha}(\tau))} = 0. \quad (9)$$

Первое равенство приводит к уравнению

$$- \int dy V^{-1}(x - y) \phi(y, \tau) + ie \rho^q(x, \tau) - 2ie \lim_{\substack{y \rightarrow x \\ \tau_y \rightarrow \tau_x - 0}} \text{Sp} \left\{ G(x, \tau_x; y, \tau_y) \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} = 0, \quad (10)$$

второе равенство дает

$$i \partial_\tau \vec{p}_{l_\alpha}(\tau) - ie Z \int d^3 \vec{x} \phi(\vec{x}, \tau) \vec{\nabla} \delta(\vec{x} - \vec{q}_{l_\alpha}(\tau)) = 0, \quad \alpha = (a), (b), \quad (11)$$

а третье –

$$i \partial_\tau \vec{q}_{l_\alpha}(\tau) - \frac{\vec{p}_{l_\alpha}(\tau)}{M_C} = 0, \quad \alpha = (a), (b). \quad (12)$$

Умножая уравнение (10) на $V(z - x)$ и интегрируя по x , получаем

$$- \phi(z, \tau) + ie \int dx V(z - x) \rho^q(x, \tau) - 2ie \int dx V(z - x) \lim_{\substack{y \rightarrow x \\ \tau_y \rightarrow \tau_x - 0}} \text{Sp} \left\{ \begin{pmatrix} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \right\} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} \phi(z, \tau) &= ie \int dx V(z - x) \rho^q(x, \tau) - 2ie \int dx V(z - x) \times \\ &\times \lim_{\substack{y \rightarrow x \\ \tau_y \rightarrow \tau_x - 0}} \text{Sp} \left\{ \begin{pmatrix} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) \\ G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) & G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) \end{pmatrix} \right\} = \\ &= ie \int dx V(z - x) \rho^q(x, \tau) - 4ie \int dx V(z - x) \times \\ &\times \lim_{\substack{y \rightarrow x \\ \tau_y \rightarrow \tau_x - 0}} (G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; y, \tau_y)). \end{aligned} \quad (13)$$

Отсюда следует, что величина $i\phi(x, \tau)$ имеет смысл поля электрического потенциала ионов и электронов. Это поле формально можно считать внешним. Величина $i\phi(x, \tau)$ полностью определяет характер взаимодействия в системе и ее коллективные возбуждения. Принимая во внимание, что $\Delta V(x - y) = -4\pi\delta(x - y)$, и действуя оператором Δ на уравнение (13), получаем

$$\Delta i\phi(x, \tau) = 4\pi e \rho^q(x, \tau) - 16\pi e \lim_{\tau_y \rightarrow \tau_x - 0} (G_1(x, \tau_x; x, \tau_y) + G_2(x, \tau_x; x, \tau_y)).$$

Функции G_1 и G_2 можно выразить через функции $G = G_1 + G_2$ и $G_0 = G_{01} + G_{02}$:

$$\begin{aligned} G_1(x, \tau_x; y, \tau_y) &= \frac{1}{2} (G(x, \tau_x; y, \tau_y) + G_{01}(x, y; \tau_x - \tau_y) - G_{02}(x, y; \tau_x - \tau_y)), \\ G_2(x, \tau_x; y, \tau_y) &= \frac{1}{2} (G(x, \tau_x; y, \tau_y) - G_{01}(x, y; \tau_x - \tau_y) + G_{02}(x, y; \tau_x - \tau_y)). \end{aligned}$$

Тогда уравнения (7) и (13) образуют замкнутую систему уравнений:

$$\begin{aligned} G(x, \tau_x; y, \tau_y) &= G_0(x, \tau_x; y, \tau_y) + 2ie \int_0^\beta d\tau_z \int dz (\phi(z, \tau_z) - \\ &\quad - iV_{\text{eff}}(z)) G_0(x, \tau_x; z, \tau_z) G(z, \tau_z; y, \tau_y), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\phi(x, \tau) = ie \int dz V(x - z) \rho^q(z, \tau) - 4ie \int dz V(x - z) \lim_{\substack{z_1 \rightarrow z \\ \tau_{z_1} \rightarrow \tau_z - 0}} G(z, \tau_z; z_1, \tau_{z_1}). \quad (15)$$

Перепишем уравнение (14) в матричном виде:

$$G = G_0 + 2ie G_0 (\phi - iV) G \approx G_0 + 2ie G_0 (\phi - iV) G_0 + \dots,$$

и учтем, что при неподвижных ядрах среднее значение потенциала равно

$$iV_{\text{eff}} = ie \int dz V(x - z) \rho^q(z, \tau) - 4ie \int dz V(x - z) \lim_{\substack{z_1 \rightarrow z \\ \tau_{z_1} \rightarrow \tau_z - 0}} G_0(z, \tau_z; z_1, \tau_{z_1}).$$

Тогда из уравнения (15) получим выражение для отклонения от среднего

$$\begin{aligned} \phi(x, \tau) - iV_{\text{eff}} &= 8e^2 \int dz dz_1 d\tau_{z_1} V(x - z) G_0(z, \tau; z_1, \tau_{z_1}) (\phi(z_1) - \\ &\quad - iV_{\text{eff}}(z_1)) G_0(z, \tau; z_1, \tau_{z_1}) G_0(z_1, \tau_{z_1}; z, \tau_z) + \dots, \quad \tau_z \rightarrow \tau - 0, \end{aligned}$$

которое описывает плазменные колебания.

Второе и третье из уравнений (9) определяют движение ионов углерода и имеют вид (11) и (12), соответственно. Таким образом, удастся получить точную замкнутую самосогласованную систему уравнений для описания нанотрубок, учитывающую электронную и колебательную подсистемы в коллективных переменных. Заметим, что картина электронной структуры нанотрубки слабо зависит от точного расположения атомов углерода, но сильно зависит от мгновенного радиуса нанотрубки, изменяющегося в результате колебаний.

Зафиксируем ядра остова и рассмотрим отклонения электронной плотности от среднего значения за счет ее плазменных колебаний относительно остова. Поэтому уравнения (11) и (12) пока не рассматриваем, считая, что ядра не движутся и создают постоянное поле, зависящее только от радиуса. Оно отличается от V_{eff} . Исследуем выражение (15), переписав его в виде

$$\begin{aligned} \phi(x, \tau) &= ie \int dz_1 d\tau_1 V(x - z_1) \delta(\tau - \tau_1) \rho^q(z_1, \tau_1) - \\ &\quad - 4ie \int dz_1 d\tau_1 V(x - z_1) \delta(\tau - \tau_1) G(z_1, \tau_1; z', \tau'), \end{aligned}$$

причем до интегрирования следует перейти к пределам $z' \rightarrow z_1$, $\tau' \rightarrow \tau_1 - 0$. Введем поляризацию $P(x, \tau; z_1, \tau_1)$ формулой

$$\int dz_1 d\tau_1 V(x - z_1) \delta(\tau - \tau_1) G(z_1, \tau_1; z', \tau') = \int dz_1 d\tau_1 P(x, \tau; z_1, \tau_1) G_0(z_1, \tau_1; z', \tau'),$$

$$z' \rightarrow z_1, \quad \tau' \rightarrow \tau_1 - 0.$$

В этом выражении электронная функция Грина определяется по формуле (14), переписанной в виде

$$G(z_1, \tau_1; z', \tau') = G_0(z_1, \tau_1; z', \tau') + 2ie \int_0^\beta d\tau_2 \int dz_2 G_0(z_1, \tau_1; z_2, \tau_2) (\phi(z_2, \tau_2) - iV_{\text{eff}}(z_2, \tau_2)) G(z_2, \tau_2; z', \tau').$$

Введем эффективный потенциал $V_{\text{eff}}(z_2, \tau_2)$:

$$iV_{\text{eff}}(z_2, \tau_2) = ie \int dz_3 d\tau_3 V(z_2 - z_3) \delta(\tau_2 - \tau_3) (\rho^q(z_3, \tau_3) - 4G_0(z_3, \tau_3; z', \tau')), \quad z' \rightarrow z_3, \quad \tau' \rightarrow \tau_3 - 0.$$

Отсюда

$$ie \int dz_3 d\tau_3 V(z_2 - z_3) \delta(\tau_2 - \tau_3) \rho^q(z_3, \tau_3) = iV_{\text{eff}}(z_2, \tau_2) + 4ie \int dz_3 d\tau_3 V(z_2 - z_3) \delta(\tau_2 - \tau_3) G_0(z_3, \tau_3; z', \tau'), \quad z' \rightarrow z_3, \quad \tau' \rightarrow \tau_3 - 0.$$

Теперь

$$\phi(x, \tau) = iV_{\text{eff}}(x, \tau) - 4ie \int dz_1 d\tau_1 (P(x, \tau; z_1, \tau_1) - V(x - z_1) \delta(\tau - \tau_1)) G_0(z_1, \tau_1; z', \tau'), \quad z' \rightarrow z_1, \quad \tau' \rightarrow \tau_1,$$

а также

$$G(z_1, \tau_1; z', \tau') = G_0(z_1, \tau_1; z', \tau') + 2ie \int_0^\beta d\tau_2 \int dz_2 G_0(z_1, \tau_1; z_2, \tau_2) \times$$

$$\times (-4ie) \int_0^\beta d\tau_3 \int dz_3 [P(z_2, \tau_2; z_3, \tau_3) - V(z_2 - z_3) \delta(\tau_2 - \tau_3)] \times$$

$$\times G_0(z_3, \tau_3; z_4, \tau_4) G(z_2, \tau_2; z', \tau'), \quad z_4 \rightarrow z_3, \quad \tau_4 \rightarrow \tau_3.$$

В матричной форме это выражение имеет вид

$$G = G_0 + 8e^2 G_0 (P - V) G_0 G.$$

Умножая его слева на V и вводя поляризационный оператор, имеем

$$VG = PG_0 = VG_0 + 8e^2 VG_0 (P - V) G_0 PG_0 \approx VG_0 - 8e^2 VG_0 VG_0 PG_0.$$

Последнее приближенное равенство получено при учете малости величины P (взято линейное приближение по P). Отсюда, умножив справа на G_0^{-1} , получаем

$$P = V - 8e^2 V G_0^2 P,$$

или, в подробном виде,

$$P(x, \tau; x', \tau') = V(x - x')\delta(\tau - \tau') - 8e^2 \int dx_1 d\tau_1 dx_2 d\tau_2 V(x - x_1)\delta(\tau - \tau_1) \times \\ \times G_0(x_1, \tau_1; x_2, \tau_2) G_0(x_2, \tau_2; x_1, \tau_1) P(x_2, \tau_2; x', \tau').$$

Полюсы Фурье образа функции поляризации определяют возбужденные состояния – плазменные колебания плотности относительно основного стационарного состояния. Из выражения (2) следует, что

$$4G_0(x_1, \tau_1; x_2, \tau_2) = \sum_{nmk} e^{iE_{nmk}(\tau_1 - \tau_2)} G_{nmk}(x_1, x_2).$$

Заметим также, что

$$P(x, \tau; x', \tau') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega d\omega' P(x, \omega; x', \omega') e^{i\omega\tau - i\omega'\tau'}, \\ P(x, \omega; x', \omega') = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau d\tau' P(x, \tau; x', \tau') e^{-i\omega\tau + i\omega'\tau'}.$$

После фурье-преобразования по времени поляризационная функция приобретает вид

$$P(x, \omega; x', \omega') = V(x - x')\delta(\omega - \omega') - \pi e^2 \int dx_1 dx_2 V(x - x_1) \times \\ \times \sum_{n,m,k;n_1,m_1,k_1} G_{nmk}(x_1, x_2) G_{n_1m_1k_1}(x_2, x_1) \times \\ \times P(x_2, \omega; x', \omega') \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1m_1k_1}) \approx \\ \approx V(x - x')\delta(\omega - \omega') - \pi e^2 \int dx_1 dx_2 V(x - x_1) \times \\ \times \sum_{n,m,k;n_1,m_1,k_1} G_{nmk}(x_1, x_2) G_{n_1m_1k_1}(x_2, x_1) \times \\ \times V(x_2 - x')\delta(\omega - \omega') \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1m_1k_1}).$$

Перепишем это выражение в виде разложения Фурье также и по координатам:

$$P(q, \omega; q', \omega') = -\frac{4\pi}{q^2} \delta(q - q') \delta(\omega - \omega') \times \\ \times \left[1 + \frac{e^2}{2} \frac{4\pi}{q^2} \sum_{n,m,k;n_1,m_1,k_1} \int dx G_{nmk}(x) G_{n_1m_1k_1}(-x) e^{-iqx} \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1m_1k_1}) \right]. \quad (16)$$

Диагональная часть выражения (16) дает спектр и интенсивность коллективных состояний и является основным результатом работы.

4. ПРИМЕР

Чтобы скорректировать отрицательную поверхностную энергию в системах с высокой электронной плотностью, или малым радиусом Вигнера–Зейца ($r_s = 1.23$ а.е. [8]), была введена стабилизированная модель желе. Основываясь на тех же идеях, выберем для простоты потенциал модельной задачи для одностенной нанотрубки в виде

$$V = \begin{cases} -V_0, & |r - R| \leq \frac{a}{2}, \\ 0, & |r - R| > \frac{a}{2}, \end{cases}$$

а для двухстенной –

$$V = \begin{cases} -V_0, & |r - R_1| \leq \frac{a}{2}, \quad |r - R_2| \leq \frac{a}{2}, \\ -V_1, & R_1 + \frac{a}{2} < r < R_2 - \frac{a}{2}, \\ 0, & r < R_1 - \frac{a}{2}, \quad r > R_2 + \frac{a}{2}. \end{cases}$$

Для одностенной нанотрубки имеем уравнение Шредингера для радиального направления в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2R^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m^2 - 0.25}{2R^2 x^2} + \frac{\pi^2 k^2}{2L^2} + V - E \right\} u_{nm} = 0,$$

где $x = r/R$. Перейдем к новой переменной $y = (r - R)/R$. Тогда

$$\left\{ -\frac{1}{2R^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m^2 - 0.25}{2R^2 (y + 1)^2} + \frac{\pi^2 k^2}{2L^2} + V - E \right\} u_{nm} = 0.$$

Полагая $x = 1$, получаем

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2\varepsilon \right\} u_{nm} = 0, \quad -\frac{a}{2R} < y < \frac{a}{2R},$$

где a – ширина ямы,

$$\varepsilon = ER^2 - \frac{m^2 - 0.25}{2} - \frac{\pi R^2 k^2}{2L^2}.$$

Решением уравнения будет

$$u = y \cos \sqrt{2\varepsilon},$$

причем из граничных условий следует, что при достаточно глубокой яме

$$\varepsilon = \frac{\pi^2 R^2 (1 + 2n)^2}{2a^2}.$$

Отсюда

$$E_{nmk} = \frac{\pi^2}{2a^2} (1 + 2n)^2 + \frac{m^2 - 0.25}{2R^2} + \frac{\pi^2 k^2}{2L^2},$$

$$u_n = \sqrt{\frac{2}{a}} y \cos(\pi R(1 + 2n)).$$

Выражение для невозмущенной функции Грина имеет вид

$$4G_0(r, \varphi, z, t; r_1, \varphi_1, z_1, t_1) = \sum_{n,m,k} e^{iE_{nmk}(t-t_1)+im(\varphi-\varphi_1)+ik(z-z_1)} \frac{1}{2\pi aL}. \quad (17)$$

Выбирая $V_0 = 42$ эВ и $a^2 = (4\pi^2/30)$ эВ $^{-1}$, получим для E_{000} (σ -состояние) и E_{100} (π -состояние) значения -32 эВ и -6 эВ. Экспериментальные значения для них соответственно равны -32 и -7 эВ. Параметры (а их всего два) выбираются на основании совпадения двух расчетных точек с точками, полученными экспериментально, после чего можно рассчитать десятки точек, дающих хорошее согласие с опытом. Посчитаем поляризационную функцию для этого случая. Подставляя выражение (17) в уравнение (16), получаем

$$P(q, \omega; q', \omega') = \delta(\omega - \omega') \delta(q - q') P(q, \omega),$$

где

$$\begin{aligned} P(q, \omega) = & -\frac{4\pi}{q^2} - \frac{1}{2} \sum \left(\frac{4\pi e}{q^2} \right)^2 \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1 m_1 k_1}) \times \\ & \times \frac{1}{a} \int_{-1/2}^{1/2} dy e^{i(2\pi R/a)(n-n_1)y} \times \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{i(k-k_1-q_z)z} \times \\ & \times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{(im-m_1)\varphi - iq_x R \cos \varphi - iq_y R \sin \varphi}. \end{aligned}$$

Интегралы по y и z вычисляются легко и равны (при $L \rightarrow \infty$) соответственно $\sin(\pi R(n-n_1)/a) / (\pi R(n-n_1))$ и $\delta(k-k_1-q_z)$. Интеграл по φ является табличным (см. формулу 3.937 в книге [9]) и равен

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{(im-m_1)\varphi - iq_x R \cos \varphi - iq_y R \sin \varphi} = \\ = \left(\frac{q_y^2 - q_x^2 - 2iq_x q_y}{q_x^2 + q_y^2} \right)^{(m-m_1)/2} J_{m-m_1} \left(R \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right). \end{aligned}$$

Теперь

$$\begin{aligned} P(q, \omega) = & -\frac{4\pi}{q^2} - \frac{e^2}{2} \sum_{n,m,k;n_1,m_1} \left(\frac{4\pi}{q^2} \right)^2 \delta(k-k_1-q_z) \frac{\sin(\pi R(n-n_1)/a)}{\pi R(n-n_1)} \times \\ & \times \left(\frac{q_y^2 - q_x^2 - 2iq_x q_y}{q_x^2 + q_y^2} \right)^{(m-m_1)/2} J_{m-m_1} \left(R \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \right) \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1 m_1 k_1}). \end{aligned}$$

Таким образом, имеются гладкая составляющая поляризации и составляющая поляризации, сложно зависящая от частоты со множеством пиков, определяемых фор-

мулой (16). По величине k_1 можно провести интегрирование. Тогда

$$P(q_x, q_y, q_z, \omega) = P(q_r, q_z, \omega) = -\frac{4\pi}{q_r^2 + q_z^2} - \frac{e^2}{2} \sum_{n,m,k;n_1,m_1} \left(\frac{4\pi}{q_r^2 + q_z^2} \right)^2 \times \\ \times \frac{\sin(\pi R(n - n_1)/a)}{\pi R(n - n_1)} \left(\frac{q_y^2 - q_x^2 - 2iq_x q_y}{q_r^2} \right)^{(m-m_1)/2} \times \\ \times J_{m-m_1}(Rq_r) \delta(\omega - E_{nmk} + E_{n_1 m_1 k - q_z}), \quad (18)$$

где $q_r = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$,

$$E_{nmk} - E_{n_1 m_1 k_1} = \frac{2\pi}{a^2} (n - n_1)(1 + n + n_1) + \frac{m - m_1}{2R^2} (m + m_1) + \frac{\pi^2 (k - k_1)}{2L^2} (k + k_1).$$

В формуле (18) δ -функцию можно заменить на лоренцеву или гауссову функцию для формы пика. Форму линии можно определить по формуле (16). Однако эксперименты недостаточно точны, чтобы можно было судить о форме пика. Главное, по чему можно судить о согласии теории и эксперимента – число и положение пиков, определяемых δ -функцией.

Из выражения (18) видно, что коллективные возбуждения в нанотрубках описываются квантовыми числами n, m, k , где $(n - 1)$ – число радиальных мод, m – число азимутальных мод, $(k - 1)$ – число продольных мод волновой функции.

Состояния σ сопоставляются с $n - 1 = 0$, когда нет радиальных мод, а π – со случаем, когда есть одна радиальная мода.

Рис. 2. Распределение плотности энергий $\rho(E)$ для одностенной углеродной нанотрубки [10].

Спектр одиночной нанотрубки начинается с энергии -33 эВ ниже уровня Ферми, с состояния, где нет радиальных мод (σ -состояния); $n - 1 = 1$ дают π -состояния, которые начинаются с -5 эВ; $n = 3$ – δ -состояния. Эти последние состояния находятся вблизи уровня Ферми и поэтому частично заняты. Они особенно важны, когда в системе появляются электронные возбуждения. Полностью заняты только состояния с $n = 1$ и $n = 2$, которые лежат ниже уровня Ферми (теоретический результат). Пики в плотностях состояний – это сингулярности Ван Хова для одномерных систем. Каждая из сингулярностей связана с азимутальным квантовым числом m . Обычно это число велико. Из формулы (18) для одностенной трубки ($R = 3.4$ Å) получаем следующие положения уровней (в эВ): σ -состояния – 0, -6 ,

$-10, -15, -20, -24, -26, -29, -31, -32, -33$; π -состояния $-1, -2, -4, -5$. Экспериментальные результаты для этого случая приведены на рис. 2. Для двухстенной трубки ($R_1 = 3.4 \text{ \AA}$ и $R_2 = 6.8 \text{ \AA}$) положения уровней таковы (в эВ): σ -состояния $-0, -3, -5, -6, -7, -10, -11, -13, -15, -16, -17, -20, -20, -22, -23, -24, -24, -25, -26, -26, -28, -29, -30, -31, -32, -32, -33, -33$; π -состояния $-1, -1, -2, -2, -3, -4, -4, -5, -5, -6$; экспериментальные результаты показаны на рис. 3. Можно сделать вывод о достаточно хорошем соответствии теории и опыта.

Рис. 3. Распределение плотности энергий $\rho(E)$ для двухстенной углеродной нанотрубки (нижний спектр соответствует внутренней стенке) [10].

Обычно считается, что атомы углерода в нанотрубке расположены в двумерной плоскости. Это серьезное упрощение, и оно нуждается в проверке. Можно сравнить наши результаты с рассчитанными по LCAO-методу [10], [11], очень трудоемкому и требующему учета эффектов корреляции для получения коллективных состояний. Недавние эксперименты и расчеты показали, что “акиральные” креслоподобные нанотрубки превалируют среди каталитически полученных одностенных трубок, и поэтому экспериментальные спектры приводятся для них. Наши результаты для киральности $(5, 5)$, что соответствует креслоподобным нанотрубкам, гораздо лучше согласуются с экспериментальными данными, чем результаты по креслоподобным трубкам того же радиуса $34 \text{ \AA}$, рассчитанные LCAO-методом. Кроме того, наш подход дает простое аналитическое выражение для плотности состояний, которое может быть легко исследовано в различных приближениях. С использованием полученных результатов можно в дальнейшем рассчитать колебательный спектр и взаимодействие колебательных и электронных состояний, что авторы и планируют сделать в ближайшее время. Цилиндрические трубки обычно имеют период по оси цилиндра в 20 атомов, что определяет параметр k . Следует отметить, что результаты зависят от киральности. Отсутствие атомной структуры в нулевом приближении (наша модель на основе модели желе) есть некое усреднение по киральностям. В работе не учитывались конкретные расположения углеродных атомов, хотя метод позволяет это сделать в высших порядках теории возмущения. Результаты получены в первом порядке по параметру возмущения. Поэтому мы ограничились обсуждением наиболее глобальных свойств, таких как структура и ширина валентной зоны, положения пиков, симметрия и другие свойства энергий. Зонная структура нанотрубки с киральностью $(5, 5)$ имеет структуру уровней, симметричную относительно энергии Ферми. Получилось, что σ -зона в нашем случае шире, чем в методе LCAO.

Это значительное расхождение между методами, и наш результат лучше соответствует эксперименту.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким же способом мы рассмотрели C_{60} , где симметрия близка к сферической (неопубликованные результаты). Там работают радиальные и угловые квантовые числа. Представляет интерес расчет нанотрубки с наполнением металлом (проволоки). Эксперимент показывает, что спектры проволоки той же толщины, что и одностенные нанотрубки, имеют иные электронные свойства, но в обоих случаях коллективные состояния существенны.

В этой работе мы использовали расширенный *ab initio* формализм функционала плотности для исследования электронной структуры (плазменных возбуждений) одностенной углеродной нанотрубки, использующий малое число (два, иногда три) подгоночных параметров. Этим он существенно отличается от LCAO-метода, где подгоночных параметров довольно много. Сформулированный подход позволяет проводить дальнейшие уточнения самосогласованным методом, при этом удается учитывать 10^3 – 10^4 электронов. Исследованы все состояния плазменных колебаний. Предлагаемый метод явно лучше, чем метод LCAO. Показано, что спектр возбуждения нанотрубок характеризуется квантовыми числами n , m , k и разной шириной для разных пиков, что следует из выражения (16).

Список литературы

- [1] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, H. Shinohara, *Phys. Rev. B*, **49** (1994), 5054.
- [2] S. Iijima, *Nature*, **354** (1991), 56.
- [3] J. H. Schön, Ch. Kloc, B. Batlogg, *Nature*, **408** (2000), 549.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **53** (1996), 2044.
- [5] A. Yu. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak et al., *Science*, **284** (1999), 1508.
- [6] Z. K. Tang, Lingyun Zhang, N. Wang et al., *Science*, **292** (2001), 2462.
- [7] Ф. А. Березин, *Метод вторичного квантования*, Наука, М., 1986.
- [8] C. Yannouleus, U. Landman, *Chem. Phys. Lett.*, **217** (1994), 175.
- [9] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, ГИФМЛ, М., 1962.
- [10] D. Östling, D. Tománek, A. Rosén, *Phys. Rev. B*, **55**:20 (1997), 13980.
- [11] H. Yorikawa, S. Muramatsu, *Phys. Rev. B*, **50**:16 (1994), 12203.

Поступила в редакцию 14.10.2005,
после доработки 23.03.2006