

Адсорбция на графеновой поверхности углеродных нанотрубок и их энергетический спектр

© О.Б. Томилин, Е.Е. Мурюмин

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430000 Саранск, Россия

E-mail: mur_ee@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 апреля 2005 г.)

В π -электронном приближении исследованы условия появления локальных состояний в энергетических спектрах полубесконечных углеродных нанотрубок, имеющих регулярно расположенные адсорбированные атомы на внешней поверхности. Изучено влияние типа адсорбции (физическая и химическая), донорно-акцепторных свойств адсорбированных атомов, их концентрации на графеновой поверхности, а также основного геометрического параметра нанотрубки — ее диаметра — на характеристики возникающих локальных состояний. Показано, что как физическая, так и химическая адсорбция вызывают уменьшение ширины запрещенной зоны, разделяющей верхнюю занятую и нижнюю вакантную энергетические зоны. Этот эффект может существенно изменить электрические и оптические свойства рассмотренных нанотрубок по сравнению с исходным „чистым“ тубуленом.

PACS: 68.43.-h, 73.63.Fg, 73.22.Dj

1. Введение. Постановка задачи и модель

Среди углеродных наносистем выделяется структурный класс нанотрубок (тубуленов), представляющих собой графеновые цилиндры — трубы нанометрового диаметра [1–3]. Теоретические и экспериментальные исследования одностенных углеродных нанотрубок [4,5] указывают на тесную связь электронной структуры этих систем с их геометрической структурой. Однако наличие такой связи надежно установлено только для „чистых“ углеродных тубуленов, не содержащих чужеродных атомов. Дальнейшее исследование электронных свойств углеродных нанотрубок требует рассмотрения более реалистичных моделей, отражающих условия получения этих материалов. Одной из таких моделей является углеродная нанотрубка с аддендами, размещенными на внешней графеновой поверхности, причем аддендами могут быть атомы, группировки атомов или молекулы, адсорбированные из внешней среды.

Адсорбция на графеновой поверхности углеродных нанотрубок исследовалась в ряде работ [6–8]. В [6] сообщалось об обнаружении углеродных нанотрубок в минералах природных соединений. Естественно, что для природных тубуленов характерно наличие примесей (посторонних атомов, молекул), адсорбированных на графеновой поверхности. Экспозиция искусственно синтезированных тубуленов в газовой среде [7,8] сопровождается адсорбцией, например, молекул кислорода. Важно отметить, что адсорбция молекул кислорода происходит на всей поверхности нанотрубки, а не только на ее концевых сегментах, как это предполагалось в [9].

Первые расчеты влияния адсорбированного кислорода на свойства углеродной нанотрубки были проведены в [10]. В настоящее время адсорбция на графеновых поверхностях нанотрубок представляет собой предмет

многочисленных теоретических исследований, в большинстве которых используются различные варианты метода *ab initio* [11–32]. Отметим, что в основном в указанных работах изучалась энергия адсорбции различных газовых молекул и атомов на поверхности углеродных нанотрубок различной хиральности и радиуса, а также структурная ориентация аддендов (адсорбированных атомов и молекул) по отношению к графеновой поверхности. Отметим некоторые из полученных результатов.

Преимущественная ориентация аддендов на графеновой поверхности и возникающие при этом взаимодействия изучались в ряде работ [10,33]. Исследование фрагментов графеновой поверхности методом MNDO [33] показало, что с энергетической точки зрения адсорбция адденда на атоме графеновой поверхности более вероятна, чем на связи. В [10] с использованием приближения локального функционала плотности проведен расчет энергетического спектра углеродной нанотрубки (8, 0) с адсорбированными на поверхности молекулами кислорода. Были найдены расстояние между углеродными атомами и атомами кислорода ($\sim 2.78 \text{ \AA}$) и энергия связи ($\sim 0.25 \text{ eV}$). Полученные данные свидетельствуют об адсорбции, занимающей промежуточное положение между физической и химической.

Использование различных приближений метода молекулярных орбиталей для изучения адсорбции на поверхности углеродных нанотрубок представляет собой в конечном счете исследование модельных систем, конечные геометрические размеры которых лимитируются возможностями вычислительной техники. Такой модельный подход порождает проблему адекватности асимптотического перенесения полученных результатов на реальные нанотрубки, имеющие геометрические размеры, существенно превышающие размеры исследуемых моделей.

Применение методов теории возмущения, например, метода Андерсона–Ньюнса [34,35], предполагает иссле-

дование бесконечной углеродной нанотрубки с одним адсорбированным на графеновой поверхности инородным атомом. Однако такой подход требует использования ряда параметров, оценка которых связана с модельными расчетами, а не с экспериментальными значениями. Более того, изучение влияния на физические и физико-химические характеристики нанотрубки большего числа адсорбированных атомов, что больше соответствует реальным наносистемам, пока даже не имеет обоснованного численного решения.

В связи с этим простые методы, позволяющие на качественном уровне рассмотреть закономерности адсорбции произвольных атомов на графеновой поверхности полубесконечной нанотрубки, безусловно несут определенную информацию о физических и физико-химических свойствах реальных наносистем.

Как известно, возмущения, нарушающие периодичность бесконечно больших упорядоченных систем, приводят к появлению в энергетическом спектре дискретных уровней. Соответствующие этим уровням состояния, взаимодействуя с состояниями сплошного зонного спектра, могут поглощаться энергетическими зонами (резонансные состояния) или быть строго локализованными и располагаться в запрещенных зонах (локальные состояния). Для свойств упорядоченных макросистем особенно важен случай, когда дискретные уровни энергии расположены в лакуне между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости [7,8,27].

Общие методы определения дискретных уровней энергии в спектрах бесконечных периодических систем известны [36], однако их прямая реализация сталкивается со значительными вычислительными проблемами. Между тем, поскольку дискретные уровни энергии могут существенно влиять на свойства упорядоченных макросистем, их расчет важен для правильной интерпретации экспериментальных данных.

Как следует из неэмпирических расчетов модельных углеродных нанотрубок с аддендами на графеновой поверхности [10], адсорбция в основном влияет на π -электронные энергетические зоны.

Расчет дискретных уровней энергии в электронных спектрах углеродных и борнитридных нанотрубок, генерируемых „крышками“, и находящимися на конце нанотрубки различными функциональными группами, проводился в [37–39] с использованием π -электронного приближения на основе рекуррентных соотношений для полубесконечных периодических матриц Якоби. Другой подход к этой проблеме предложен в [40,41], где с помощью метода рекурсий Хайдока показана возможность появления в спектре поверхностных (гаммовских) состояний. Роль „поверхности“ в этом случае играет концевой фрагмент нанотрубок в виде полусферической крышки.

Однако влияние аддендов, расположенных на графеновой поверхности нанотрубки, на ее π -электронный энергетический спектр до сих пор не рассматривалось теоретически.

В настоящей работе в рамках π -электронного приближения метода Хюккеля исследовано влияние донорно-акцепторных свойств адденда и его концентрации при адсорбции на графеновой поверхности на энергетический спектр открытой полубесконечной углеродной нанотрубки с конфигурацией „зиг-заг“, т.е. нанотрубки $(n, 0)$. При этом рассматриваются два вида адсорбции: хемосорбция, когда адденды связываются с атомами углерода графеновой поверхности химической связью, и физическая адсорбция, когда взаимодействие между аддендами и графеновой поверхностью осуществляется за счет дисперсных сил и сил электростатического характера.

Для этого воспользуемся следующей моделью, описывающей эти виды адсорбции. Адденд представляет собой „псевдоатом“ Y , который может моделировать не только изолированный атом, но и при определенной калибровке молекулу или атомную группировку. Адденд Y , следуя используемому методу Хюккеля, обладает pr -атомной орбиталью слейтеровского типа. Адсорбированные адденды Y расположены над атомами графеновой поверхности тубулена таким образом, что сохраняется симметрия исходной углеродной нанотрубки, т.е. система обладает главной осью симметрии n -го порядка. Структуры рассматриваемых $(n, 0)$ -тубуленов с различной концентрацией адденда Y на графеновой поверхности (модели I–III) представлены на рис. 1.

Будем полагать, что из-за фиксированного положения атомов в нанотрубке тип гибридизации атома C не меняется при взаимодействии с атомом адденда. В рассматриваемой модели адсорбции образующаяся связь между атомом углерода графеновой поверхности и адсорбируемым „псевдоатомом“ Y отличается от связи между атомами углерода в тубулоне. Если связь $C-C$ относится по характеру взаимодействия атомных орбиталей к π -типу, то связь $C-Y$ — к δ -типу. Поэтому описание в рамках метода Хюккеля участия адсорбируемого „псевдоатома“ Y в общей электронной системе тубулена требует специальной калибровки параметров кулоновского α_Y и резонансного β_{CY} интегралов. В дальнейшем будем полагать, что электроны, обеспечивающие связь атома углерода и адденда, принадлежат общей π -электронной системе нанотрубки, а их участие в сопряжении будем описывать модифицированными по отношению к стандартной системе параметрами кулоновского и резонансного интегралов [42].

Для нахождения величин этих параметров воспользуемся следующими соображениями. В рамках π -электронного приближения метода Хюккеля специфика „псевдоатома“ Y и связи $C-Y$ определяется кулоновским α_Y и резонансным β_{CY} интегралами, которые, в соответствии с [42], можно представить, как $\alpha_Y = \alpha + k_Y\beta$ и $\beta_{CY} = k_{CY}\beta$, где $\alpha = \alpha_C$ — кулоновский интеграл атома углерода, $\beta = \beta_{CC}$ — резонансный интеграл связи $C-C$.

Для общности проводимого исследования адсорбированный „псевдоатом“ Y не будет отождествляться с каким-либо конкретным атомом. В соответствии с [42],

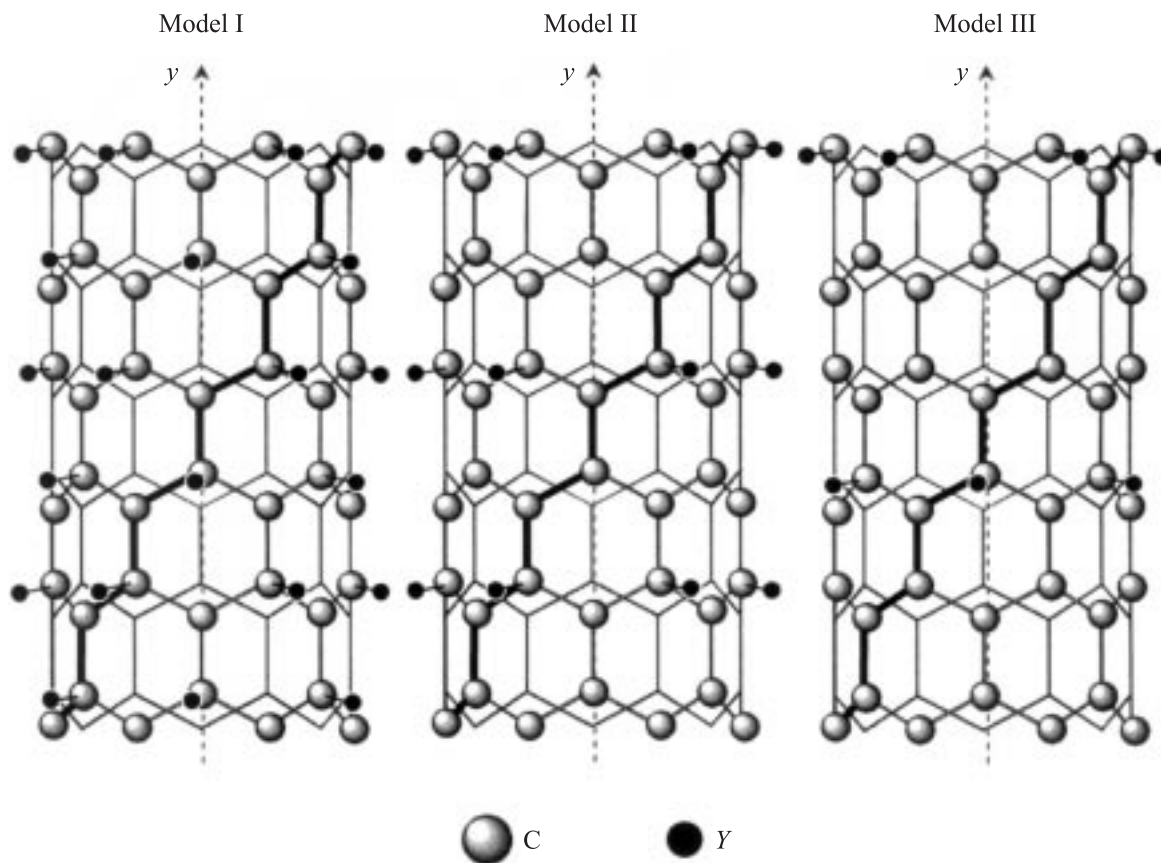


Рис. 1. Структура $(n, 0)$ углеродных нанотрубок с различной концентрацией „псевдоатома“ Y на графеновой поверхности: Model I — один „псевдоатом“ Y на два атома углерода нанотрубки, Model II — один „псевдоатом“ Y на четыре атома углерода нанотрубки, Model III — один „псевдоатом“ Y на шесть атомов углерода нанотрубки.

варьирование величины K_Y позволяет моделировать природу адсорбированного „псевдоатома“ Y от сильного донора по отношению к углероду до сильного акцептора. В связи с этим в настоящей работе параметр k_Y изменяется в интервале $[-1.0; 2.0]$ с шагом 0.5. Такой подход представляется разумным, так как адденд может быть не только атомом, но и целой атомной группой, для которой установление численных значений параметров метода Хюккеля достаточно затруднительно.

Если определение величины k_Y адсорбированного „псевдоатома“ не вызывает затруднений, то выбор значений параметра k_{CY} сталкивается с определенными трудностями. Во-первых, величина k_{CY} должна характеризовать не π -электронную, а σ -электронную связь $C-Y$. Во вторых, значения параметра k_{CY} для σ -типа связи $C-Y$ должны согласованно меняться с изменением параметра k_Y .

Для нахождения резонансного интеграла β_{CY} образующейся σ -связи $C-Y$ будем полагать, следуя Малликену [43–45] и Уэланду [46], что величина β_{CY} пропорциональна величине интеграла перекрывания S_{CY} соответствующих атомных орбиталей атома C и „псевдоатома“ Y , т. е. $\beta_{CY}(\sigma\text{-связь}) = K S_{CY}(\sigma\text{-связь})$. Будем также полагать, что тот же самый коэффициент про-

порциональности K определяет соотношение между $\beta_{CY}(\pi\text{-связь})$ и $S_{CY}(\pi\text{-связь})$ для p_z -орбиталей атома C и „псевдоатома“ Y : $\beta_{CY}(\pi\text{-связь}) = K S_{CY}(\pi\text{-связь})$. Тогда для произвольных, но фиксированных расстояний между атомом C и „псевдоатомом“ Y , исключая коэффициент K , получим $\beta_{CY}(\pi\text{-связь})/\beta_{CY}(\sigma\text{-связь}) = S_{CY}(\pi\text{-связь})/S_{CY}(\sigma\text{-связь})$. Тем самым проблема нахождения модифицированного резонансного интеграла $\beta_{CY}(\sigma\text{-связь})$ сводится к нахождению интегралов перекрывания $S_{CY}(\sigma\text{-связь})$ и $S_{CY}(\pi\text{-связь})$ соответствующих атомных орбиталей атома C и „псевдоатома“ Y при заданных значениях межатомных расстояний R_{CY} . Что касается значений резонансных интегралов π -связи $C-Y$, то они выбираются в соответствии с общепринятой параметризацией метода Хюккеля [42].

Для нахождения интегралов перекрывания $S_{CY}(\pi\text{-связь})$ использовались длины связи R_{CY} , взятые из экспериментальных данных для монозамещенных молекул бензола $Ph-Y$ [47], в которых реализуется π -электронное сопряжение между заместителем Y и бензольным кольцом: для связи $C-V$ (молекула $Ph-V(CH_3)_2$), $C-C$ (молекула $Ph-CH_3$), $C-O$ (молекула $Ph-OH$) и $C-Cl$ (молекула $Ph-Cl$) $R_{CY} = 1.52, 1.53, 1.36,$ и 1.69 \AA соответственно. При

Таблица 1. Значения k_Y и k_{CY} , моделирующие физически адсорбированный „псевдоатом“ Y и связь $C-Y$ с графеновой поверхностью

k_Y	-1.0	-0.5	0	0.5	1.0	1.5	2.0
k_{CY}	0.77	1.21	1.47	1.22	0.81	0.55	0.32

Таблица 2. Значения k_Y и k_{CY} , моделирующие химически адсорбированный „псевдоатом“ Y и связь $C-Y$ с графеновой поверхностью

k_Y	-1.0	-0.5	0	0.5	1.0	1.5	2.0
k_{CY}	0.86	1.31	1.69	1.76	1.65	1.18	0.85

вычислении интегралов перекрытия S_{CY} (σ -связь) использовались следующие значения R_{CY} : в случае химической адсорбции длины связи $C-B$, $C-C$, $C-O$, $C-Cl$ равны соответственно 1.52, 1.53, 1.36 и 1.69 Å [47], в случае физической адсорбции соответствующие длины равны 2.0, 1.8, 2.0 и 2.5 Å [33]. Расчеты интегралов перекрытия проводились по формулам из [48]: S_{CY} (σ -связь) для p_x -орбиталей и S_{CY} (π -связь) для p_z -орбиталей.

В результате расчета величины модифицированных параметров k_{CY} получены значения 0.86, 1.69, 1.65, 0.85 при хемосорбции „псевдоатома“ $Y = B$ ($k_Y = -1$), C ($k_Y = 0$), O ($k_Y = 1$), Cl ($k_Y = 2$) соответственно и 0.77, 1.47, 0.81, 0.32 при физической адсорбции. Значения параметра k_{CY} при других значениях k_Y из выбранного интервала находились интерполяцией. При учете того, что величины кулоновского интеграла опосредовано связаны с электроотрицательностью атомов исследуемый интервал k_Y предполагает включение в рассмотрение атомов, находящихся не только в p -состояниях, но и в других, как например, атом водорода. Используемые в дальнейшем расчете значения k_Y и k_{CY} , моделирующие адсорбированный „псевдоатом“ Y и связь $C-Y$ для химической и физической адсорбции, приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

2. Метод расчета энергетического спектра

При описании углеродных нанотрубок с симметрией C_n воспользуемся моделью, предложенной в [37] для исследования таммовских состояний в энергетических спектрах. В этой модели углеродная трубка рассматривается как совокупность одинаковых, взаимодействующих между собой полубесконечных цепочек, состоящих из атомов, расположенных вдоль винтовой линии. При наличии аддендов, регулярно расположенных на поверхности углеродных нанотрубок (см., например, рис. 1), такие полубесконечные цепочки можно представить следующей моделью (на которую в дальнейшем будем

ссылаться как на модель IV):

$$\begin{bmatrix} 1 \\ C-C^3-(C-C)_{m-1} \\ 1 \\ Y^2 \end{bmatrix}_p.$$

Очевидно, что такая модель воспроизводит гексагональную кристаллическую структуру графитового слоя, свернутого в нанотрубку. Главное достоинство этой модели состоит в ее простоте, которая позволяет сравнительно легко получить физически интерпретируемые результаты. Аналогичная модель для бесконечной нанотрубки дает корректное описание ее энергетической зонной структуры [49].

Ставя своей целью исследование влияния атомов, адсорбированных на графитовой поверхности, на энергетический спектр полубесконечных тубуленов, в настоящей работе мы не будем рассматривать эффект концевых атомов полагая, что кулоновский и резонансный интегралы метода Хюккеля для атомов на конце углеродной нанотрубки не отличаются от таковых для остальных атомов системы. Учет концевых фрагментов будет рассмотрен в дальнейшем.

В π -электронном приближении Хюккеля электронное строение рассматриваемых тубуленов (I)–(III) описывается матричным гамильтонианом H в базисе атомных p_z -орбиталей. Номера строк и столбцов гамильтониана H являются номерами атомов. Поскольку рассматриваемые тубулены (I)–(III) имеют группу симметрии C_n , можно провести факторизацию матричного уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

В результате этой процедуры уравнение (1) распадается на n -уравнений с эффективным гамильтонианом $H^{(j)}(\varphi)$ ($j = 0, 1, 2, \dots, n-1$), имеющим блочную структуру

$$H^{(j)}(\varphi) = \begin{pmatrix} H_1^{(j)}(\varphi) & H_2^{(j)} & 0 & \dots & 0 \\ H_2^{*(j)} & H_1^{(j)}(\varphi) & H_2^{(j)} & 0 & \dots \\ 0 & H_2^{*(j)} & H_1^{(j)}(\varphi) & \dots & \dots \\ \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Эффективный гамильтониан $H^{(j)}(\varphi)$ описывает электронную структуру полубесконечной цепочки (IV) с учетом ее взаимодействия с соседними аналогичными системами. Матрица $H_1^{(j)}(\varphi)$ имеет вид

$$H_1^{(j)}(\varphi) = H + C \exp(i\varphi) + C^* \exp(-i\varphi),$$

$$\varphi = 2\pi j/n, \quad j = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

(n — число, определяющее порядок оси вращения в тубулоне в направлении выбранной координатной

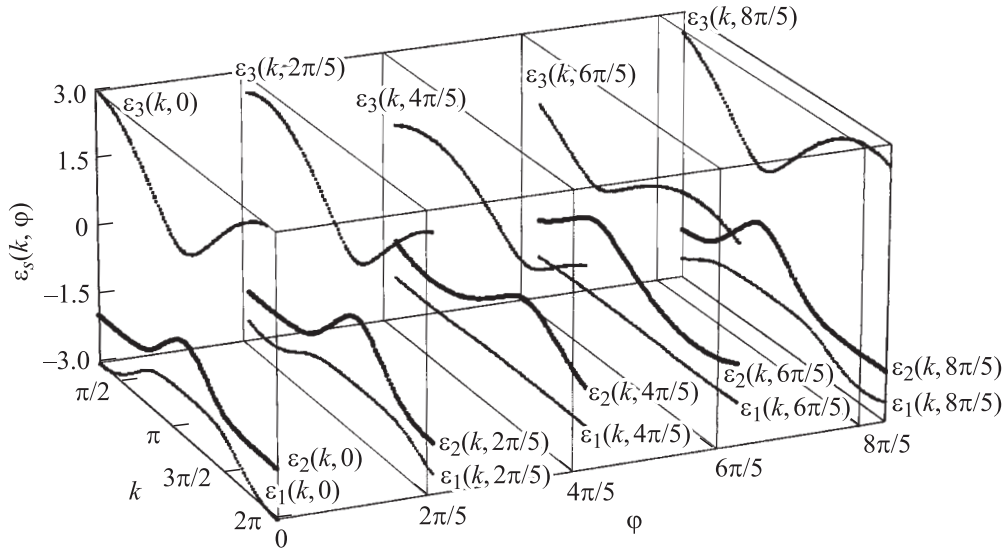


Рис. 2. Энергетический спектр тубулена (5, 0) в модели (IV, $m = 1$) для фиксированных значений параметров k_Y и k_{CY} .

оси x), где H — матричный гамильтониан повторяющегося элементарного фрагмента в полубесконечной цепочке (IV)

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta_{CY} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta_{CY} & \alpha_Y & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \dots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где α — кулоновский интеграл атома C, α_Y — кулоновский интеграл „псевдоатома“ Y , β — резонансный интеграл для связи C–C, β_{CY} — резонансный интеграл для связи C–Y, а матрица C — матрица взаимодействия между атомами из двух соседних полубесконечных цепочек (IV) (C^* — матрица, транспонированная к C).

$$C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \beta & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Матрица $H_2^{(j)}$ в уравнении (2) представляет собой матрицу взаимодействия между атомами соседних повторяющихся фрагментов в полубесконечной цепочке (IV) и содержит только один ненулевой элемент

$$H_2^{(j)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 0 \\ \beta & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}. \quad (5)$$

$H_2^{*(j)}$ — матрица, транспортированная к $H_2^{(j)}$. Заметим, что матрицы $H_1^{(j)}(\varphi)$ и $H_2^{(j)}$ являются матрицами Якоби.

Определение одноэлектронных уровней энергии для модели (IV) сводится к решению системы уравнений на собственные значения

$$\left(H^{(j)}(\varphi) - \varepsilon I \right) Y^{(j)} = 0, \quad (6)$$

где I — единичная матрица, $Y^{(j)}$ — полубесконечный вектор-столбец. Непрерывный спектр эрмитовой матрицы $H^{(j)}(\varphi)$ совпадает со спектром блочной полубесконечной периодической матрицы Якоби для цепочечной линейной системы, обладающей трансляционной симметрией. Законы дисперсии энергетического спектра блочной полубесконечной периодической матрицы Якоби в рамках циклической модели Блоха определяются уравнением

$$\det |\tilde{H}(k, \varphi) - \varepsilon_s(k, \varphi) I| = 0, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{H}(k, \varphi) = & H + H_2^{(j)} \exp(-ik) + H_2^{*(j)} \exp(ik) \\ & + C \exp(i\varphi) + C^* \exp(-i\varphi), \end{aligned}$$

k — модуль квазиволнового вектора, направленного вдоль вектора выбранной трансляции (ось y на рис. 1) в

тубулени и измеренного в единицах k_l , где $k_l = 2\pi l/m$ — период трансляции, $l = 0, 1, 2, \dots, m-1$, $\varepsilon_s(k, \varphi)$ — значения энергии из отрезка (зоны) непрерывного спектра, s — номер энергетической зоны.

Зонный энергетический спектр $\{\varepsilon_s\}$ рассматриваемых моделей имеет сложную структуру. Если в функции $\varepsilon_s(k, \varphi)$ аргумент k для циклической модели Блоха изменяется непрерывно в интервале $[0, \pi]$, аргумент φ принимает только целые значения, число которых определяется порядком главной оси C_n . Таким образом, зонный энергетический спектр представляет собой объединение множеств $\varepsilon_s(k, \varphi)$ для различных разрешенных значений φ . Границы энергетических зон определяются максимальным и минимальным значениями ε_s из множества всех возможных значений $\varepsilon_s(k, \varphi)$ при фиксированном s . Пример энергетического спектра для тубулена (5,0) приведен на рис. 2.

Из свойств бесконечных периодических матриц Якоби следует [50,51], что в спектре наряду с непрерывными областями возможно существование дискретных значений. Таким образом, в рассматриваемых моделях возможно появление локальных состояний в лакунах энергетического спектра, причем, как видно из (2), появление дискретных уровней энергии полностью определяется элементами матриц H , C и $H_2^{(j)}$. Необходимыми и достаточными условиями появления дискретных уровней в спектре является выполнение условий

$$P_{N-1}(\mu) = 0, \quad (8)$$

$$\text{Sign } E(\mu) = (-1)^{\nu+N+1}, \quad (9)$$

где $P_N(\mu)$ — многочлен, совпадающий с определителем матриц $H_1^{(j)}(\varphi)$, N — размерность матрицы $H_1^{(j)}(\varphi)$, μ — дискретный уровень спектра, $P_0(\mu) = 1$, ν — номер лакуны спектра (нумерация производится от 1 до $N-1$, начиная с энергетической зоны, характеризующейся минимальными значениями собственных чисел; при этом учитывается возможность вырождения лакуны в точку, т.е. касание соседних зон). Функция $E(\mu)$ в (9) имеет вид

$$E(\mu) = P_N(\mu) + \beta^2 Q_{N-1}(\mu), \quad (10)$$

где $Q_N(\mu)$ — многочлен, совпадающий с определителем матрицы $H_1^{(j)}(\varphi)$, в котором первая строка и первый столбец матрицы отсутствуют, $Q_1(\mu) = 1$, $Q_0(\mu) = 0$, β — элемент матрицы $H_2^{(j)}$. Таким образом, задача определения дискретных уровней энергии в лакунах π электронного спектра регулярных одномерных макросистем сводится к решению уравнения $(N-1)$ -й степени (8) и проверке выполнения условия (9).

Совместность уравнений (8) и (9) при некотором значении φ не означает, однако, что найденный дискретный уровень энергии $\mu(\varphi)$ безусловно является локальным состоянием. В частности, при другом значении φ этот уровень может располагаться на отрезках непрерывного

спектра множества $\varepsilon_s(k, \varphi)$. В этом случае $\mu(\varphi)$ отвечает резонансному состоянию. В связи с этим к локальным состояниям будем относить только те дискретные уровни энергии $\mu(\varphi)$, которые не поглощаются непрерывными областями спектра для любого значения φ рассматриваемой системы.

3. Характеристики энергетического спектра

Для изучения влияния типа адсорбции, природы адсорбируемого адденда Y и его концентрации на графеновой поверхности (см. модель (IV) для $m = 1, 2, 3$) на энергетический спектр углеродных нанотрубок рассмотрены тубулены $(n, 0)$, где n принимало значения 5, 6, 8, 9, 10 и 12. Для удобства анализа полученных результатов представим найденные энергетические зоны для каждого из рассмотренных тубуленов при различных значениях k_Y из выбранного интервала. Наиболее характерные примеры таких энергетических спектров модели IV для $m = 1, 2, 3$ показаны на рис. 3 и 4. Рассмотрим отдельно нанотрубки $(n, 0)$, для которых n кратно 3 (группа А) и n не кратно 3 (группа В).

Как видно из рис. 3 и 4, модель (IV, $m = 1$) как в случае физической, так и в случае химической адсорбции адденда Y на графеновой поверхности имеет в спектре три энергетические зоны. Характер заполнения образующихся энергетических зон определяется числом электронов, которые адденд Y вносит в π -электронную систему. Если это число равно 1, центральная зона является полузаполненной, если оно равно 2, полностью заполненной.

Модель (IV, $m = 2$) имеет пять энергетических зон, однако две нижние заполненные и две верхние вакантные зоны перекрываются, порождая энергетический спектр из трех зон. Модель (IV, $m = 3$) имеет семь энергетических зон, где также происходит перекрывание трех верхних вакантных и трех нижних заполненных зон. Характер заполнения центральной зоны в моделях (IV, $m = 2$) и (IV, $m = 3$), как и в модели (IV, $m = 1$), определяется числом электронов адденда Y , вносимых в π -систему.

Такая система энергетического спектра качественно сохраняется для всех рассмотренных тубуленов различного диаметра. Это означает, что адсорбция адденда Y на поверхности углеродных нанотрубок приводит к полупроводниковому типу спектра таких наносистем.

Значительную роль в экспериментально наблюдаемых свойствах углеродных нанотрубок играют характеристики запрещенной зоны, разделяющей верхнюю заполненную и нижнюю вакантную зоны. В связи с этим обсудим закономерности изменения ее ширины в рассматриваемых моделях.

Следует отметить, что уменьшение концентрации адденда Y на графеновой поверхности приводит к

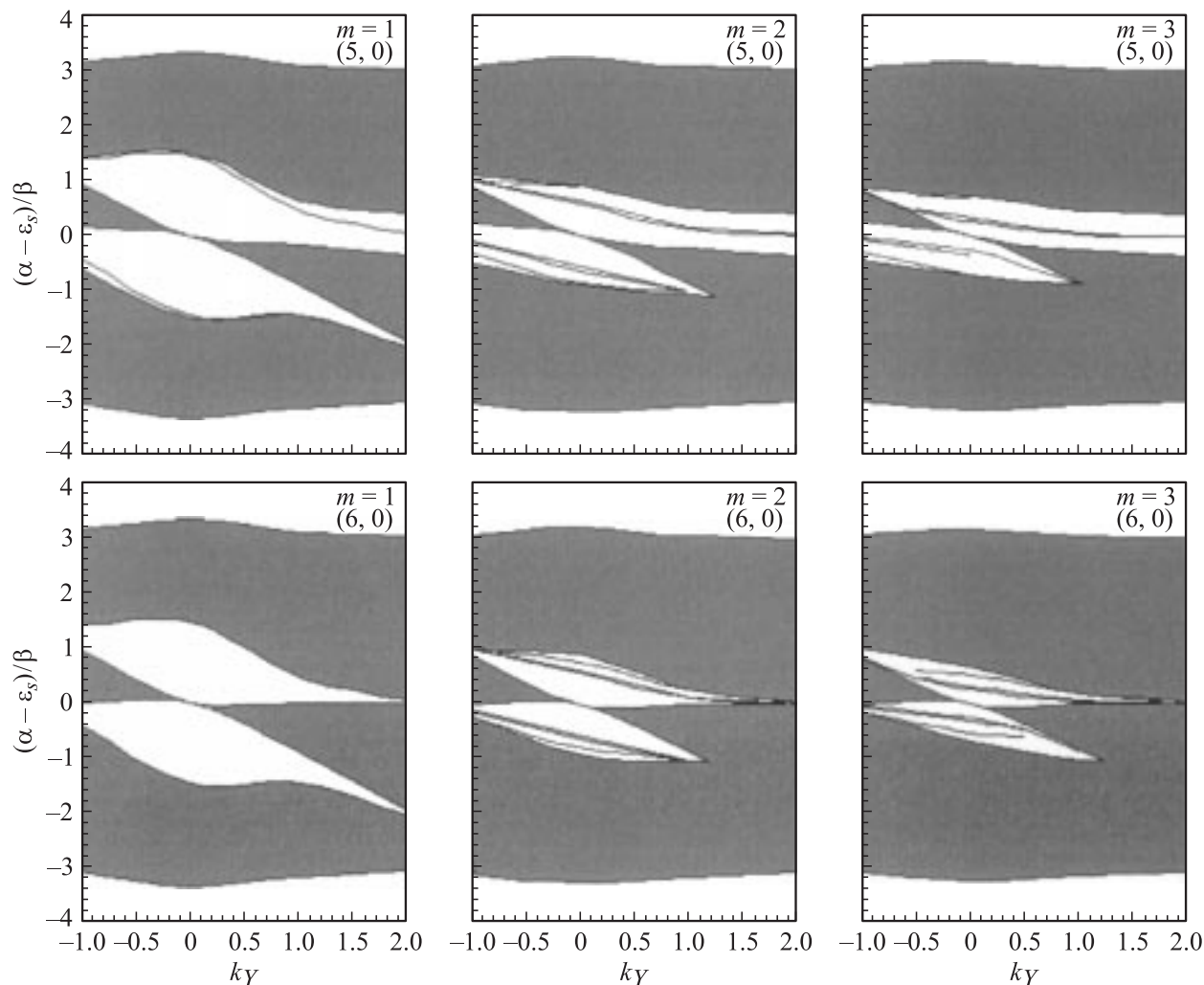


Рис. 3. Дискретные уровни энергии в запрещенных зонах энергетического спектра тубуленов (5, 0) и (6, 0) в модели (IV) при различных значениях k_y . Затемненные области представляют собой отрезки непрерывного энергетического спектра. Представленные результаты соответствуют физической адсорбции аддендов Y на атомах углерода графеновой поверхности.

монотонному уменьшению ширины запрещенной зоны как при физической, так и при химической адсорбции. Это уменьшение зависит от донорно-акцепторных свойств адденда Y , а также от величины n , определяющих диаметр нанотрубки. Так, ширина запрещенной зоны для рассмотренных моделей (IV) группы А уменьшается в области слабых доноров и акцепторов от $1.465|\beta|$ до $0.677|\beta|$ (~ 2.2 раза) при физической адсорбции адденда Y и от $1.690|\beta|$ до $0.733|\beta|$ (~ 2.3 раза) при химической адсорбции. В области сильных акцепторов происходит сужение запрещенной зоны от $0.049|\beta|$ до $0.017|\beta|$ (~ 2.9 раза) при физическом типе адсорбции и от $0.313|\beta|$ до $0.113|\beta|$ (~ 2.8 раза) при химическом. В группе В интервалы изменений в области слабых доноров и акцепторов составляют соответственно $1.465|\beta| - 0.715|\beta|$ (~ 2.1 раза) и $1.733|\beta| - 0.746|\beta|$ (~ 2.3 раза). В области сильных акцепторов $0.763|\beta| - 0.761|\beta|$ и $0.782|\beta| - 0.748|\beta|$. Для пересчета указанных значений энергии в обычные (eV)

можно использовать спектроскопическое значение резонансного интервала $\beta = -2.4$ eV [37].

Из полученных результатов следует, что при любом типе адсорбции происходит уменьшение ширины запрещенной зоны. Этот эффект, однако, менее отчетливо выражен в случае физической адсорбции адденда Y на графеновой поверхности в рассматриваемых моделях (IV), чем в случае химической адсорбции.

Анализ полученных результатов показывает, что в случае слабых донорно-акцепторных свойств адденда Y монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с уменьшением концентрации адденда Y на графеновой поверхности практически не зависит от диаметра нанотрубки. Влияние же аддендов Y , являющихся сильными донорами или акцепторами, на ширину запрещенной зоны значительно при уменьшении концентрации адденда Y на графеновой поверхности, отнесенных к классу А. Для нанотрубок класса В это влияние крайне незначительно.

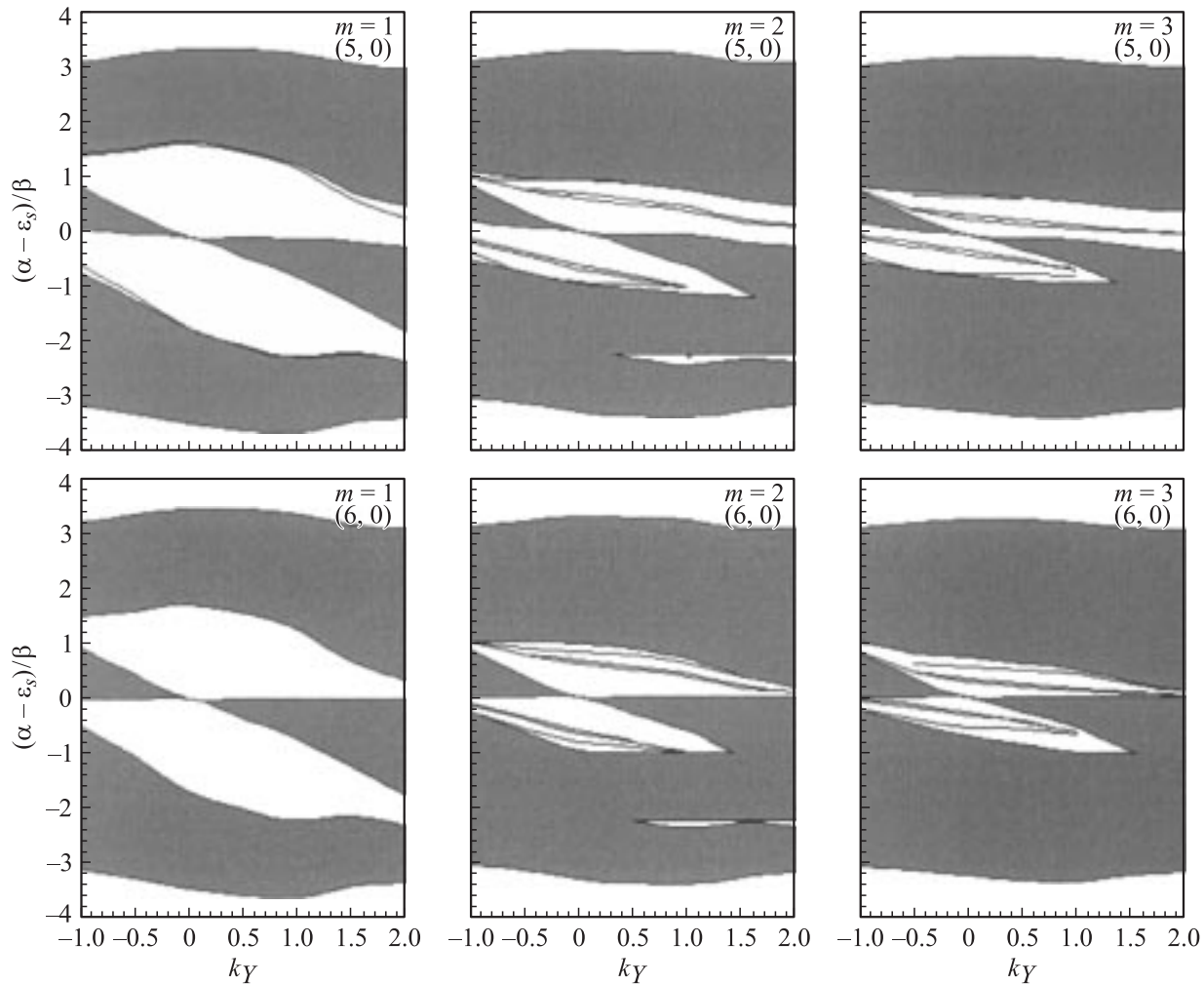


Рис. 4. Дискретные уровни энергии в запрещенных зонах энергетического спектра тубуленов (5,0) и (6,0) в модели (IV) при различных значениях k_Y . Затемненные области представляют собой отрезки непрерывного энергетического спектра. Представленные результаты соответствуют химической адсорбции аддендов Y на атомах углерода графеновой поверхности.

4. Дискретные уровни энергии

Как видно из рис. 3–4, физическая и химическая адсорбция адденда Y на поверхности углеродной нанотрубки приводит к появлению локальных состояний в лакунах энергетического спектра независимо от донорно-акцепторных характеристик адденда Y и сечения тубулена. Исключения составляют тубулены $(n, 0)$ при n , кратном 3 в модели (IV, $m = 1$), для которых дискретные уровни отсутствуют.

Следует отметить, что при высокой концентрации адденда Y на графеновой поверхности локальные состояния появляются в результате их отщепления от краев энергетических зон. Этот эффект имеет место для аддендов Y с сильными донорными и акцепторными свойствами, причем энергия дискретного уровня для модели (IV, $m = 1$) не превышает 47% от ширины запрещенной зоны при физической адсорбции и $\sim 31\%$ при химической адсорбции.

Уменьшение концентрации адденда Y на графеновой поверхности приводит к более значительному смещению дискретных уровней энергии в центральную область лакуны. Так, например, в модели (IV, $m = 3$) величина смещения достигает $\sim 51\%$ от ширины запрещенной зоны при физической адсорбции и $\sim 56\%$ при химической адсорбции независимо от диаметра углеродной нанотрубки.

Резюмируя изложенное выше, можно отметить, что физическая и химическая адсорбция аддендов на графеновой поверхности углеродных нанотрубок может приводить к генерации локальных состояний в лакуне, разделяющей верхнюю заполненную и нижнюю вакантную энергетические зоны, причем положение соответствующих дискретных уровней энергии можно изменять, варьируя донорно-акцепторные характеристики аддендов. Очевидно, что это в свою очередь может существенно модифицировать электрические и оптические свойства такой нанотрубки по сравнению с исходным „чистым“ тубуленом.

В заключении выражаем глубокую благодарность И.В. Станкевичу и Вл.А Маргулису за участие в обсуждении полученных результатов.

Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [2] D.T. Colbert, J. Zhang, S.M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J.H. Hafner, D.W. Owens, P.G. Kotula, C.B. Carter, J.H. Weaver, A.G. Rinzler, R.E. Smalley. *Science* **266**, 1288 (1994).
- [3] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer. *Nature (London)* **388**, 756 (1997).
- [4] N. Hamada, S.-I. Sawada, A. Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 10, 1579 (1992).
- [5] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [6] P.R. Buseck, S.J. Tsipursky, R. Hettich. *Science* **257**, 215 (1992).
- [7] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. *Science* **287**, 1801 (2000).
- [8] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai. *Science* **287**, 622 (2000).
- [9] X.Y. Zhu, S.M. Lee, Y.H. Lee, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 13, 2757 (2000).
- [10] S.-H. Jhi, S.G. Louve, M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 8, 1710 (2000).
- [11] K.A. Williams, P.C. Eklund. *Chem Phys. Lett.* **320**, 352 (2000).
- [12] S.M. Lee, Y.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2877 (2000).
- [13] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 116 802 (2001).
- [14] D.C. Sorescu, K.D. Jordan, P. Avouric. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11 227 (2001).
- [15] K. Tada, S. Furuya, K. Watanabe. *Phys. Rev. B* **63**, 155 405 (2001).
- [16] P. Dubot, P. Cenedese. *Phys. Rev. B* **63**, 241 402 (2001).
- [17] N. Park, S. Han, J. Ihm. *Phys. Rev. B* **64**, 125 401 (2001).
- [18] C.W. Bauschlicher, jr. *Nano Lett.* **1**, 223 (2001).
- [19] V.M.K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, Z. Gedik, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **66**, 045 409 (2002).
- [20] C.-K. Yang, J. Zhao, J.P. Lu. *Phys. Rev. B* **66**, 041 403 (2002).
- [21] C.W. Bauschlicher, jr., C.R. So. *Nano Lett.* **2**, 337 (2002).
- [22] F.H. Yang, R.T. Yang. *Carbon* **40**, 437 (2002).
- [23] E.-C. Lee, Y.-S. Kim, Y.-G. Jin, K.J. Chang. *Phys. Rev. B* **66**, 073 415 (2002).
- [24] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu. *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
- [25] M. Zhao, Y. Xia, Y. Ma, M. Ying, X. Liu, L. Mei. *Phys. Rev. B* **66**, 155 403 (2002).
- [26] K.S. Kim, D.J. Bae, J.R. Kim, K.A. Park, S.C. Lim, J.-J. Kim, W.B. Choi, C.Y. Park, Y.H. Lee, *Adv. Mater.* **14**, 1818 (2002).
- [27] S. Dag, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **67**, 165 424 (2003).
- [28] M. Cinke, J. Li, C.W. Bauschlicher, jr., R. Ricea, M. Meyyappan. *Chem. Phys. Lett.* **376**, 761 (2003).
- [29] E. Durgun, S. Dag, V.M.K. Bagei, O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **67**, 201 401 (2003).
- [30] K.A. Park, Y.S. Choi, Y.H. Lee, C. Kim. *Phys. Rev. B* **68**, 045 429 (2003).
- [31] D. Stojkovic, P. Zhang, P.E. Lammert, V.H. Crespi. *Phys. Rev. B* **68**, 195 406 (2003).
- [32] A.V. Krashennnikov, K. Nordlund, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, A. Ayuela, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B* **69**, 073 402 (2004).
- [33] И.В. Запорожкова, А.О. Литинский, Л.А. Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 12, 799 (1997).
- [34] P.W. Anderson. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [35] D.M. Newns. *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969).
- [36] Г.Ф. Квенцель. *ТЭХ* **5**, 435 (1969).
- [37] И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 8, 588 (1996).
- [38] И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. *ФТТ* **41**, 8, 1515 (1999).
- [39] L.A. Chernozatonskii, Ya.K. Shimkus, I.V. Stankevich. *Phys. Lett. A* **240**, 105 (1998).
- [40] R. Tamura, M. Tsukada. *Phys. Rev. B* **49**, 11, 7697 (1994).
- [41] R. Tamura, M. Tsukada. *Phys. Rev. B* **52**, 8, 6015 (1995).
- [42] Э. Стрейтвизер. *Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков*. Мир, М. (1965).
- [43] R.S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **46**, 675 (1949).
- [44] R.S. Mulliken. *J. Phys. Chem.* **56**, 3, 295 (1952).
- [45] R.S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 10, 4493 (1950).
- [46] G.W. Wheland. *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 4, 900 (1942).
- [47] А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. *Строение органического вещества. Данные структурных исследований*. Наука, М. (1980).
- [48] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff. *J. Chem. Phys.* **17**, 12, 1248 (1949).
- [49] D.J. Klein, W.A. Seitz, T.G. Schmals. *J. Phys. Chem.* **97**, 6, 1231 (1993).
- [50] И.В. Станкевич, О.Б. Томили. *ЖСХ* **15**, 6, 1004 (1974).
- [51] И.В. Станкевич. *Мат. заметки* **8**, 3, 297 (1970).