

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
**Государственное образовательное учреждение высшего**  
**профессионального образования**  
**«Удмуртский государственный университет»**

На правах рукописи

**БЕЛОСЛУДЦЕВ Александр Вениаминович**

**СИММЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ**  
**НАНОТРУБОК**

Специальность 01.04.02 - Теоретическая физика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Ижевск-2007

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	3
<b>Глава 1. Углеродные нанотрубки и перспективы их применения</b>	9
1.1. Виды нанотрубок	9
1.2. Способы получения	15
1.3. Свойства нанотрубок	19
1.4. Применения нанотрубок	36
Выводы по главе 1	41
<b>Глава 2. Геометрические свойства идеальной углеродной нанотрубки</b>	42
2.1 Геометрия идеальной нанотрубки	42
2.2 Элементы симметрии углеродных нанотрубок	45
2.3 Энергия взаимодействия двухслойной трубки	48
2.4 Структурная амплитуда однослойной углеродной нанотрубки	55
Выводы по главе 2	60
<b>Глава 3. Феноменологические модели энергетического спектра электрона</b>	61
3.1 Приближение дельтообразных цилиндрических потенциальных ям	61
3.2 Электрон на цилиндре	63
3.3 Феноменологические модели энергетического спектра электрона на поверхности цилиндра с учетом спина и спин-орбитального взаимодействия	64
3.4 Однопараметрическая модель сильной связи	75
3.5 Модель трубки заполненной металлом	81
Выводы по главе 3	83
<b>Глава 4. Электрические свойства и магнитная восприимчивость углеродной нанотрубки</b>	84
4.1 Кондактанс идеальной однослойной нанотрубки	84
4.2 Магнитная восприимчивость углеродной нанотрубки	94
Выводы по главе 4	98
<b>Заключение</b>	99
<b>Список литературы</b>	100

## **Введение**

### **Актуальность темы:**

Углеродные нанотрубки были экспериментально получены в 1991г. японским физиком–исследователем Иджимой. Нанотрубки представляют собой цилиндрические макромолекулы диаметром порядка нанометра и длиной до нескольких микрон, состоящие из одного или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых слоев обычно закрытых полусферой. Сегодня углеродные трубки применяются в разработках нового поколения приборов имеющих молекулярные размеры, новых полимерных материалов с улучшенными физико–химическими свойствами, обсуждаются проблемы создания на основе трубок контейнеров для хранения водорода, и т.д.

Полученные экспериментально нанотрубки принимают спиралевидные, клубкообразные формы вперемешку с фуллеренами и аморфным углеродом. По внешнему виду это черный порошок, который очищают механическими и химическими способами. Существует много экспериментальных методик получения нанотрубок, но о промышленном производстве речь пока не идет в связи с высокой стоимостью.

Ряд уникальных свойств углеродных нанотрубок: варьируемая в зависимости от симметрии трубки ширина запрещенной щели, высокая прочность, указывают на возможность применения этих объектов в нанoeлектронике и наномеханике. Несмотря на имеющиеся трудности по получению, нанотрубки имеют хорошие перспективы для использования в нанoeлектронике. Вопросы использования нанотрубок в качестве диода, транзистора, иглы атомно–силового микроскопа, материала для получения низковольтовых эмиттеров и многие др. широко обсуждаются в литературе.

### **Цель работы**

Целью диссертационной работы явился симметричный анализ однослойных и многослойных нанотрубок с целью предсказания их физических

свойств; исследование феноменологических моделей электронных спектров однослойных углеродных нанотрубок для прогнозирования электрических и магнитных характеристик.

#### **Для реализации этой цели рассмотрены следующие задачи:**

1. Выполнена классификация идеальных однослойных и многослойных углеродных нанотрубок по группам симметрии, проведен анализ скалярных функций, обладающих симметрией нанотрубки.
2. Разработана методика расчета структурного фактора нанотрубки в зависимости от симметрии.
3. Рассмотрены феноменологические модели электронных спектров углеродных нанотрубок в рамках различных приближений.
4. Проведен теоретический анализ вольт–амперных характеристик и кондактанса углеродных нанотрубок, также магнитных свойств в широкой области магнитных полей и температур с использованием феноменологических моделей электронных спектров.

#### **Методы исследования**

Для решения поставленных задач использованы методы современной математической и теоретической физики: теория групп, квантовой механики, статистической физики, кристаллографии и методы компьютерного моделирования.

#### **Научная новизна**

Исследовано поведение энергии связи двухслойных трубок при пространственном изменении их относительной ориентации (сдвиге и повороте). Проведен анализ структурного фактора нанотрубки для случая произвольной симметрии. Впервые сделан теоретический расчет вольт–амперных характеристик однослойных углеродных нанотрубок в широкой области магнитных полей и температур с использованием феноменологической модели электронного спектра в приближении сильной связи.

### **Научная и практическая ценность**

Проведенные исследования могут быть использованы для экспериментальной идентификации однослойных нанотрубок на основе данных по рассеянию. Результаты теоретического расчета вольт–амперных характеристик нанотрубок могут быть использованы для создания наноэлектронных приборов на основе углеродных нанотрубок. Анализ энергии связи двухслойной нанотрубки может быть использован для создания нового класса нанодвижителей (наноподшипник, нанопружины и др.)

### **На защиту выносятся:**

–анализ энергии межслоевого взаимодействия для двухслойной нанотрубки на основе симметричных характеристик однослойных трубок;

–феноменологические модели электронного спектра однослойных нанотрубок;

–теоретический анализ особенностей вольт–амперных характеристик однослойных углеродных трубок для широкого диапазона магнитных полей и температур.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационных исследований были доложены на следующих конференциях:

1. XXIX Международная зимняя школа по теоретической физике “Коуровка–2002” ИФМ УрОРАН (Екатеринбург, 2002).

2. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам, "Ломоносов–2003" (Москва, МГУ, 2003).

3. XXX Международная зимняя школа по теоретической физике “Коуровка–2004”, ИФМ УрОРАН (Екатеринбург, 2004).

4. XI Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК–2004), Москва, Институт кристаллографии РАН (2004).

5. 5–ая Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем, Москва ИК РАН (2005).

6. XXXI Международная зимняя школа по теоретической физике “Коуровка–2006”, ИФМ УрОРАН (Екатеринбург, 2006).

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 11 работах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, изложена на 108 страницах машинописного текста, включая 54 рисунков. В списке литературы приведено 101 цитируемых работ отечественных и зарубежных авторов.

### **Содержание работы**

Во **Введении** отмечается актуальность темы исследования, определена цель работы, сформулированы основные задачи, решаемые в диссертации. Приведены основные результаты, показана их научная новизна, научная и практическая значимость. Сформулированы основные положения, защищаемые в работе; сведения о структуре и объеме работы.

В **главе 1** приводится литературный обзор, в котором представлены данные по физико–химическим свойствам углеродных нанотрубок и возможным областям их применения.

В **главе 2** рассмотрены симметричные свойства однослойных и многослойных нанотрубок.

Геометрически углеродную нанотрубку можно представить как результат сворачивания графитового листа. При этом элементарная ячейка графитовой плоскости переходит при сворачивании в соответствующую ячейку на цилиндрической поверхности с радиусом равным радиусу углеродной нанотрубки. Рассматриваются два возможных способа выбора элементарной ячейки графитовой плоскости задаваемые векторами  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{a}_4$ . При сворачивании графитового листа, вектора трансляции переходят в винтовые повороты  $S_1$ ,  $S_2$ ;  $S_3$ ,  $S_4$ . Винтовые повороты  $S_3, S_4$  позволяют рассматривать углеродную нанотрубку как набор идентичных колец, на которых находятся атомы углерода. Кольца повернуты относительно друг друга на фиксированный

угол и сдвинуты. Базисные винтовые повороты  $S_1, S_2$  либо  $S_3, S_4$  определяют атомную структуру трубки, состоящую из двух вложенных друг в друга подструктур связанных винтовым поворотом  $S_d$ .

В главе исследованы скалярные функции на поверхности трубки с использованием симметрии, этот подход для двухслойной трубки позволяет предсказать поведение энергии связи при относительных поворотах и сдвигах трубок-составляющих.

Используя представление об атомном строении однослойной трубки как состоящей из атомных спиралей, предложен способ вычисления структурного фактора однослойной нанотрубки произвольной хиральности.

**Глава 3** посвящена рассмотрению феноменологических моделей энергетического спектра электронов. Первая из них – модель многоямного потенциала удерживающего электрон на многослойной нанотрубке и представляющего собой цилиндрические потенциальные ямы.

В случае одной трубки простейшее приближение соответствует электрону на цилиндрической поверхности. Энергетический спектр электрона зависит от двух квантовых чисел:  $m$  – магнитное квантовое число и  $k$  – квазиимпульс вдоль оси нанотрубки.

Для нанотрубок малого радиуса необходимо учитывать влияние кривизны трубки на параметры спектра электрона связанные со спин-орбитальным взаимодействием. Используются феноменологические модели Рашба, Дресельхауза, объединенная модель Рашба–Дресельхауза и скалярная модель. В этих моделях к оператору Шредингера электрона на цилиндре добавляется оператор линейный по матрице Паули и импульсу.

Наиболее распространенная в литературе модель однопараметрической сильной связи. В рамках данной модели рассчитана ширина щели диэлектрических углеродных нанотрубок, которая обратно пропорциональна радиусу трубки.

С использованием моделей энергетических спектров электронов, в **главе 4** сделан расчет электрических и магнитных характеристик углеродных нанотрубок. Приведены результаты численного расчета вольт-амперной характеристики и кондактанса углеродной нанотрубки в баллистическом приближении с использованием параметрической модели сильной связи. Исследовано влияние на кондактанс внешних факторов (магнитное поле, температура) в широком диапазоне.

Исследовано поведение дифференциального кондактанса, который чувствителен к включению "новых" каналов проводимости. Особенности в поведении дифференциального кондактанса позволяют идентифицировать минимумы энергетических ветвей спектра.

Для проводящих трубок в приближении простых моделей энергетических спектров, сделан численный расчет намагниченности проводящих углеродных нанотрубок.

В **заключении** кратко сформулированы выводы по диссертационной работе.



# Глава 1. Углеродные нанотрубки и перспективы их применения

## 1.1. Виды нанотрубок

Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндрическую поверхность графитовую плоскость – поверхность выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Результат операции сворачивания зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации задает хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, ее электрические характеристики. Хиральность нанотрубок иллюстрируется на рис. 1.1 [1, 2], где показана часть графитовой плоскости и отмечены возможные направления ее сворачивания.

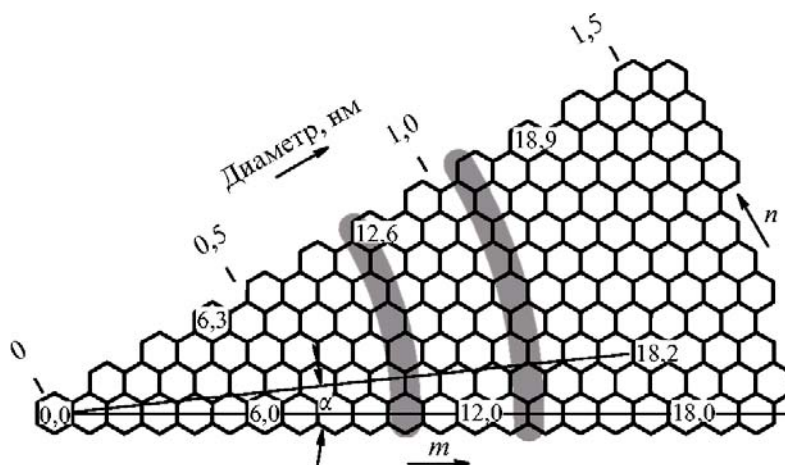


Рис. 1.1 Геометрическое представление о хиральности нанотрубки

Хиральность нанотрубок обозначается набором символов  $(m,n)$ , указывающим координаты шестиугольника, который в результате сворачивания плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Некоторые из таких шестиугольников вместе с соответствующими обозначениями отмечены на рис.1.1. Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла сворачивания обозначенный

на рис. 1.1. Среди возможных направлений сворачивания нанотрубок выделяются направления, для которых совмещение шестиугольника  $(m,n)$  с началом координат не требует искажения в его структуре. Этим направлениям соответствуют угол  $\alpha=0$  (armchair-конфигурация) и  $\alpha=30^\circ$  (zigzag-конфигурация). Указанные конфигурации отвечают хиральностям  $(m, 0)$  и  $(2n, n)$  соответственно.

На рис. 1.2 представлена идеализированная модель однослойной нанотрубки [3]. Такая трубка не образует дефектов при сворачивании и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими, наряду с шестиугольниками, также пятиугольники. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать нанотрубки как предельный случай молекул высших фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

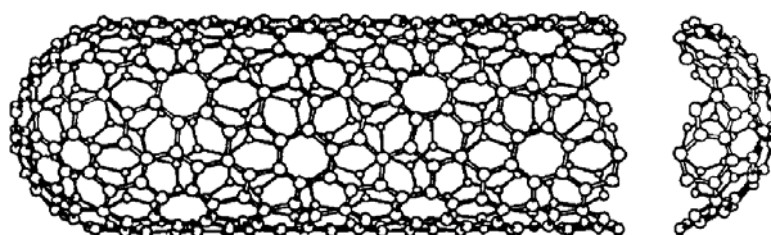


Рис. 1.2. Идеализированная модель однослойной нанотрубки

Особое место среди однослойных нанотрубок занимают так называемые armchair-нанотрубки или нанотрубки с хиральностью  $(m,0)$ . В нанотрубках такого типа две из C–C-связей, входящих в состав каждого шестичленного кольца, ориентированы перпендикулярно продольной оси трубки. Согласно расчетам [4-6], нанотрубки подобной структуры должны обладать металлической проводимостью. Кроме того, термодинамические расчеты показывают [7], такие трубки обладают повышенной стабильностью и должны преобладать над трубками другой хиральности в условиях, когда

преимущественно образуются однослойные нанотрубки. До недавнего времени такие идеализированные условия казались недостижимыми. Однако, согласно работе [7], при облучении поверхности графита импульсами двух лазеров в присутствии никелевого катализатора был осуществлен синтез нанотрубок диаметром 1,36 нм и длиной до нескольких сот микрон, обладающих металлической проводимостью, выводы теории нашли экспериментальное подтверждение. Как следует из измерений, выполненных с помощью электронной микроскопии и рентгеновского дифрактометра, нанотрубки с преимущественной хиральностью (10,0) образуют жгуты диаметром от 5 до 20 мкм, свернутые в клубки и запутанные причудливым образом. Кроме того, измерения спектров ЭПР, подкрепленные прямыми измерениями проводимости нанотрубок, указывают на металлический характер электропроводности этих трубок.

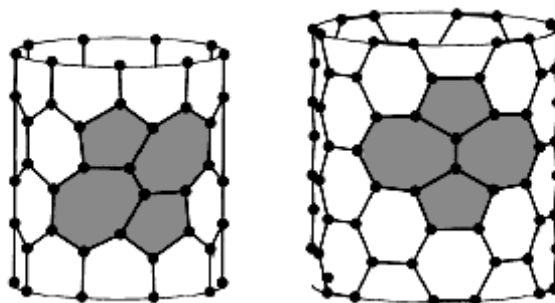


Рис. 1.3. Схематичное изображение структурных дефектов углеродных нанотрубок различных хиральностей.

Структура экспериментально наблюдаемых однослойных нанотрубок во многих отношениях отличаются от представленной выше идеализированной картины. Прежде всего, это касается вершин нанотрубки, форма которых, как следует из наблюдений, далека от идеальной полусферы. Также встречаются дефекты в виде включений пяти и семи угольных колец вместо гексагональных структур (см. рис. 1.3).

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Разнообразие структур проявляется как в продольном, так и в поперечном направлении. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 1.4 [8]. Структура типа "русской матрешки" (russian dolls) (рис. 1.4а) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок. Другая разновидность этой структуры, показанная на рис. 1.4б, представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм. Наконец, последняя из приведенных структур (рис. 1.4в) напоминает свиток (scroll). Для всех приведенных структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присуще расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

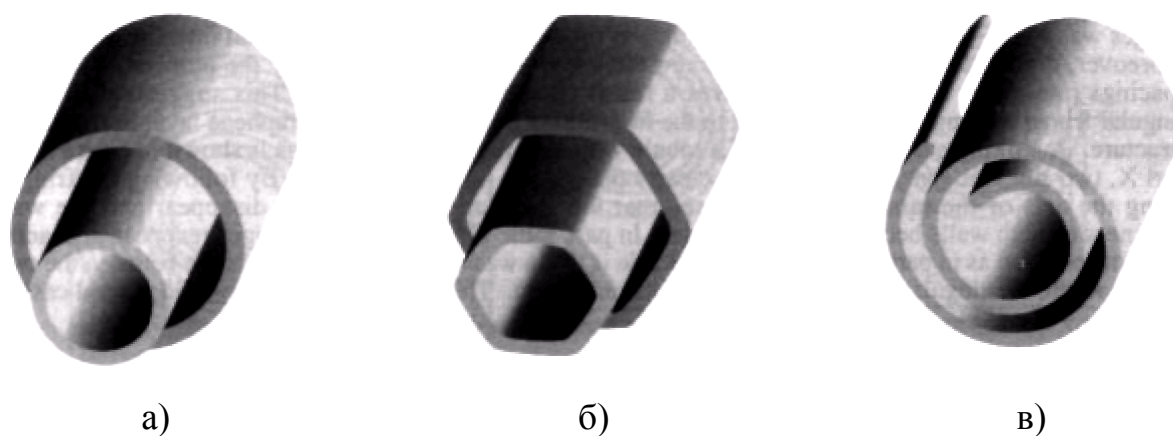


Рис. 1.4. Модели многослойных нанотрубок [8]: (а) "русская матрешка"; (б) шестигранная призма; (в) свиток.

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные усилия, предпринимаемые исследователями, до настоящего времени не было получено

прямых экспериментальных данных, указывающих на преобладание той или иной структуры многослойных нанотрубок, синтезируемых в конкретных условиях. Это связано с недостаточно высокой разрешающей способностью существующей экспериментальной аппаратуры (в частности, электронных микроскопов и рентгеновских дифрактометров). Использование указанных приборов позволяет с достаточно высокой точностью определить расстояние между соседними плоскостями в многослойной нанотрубке, однако не позволяет отличить структуру свитка от структуры "русской матрешки".

Наиболее убедительный эксперимент, свидетельствующий в пользу существования обоих типов структур, указан в работах [9, 10], где впервые продемонстрирована возможность интеркалирования атомов К и молекул  $\text{FeCl}_3$  в пучки углеродных нанотрубок с целью модификации их электронной структуры и обнаружено, что такая возможность в существенной степени определяется условиями получения нанотрубок.

Следует иметь в виду, что идеализированная поперечная структура нанотрубок, в которой расстояние между соседними слоями близко к значению 0,34 нм и не зависит от аксиальной координаты, на практике искажается вследствие возмущающего воздействия соседних нанотрубок. Это наглядно продемонстрировано в одной из первых работ [11]. С помощью электронного микроскопа было обнаружено 2 – 3%-ное уменьшение расстояния между слоями в области контакта двух соседних нанотрубок, одна из которых состоит из 10, а другая из 12 слоев. Оценки, выполненные с учетом ван-дер-Ваальсовского взаимодействия атомов, количественно подтверждают этот эффект.

Другие отклонения от идеализированной структуры нанотрубок были обнаружены также в работах [12, 13]. Например, в [13] при использовании электронной микроскопии высокого разрешения показано, что значительная часть многослойных нанотрубок имеет в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками поверхности высокой

кривизны, которые содержат края с высокой степенью  $sp^3$ -гибридизованного углерода. Эти края ограничивают поверхности, составленные из  $sp^2$ -гибридизованного углерода, и определяют многие свойства нанотрубок. Более подробно влияние  $sp^3$ -дефектов на идеальную структуру поверхности нанотрубок изучалось в работе [13], где, в частности, показано, что наличие дефектов приводит к искажению прямолинейной формы нанотрубки и придает ей форму гармошки с длиной волны, в 2–8 раз превышающей размер шести – членного кольца.

Информация о поперечной структуре многослойных нанотрубок представлена в работе [14], в которой электронный пучок при дифракционных измерениях был ориентирован параллельно оси нанотрубки. Пучки нанотрубок, экстрагированные из катодной сажи, пинцетом вводились в эпоксидную смолу. После трехдневного затвердевания при  $60^\circ\text{C}$  из массы смолы с помощью алмазного ножа вырезались плоские образцы толщиной 20–30 нм, которые исследовались на электронном микроскопе высокого разрешения. Как следует из результатов наблюдений, один конец трубки обычно был присоединен к кусочку пиролитического графита или к частице, имеющей форму многогранника. Другой конец нанотрубки замкнут, его форма была ближе к конической, чем к сферической. Наблюдалось большое разнообразие трубок различной конфигурации. Так в эксперименте наблюдалась семислойная трубка с внутренним диаметром 2,04 нм. Расстояния между слоями всегда близки к 0,34 нм. Наблюдалась также 32-слойная трубка с внутренним диаметром 3,4 нм. С ростом числа слоев все больше проявляются отклонения от идеальной цилиндрической формы нанотрубки

Как поперечная, так и продольная структура многослойных нанотрубок в существенной степени зависят от методики их получения. При этом, как установлено в работах [15], наибольшим разнообразием продольных структур отличаются многослойные нанотрубки, выращенные на поверхности металлических наночастиц в результате каталитического распада ацетилена.

Внутренний диаметр таких нанотрубок обычно составляет единицы нанометра, внешний – несколько десятков нанометров, а длина – несколько десятков микрон. Около 10% нанотрубок имеют форму регулярных спиралей с радиусом и шагом, различающихся в широких пределах. Трубки причудливым образом скручиваются сами с собой и друг с другом, образуя витые спирали, жгуты, петли и другие структуры.

Наблюдения многослойных нанотрубок, полученных в дуговом разряде, показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует.

Другой тип дефектов связан с внедрением в поверхность нанотрубки, состоящую из правильных шестиугольников, некоторого количества пятиугольников или семиугольников. Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пятиугольника вызывает выпуклый изгиб, в то время как внедрение семиугольника способствует появлению вогнутого изгиба идеальной цилиндрической поверхности нанотрубки. Таким образом, подобные дефекты вызывают появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки. Детальное исследование этого вопроса представлено, в частности, в работе [16], где на основании результатов наблюдения изогнутых нанотрубок делаются выводы о наличии в их структуре семичленных углеродных колец.

## **1.2. Способы получения**

Впервые нанотрубки были обнаружены в саже, которая образуется в условиях электродугового разряда с графитовыми электродами. Наиболее широко распространенный метод получения углеродных нанотрубок основан

на термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, находящегося в атмосфере инертного газа (He) [17].

Этот метод был разработан Кретчмером. Типичная схема электродуговой установки для получения материала, содержащего фуллерены и нанотрубки, показана на рис. 1.5 Дуговой разряд между графитовыми электродами горит в камере с охлаждаемыми водой стенками при давлении буферного газа (He или Ar) порядка 500 Торр. Межэлектродное расстояние с помощью автоматизированного устройства поддерживается на постоянном уровне (около 1 мм). При токе дуги порядка 100А и напряжении на электродах 25 – 35В температура плазмы в межэлектродной области достигает значений порядка 4000 К. В результате конвекции, обусловленной значительными перепадами температур в области плазмы, окружающей межэлектродный промежуток, атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы, где происходит их сублимация. Углеродные структуры осаждаются либо на водоохлаждаемой поверхности разрядной камеры, либо на торцевой поверхности катода, обращенной к аноду.

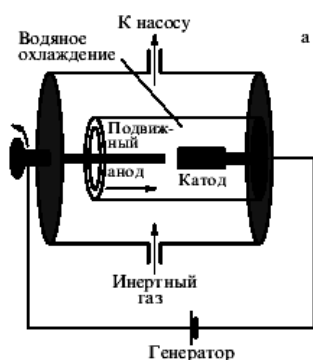


Рис. 1.5. Схема установки Кретчмера для получения нанотрубок электродуговым методом.

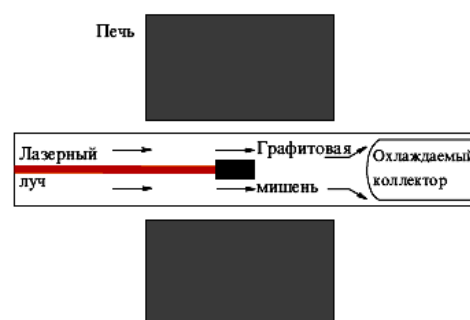


Рис. 1.6. Схема установки для получения нанотрубок методом облучения мишени лазерным излучением.



Свойства нанотрубок, образующихся в результате электродугового распыления графита, в существенной степени определяются наличием или отсутствием частиц катализатора в области их роста. Наиболее распространенный способ введения частиц металлического катализатора в электроразрядную плазму состоит в заполнении продольного отверстия, высверливаемого в торце анодного стержня, смесью мелкодисперсных частиц металла с порошкообразным аморфным углеродом. В качестве катализатора используются как элементы Co, Ni, Fe, Cu, Mn, B, Si, Cr, Zn, Pd, Ag, W, Pt, Y и др., так и их двойные и даже тройные смеси. Все модификации электродугового метода касаются перебора состава электрода, его радиуса, состава атмосферы камеры, давления в камере, силы тока и напряжения. Дальше катодный осадок подвергают очистке.

Наряду электродуговым методом термического распыления графита, для получения нанотрубок применяется также лазерное облучение графитовой поверхности в атмосфере буферного газа. Синтез нанотрубок в результате термического воздействия лазерного излучения при использовании металлических катализаторов приводит к возрастанию содержания нанотрубок в саже и улучшению их качества. Схема установки показана на рис. 1.6. Графитовая мишень помещена в длинную кварцевую трубку, которая расположена внутри цилиндрической печи, поддерживаемая при температуре порядка 1000°C. Буферный газ (гелий либо аргон) при давлении на уровне 500 Торр прокачивался вдоль трубки с невысокой скоростью. Облучение торцевой поверхности проводилось с помощью неодимового лазера. Продукты термического распыления графита уносились из горячей области вместе с буферным газом и осаждались на водоохлаждаемой поверхности медного коллектора. Эти продукты содержали многослойные нанотрубки с числом слоев от 4 до 24 и длиной до 300 нм. Важная особенность лазерного метода получения углеродных нанотрубок обусловлена высокой чувствительностью характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного облучения.

К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

Нанотрубки можно получать при электролизе. В качестве анода используется графитовый куб с глухим отверстием, в котором находится расплавленная соль, играющая роль электролита. В расплав опускается графитовый катод. В результате пропускания тока через электролит на поверхности анода происходит образование нанотрубок и других углеродных наночастиц.

Наиболее существенные достижения в технологии получения углеродных нанотрубок основаны на проведении реакции термохимического разложения углеродосодержащих соединений на поверхности металлического катализатора. Этот подход, иногда называемый методом

химического осаждения в парах, был применен для получения углеродных нанотрубок. Процесс схематично иллюстрируется на рис. 1.7. Получение осуществлялось методом термокаталитического разложения ацетилена над мелкодисперсными частицами железа при  $700^{\circ}\text{C}$ . Катализатор, представляющий собой мелкодисперсный металлический порошок, заполняет керамический тигель, заключенный в кварцевую трубку. Эта трубка, помещенная в печь, поддерживается при температуре  $700 - 1000^{\circ}\text{C}$  и продувается смесью газообразного углеводорода и буферного газа. Типичный состав газовой смеси –  $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2$  в отношении 1:10. На поверхности катализатора образуются протяженные углеродные нити и многослойные нанотрубки длиной до нескольких десятков микрометров, внутренним диаметром от 10 нм и внешним диаметром до 100 нм. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями процесса (температурой,



Рис. 1.7. Схема установки для получения углеродных нанотрубок методом химического осаждения.

давлением и сортом буферного газа), а также степенью дисперсности и сортом катализатора.

Для выделения нанотрубок из сажи применяют специально разработанные процедуры, эффективность которых зависит от метода получения данного материала. Эти процедуры сочетают известные методы механической обработки материала (фильтрование, обработка ультразвуком, центрифугирование) с химическими и термохимическими подходами, основанными на использовании химически активных веществ (кислот, пероксида водорода и др.), а также на нагреве материала в присутствии воздуха либо кислорода. Поскольку химическая стабильность углеродных нанотрубок, не имеющих свободных связей, значительно превышает стабильность частиц графита и металла, в результате описанных процедур содержание примесных частиц существенно уменьшается, и при благоприятных условиях удается получить материал, состоящий практически из чистых нанотрубок.

### **1.3. Свойства нанотрубок**

Известны высокая жесткость нанотрубок, их осевая прочность [17] и рекордно большой модуль Юнга (приближается к 1,25 ТПа). Его значение не меняется при переходе от однослойных нанотрубок к многослойным, поскольку определяется прочностью С–С-связей в отдельных слоях [18]. Недаром вероятные механические свойства некоторых композитов, содержащих нанотрубки, оценивали теоретически исходя из того, что модули Юнга однослойных нанотрубок (в направлении оси) и алмаза сопоставимы [19].

Предел прочности на растяжение у многослойных нанотрубок достигает 63 ГПа, что в 50-60 раз больше, чем у высококачественных сталей

Давление, которое могут выдерживать нанотрубки, приближается к 100 ГПа, что на 2 порядка больше, чем у других волокон. Это позволяет применять нанотрубки для изготовления пуленепробиваемых жилетов, бамперов

автомобилей, а также для строительства сейсмоустойчивых зданий и сооружений.

Как показали расчеты, нанотрубки деформируются пластически [20]. Экспериментальные исследования нанотрубок подтвердили возможность создания на их основе устройств аккумулирующих механическую энергию [21]. Свойства нанотрубок напоминают свойства идеальной пружины. Плотность нанотрубок плавно возрастает под нагрузкой до плотности графита, что связано со сжатием и уплотнением спутанных жгутов из нанотрубок. Подобное явление имеет место и для многослойных нанотрубок.

Особый интерес представляют композиты нанотрубок с сопряженными полимерами. Особенность этих полимеров – наличие протяженной  $\pi$ -электронной системы, которая связана с образованием особой электронной структуры с шириной запрещенной зоны 1.5–2.5 эВ. Проводимость таких полимеров имеет в основном прыжковый характер, обычно она низка. Введение нанотрубок в композиты должно повышать их проводимость, а также прочность, теплопроводность и стойкость к оптическим повреждениям. Электрическая проводимость таких композитов на 8 порядков выше, чем проводимость исходного полимера. Цепи полимера закручивались вокруг нанотрубок, что делало композит исключительно прочным и позволяло нанотрубокам растворяться в избытке полимера. Введение нанотрубок в низких концентрациях почти не влияет на люминесцентные свойства полимера. Более того, нанотрубки действуют как наномерный тепловой сток, предотвращая разогрев композита и его разрушение (например, в лазерном луче).

Интересно, что при увеличении содержания нанотрубок проводимость композитов сначала растет медленно, затем (между 7 и 10% нанотрубок) – почти скачкообразно (на 10 порядков) [22], после чего вновь незначительно. Такое поведение свойственно композитам и с другими углеродными наполнителями, например с сажей. Между полимером и нанотрубой происходит перенос заряда, но эффективная подвижность носителей падает.

При низкой концентрации многослойных нанотрубок их агрегирование в полимерной системе не происходит, несмотря на слабое взаимодействие между полимером и нанотрубками [23].

Однослойные нанотрубки в конъюгированных полимерах с дырочной проводимостью способны захватывать носители заряда [24]. Обзор методов получения и областей применения композитов, содержащих конъюгированные полимеры, фуллерены и нанотрубки приведен в работе [25].

Композиты с нанотрубками можно использовать для параллельной укладки нанотрубок. Если сделать тонкие срезы (50-200нм) композита на основе эпоксидной смолы со случайной укладкой нанотрубок можно достичь частично упорядоченного расположения нанотрубок на поверхности среза [26]. Проще и эффективней использовать композиты на основе термопластичных полимеров. Параллельной укладки можно добиться и механическим растягиванием нагретого композита и последующим его охлаждением под нагрузкой [27]. Упорядочение наблюдали лишь в случае многослойных нанотрубок.

Наполнители из нанотрубок можно применяться для получения высокопрочных композиционных волокон, лент и покрытий с увеличенной износостойкостью, которые найдут применение в военной и авиационно-космической технике, автомобилестроении и фармацевтике.

Так, авторы работы [28] ввели однослойные нанотрубки производства фирмы «Carbolex» (США) в волокна на основе нефтяного пека. Наполнитель добавляли к горячему раствору пека в хинолине. Удалили растворитель. Экстрадировали волокна, содержащие 1 или 5% нанотрубок (при более высоких концентрациях нанотрубок экстрадирование затруднено) и карбонизировали при 1100°C. Испытания показали, что волокна композита диаметром ~18 мкм с 5% нанотрубок имеют предел прочности на разрыв, модуль упругости и электропроводность на 90%, 150% и 340% превышающие соответствующие значения у волокон без наполнителя.

В работе [29] предложен оригинальный способ изготовления макроскопических волокон и лент из композитов с ориентированными в потоке однослойными нанотрубками путем изготовления сетки из раствора нанотрубок в полимере и ее направленной укладки. Такие волокна с правильно уложенными нанотрубками имеют модуль упругости 15 ГПа, что ниже, чем у индивидуальных нанотрубок, но гораздо выше, чем, например, у «нанобумаги» (1 ГПа).

Электропроводные композиты, содержащие нанотрубки, могут быть использованы в автомобилестроении для замены металлических кузовов, поскольку позволяют проводить окрашивание с электростатической зарядкой капелек краски [30]. В этом отношении хорошо показал себя композит на основе смеси полифениленового эфира и полиамида, содержащий 10% нанотрубок. Проводимость эпоксидной смолы при введении малого количества нанотрубок (всего 0,1%) увеличивается на несколько порядков и превышает значение, полученное при введении такого же количества сажи.

Различные нанотрубки можно добавлять в полимерные электролюминофоры. Окрашивание таких люминофоров происходит под действием электростатического заряда, и это позволяет наносить их на металлические поверхности, но не на поверхности из непроводящих материалов. Предполагается, что эти ограничения можно снять введением в термопласты нанотрубок (в качестве повышающих электропроводность добавок) [31].

Уже созданы мембраны из полимеров с наполнителями из нанотрубок, которые предназначены для детекторов крупных нейтральных молекул [32].

Известно, что композиты, состоящие из диэлектрической матрицы и наполнителя из электропроводного материала в виде небольших по размеру продолговатых частиц, можно применять в качестве защиты от электромагнитного излучения, в антеннах, волноводах и пр. Идеальными наполнителями могут быть нанотрубки. Введение 23% от массы однослойных

нанотрубок диаметром 10 нм в матрицу из этилметакрилата повышает диэлектрическую проницаемость толстых пленок при 500МГц почти в 35 раз.

Исследования композитов на основе металлов и нанотрубок занимают более скромное место, чем исследования по полимерным композитам. Микроструктура, механические и электрические свойства композитов на основе нанотрубок и алюминия, полученных горячим прессованием порошкообразных смесей, изучены в работе [33]. Введение нанотрубок несколько увеличивает электрическое сопротивление алюминия при комнатной температуре и приводит к резкому падению сопротивления при 80 К. Подобные композиты, были получены и исследованы в Японии. Установлено, что в ходе горячего прессования или горячей экструзии нанотрубки не повреждаются и не образуют продуктов взаимодействия с алюминием. Механические свойства композитов на основе алюминия и нанотрубок, в отличие от свойств алюминия, полученного методом порошковой металлургии, почти не ухудшаются при отжиге (873 К).

Композит нанотрубок (3%)-металлическое стекло  $Fe_{82}P_{18}$  получали прессованием смеси порошков исходных композитов с нанотрубками, плавлением и последующим быстрым закаливанием расплава на вращающейся с линейной скоростью 30 м/с медной подложке. Удалось достичь однородного распределения нанотрубок в полосках композита толщиной 40 мкм, не нарушив первоначальную структуру нанотрубок [34]. Часть нанотрубок оказалась заполненной сплавом, хотя были закрыты с обоих концов «шапочками».

Работ, посвященных изучению композитов с керамическими матрицами, не намного больше, чем работ, посвященных композитам с металлическими матрицами. Введение нанотрубок в композиты с  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$  (сверхпроводник Bi-2212) действует так же, как облучение Bi-2212 тяжелыми ионами, и способствует повышению плотности тока [35]. Исследованы композиты нанотрубок со сверхпроводниками другого состава [36].

С целью получения композитов нанотрубок с железом и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  авторы работ [37, 38] прокаливали аморфный твердый раствор  $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  при 1025-1100°C и затем восстанавливали смесью 88%  $\text{H}_2$ -12%  $\text{CH}_4$  при 1050°C. Прокаливание при 1100°C приводило к образованию твердого раствора  $\alpha\text{-Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $x < 0.1$ ) и следов обогащенной железом фазы  $\alpha\text{-Al}_{2-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_3$ . Из последней при восстановлении выделялись частицы железа, которые катализировали рост уплощенных (ленточных) нитей из сростков нанотрубок. Однофазный твердый раствор  $\alpha\text{-Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  с большой удельной поверхностью (что способствует повышению выхода и качества нанотрубок) удалось получить лишь при 1025-1050°C. Примерно 20% синтезированных таким путем нанотрубок были однослойными, а большую часть составляли двухслойные нанотрубки со средним внутренним диаметром  $\sim 2$  нм.

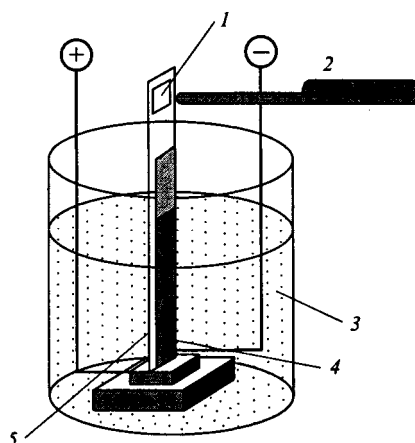


Рис. 1.8. Схема устройства для испытания «нанобумаги». 1 – зеркальце, 2 – оптический датчик, 3 – электролит, 4 – полоски «нанобумаги», 5 – изолирующая пленка поливинилхлорида.

В 1940 году было установлено, что пучки нитей из полимерных гелеобразных материалов в кислых растворах сжимаются, а в щелочных удлиняются. Использовать такое явление на практике можно путем изменения



направления постоянного электрического тока. Эта идея легла в основу разработки актюаторов (исполнительных механизмов) и искусственных мускулов. Наиболее перспективными материалами для электрохимических актюаторов некоторое время считали электропроводные полимеры. Однако недавние исследования [39] показали, что еще более перспективны нанотрубки.

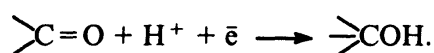
Если для функционирования большинства исследованных ранее материалов для создание актюаторов требовалось напряжение не менее 30В, то для «нанобумаги» достаточно 1–4 В [39]. При этом деформация (изменение линейных размеров) составляла ~1%, а развиваемые усилия в одном цикле –  $\sim 3 \cdot 10^7$  Дж·м<sup>-3</sup>, т.е. почти в 30 раз больше, чем у лучших сегнетоэлектрических, электрострикционных и магнитострикционных материалов и даже больше чем у мускулов человека. Схема установки, использованной в первых опытах, представлена на рис. 1.8, а полученные результаты – на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Характеристика устройства из «нанобумаги» как актюатора [39].

Результаты электрохимических исследований «нанобумаги» [40]. Образцы с плотностью 0.30-0.40 г·см<sup>-3</sup>, содержащие сростки нанотрубок диаметром 1.2-1.4 нм, испытывали в различных электролитах, в присутствии ионов с малой и большой атомной массой, в широком диапазоне pH, при

различных скоростях сканирования напряжения. Оказалось, что в отличие от других форм пористого углерода емкость «нанобумаги» мало зависит от большинства исследованных параметров (кроме областей с очень низким и очень высоким значением pH). В растворе NaCl при 0.4В и скорости сканирования 50 мВ·с<sup>-1</sup> емкость составляет 18.0-40.7 Ф·г<sup>-1</sup>. Результаты показывают, что поры внутри сростков нанотрубки легко доступны ионам разной величины и заряда; проникновение электролита в поры не лимитируется диффузией, во всяком случае у образцов небольшого размера. Механизм зарядки описывается уравнением



В зависимости от строения, нанотрубки обладают металлической или полупроводниковой проводимостью (см., например, [41]). Уже одно это позволяет использовать их для создания гетероструктур с переходами металл-металл, металл-полупроводник и полупроводник-полупроводник. Особое внимание уделяют однослойным нанотрубкам.

Проводимость нанотрубок носит квантовый характер [42]. Электрический ток в бездефектных металлических нанотрубках протекает баллистически, без выделения тепла, а плотность тока может достигать 10<sup>7</sup> А·см<sup>-2</sup> – громадного значения, при котором классический проводник сразу бы испарился. В идеальных баллистических проводниках не работает закон Ома: сопротивление не зависит от длины и теоретически приближается к квантовому пределу – 6500 Ом. Процесс отличается от протекающего в двух- и трехмерных системах и может быть описан в рамках представления Латтинджера [43].

Проводимость нанотрубок отличается от проводимости в электропроводных полимерах (в последних свободные электроны вносятся легирующими примесями). В графите один из четырех валентных электронов делокализован. Графен – электронный гибрид – не диэлектрик, не проводник, не металл, а скорее, «полуметалл», или полупроводник с нулевой запрещенной

зоной. Поэтому его свойства зависят от дополнительных условий, в частности, от способа сворачивания в нанотрубоку. Переходы могут быть созданы несколькими путями: соединением двух нанотрубок (в частности, разного диаметра) с различными электронными свойствами; изгибанием нанотрубок; частичным заполнением внутренней полости нанотрубки с приданием заполненной части иных электронных свойств; разветвлением нанотрубок, приданием им Y- или T-образной формы. Соединение двух различных по строению нанотрубок требует внедрения в их атомную сетку, состоящую из шестиугольников, парных дефектов из пяти- и семиугольников. Если эти пары образуют кольцо, то нанотрубки остаются соосными; если они размещаются на противоположных сторонах, то нанотрубки изгибаются (рис. 1.10). Такие трубки существуют в продуктах каталитического пиролиза углеводородов [44].

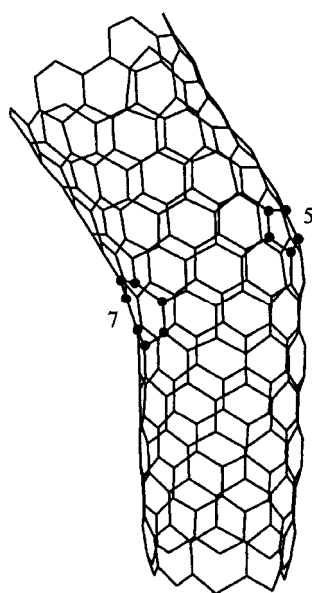


Рис. 1.10. Схема изогнутой нанотрубки с топологическими дефектами.

Выпрямление переменного тока в молекулярном диоде, состоящем из однослойной нанотрубок с полупроводниковыми свойствами и примеси приведено в работе [45]. Свойства различных переходов теоретически

рассмотрены в [46, 47]. Рассмотренные переходы могут работать как барьер Шоттки.

Прототип транзистора был сначала создан из сростков однослойных нанотрубок [42]. Возможность изготовления транзистора из одиночной нанотрубки впервые установлена авторами работ [48]. Эксперименты показали, что изогнутая нанотрубка с полупроводниковой и металлической частями работает как выпрямляющий диод [49]. Авторы работы [49] изучили около 500 нанотрубок, обнаружили четыре нанотрубок с одним перегибом и одну нанотрубку с двумя перегибами и исследовали их вольтамперные характеристики, а также температурную зависимость проводимости.

Создан прототип транзистора из многослойной нанотрубки [50]. Диоды с хорошими характеристиками из нанотрубок с гомо- и гетеропереходами получены в Японии [51].

По аналогии с названием металлоксидных полевых транзисторов (MOSFET, русский эквивалент МОП-, или МДП-транзистор) введено новое название для полевых транзисторов с нанотрубок–TUBUFET. Упорядоченное расположение однослойных нанотрубок позволяет создать транзисторы TUBUFET, которые по характеристикам приближаются к MOSFET на основе кремния. Об успешной разработке полевых транзисторов с одно- и многослойными нанотрубками сообщила компания IBM.

Элементы памяти из нанотрубок пока не созданы, но идеи использования для этой цели нанотрубок высказываются. Элементы могут состоять из коротких отрезков закрытых нанотрубок (20,10) диаметром 1.4 нм, внутри которых находится молекула  $C_{60}$ , содержащая ион щелочного металла, например калий. Под действием электрического тока эта молекула может перемещаться в одну (0) или другую сторону (1), причем для ее перемещения требуется всего 4 пс, что в 10 раз меньше, чем у обычных переключаемых элементов [52]. Система напоминает своего рода «наносчеты» или «наночелнок».

Структуры с незаряженными молекулами  $C_{60}$  внутри нанотрубки («наностручки») [53] образуются при циклическом повышении и понижении температуры. Меняя условия, можно повысить выход таких соединений [54], авторы статьи [55] утверждают, что предложенная методика позволяет получать «наностручки» в большом количестве.

Рассмотрены перспективы создания на основе нанотрубок элементов оперативной памяти для молекулярных компьютеров [56]. Ожидается, что емкость таких устройств будет в 10000-30000 раз, а скорость действия – в 1000-10000 раз выше, чем у ныне существующих.

Способность нанотрубок излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении (что требует малых затрат энергии при сохранении высокой плотности тока) позволила исследователям из университета Северной Каролины (США) создать генератор микроволн на основе нанотрубок [56]. Это свойство нанотрубок может найти применение в устройствах беспроводной связи. Обычно мобильные телефоны генерируют слабый сигнал, который усиливается на сетевой станции. Благодаря уникальным свойствам нанотрубок, можно делать станции меньше по размеру и с большим временем службы. Пока создан только прототип такой станции.

Важным направлением развития «малой» энергетики является создание источников тока с высокой удельной (на единицу массы и единицу объема) энергоемкостью. Наибольшее применение здесь находят литиевые источники тока, в которых литий интеркалирован в графит или другие углеродные материалы (см., например [57]). Почти сразу после открытия фуллеренов они стали объектом исследований в этом направлении [58]. Такая же судьба постигла и нанотрубки. Если емкость графита ограничена одним атомом лития на шесть атомов углерода, то емкость сростков нанотрубок должна быть выше этой величины, поскольку литий можно вводить между нанотрубками в сростках и внутрь самих нанотрубок. Теоретические расчеты показали, что содержание лития в сростках однослойных нанотрубок может быть

существенно выше, чем в графите, и достигать величины, отвечающей составу  $\text{LiC}_2$  [59].

Поведение лития при интеркалировании принципиально не отличается от поведения других щелочных металлов. При внедрении лития происходит перенос заряда и не наблюдается структурных деформаций. Наибольший интерес для создания перезаряжаемых батарей представляют, по-видимому, однослойные нанотрубки, которые, как и сростки нанотрубок, сохраняют первоначальную структуру после деинтеркалирования [60].

Помимо интеркалирования в парах металлов, для введения лития в сростки однослойных нанотрубок использовали электрохимический процесс [61]. При этом предельное насыщение соответствовало составу  $\text{Li}_{1.7}\text{C}_6$ , что гораздо выше идеального для графита и найденного для многослойных нанотрубок ( $\text{LiC}_6$ ) [62]. Необратимая удельная емкость достигала  $952 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , обратимая –  $447 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , но в циклах разрядки-зарядки снижалась до  $237 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  после пятого цикла и ниже. Для сравнения следует сказать, что обратимая емкость литиевых батарей с графитовыми электродами –  $280\text{-}330 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (см. [63]).

Разработка легких и надежных систем для хранения водорода  $\text{H}_2$  необходима для широкого использования (в частности, на автомобильном транспорте) топливных элементов  $\text{H}_2$ -воздух, обладающих высоким энергетическим КПД. Подсчитано, что для обеспечения 500-километрового пробега автомобиля с перезаряжаемым водородным «баком» необходимо  $3.1 \text{ кг H}_2$ , для этого потребуется достигнуть емкости «бака» в  $62 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  и концентрации  $\text{H}_2$  в насыщенном материале не менее 6.5% (именно эти значения считают приемлемыми в Департаменте энергетики США). Водородное топливо имеет преимущества перед углеводородным в экологическом отношении, поскольку продуктом горения являются только пары воды. Долгое время надежды на создание емких и безопасных систем хранения  $\text{H}_2$  связывали с металлами и сплавами, образующими гидриды, однако в последнее время

появились работы по использованию для этих целей волокнистых и трубчатых форм углерода и однослойных нанотрубок [64, 65, 66].



Рис. 1.11. Характеристика различных материалов как аккумуляторов водорода [64].

- 1 – H<sub>2</sub> в цилиндрах из композита С–полимер при различных давлениях,
- 2 – H<sub>2</sub> в цилиндрах из композита фиберглас–Al при различных давлениях,
- 3 – H<sub>2</sub>, получаемый при взаимодействии Fe и H<sub>2</sub>O,
- 4 – сжиженный H<sub>2</sub>,
- 5 – H<sub>2</sub> на активированном угле,
- 6 – H<sub>2</sub> в однослойных нанотрубках (числа – диаметр нанотрубок, нм),
- 7 – поставленная цель. Прямоугольником выделена область гидридов металлов.

Первые экспериментальные данные по сорбции водорода на нанотрубках появились в 1997г. [64]. Изучая на аппарате Сивертса температурно-программируемую десорбцию H<sub>2</sub> в материале, содержащем всего 0.1% однослойных нанотрубок диаметром 1.2 нм и полученного дуговым методом с Со-катализатором, авторы пришли к выводу, что при – 140°С и 40 кПа нанотрубки сорбируют водород в количестве 5-10 мас.% или 20 кг·м<sup>-3</sup>. Поскольку измерения были проведены с неочищенным материалом, пришлось делать далекую экстраполяцию на нанотрубки чистотой 99%, поэтому

полученные результаты носили качественный характер. Было отмечено, что к материалу с необходимыми характеристиками приближаются нанотрубки диаметром 2.0 нм, которые обеспечивают объемную плотность до  $50 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$  (рис. 1.11).

Другой группой экспериментаторов [65] при использовании чистых однослойных нанотрубок было найдено, что при 80 К и давлении 12 МПа нанотрубки насыщаются до содержания водорода 8.25% массы. Однослойные нанотрубки получали лазерно-термическим методом с катализаторами. Диаметр отдельных нанотрубок составлял 1.3 нм, диаметр сростков – 6-12 нм, удельная поверхность материала –  $285 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . При давлении более 4 МПа происходит изменение характера адсорбции, она начинает протекать не только на внешней поверхности сростков, но и на поверхности отдельных нанотрубок (удельная поверхность нанотрубок равна по расчетам  $1600 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ). Из полученных данных следует, что когезионная энергия однослойных нанотрубок в сростках равна 4.5 мэВ на 1 атом углерода. Поведение материала, обработанного ультразвуком, отличается от поведения необработанного материала. В другой работе [66] исследуются теоретически водородсодержащие структуры на основе углерода.

Одна из важных отличительных особенностей углеродных нанотрубок – это связь между их структурными и электрическими характеристиками [67]. В первую очередь она проявляется в зависимости электропроводности нанотрубки от ее хиральности. Нанотрубки конфигураций armchair и zigzag проявляют металлические свойства, а все остальные конфигурации – полупроводниковые. При изменении хиральности и радиуса трубки меняется также и ширина запрещенной зоны, которая является монотонно спадающей функцией радиуса (см. рис 1.12). Примечательна также ярко выраженная зависимость электропроводности углеродных нанотрубок от внешнего магнитного поля. При этом в большинстве экспериментов наблюдается рост электропроводности с увеличением напряженности магнитного поля.



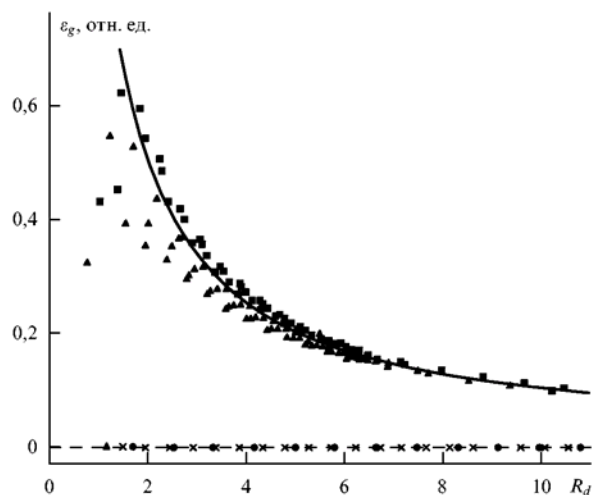


Рис 1.12. Зависимость ширины запрещенной зоны длинной однослойной нанотрубки от приведенного радиуса  $R_d$  [67] для нанотрубок с различным значением индекса хиральности.

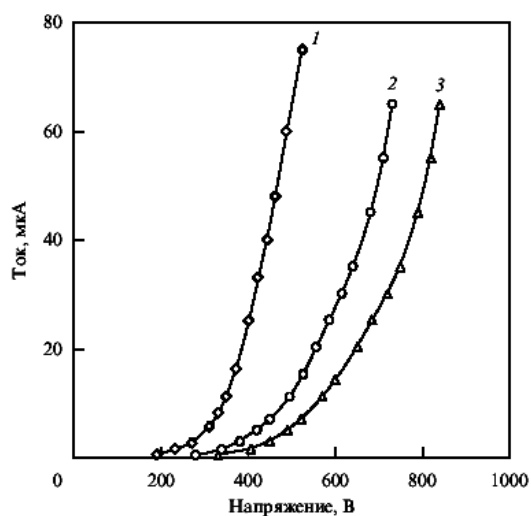


Рис. 1.13. Вольтамперные автоэмиссионные характеристики многослойных нанотрубок, разноориентированных относительно подложки: 1 – параллельно, 2 – под  $45^\circ$ , 3 – перпендикулярно подложке.

Углеродные нанотрубки, нанесенные на металлическую подложку, могут служить источниками автоэлектронной эмиссии [68]. Традиционно считается, что источником автоэлектронной эмиссии углеродной нанотрубки служит ее

головка, в окрестности которой напряженность поля максимальна. Однако результаты исследований показали, что и боковая поверхность нанотрубок может служить достаточно хорошим источником автоэлектронной эмиссии. Плотность тока, эмитированного с боковой поверхности, обычно значительно ниже соответствующей величины для головки. При определенных ориентациях углеродные нанотрубки относительно направления электрического поля вклад эмиссии с боковой поверхности может оказаться определяющим, так как площадь боковой поверхности зачастую выше, чем площадь головки. На рис. 1.13. приведены вольтамперные характеристики эмиттеров, полученные при различных ориентациях нанотрубок относительно поверхности подложки. Кроме автоэлектронной эмиссии углеродная нанотрубка может служить также и источником электромагнитных волн в широком диапазоне вплоть до рентгеновского излучения

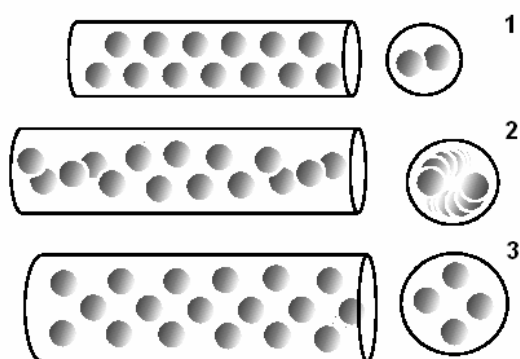


Рис. 1.14. Характер заполнения углеродных нанотрубок различного диаметра молекулами фуллерена  $C_{60}$ . Изображения получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа: 1 – упорядочение типа «зигзаг», 2 – винтовая структура, 3 – двухмолекулярная структура.

Вскоре после открытия углеродных нанотрубок, внимание исследователей привлекла возможность заполнения нанотрубок различными металлическими соединениями, газообразными и жидкими веществами [69].

Капиллярные эффекты впервые наблюдались при втягивании расплавленного свинца внутрь нанотрубки. Наиболее естественный способ получения заполненных металлами нанотрубок основан на технологии каталитического синтеза нанотрубок, в котором металлы используются в качестве катализаторов. При этом нанотрубки заполняются металлами и их соединениями уже в процессе синтеза. Металлы внутри нанотрубок могут иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру. Также экспериментально обнаружены нанотрубки заполненные фуллеренами (рис. 1.14.).

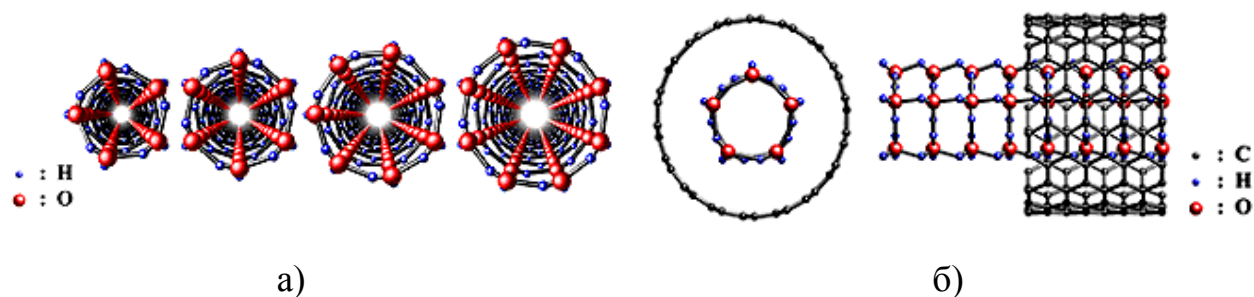


Рис. 1.15. Схематическое изображение а) «ледяных» нанотрубок, б) «ледяной» нанотрубки в углеродной нанотрубке

Исследования показывают, что молекулы воды не только могут проникать в гидрофобные каналы открытых углеродных нанотрубок, помещенных в резервуар с водой, но и двигаться по ним. Внутри нанотрубки диаметром 0.8 нм и длиной 1.34 нм молекулы воды могут образовывать одномерно упорядоченные цепочки молекул, связанных сильной водородной связью. Идентифицировано четыре упорядоченные структуры, приписанные полигональным «ледяным» нанотрубкам. В частности, ледяная нанотрубка диаметром 1.17 нм состоит из стопки кольцевых структур из 5 молекул воды (см. рис. 1.15). Эти новые упорядоченные структуры названные, «ледяными»

нанотрубками, могут существовать внутри углеродных нанотрубок даже при комнатной температуре и давлении ниже атмосферного. Трубочатые структуры льда образуются при пониженных температурах внутри углеродных нанотрубок. Их температура плавления зависит от диаметра «ледяных» нанотрубок. При повышении температуры до 318 К «ледяные» трубки разрушаются, и вода испаряется из углеродной нанотрубки.

Углеродные нанотрубки, заполненные каким либо веществом, существенно меняют свои свойства [70]. Капиллярное заполнение нанотрубок жидкими веществами представляет большой интерес, так как для объектов нанометровых размеров, вообще говоря, неприменимы такие макроскопические характеристики, как поверхностное натяжение, смачивание и др.

Также большой интерес вызывают механические и электромеханические свойства нанотрубок [71, 72]. Так, например, механические нагрузки влияют на электропроводность. Нанотрубки обладают большим запасом прочности на сжатие, растяжение и изгиб, причем после снятия нагрузки они восстанавливают свою первоначальную форму. Экспериментальные измерения модуля Юнга для однослойных нанотрубок дают значения 2,8 – 3,6 ТПа, а для многослойных 1,7 – 2,4 ТПа. Благодаря высоким эластичным свойствам при помощи струны из нанотрубки можно получать ультразвуковые колебания ( $10^6$ – $10^9$  Hz), возбуждаемые под действием электромагнитного поля.

#### **1.4. Применения нанотрубок**

Эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок являются причиной разработок, направленных на создание электронных приборов с холодными катодами [68-71]. Этот класс приборов включает в себя электронные дисплеи, источники рентгеновского излучения, люминесцентные источники света и др., которые отличаются от традиционных аналогов

пониженными напряжениями питания и потребляемой мощности, малым весом и малыми габаритами.

Важным шагом на пути создания электронных приборов на основе нанотрубок можно считать работу [73], в которой впервые была изготовлена диодная структура, содержащая на подложке ориентированные нанотрубки. Дальнейшие исследования в этом направлении привели к созданию первых дисплеев с катодом, содержащим эмиттер на основе нанотрубок (рис. 1.16.).

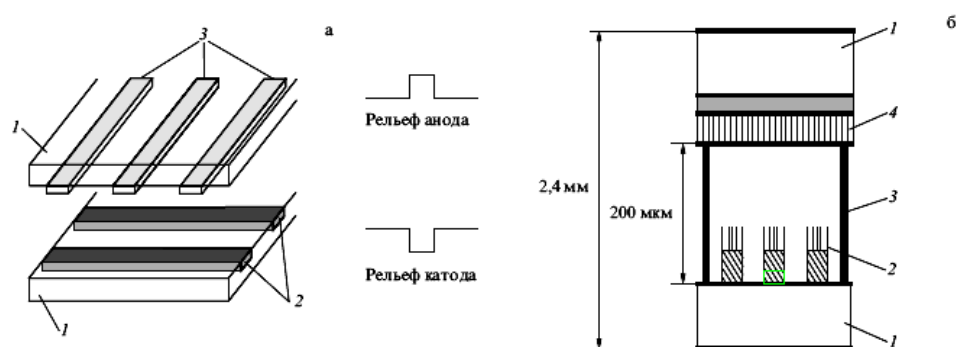


Рис. 1.16. Конструктивные схемы полностью отпаянных дисплеев с холодным катодом на основе однослойных нанотрубок:

а) прототипный макет:

1 – стеклянные подложки, 2 – полоски эпоксидной смолы, содержащей нанотрубки, 3 – полоски люминофора;

б) цветной дисплей с размерами 132x113x2,3 мм:

1 – стеклянные пластины толщиной 1,1 мм, 2 – матрица нанотрубок с металлической подложкой, 3 – разделяющие пластины, 4 – матрица люминофора.

Высокие эмиссионные характеристики катодов на основе нанотрубок открывают возможности для их применения не только в плоских экранах, но и в других устройствах с использованием электронных пучков. Одно из таких устройств – это катодолуминесцентная лампа (рис 1.17.), в которой

источником излучения служит слой люминофора, облучаемый пучком быстрых электронов эмитируемых с холодного катода на основе углеродных нанотрубок. Традиционно источником такого пучка является горячий катод, обладающий достаточно высокими эмиссионными характеристиками. Однако необходимость нагрева электронного источника до нескольких сотен градусов усложняет конструкцию лампы и повышает энергопотребление. Этих недостатков в значительной степени лишена конструкция, содержащая холодный электронный эмиттер с катодом на основе углеродных нанотрубок.

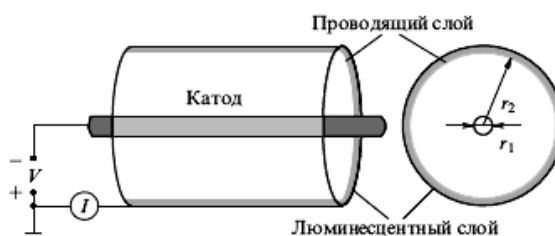


Рис. 1.17. Схема цилиндрической катодолюминесцентной лампы с катодом на основе углеродной нанотрубки.

Экспериментально подтверждена давно обсуждавшаяся возможность изготовления антенн из упорядоченных массивов многослойных углеродных нанотрубок с длиной  $L=(0.2\div 1.0)\mu\text{м}$ . Показано, что в таких массивах имеют место как эффект поляризации, так и эффект длины. Диаметр каждой нанотрубки при этом составляет около 50нм. К числу возможных практических применений нанотрубочных антенн относится, в частности, их использование в оптоэлектронике как ИК-поляризаторов и детекторов.

Нити макроскопического размера из углеродных нанотрубок представляют практический интерес из-за хороших электрических и прочностных характеристик. Отличительная особенность скрученных углеродных нанотрубок нитей (рис 1.18.) – способность сохранять угол скручивания после снятия нагрузки и даже после разрезания нити. Этот эффект обусловлен действием сил трения между

нанотрубками в пучке, которые препятствуют раскручиванию индивидуальных трубок. Удивительно, но узлы на нитях из углеродных нанотрубок не нарушают прочностных характеристик нитей. Смачивание нитей из углеродных нанотрубок поливиниловым спиртом придает им высокие электрические характеристики. Пряжа из углеродных нанотрубок и текстильные изделия из нее могут использоваться в медицине, например, для питания искусственных мышц, а также и в других изделиях, где необходим материал, обладающий высокой удельной прочностью в сочетании с пластичностью и электропроводностью.

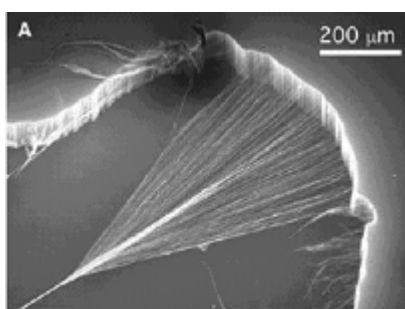


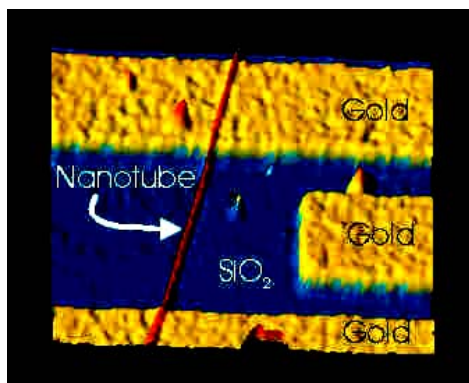
Рис. 1.18. Пряжа из многослойных нанотрубок.

Благодаря своим механическим свойствам нанотрубка была выбрана в качестве материала для иглы сканирующего микроскопа [68-71]. Игла на основе многослойной нанотрубки обстукивает поверхность с неровностями, прогибаясь во время удара и восстанавливая первоначальную форму после подъема иглы. Нанотрубка может многократно испытывать сильные нагрузки, не теряя при этом своих упругих свойств. Перспективно также использование нанотрубок в качестве элементов сверхчувствительных датчиков давления.

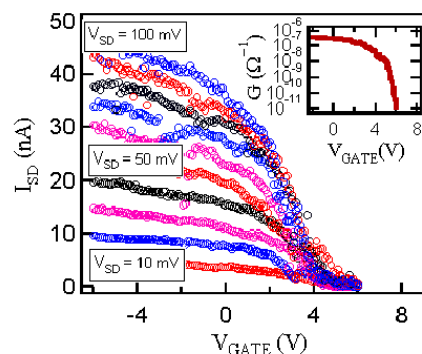
### ***Полевой транзистор и диод на основе углеродной нанотрубки***

В фирме IBM собрали полевой транзистор, состоящий из трех золотых проводников и нанотрубки. Нанотрубка лежит на двух контактах из золота, на

которые подается разность потенциалов, что, приводит к возникновению тока в трубке. Подавая напряжение на третий проводник можно управлять вольт-амперной характеристикой трубки (см. рис. 1.19).



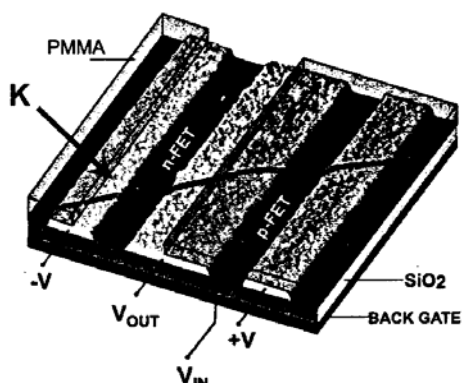
а)



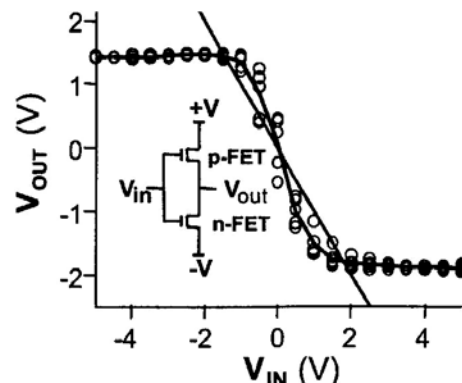
б)

Рис 1.19. а) Полевой транзистор сделанный из полупроводниковой трубки и трех золотых контактов.

б) Вольт-амперные характеристики полевого диода при различных значениях запирающего напряжения.



а)



б)

Рис 1.20. а) Транзистор из трубки разделенной изоляторами. б) Вольт-амперные характеристики транзистора.

Регулируя среду которая окружает нанотрубку можно менять тип проводимости трубки. Так наличие в среде кислорода  $O_2$  делает нанотрубку



полупроводником р-типа, а покрытая защитной пленкой трубка ведет себя как полупроводник n-типа. На рис. 1.20 показана схема р-n перехода изготовленная из полупроводниковой углеродной нанотрубки положенной на три золотых проводника, которые являются эмиттером, коллектором и базой. Часть трубки покрывается защитной пленкой, что приводит к разделению трубки на полупроводники n- и р-типа.

### **Выводы по главе 1**

Приведенный в главе 1 литературный обзор, в котором представлены данные по физико–химическим свойствам углеродных нанотрубок и возможным областям их применения, указывают на широкие перспективы по возможному использованию нанотрубок в различных областях науки и техники, среди них: новые материалы с уникальными прочностными характеристиками, новый класс наномеханических и наноэлектронных приборов, молекулярные сорбенты и энергоносители.

## Глава 2. Геометрические свойства идеальной углеродной нанотрубки

В данной главе обсуждается геометрия и симметрия однослойных и многослойных нанотрубок.

Рассмотрим идеальную углеродную нанотрубку, геометрически она представляет собой бесконечную цилиндрическую поверхность, вымощенную шестигранниками в вершинах которых расположены атомы углерода. Многослойная трубка представляет собой комбинацию вставленных друг в друга коаксиальных однослойных трубок с различными радиусами, как показывает эксперимент, радиусы трубок отличаются примерно на расстояние равное межплоскостному расстоянию кристалле графит.

### 2.1 Геометрия идеальной нанотрубки

Рассмотрим процесс сворачивания графитовой плоскости в трубку. Для этого на графитовом листе выберем два перпендикулярных вектора  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{L}$  (см. рис. 2.1), выражаемые через базисные вектора  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  графитовой плоскости. Вектор  $\mathbf{C}$  соединяет два узла решетки, которые совмещаются при сворачивании листа, вектор  $\mathbf{L}$  задает длину углеродной трубки. Вектора  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{L}$  на графитовой плоскости задают прямоугольник, который переходит при сворачивании в цилиндрическую поверхность. Процедура сворачивания прямоугольника состоит в отождествлении точек на противоположных сторонах прямоугольника отстоящих друг от друга на вектор  $\mathbf{C}$ .

В результате сворачивания базисные вектора  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  переходят в винтовые повороты  $S_1(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$  и  $S_2(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$  на цилиндре радиуса

$$R = \frac{|\mathbf{C}|}{2\pi} \text{ (радиус нанотрубки).}$$

Геометрической характеристикой углеродной нанотрубки являются индексы хиральности  $(i_1, i_2)$ , это целые числа, которые определяют вектор  $\mathbf{C}$  в базисе векторов  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  через соотношение  $\mathbf{C} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2$ . С помощью индексов хиральности нетрудно получить формулы для вычисления радиуса трубки и угла хиральности (угол между векторами  $\mathbf{C}$  и  $\mathbf{a}_1$ )

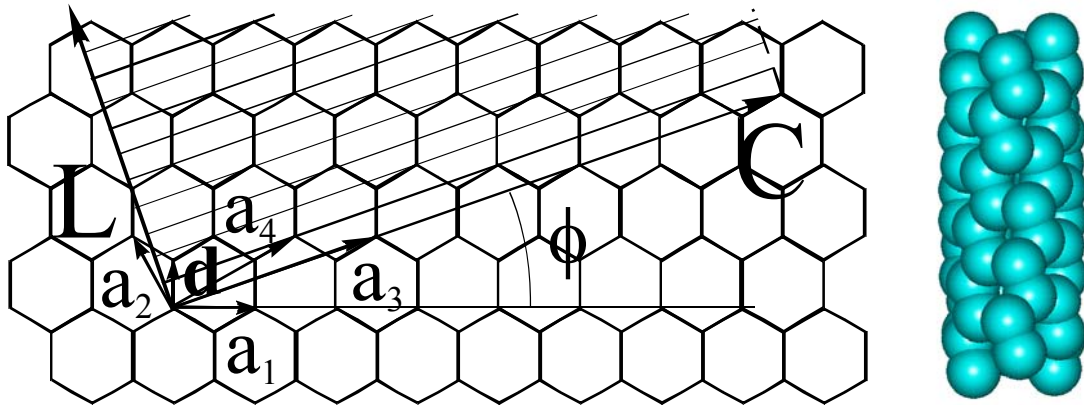


Рис 2.1. Графитовый слой и углеродная трубка с индексами хиральности (9,3), базисные векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$ .

$$R = \frac{\sqrt{3}a_0}{2\pi} \sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}, \quad \text{tg}\phi = \frac{\sqrt{3}i_2}{2i_1 - i_2}, \quad (2.1)$$

а также параметры операторов винтовых поворотов  $S_1$  и  $S_2$

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_1 &= \frac{2\pi(i_1 - \frac{1}{2}i_2)}{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}, & \Delta\varphi_2 &= \frac{2\pi(i_2 - \frac{1}{2}i_1)}{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}, \\ \Delta z_1 &= -\frac{3}{2} \frac{a_0 i_2}{\sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}}, & \Delta z_2 &= \frac{3}{2} \frac{a_0 i_1}{\sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $a_0 = 1.42\text{\AA}$  расстояние между ближайшими атомами углерода на графитовой плоскости.

Операторы винтовых поворотов  $S_1$  и  $S_2$  являются образующими группы симметрии углеродной нанотрубки, однако исследование

группы симметрии трубки удобно рассмотреть с помощью операторов винтовых поворотов  $S_3$  и  $S_4$  [74]. Параметры винтовых поворотов  $S_3$  и  $S_4$  получаются из базисных векторов графитовой плоскости  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$ . Базисный вектор  $\mathbf{a}_3$  направлен вдоль вектора  $\mathbf{C}$  от нулевой ячейки до первого атома находящегося на этом векторе. При переходе в цилиндрические координаты, вектора  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$  перейдут в винтовые повороты  $S_3(\Delta\varphi_3, 0)$  и  $S_4(\Delta\varphi_4, \Delta z_4)$ . В данном базисе углеродная трубка может быть представлена как набор колец, на которых находятся атомы углерода, число которых зависит от порядка оси симметрии  $S_3$ . Атомы на ближайших кольцах смещены друг относительно друга на параметры оператора винтового поворота  $S_4(\Delta\varphi_4, \Delta z_4)$ .

Параметр  $\Delta\varphi_3$  оператора  $S_3$  позволяет определить поворотную ось трубки

$$\Delta\varphi_3 = \frac{2\pi}{n}, \quad (2.3)$$

$n$  - целое число, задает порядок оси симметрии равное наибольшему общему делителю индексов хиральности  $(i_1, i_2)$   $n = \text{mod}(i_1, i_2)$ .

Параметр  $\Delta z_4$ , винтового поворота  $S_4$  может быть определен через площадь элементарной ячейки, с одной стороны она равна  $\Delta z_4 \Delta\varphi_3 R$  с другой стороны ее можно вычислить через векторы  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$

$$S_{\text{яч}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a_0^2,$$

в результате

$$\Delta z_4 = \frac{3}{2} \frac{n \cdot a_0}{\sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}}. \quad (2.4)$$

На графитовой плоскости вектора  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  либо  $\mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{a}_4$  позволяют построить атомную подрешетку, вторая подрешетка получается

сдвигом первой на вектор  $\mathbf{d}$  (см. рис. 2.1). Соответственно параметры оператора винтового поворота  $S_d$  могут быть выражены также через индексы хиральности

$$S_d \left( \frac{\pi i_2}{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}, \frac{a_0 \left( i_1 - \frac{i_2}{2} \right)}{\sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}} \right). \quad (2.6)$$

## 2.2 Элементы симметрии углеродных нанотрубок

Наиболее полная классификация симметрии углеродных нанотрубок была приведена в работах [75, 76]. Рассмотрим простейшие элементы симметрии углеродной нанотрубки [83].

### *Трансляция вдоль оси z*

Операцию трансляции вдоль оси трубки можно представить в виде следующего преобразования цилиндрических координат точки на поверхности цилиндра  $(\varphi, z) \Rightarrow (\varphi, z + Tr)$ . Необходимые условия для возникновения трансляции вдоль оси z можно вывести как результат многократного действия операторов винтовых поворотов  $S_3$  и  $S_4$  на произвольную точку, расположенную на цилиндрической поверхности, удовлетворяющую следующему правилу:

$(m\Delta\varphi_3 + k\Delta\varphi_4 + \varphi, z + k\Delta z_4) = (\varphi, z + Tr)$ , которое в простейшем случае

выполняется при условии  $\frac{\Delta\varphi_4}{\Delta\varphi_3} = -\frac{m}{k}$ , где m и k целые числа. В

общей ситуации соотношение для углов выполняется с точность до углов кратных  $2\pi$ . Величину трансляции можно найти через значение

числа k,  $Tr = k\Delta z_4$ . Когда отношение  $\frac{\Delta\varphi_4}{\Delta\varphi_3}$  является иррациональным

числом, трансляции у трубки нет. Наименьшее значение число m

принимает для трубок конфигураций zigzag (n,0) и armchair (2n,n), в которых оно равно двум.

***Поворот вокруг оси перпендикулярной направлению oZ***

Углеродные нанотрубки имеют поворотные оси второго порядка перпендикулярные оси трубки. Существуют семь возможных положений поворотной оси для нанотрубки. В первом случае она проходит через центр шестиугольной элементарной ячейки, остальные случаи соответствуют пересечению оси одной из сторон шестиугольника.

***Плоскость зеркального отражения перпендикулярная и параллельная оси oZ***

Плоскость зеркального отражения углеродной трубки является порождением зеркальных плоскостей графитового слоя. Из рис.2.2 следует, что зеркальные плоскости трубок существуют в случае, когда угол хиральности углеродной трубки принимает значения кратные  $\frac{\pi}{6}$ . Эти значения углов соответствует трубкам конфигурации zigzag (n,0) и armchair (2n,n).

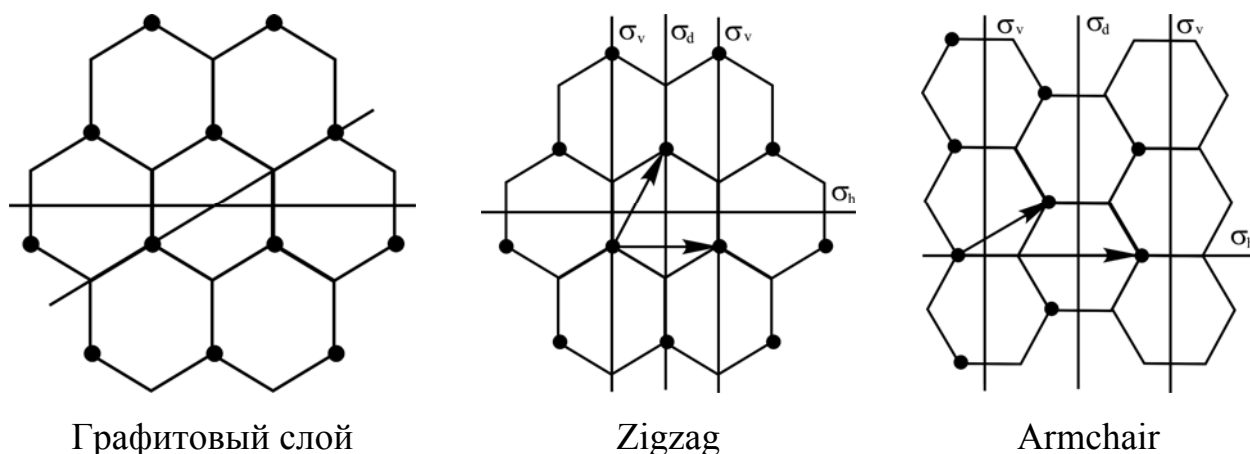


Рис 2.2 Плоскости зеркальных отражений для графитового слоя.

Так же на рис. 2.2 показаны элементы симметрии  $\sigma_v$  и  $\sigma_d$  наследуемые при сворачивании графитного слоя углеродной трубкой.

### ***Инверсия***

Инверсия возможна для трубок конфигураций zigzag (n,0) и armchair (2n,n).

### ***Группы симметрии однослойных углеродных нанотрубок***

Выше было показано, что трубки можно разделить на три типа по значению отношения  $\frac{\Delta\varphi_4}{\Delta\varphi_3}$  [86]. Первый случай – отношение иррациональное число, в этом случае трубка имеет только два элемента симметрии: поворотную ось вдоль и поворотную ось перпендикулярную оси трубки. Подобные трубки обладают точечной группой симметрии  $D_n$ . Второй случай – отношение принимает рациональное значение. В этом случае имеет место группа  $D_n$  и трансляционная симметрия. И последний случай, когда отношение принимает значение равное  $\frac{1}{2}$ . Получим группу с наибольшим числом элементов симметрии, включая  $D_{nd}$  и трансляционная симметрия.

На графитовой плоскости по базисным векторам  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  либо  $\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_4$  можно построить базисные векторы обратной решетки, с помощью которых определим скалярные функции  $\exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})$ , обладающие трансляционной симметрией на плоскости, где  $\mathbf{b} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2$  - вектор обратной решетки, представленный в виде комбинации базисных векторов. При сворачивании графитной плоскости в углеродную нанотрубку экспоненты  $\exp(i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})$  могут быть переведены в соответствующие экспоненты на цилиндрической поверхности.

Произвольную скалярную функции на поверхности нанотрубки, обладающую симметрией трубки, можно представить в виде суперпозиции экспонент

$$f_{l,q}(\varphi, z) = \frac{1}{\sqrt{S_{\text{яч}}}} \exp(i l \varphi + i q z),$$

где:  $l = 0, \pm n, \pm 2n, \pm 3n, \dots$  целые числа,  $n$  - номер поворотной оси нанотрубки,

$q = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr}, \pm \frac{4\pi}{Tr}, \pm \frac{6\pi}{Tr}, \dots$ ,  $Tr$  - трансляция,  $S_{\text{яч}}$  - площадь элементарной ячейки.

### 2.3 Энергия взаимодействия двухслойной трубки

При росте углеродных трубок, наряду с однослойными, образуются и многослойные нанотрубки [79], с расстояниями между слоями приближенно равными расстоянию между графитными плоскостями в кристалле графита. В дальнейшем по тексту работы будут рассматриваться двухслойные нанотрубки (см. рис.2.3).

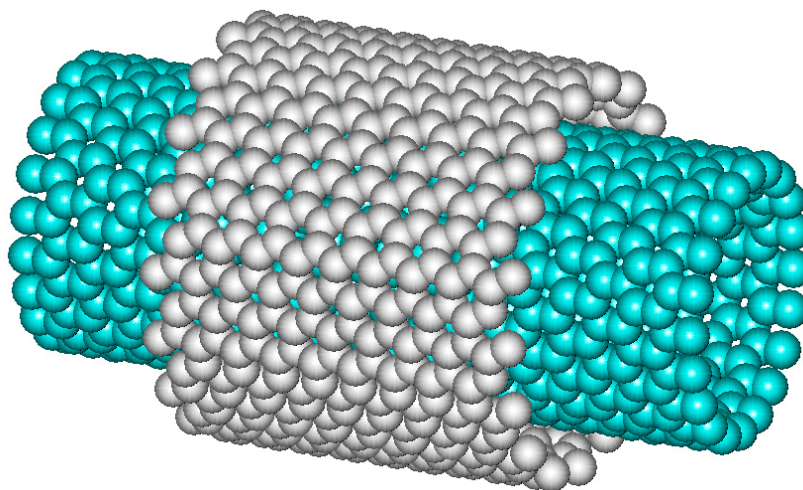


Рис 2.3. Двухслойная нанотрубка, индексы внутренней (20,0), внешней (34,17).



Рассмотрим всевозможные повороты однослойных трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок будем определять через углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , каждый из углов задает в пространстве положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих углов является двоякопериодической функцией от  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Это связано с тем, что при повороте каждой из трубок вдоль своей оси симметрии, не изменяется взаимная ориентация трубок. Соответственно раскладывая энергию связи в ряды Фурье, имеем

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_{m_1, m_2} a_{m_1, m_2} \exp(i(m_1 n_1 \varphi_1 + m_2 n_2 \varphi_2)), \quad (2.7)$$

где двойное суммирование проводится по всевозможным значениям целых чисел  $m_1$  и  $m_2$ , числа  $n_1$  и  $n_2$  определяют поворотные оси симметрии однослойных трубок. Заметим, что поворот внутренней трубки на произвольный угол  $\delta\varphi$  эквивалентен повороту внешней трубки на угол  $-\delta\varphi$ , или  $E_b(\varphi_1 + \delta\varphi, \varphi_2) = E_b(\varphi_1, \varphi_2 - \delta\varphi)$ . Это условие из (2.7) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье в энергии связи  $a_{m_1, m_2} \neq 0$  при условии  $m_1 n_1 = -m_2 n_2$ , которое сводит двойное суммирование в (2.7) к одинарному. Если числа  $n_1, n_2$  не имеют общих делителей, то функция (2.7) является

периодической с периодом  $\frac{2\pi}{n_1 n_2}$  по разности аргументов. В случае, если числа  $n_1$  и  $n_2$  имеют общий делитель  $g$ , энергия связи (2.7) может быть записана в виде

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_m a_m \exp\left(i \cdot m \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2)\right), \quad (2.8)$$

где суммирование проводится по целым числам  $m$ .

Рассмотрим всевозможные сдвиги однослойных трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок в

пространстве будем определять через  $z_1$  и  $z_2$ , каждый из этих параметров задает положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих параметров является двоякопериодической с периодами равными трансляциям вдоль каждой из трубок

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_{q_1, q_2} a_{q_1, q_2} \exp(i(q_1 z_1 + q_2 z_2)), \quad (2.9)$$

$$q_1 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_1}, \pm \frac{4\pi}{Tr_1} \pm \frac{6\pi}{Tr_1}, \dots, \quad q_2 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_2}, \pm \frac{4\pi}{Tr_2} \pm \frac{6\pi}{Tr_2}, \dots, \quad Tr_1 \text{ и } Tr_2 - \text{значения}$$

трансляций для внутренней и внешней трубки. Заметим, что сдвиг внутренней трубки на величину  $\delta z$  эквивалентен сдвигу внешней трубки на  $-\delta z$  или  $E_b(z_1 + \delta z, z_2) = E_b(z_1, z_2 - \delta z)$ . Это условие из (2.9) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье  $a_{q_1, q_2} \neq 0$  для  $q_1 = -q_2$  и формула (2.9) может быть преобразована к виду

$$E_b(z_1, z_2) = \sum_q a_q \exp(iq(z_1 - z_2)), \quad (2.10)$$

где суммирование проводится по всем  $q$ , для которых  $q = q_1 = -q_2$ .

Заметим, если отношение трансляций однослойных трубок есть иррациональное число, то в сумме (2.10) имеется только одно слагаемое с  $q=0$  и энергия связи не зависит от параметров  $z_1$  и  $z_2$ , т.е. является константой, теоретически это обозначает, что две трубки мы можем рассматривать как наноподшипник продольного скольжения.

Рассмотрим произвольный способ относительного изменения положения трубок в пространстве, который включает в себя сдвиги и повороты трубок. В простом варианте энергия связи может быть представленной в виде произведения функций стоящих в правых частях формул (2.8) и (2.10) и соответственно выражение для энергии связи можно записать в виде:

$$E_b(\varphi_1, z_1; \varphi_2, z_2) = \sum_{m,q} a_{m,q} \exp\left( im \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2) + iq(z_1 - z_2) \right), \quad (2.11)$$

Было проведено исследование зависимости энергии взаимодействия трубок при движениях: вращении и поступательном сдвиге трубок. При численном счете использовалась энергия взаимодействия ван-дер-Ваальса [77]. Потенциал Ван-дер-Ваальса для двух атомов углерода находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга выглядит следующим образом [84]:

$$U = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_{12}}{r^{12}},$$

где  $C_6 = 20 \cdot \text{eV}\text{\AA}^6$ ,  $C_{12} = 2,488 \cdot 10^4 \text{eV}\text{\AA}^{12}$  - параметры отвечающие за притяжение и отталкивание. Энергия взаимодействия двухслойной трубки равна сумме энергий взаимодействия атомов одной трубки с атомами другой трубки. Энергия взаимодействия двух трубок находится при помощи двойной суммы, каждый атом первой трубки взаимодействует с атомами второй трубки.

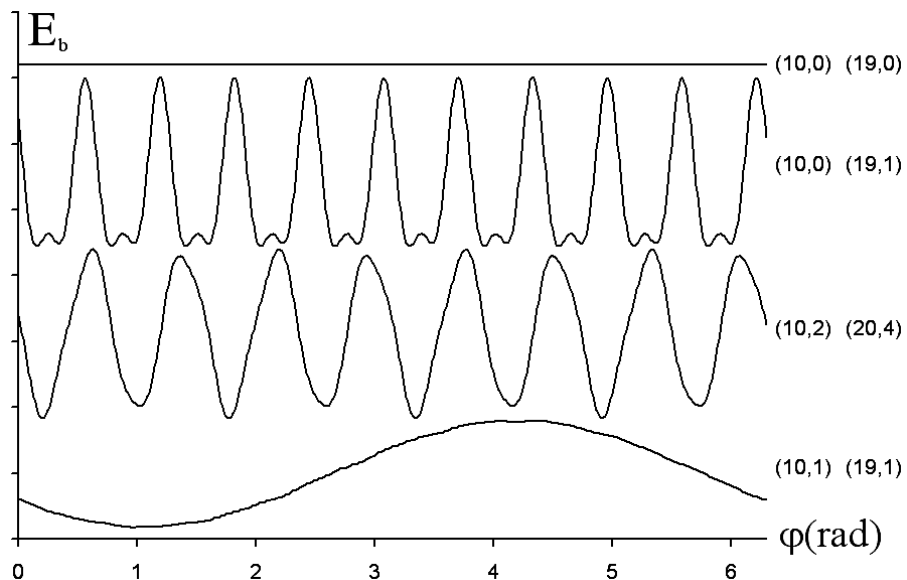


Рис 2.4. Зависимость энергии связи  $E_b$  от угла поворота для различных двухслойных трубок [85].

На рис 2.4 представлены зависимости энергии связи двухслойной трубки от относительного поворота одной трубки относительно другой. Первая кривая снизу представляет из себя синусоиду это связано с тем, что трубка (10,1) и трубка (19,1) имеют поворотные оси первого порядка. Результирующие  $m$  для данной системы принимают значения  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Период первой не нулевой гармоники (2.8) будет равен  $2\pi$ .

На второй кривой представлены данные для двухслойной трубки (10,2) (20,4), для которых значения множеств  $m_1$  и  $m_2$  следующие  $m_1 = 0, \pm 2, \pm 4, \pm 6, \pm 8, \dots$  и  $m_2 = 0, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \pm 16, \dots$ , а результирующее множество  $m = 0, \pm 4, \pm 8, \pm 12, \dots$ . На рис 2.4 видны гармоники порядка 4 и 8. Основной вклад в зависимость вносится этими двумя гармониками. Третья кривая соответствует трубкам (10,0) и (19,1), значения для  $m_1 = 0, \pm 10, \pm 20, \pm 30, \pm 40, \dots$  и для  $m_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$  пересечением будет множество  $m = 0, \pm 10, \pm 20, \pm 30, \pm 40, \dots$  которое совпадает, как и в предыдущем случае с одним из исходных множеств. В зависимость вносят заметный вклад гармоники под номерами 10 и 20, что хорошо видно на рис 2.4. Последний случай представленный на рис 2.4 представляет собой практически прямую линию для трубок (10,0) и (19,0), результирующее множество  $m$  принимает следующие значения  $m = 0, \pm 190, \pm 380, \pm 570, \dots$

При рассмотрении зависимости энергии связи для относительного сдвига результирующее множество значений  $q$  определяется как пересечении множеств  $q_1$  и  $q_2$ . Две нижние кривые на рис. 2.5 имеют период кратный трансляции, так как трубки (10,0) и (19,0), а так же (10,2) и (20,4), это трубки имеющие одинаковую хиральность и трансляцию (см. рис 2.5). Оператор трансляции для трубок (10,0) и (19,0) принимает значение  $T_r = 4,266 \text{ \AA}$ , а на зависимости энергии связи (2.10) виден период  $2,133 \text{ \AA}$  в два раза меньше (см. рис 2.5).

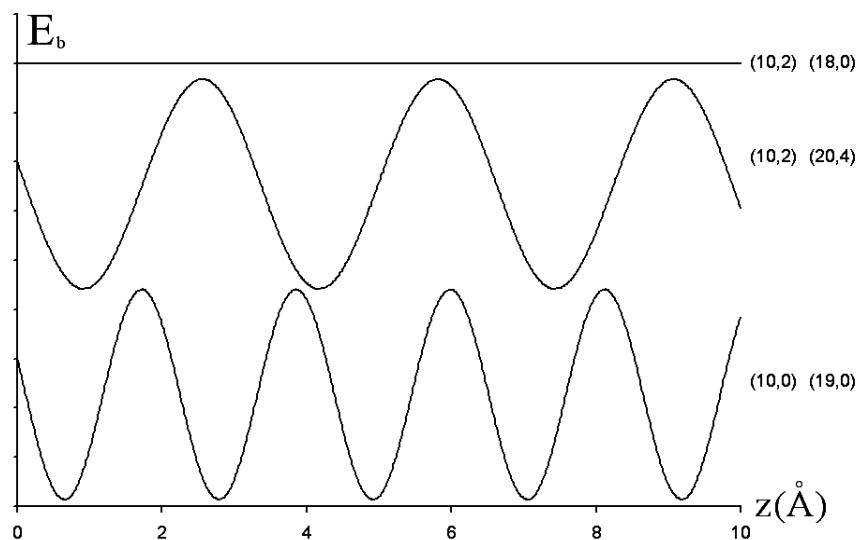
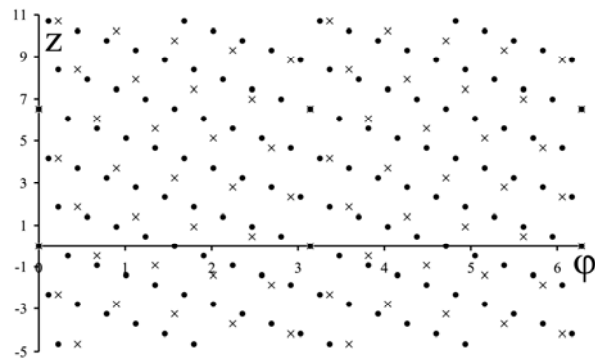


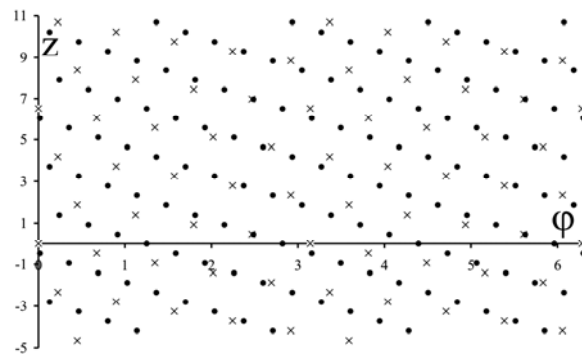
Рис 2.5. Зависимость энергии связи  $E_b$  от относительного сдвига одной трубки относительно другой [85].

В случае трубок (10,2) и (20,4) период равен половине общей трансляции  $T_T=6,516423\text{Å}$ . Данные трубки имеют поворотную симметрию порядка  $n_1=2$  и  $n_2=4$ , а поворотная симметрия двойной трубки имеет порядок  $n=4$ . Энергии и пороговые силы необходимые для относительного сдвига трубок относительно друг друга рассчитаны в работе [78].

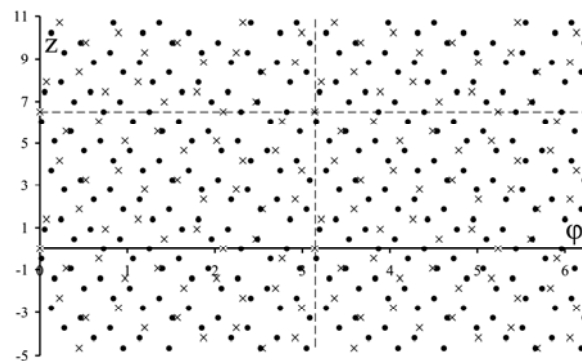
На рис. 2.6 для трубок (10,2), (20,4) представлены координаты атомов трубок в исходной (неоптимизированной) конфигурации и координаты атомов трубок после оптимизации, т.е. данные на рис.2.6 соответствуют взаимной ориентации трубок обеспечивающие минимальную энергию связи.



а)



б)



в)

Рис 2.6. Положение атомов двухслойной нанотрубки на плоскости  $(\phi, z)$  а) – нулевые ячейки ориентированы одинаково; б) – трубки сорентированы друг относительно друга, так что энергия связи минимальна; в) представлены все атомы входящие в элементарную ячейку двухслойной трубки. Атомы трубки  $(10,2)$  «внутренней» обозначены крестиками, атомы трубки  $(20,4)$  «внешней» обозначены точками.

## 2.4 Структурная амплитуда однослойной углеродной нанотрубки

Дифракционная картина атомных систем с цилиндрической симметрией – полимеров и жидких кристаллов представляет собой набор диффузионных пятен, расположенных на слоевых линиях. Углеродные нанотрубки являются атомными системами с цилиндрической симметрией, поэтому их дифракционную картину можно анализировать по аналогии с вышеприведенными атомными системами. Для анализа структурной амплитуды углеродной нанотрубки, вычисляемой в цилиндрических координатах  $\rho$ ,  $\varphi$ ,  $z$ , воспользуемся выражением из [81, 82]

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz n(\rho, \varphi, z) \exp(iq_{\perp} \rho \cos(\varphi - \psi) + iq_{\parallel} z), \quad (2.13)$$

здесь  $q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi$  - цилиндрические координаты вектора рассеяния, представляющие собой проекции вектора  $\mathbf{q}$  на ось  $oZ$  и плоскость  $XY$ , также угол между проекцией вектора  $\mathbf{q}$  на плоскость  $XY$  и осью  $oX$ . В формуле (2.13)  $n(\rho, \varphi, z)$  - функция электронной плотности исследуемого объекта.

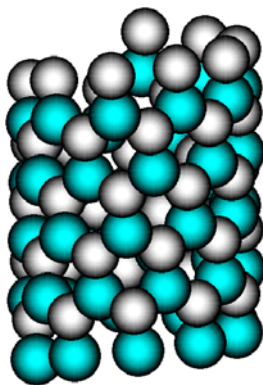


Рис 2.7. Углеродная нанотрубка (10,1) с поворотной осью симметрии  $n=1$ , на рисунке изображены две образующие атомные спирали.

Углеродную нанотрубку, используя винтовые повороты  $S_3, S_4$  и  $S_d$  можно представить как набор  $2n$  атомных спиралей, где  $n$  – порядок поворотной оси

трубки. На рис.2.7 показана углеродная нанотрубка (10,1), для которой  $n=1$ , трубка состоит из 2 спиралей.

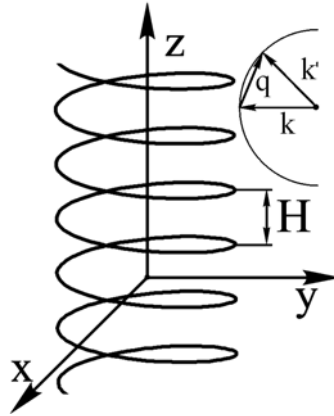


Рис 2.8. Непрерывная сплошная спираль с осью направленной вдоль оси  $Z$  с шагом спирали  $H$ , волновые вектора падающего  $\mathbf{k}$  и рассеянного  $\mathbf{k}'$  излучения и вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  [82].

В качестве нулевого приближения для расчета структурного фактора (2.10) рассмотрим непрерывную однородную бесконечно тонкую линию, скрученную в спираль радиуса  $R$ , шаг спирали (сдвиг по оси  $oZ$  за полный оборот) через  $H$  (см. рис. 2.8) . В цилиндрической системе координат плотность электронных состояний спирали удовлетворяет следующему условию  $n(\rho, \varphi, z) = n(\rho, \varphi, z + H)$  . На пространственном периоде спирали функцию плотности представим в виде  $n(\vec{r}) = \delta(\rho - R)\delta(z - \alpha\varphi)$  , где  $\alpha = \frac{H}{2\pi}$  ,  $z = \alpha\varphi$  - уравнение спиральной линии,  $\delta(x)$  - дельта-функция Дирака. Такое представление связано с тем, что электронная плотность не равна нулю для  $\rho=R$  и значений переменных  $z$  и  $\varphi$ , удовлетворяющих алгебраическому уравнению спирали, записанному в цилиндрических координатах. Раскладывая функцию плотности на периоде  $H$  по переменной  $z$  в ряд Фурье



$$\delta(z - \alpha\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k \exp\left(i \frac{k2\pi z}{H}\right),$$

$$a_k = \frac{1}{H} \int_{H/2}^{H/2} \delta(z - \alpha\varphi) \exp\left(-i \frac{k2\pi z}{H}\right) dz = \frac{1}{H} \exp\left(-i \frac{k2\pi\alpha\varphi}{H}\right).$$

Раскладывая функцию электронной плотности спирали в ряд Фурье по переменной  $z$  при фиксированном значении угла  $\varphi$  и замечая, что на пространственном периоде спирали, в силу однородности,  $n(\rho, \varphi, z) = n(\rho, \varphi + \Delta\varphi, z + \alpha\Delta\varphi)$ , где  $\Delta\varphi$  произвольный угол, получим следующее представление для функции плотности [87]

$$n(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{H} \sum_j \exp\left(i \frac{2\pi j}{H} \left[ z - \frac{H\varphi}{2\pi} \right]\right) \delta(\rho - R) =$$

$$= \frac{1}{H} \sum_j \exp\left(ij \left[ \frac{2\pi z}{H} - \varphi \right]\right) \delta(\rho - R), \quad (2.14)$$

суммирование ведется по всем целым значениям  $j=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Далее подставляя (2.14) в формулу (2.13) имеем [82]

$$F(q_{\perp}, q_{\parallel}, \psi) = \frac{1}{H} \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_j \exp\left(ij \left[ \frac{2\pi z}{H} - \varphi \right]\right) \delta(\rho - R) \times$$

$$\times \exp(iq_{\perp} \rho \cos(\psi - \varphi) + iq_{\parallel} z) =$$

$$= \frac{2\pi R}{H} \sum_j J_j(q_{\perp} R) \delta\left(\frac{2\pi j}{H} + q_{\parallel}\right) \cdot \exp\left(ij \left[ \frac{\pi}{2} - \psi \right]\right) \quad (2.15)$$

Из формулы (2.15) следует: структурный фактор не равен нулю для дискретных значений  $q_{\parallel}$ , соответственно интенсивность рассеяния на вектор  $\mathbf{q}$  с заданным значением проекции этого вектора на ось  $oZ$ , пропорциональна квадрату функции Бесселя вычисленной для значения аргумента равного  $q_{\perp} R$ .

В качестве следующего приближения, рассмотрим случай дискретной спирали, представляющей собой набор точек, расположенных на винтовой линии с расстоянием между точками равным  $h$  по оси  $oZ$  (см. рис.2.9), этот

случай может соответствовать винтовой молекуле составленной из одинаковых атомов. Математически функцию электронной плотности в данном случае можно представить как произведение функции плотности однородной винтовой линии (2.14) на сумму дельта функций, которые отличных от нуля на равноотстоящих плоскостях параллельных плоскости XY. Расстояние между этими плоскостями равно  $h$ . Соответственно функция электронной плотности может быть представлена в виде

$$n(\vec{r}) = \delta(\rho - R)\delta(z - \alpha\varphi)\sum_n \delta(z - kh),$$

Если воспользоваться формулой Пуассона

$$\sum_k \delta(x - k) = \sum_k \exp(2\pi i k x),$$

то нашу формулу можно преобразовать к виду

$$n(\rho, \varphi, z) = \frac{1}{Hh} \sum_{j,k} \exp\left(iz\left[\frac{2\pi j}{H} + \frac{2\pi k}{h}\right] - ij\varphi\right) \delta(\rho - R). \quad (2.16)$$

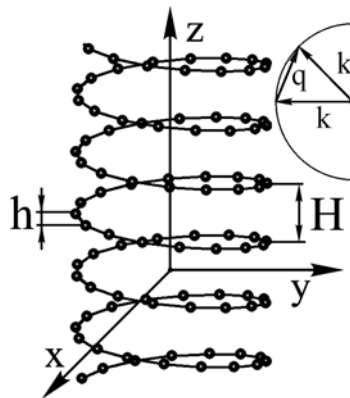


Рис. 2.9. Дискретная спираль с осью направленной вдоль оси  $oZ$  с шагом спирали  $H$  расстояние по оси  $oZ$  между ближайшими точками  $h$ , волновой вектор падающего  $\mathbf{k}$  и рассеянного  $\mathbf{k}'$  излучений и вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  [82].

Подставляя (2.16) в формулу (2.13) получим структурный фактор

$$F(q_{\parallel}, q_{\perp}, \psi) = \frac{2\pi R}{Hh} \sum_{j,k} J_k(q_{\perp} R) \exp\left[-ij\left(\psi + \frac{\pi}{2}\right)\right] \delta\left(\frac{2\pi j}{H} + \frac{2\pi k}{h} + q_{\parallel}\right). \quad (2.17)$$

В отличие от структурной амплитуды непрерывной винтовой линии (2.15), формула для структурной амплитуды (2.17) на фиксированной слоевой линии определяемой заданным значением  $q_{\parallel}$  содержит достаточно много слагаемых.

Соответственно плотность состояний трубки с поворотной осью первого порядка можно представить в виде суммы двух дискретных спиралей, одна из которых сдвинута относительно другой на винтовой поворот  $S_d$ . Плотность состояний первой спирали [87]

$$n(\rho, \varphi, z) = \frac{\Delta\varphi_4}{2\pi\Delta z_4^2} \sum_{j,k} \exp\left(iz\left[\frac{\Delta\varphi_4 j}{\Delta z_4} + \frac{2\pi k}{\Delta z_4}\right] - ij\varphi\right) \delta(\rho - R),$$

где  $h = \Delta z_4$  и  $H = \Delta z_4 \frac{2\pi}{\Delta\varphi_4}$  параметры, для дискретной спирали выраженные в

базисе трубки. Для второй спирали плотность состояний получим при сдвиге начало координат на  $S_d = (\Delta\varphi_d, \Delta z_d)$

$$\begin{aligned} n(\rho, \varphi, z) &= \frac{\Delta\varphi_4}{2\pi\Delta z_4^2} \sum_{j,k} \exp\left(i(z - \Delta z_d) \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij(\varphi - \Delta\varphi_d)\right) \delta(\rho - R) = \\ &= \frac{\Delta\varphi_4}{2\pi\Delta z_4^2} \sum_{j,k} \exp\left(iz \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij\varphi\right) \exp\left(i\Delta z_d \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij\Delta\varphi_d\right) \delta(\rho - R) \end{aligned}$$

Результирующая плотность для трубки с поворотной осью первого порядка

$$\begin{aligned} n(\rho, \varphi, z) &= \frac{\Delta\varphi_4}{2\pi\Delta z_4^2} \sum_{j,k} \exp\left(iz \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij\varphi\right) \times \\ &\times \left(1 + \exp\left(i\Delta z_d \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij\Delta\varphi_d\right)\right) \delta(\rho - R). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Подставим полученную плотность состояния в (2.13) и получим формулу для структурного фактора

$$F(q_{\perp}, q_{\parallel}, \psi) = \frac{\Delta\varphi_4 R}{\Delta z_4^2} \sum_{j,k} J_j(q_{\perp} R) \delta\left(\frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} + q_{\parallel}\right) \cdot \exp\left(ij\left[\frac{\pi}{2} - \psi\right]\right) \times \\ \times \left(1 + \exp\left(i\Delta z_d \frac{\Delta\varphi_4 j + 2\pi k}{\Delta z_4} - ij\Delta\varphi_d\right)\right).$$

В структурный фактор входит много слагаемых, что приведет к интерференции, которая будет представлять собой чередование светлых и темных пятен на слоевых линиях.

## Выводы по главе 2

1. Выведены аналитически формулы для определения структурных базисов произвольных идеальных углеродных однослойных и многослойных нанотрубок.
2. На основе одного из структурных базисов поведена классификация однослойных нанотрубок по группам симметрии. Построена скалярная функция на цилиндрической поверхности удовлетворяющая группе симметрии трубки.
3. Проведен анализ энергии взаимодействия многослойной (на примере двухслойной) углеродной нанотрубки с использованием данных о группах симметрии составляющих ее трубок.
4. Построена элементарная ячейка многослойной нанотрубки.
5. Выведен структурный фактор для углеродной нанотрубки.

### Глава 3. Феноменологические модели энергетического спектра электрона

В настоящей главе рассмотрены феноменологические модели электронных спектров углеродных однослойных и многослойных нанотрубок.

#### 3.1 Приближение дельтообразных цилиндрических потенциальных ям

Если не учитывать атомное строение углеродной нанотрубки, то для анализа связанных состояний электрона на трубке можно использовать представление о потенциальной энергии как об узкой цилиндрической потенциальной яме [88, 89]. В простейшем случае потенциальную энергию многослойной трубки можно представить в виде суммы дельта-функций Дирака  $U(\rho) = -U_0 \sum_i \delta(\rho - R_i)$ , где  $U_0$  - энергетический параметр,  $R_i$  - радиус

$i$ -той цилиндрической трубки,  $\rho$  - радиальная цилиндрическая координата. Шредингера для электронов находящихся в поле потенциала  $U(\rho)$

$$\left( \frac{1}{2m_*} \mathbf{p}^2 + U(\rho) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

где:  $\mathbf{p}$  - оператор импульса,  $m_*$  - эффективная масса электрона,  $\psi(\mathbf{r})$  - волновая функция электрона,  $E$  - энергия электрона. В силу радиальной симметрии задачи, волновую функцию запишем в виде  $\psi(\mathbf{r}) = f(\rho) \exp[ikz + im\phi]$ , где  $f(\rho)$  - радиальная волновая функция,  $\hbar k$  - продольный импульс электрона,  $m$  - магнитное квантовое число. Уравнение для радиальной функции имеет вид:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f(\rho) \right) + \left( \frac{2m_*}{\hbar^2} (E - U(\rho)) - \frac{m^2}{\rho^2} - k^2 \right) f(\rho) = 0. \quad (3.1)$$

Решение уравнения (3.1) с граничными условиями  $f(0) = 0$  и  $f(\infty) = 0$ , позволяет найти энергии связанных состояний электрона. В силу выбора потенциала в виде суммы дельта-функций, радиальная волновая функция в пространстве между трубками может быть представлена в виде линейных

комбинаций функций Бесселя второго рода. Соответственно, сшивая решения при дискретных значениях  $\rho=R_i$  можно определить энергии связанных состояний (3.1).

Включение магнитного поля направленного вдоль оси трубки приводит к замене оператора импульса  $\mathbf{p}$  в уравнении Шредингера на  $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ , в цилиндрических координатах ненулевая азимутальная компонента векторного потенциала может быть выбрана в виде  $A_\phi = \frac{1}{2}H\rho$ . Подставляя, оператор импульса в уравнение Шредингера получим, включение магнитного поля приводит к замене магнитного квантового числа  $m \rightarrow m + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ , где  $\Phi = \pi R^2 H$  – поток магнитного поля через сечение трубки,  $\Phi_0 = \frac{ch}{|e|}$  – элементарный квантовый поток магнитного поля.

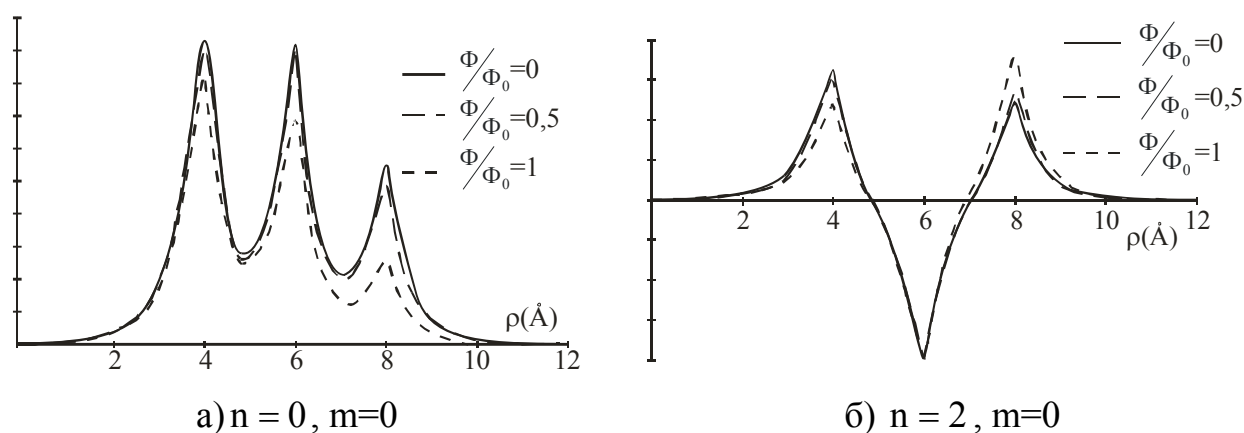


Рис 3.1. Радиальные волновые функции трехслойной нанотрубки в различных магнитных полях.

Для трехслойной нанотрубки численно решалось уравнение (3.1). В качестве примера на рис. 3.1 приведены радиальные волновые функции для

значений магнитного квантового числа  $m=0$ , радиального квантового числа  $n=0, 2$ . При включении магнитного поля радиальные волновые функции электрона на многослойной нанотрубке смещаются, магнитное поле меняет электронную плотность (см. рис 3.1). Как следует из рис. 3.1, радиальные волновые функции трансформируются под действием магнитного поля. Включение магнитного поля приводит к перетеканию электронов с одной трубки на другую.

### 3.2 Электрон на цилиндре

Рассмотрим случай сильной локализации электронов на поверхности трубки и ограничимся приближением «электрон на цилиндре», в котором спектр электрона в статическом магнитном поле имеет вид [89]

$$E_{m,k} = \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}R^2} \left( m + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{*}}, \quad (3.2)$$

где  $R$  - радиус трубки, на которой находится электрон.

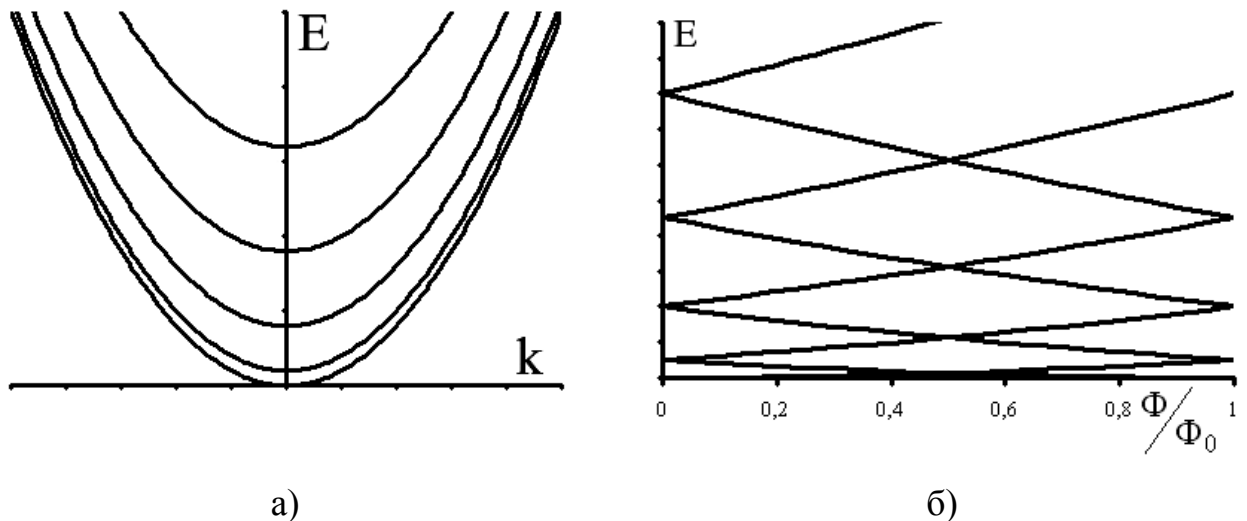


Рис 3.2 Спектр электрона на цилиндре с магнитными квантовыми числами  $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ , в зависимости а) от квазиимпульса при нулевом магнитном поле

и б) от отношения магнитного потока магнитному кванту  $\Phi/\Phi_0$  при квазиимпульсе равном  $k=0$ .

При включении магнитного поля происходит расщепление энергетических терм с одинаковыми по модулю магнитными квантовыми числами. Термы с положительными квантовыми числами поднимаются по энергетической шкале, а с отрицательными – опускаются.

Для сравнения рассмотрим электронные спектры следующие из рассмотренных моделей в случае многослойных нанотрубок (см. рис. 3.3).

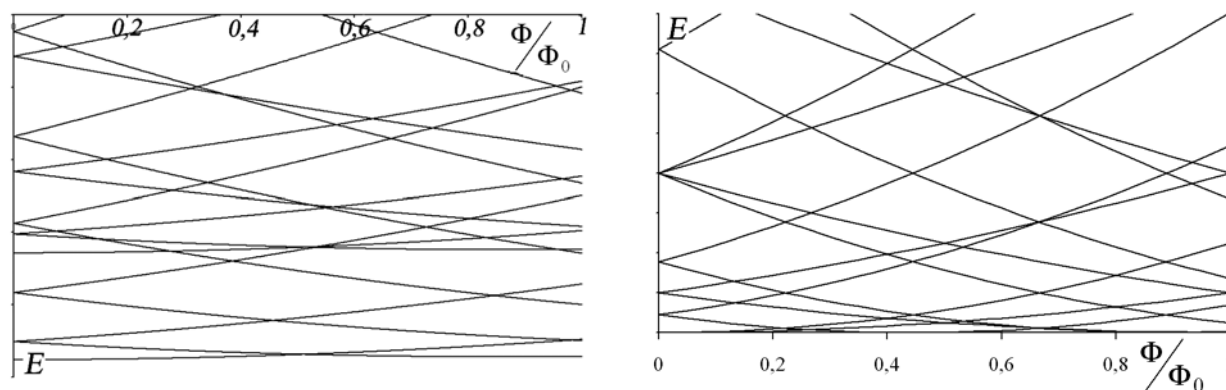


Рис. 3.3. Энергетический спектр электрона для двухслойной нанотрубки с радиусами составляющих трубок  $R_1 = 4\text{Å}$ ,  $R_2 = 6\text{Å}$ , слева модель дельтаобразных цилиндрических потенциальных ям, справа – локализованный электрон на цилиндрических поверхностях [89].

### 3.3 Феноменологические модели энергетического спектра электрона на поверхности цилиндра с учетом спина и спин-орбитального взаимодействия

Спин электрона и спин-орбитальное взаимодействие будем учитывать с помощью гамильтониана Паули с дополнительным слагаемым [90]



$$H = \frac{(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p})^2}{2m_*} + V, \quad (3.3)$$

где  $V$  – добавка к квадратичному гамильтониану, учитывающая спин-орбитальное взаимодействие,  $\boldsymbol{\sigma}$ - матрицы Паули,  $m_*$  - эффективная масса электрона.

Включение магнитного поля параллельного оси трубки приводит к замене оператора импульса  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ . Гамильтониан электрона в магнитном поле примет вид [90]

$$H = \frac{\left(\boldsymbol{\sigma}\left[\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right]\right)^2}{2m_*} + V = \frac{\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2}{2m_*} + \mu_0(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H}) + V, \quad (3.4)$$

где  $\mathbf{H}$  - вектор напряженности магнитного поля,  $\mu_0 = -\frac{e\hbar}{2m_*c}$ . Появления добавки  $\mu_0(\boldsymbol{\sigma}\mathbf{H})$  в (3.4) приводит к эффекту Зеемана.

**Модель Раишба** определяет добавку к квадратичному гамильтониану электрона (3.3) феноменологического слагаемого [89, 91-93]

$$V_p = \gamma_1 \mathbf{n}[\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}],$$

где  $\mathbf{n}$  – локальная нормаль к поверхности цилиндра,  $\gamma_1$  - константа спин-орбитального взаимодействия. Определим смешанное произведение в локальном базисе цилиндрической системы координат

$$\mathbf{n}[\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}] = \sigma_z p_\varphi - \sigma_\varphi p_z,$$

где  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , а матрицу  $\sigma_\varphi$  получим из матриц  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  при помощи формального преобразования вектора из декартовой системы в локальную цилиндрическую систему координат

$$\sigma_\varphi = -\sigma_x \sin \varphi + \sigma_y \cos \varphi = -\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \sin \varphi + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \cos \varphi = \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i\varphi} \\ ie^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}.$$

В результате гамильтониан (3.3) примет вид

$$H_1 = \frac{p_z^2 + p_\varphi^2}{2m_*} + \gamma_1 (\sigma_z p_\varphi - \sigma_\varphi p_z), \quad (3.5)$$

где  $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$  – оператор продольного импульса,  $p_\varphi = -i\hbar \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  – импульс

вращательного движения. Вычислим коммутатор нашего гамильтониана с

оператором проекции полного момента  $J_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z + L_z$ , где  $L_z = -i\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$$[H_1, J_z] = \frac{\gamma_1 p_z}{2} (\hbar [\sigma_\varphi, \sigma_z] + 2[\sigma_\varphi, L_z]).$$

Первый и второй коммутаторы входящие в полученное выражение легко вычисляются

$$[\sigma_\varphi, \sigma_z] = 2 \begin{pmatrix} 0 & ie^{-i\varphi} \\ ie^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix}, \quad [\sigma_\varphi, L_z] = -(L_z \sigma_\varphi) = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -ie^{-i\varphi} \\ -ie^{i\varphi} & 0 \end{pmatrix},$$

в результате нетрудно убедиться, что  $[H_1, J_z] = 0$ .

В силу коммутации Гамильтона с проекцией оператора полного момента импульса и оператором проекции импульса  $p_z$ , собственную функцию (3.5) будем искать в виде произведения плоской волны, являющейся собственной функцией оператора импульса, и спинора, который есть собственная функция оператора полного момента импульса

$$\psi(z, \varphi) = C e^{ikz} \begin{pmatrix} e^{i(j-1/2)\varphi} f_1 \\ e^{i(j+1/2)\varphi} f_2 \end{pmatrix}, \quad (3.6)$$

где  $C, f_1, f_2$  – постоянные, определяемые из условия нормировок. Волновая функция (3.6) периодична по углу  $\varphi$  на цилиндре и собственные значения оператора  $J_z$ , равные  $j$ , принимают полуцелые значения  $\pm 1/2, \pm 3/2, \dots$

Подставляя спинор (3.6) в стационарное уравнение Шредингера (3.5), получим матричное уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m_*R^2} \left( R^2k^2 + \left( j - \frac{1}{2} \right)^2 \right) + \frac{\gamma_1 \hbar \left( j - \frac{1}{2} \right)}{R} - E & i\gamma_1 \hbar k \\ -i\gamma_1 \hbar k & \frac{\hbar^2}{2m_*R^2} \left( R^2k^2 + \left( j + \frac{1}{2} \right)^2 \right) - \frac{\gamma_1 \hbar \left( j + \frac{1}{2} \right)}{R} - E \end{vmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = 0$$

Решение этой системы линейных уравнений будет существовать при условии равенства нулю определителя, откуда спектр электрона примет вид:

$$E_1 = \frac{\hbar}{2m_*R^2} \left( \hbar k^2 R^2 + \hbar j^2 + \frac{\hbar - 4m_*\gamma_1 R}{4} \pm \sqrt{j^2 (\hbar - 2m_*\gamma_1 R)^2 + 4k^2 m_*^2 \gamma_1^2 R^4} \right). \quad (3.7)$$

Знак  $\pm$  в формуле (3.7) обозначает существование двух ветвей спектра для состояний с заданным числом  $j$  (см. рис. 3.4.).

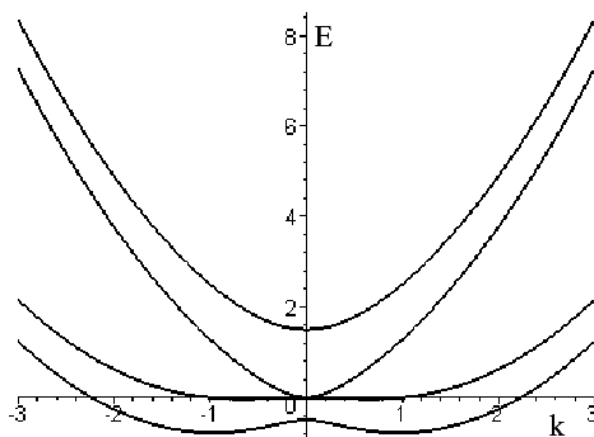


Рис. 3.4. Спектр электрона в модели Рашба с квантовыми числами  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ .

Численные значения параметров  $m_* = 1, R = 1, \hbar = 1, \gamma_1 = 1$  [89].

На рис.3.5 показана эволюция спектра электрона в модели Рашба для различных численных значений константы  $\gamma_1$ .

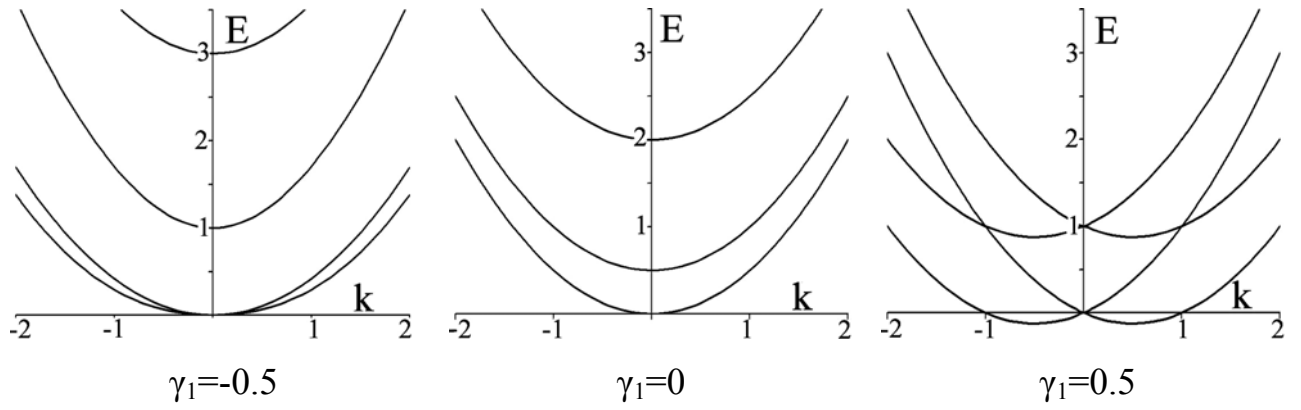


Рис. 3.5 Эволюция спектра электрона в модели Рашба при изменении параметра  $\gamma_1$ , для квантовых чисел  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ,  $m_* = 1$ ,  $R = 1$ ,  $\hbar = 1$ .

Включение магнитного поля  $\mathbf{H} = (0, 0, H)$  направленного вдоль оси трубки приводит к замене оператора импульса  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$ , где отличная от нуля компонента векторного потенциала в локальном цилиндрическом базисе  $\mathbf{A}_\varphi = \frac{1}{2} HR$ , в результате

$$\begin{aligned} \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} &= p_z \mathbf{e}_z + \left( p_\varphi - \frac{1}{2} \frac{eHR}{c} \right) \mathbf{e}_\varphi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z + \frac{\hbar}{R} \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{eHR^2}{2c} \right) \mathbf{e}_\varphi = \\ &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{e}_z + \frac{\hbar}{R} \left( -i \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \mathbf{e}_\varphi \end{aligned}$$

где  $\Phi = \pi R^2 H$  – поток магнитного поля через сечение трубки,  $\Phi_0 = \frac{ch}{|e|}$  –

элементарный квантовый поток магнитного поля. Результирующий оператор гамильтона (3.5) в модели Рашба в продольном магнитном поле примет вид

$$H_1 = \frac{p_z^2 + \left( p_\varphi + \frac{eR}{2c} H \right)^2}{2m_*} + \mu_0 H \sigma_z + \gamma_1 \left( \sigma_z \left( p_\varphi + \frac{eR}{2c} H \right) - \sigma_\varphi p_z \right),$$

где второе слагаемое, как отмечалось выше, приводит к эффекту Зеемана. Полученный гамильтониан коммутирует с оператором проекции полного момента импульса на ось Oz

$$J_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z + L_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z + \frac{\hbar}{R}\left(-i\frac{\partial}{\partial\varphi} + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right),$$

собственные значения, которого равны  $j_* = j - \frac{eR^2}{2c\hbar}H = j + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ . Волновую

функцию оператора Гамильтона выберем в виде спинора (3.6), с заменой  $j$  на  $j_*$ , в результате энергетический спектр электрона в магнитном поле примет вид

$$E_1 = \frac{1}{2m_*R^2} \left[ \begin{array}{l} \hbar^2 k^2 R^2 + \hbar^2 j_*^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar\gamma_1 R m_* \pm \\ \pm \sqrt{(\hbar^2 j_* - 2\mu_0 m_* R^2 H)^2 + 4\hbar^2 \gamma_1^2 m_*^2 R^2 (k^2 R^2 + j_*^2)} - \\ - 4\hbar\gamma_1 m_* R j_* (\hbar^2 j_* - 2m_* R^2 \mu_0 H) \end{array} \right].$$

Рассмотрим интересный предельный случай спектра, следующий из модели Рашба при обращении эффективной массы в бесконечность  $m_* = \infty$  (см. рис. 3.6.), из общей формулы (3.7) следует

$$E_1 = \frac{\hbar\gamma_1}{R} \left(-1 \pm \sqrt{j^2 + k^2 R^2}\right),$$

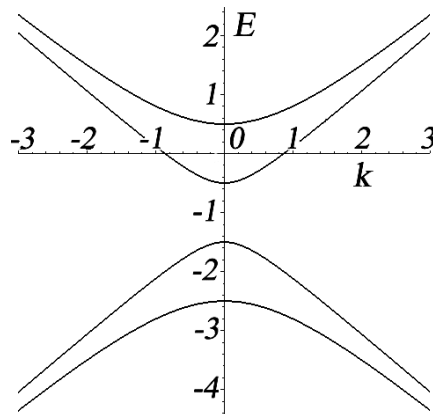


Рис. 3.6. Спектр электрона в модели Рашба при  $m_* = \infty$ , для  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ,  $R=1$ ,  $\hbar = 1$ ,

$\gamma_1 = 1$

В *Модели Дрессельхауза* слагаемое в гамильтониане ответственное за спин-орбитальное взаимодействие электрона на плоскости выбирается в виде [89, 91-93]

$$V_D = \gamma_2 (\sigma_x p_x - \sigma_y p_y),$$

при переходе к локальному цилиндрическому базису гамильтониан (3.3) может быть преобразован

$$H_2 = \frac{p_z^2 + p_\varphi^2}{2m_*} + \gamma_2 \left( \frac{(\sigma_\varphi p_\varphi + p_\varphi \sigma_\varphi)}{2} - \sigma_z p_z \right).$$

Первое слагаемое в круглой скобке представляет собой симметризованное по перестановке операторов  $\sigma_\varphi p_\varphi$  слагаемое. Гамильтониан в модели Дрессельхауза коммутирует с оператором проекции полного момента импульса на ось  $oZ$

$$[H_2, J_z] = \frac{\gamma_2}{4} (\hbar [\sigma_\varphi, \sigma_z] + 2 [\sigma_\varphi, L_z]) p_\varphi + \frac{\gamma_2}{4} p_\varphi (\hbar [\sigma_\varphi, \sigma_z] + 2 [\sigma_\varphi, L_z]) = 0,$$

это обозначает, что собственные функции оператора Гамильтона  $H_2$  для модели Дрессельхауза можно взять в виде (3.6). Соответствующее матричное уравнение для определения спектра электрона в модели Дрессельхауза имеет вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2}{2m_* R^2} \left( R^2 k^2 + \left( j - \frac{1}{2} \right)^2 \right) - \hbar \gamma_2 k - E & -\frac{i \hbar \gamma_2 j}{R} \\ \frac{i \hbar \gamma_2 j}{R} & \frac{\hbar^2}{2m_* R^2} \left( R^2 k^2 + \left( j + \frac{1}{2} \right)^2 \right) + \hbar \gamma_2 k - E \end{vmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \end{pmatrix} = 0,$$

соответственно электронный спектр определится из соотношения

$$E_2 = \frac{\hbar}{2m_* R^2} \left( \hbar k^2 R^2 + \hbar j^2 + \frac{\hbar}{4} \pm \sqrt{4j^2 m_*^2 \gamma_2^2 R^2 + (2\gamma_2 k m_* R^2 + j \hbar)^2} \right). \quad (3.8)$$

На рис.3.7 показана эволюция спектра электрона в модели Дрессельхауза (3.8) при изменении параметра  $\gamma_2$ .

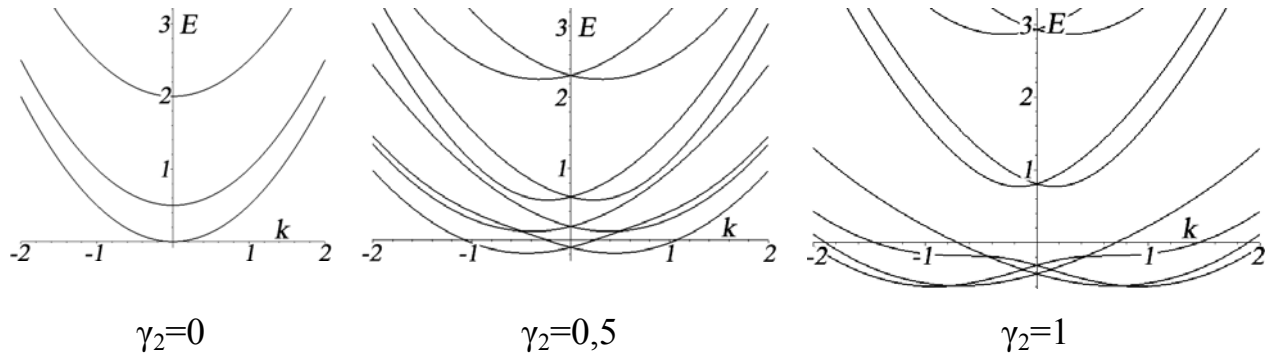


Рис. 3.7. Эволюция спектра в модели Дресельхауза с изменением параметра  $\gamma_2$ , для квантовых чисел  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ,  $m_* = 1$ ,  $R = 1$ ,  $\hbar = 1$ .

Включение магнитного поля направленного вдоль оси трубки приводит гамильтониан (3.4) к виду

$$H_2 = \frac{p_z^2 + \left(p_\varphi + \frac{eR}{2c} H\right)^2}{2m_*} + \gamma_2 \left( \frac{\left(\sigma_\varphi \left(p_\varphi + \frac{eR}{2c} H\right) + \left(p_\varphi + \frac{eR}{2c} H\right) \sigma_\varphi\right)}{2} - \sigma_z p_z \right) + \mu_0 H \sigma_z$$

который коммутирует с оператором проекции полного момента импульса

$$[H_2, J_z] = 0,$$

что обозначает, что собственную функцию оператора гамильтона можно взять в виде спинора (3.6). В результате спектр электрона может быть представлен в виде

$$E_2 = \frac{1}{2m_* R^2} \left( \frac{\hbar^2 R^2 k^2 + \hbar^2 (1 + j_*^2) \pm \sqrt{\left(\hbar^2 j_* + \hbar \gamma_2 k m_* R^2\right)^2 + 4 \hbar j_* \mu_0 H m_* R^2 + 4 m_*^2 R^2 (\mu_0^2 H^2 R^2 + 2 \hbar \gamma_2 k R^2 + \hbar^2 \gamma_2^2 j_*^2)}}{2} \right). \quad (3.9)$$

В предельном случае для модели Дресельхауза  $m_* \rightarrow \infty$ , гамильтониан примет вид

$$H_2 = \gamma_2 \left( \frac{(\sigma_\varphi p_\varphi + p_\varphi \sigma_\varphi)}{2} - \sigma_z p_z \right),$$

спектр электрона может быть записан в виде  $E_2 = \pm \frac{\hbar\gamma_2}{2R} \sqrt{j^2 + k^2 R^2}$ , этот спектр представлен на рис. 3.8.

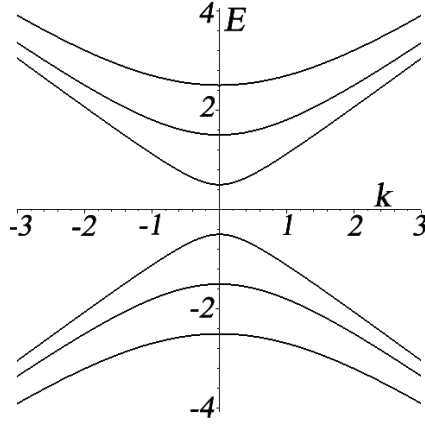


Рис. 3.8. Спектр электрона в модели Дрессельхауза при  $m_* = \infty$  для магнитных квантовых чисел  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}$  при  $R=1, \hbar = 1, \gamma_2=1$ .

**Объединенная модель Раиба и Дрессельхауза.** Учет обеих моделей может быть представлен в виде следующего гамильтониана [89, 91-93]

$$H_3 = \frac{p_z^2 + p_\phi^2}{2m_*} + \gamma_1 (\sigma_z p_\phi - \sigma_\phi p_z) + \gamma_2 \left( \frac{(\sigma_\phi p_\phi + p_\phi \sigma_\phi)}{2} - \sigma_z p_z \right),$$

который коммутирует с оператором проекции полного момента на ось  $oZ$ , отсюда собственные волновые функции можно взять как (3.6). Спектр электрона (см. рис. 3.9) для рассматриваемого гамильтониана примет вид

$$E_3 = \frac{\hbar}{2m_* R^2} \left( \begin{array}{l} \hbar k^2 R^2 + \hbar j^2 + \frac{\hbar - 4m_* \gamma_1 R}{4} \pm \\ \pm \sqrt{j^2 [(\hbar - 2\gamma_1 m_* R)^2 + (2\gamma_2 m_* R)^2] + \\ + 4m_*^2 k^2 R^4 (\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + 4j\gamma_2 k m_* R^2 (\hbar - 4\gamma_1 m_* R)} \end{array} \right). \quad (3.10)$$



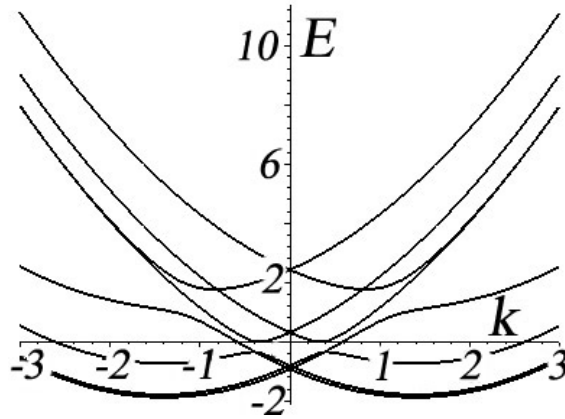


Рис. 3.9. Спектр электрона в объединенной модели Рашба и Дрессельхауза с магнитными квантовыми числами  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ . При  $m_*=1, R=1, \hbar = 1, \gamma_1=1, \gamma_2=1$ .

Включение магнитного поля параллельно оси трубки приводит к спектру в объединенной модели

$$E_3 = \frac{1}{2m_*R^2} \left( \begin{array}{l} \hbar^2 R^2 k^2 + \hbar^2 j_*^2 + \frac{\hbar^2}{4} - \hbar \gamma_1 R m_* \pm \\ \sqrt{\hbar^4 j_*^2 - 4\hbar^2 \mu_0 H j_* m_* R^2 + (2\mu_0 H m_*^2 R^2 + 2\hbar m_* R [\gamma_1 j_* - \gamma_2 k R])^2 +} \\ \sqrt{+ (2\hbar m_* R [R\gamma_1 k - \gamma_2 j_*])^2 - 4\hbar^3 j m_* R (\gamma_1 j_* - \gamma_2 k R)} \end{array} \right),$$

где  $j_* = j + \Phi/\Phi_0$ .

### Скалярная модель

В этой модели добавку в гамильтониане (3.5) предлагается рассмотреть в виде [90]

$$V = \gamma \sigma_{\varphi},$$

соответственно расписывая формально скалярное произведение в локальном цилиндрическом базисе и симметризуя по перестановке  $\sigma_{\varphi} p_{\varphi}$ , получим

$$V = \frac{\gamma}{2} (\sigma_{\varphi} p_{\varphi} + p_{\varphi} \sigma_{\varphi}) + \gamma \sigma_z p_z.$$

Аналогично в данной модели гамильтониан коммутирует с оператором проекции полного момента на ось  $oZ$

$$[H, J_z] = \frac{\gamma_2}{4} (\hbar[\sigma_\varphi \sigma_z] + 2[\sigma_\varphi L_z]) p_\varphi + \frac{\gamma_2}{4} p_\varphi (\hbar[\sigma_\varphi \sigma_z] + 2[\sigma_\varphi L_z]) = 0.$$

Собственные волновые функции гамильтониана выберем в виде спинора (3.6), в результате спектр электрона определится из приравнивания определителя к нулю

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*} + \frac{\hbar^2 \left(j - \frac{1}{2}\right)^2}{2m_* R^2} + \gamma \hbar k - E & -\frac{i\gamma \hbar j}{R} \\ \frac{i\gamma \hbar j}{R} & \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*} + \frac{\hbar^2 \left(j + \frac{1}{2}\right)^2}{2m_* R^2} - \gamma \hbar k - E \end{vmatrix} = 0,$$

из которого спектр электрона может быть представлен в виде

$$E = \frac{\hbar}{2m_* R^2} \left( \hbar k^2 R^2 + \hbar \left( j^2 + \frac{1}{4} \right) \pm \sqrt{(\hbar j - 2\gamma k R^2 m_*)^2 + (2\gamma j R m_*)^2} \right).$$

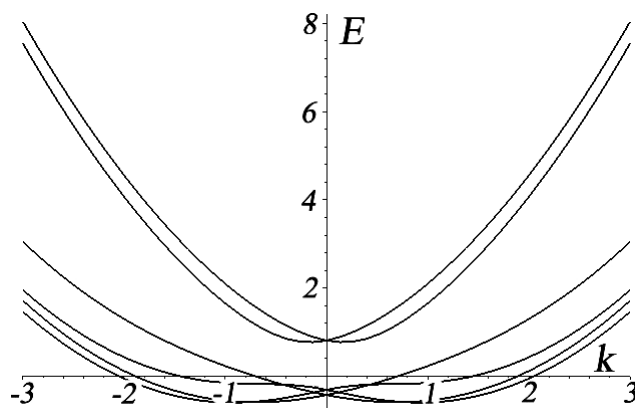


Рис. 3.10. Спектр электронов на цилиндрической поверхности в скалярной модели для квантовых чисел  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ . При  $m_* = 1, R = 1, \hbar = 1, \gamma = 1$ .

На рис. 3.10 представлен спектр электрона в скалярной модели. В пределе  $m_* = \infty$ , рассматриваемый гамильтониан примет вид

$$H = \gamma \sigma \mathbf{p} = \frac{\gamma}{2} \sigma_\varphi P_\varphi + \frac{\gamma}{2} P_\varphi \sigma_\varphi + \gamma \sigma_z P_z$$

и соответственно спектр электрона может быть записан в виде  $E = \pm \frac{\gamma\hbar}{R} \sqrt{R^2 k^2 + j^2}$ . На рис. 3.11 представлен предельный спектр электрона в скалярной модели.

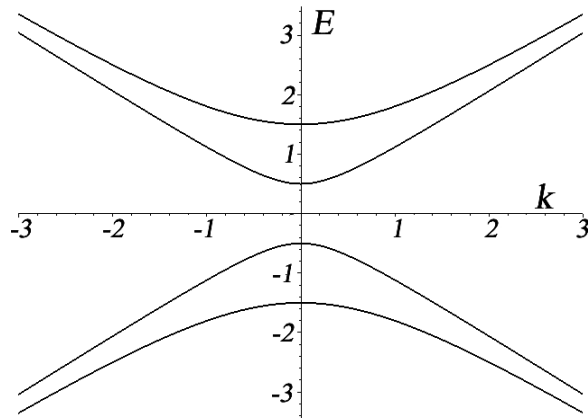


Рис. 3.11 Электронный спектр в скалярной модели в пределе  $m^* = \infty$ ,  $j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ .

### 3.4 Однопараметрическая модель сильной связи

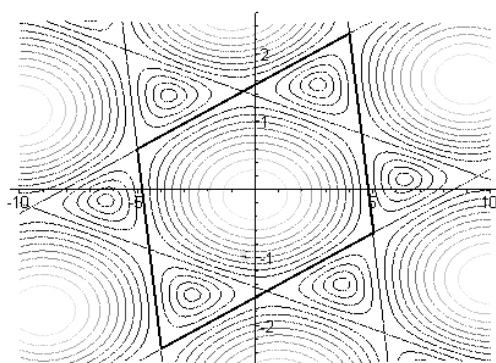
В предлагаемой однопараметрической модели сильной связи не учитывается спин электрона, соответственно состояние электрона определяется через квантовые числа: магнитное квантовое число и продольный волновой вектор  $(m, k)$ , энергия электрона определяется из формулы [94-96]

$$E_{m,k}^{\pm} = E^0 \pm |H_{m,k}|, \quad (3.11)$$

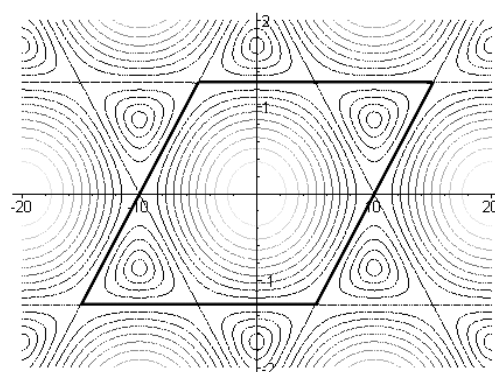
$$H_{m,k} = \beta(1 + \exp(-im\Delta\varphi_2 - ik\Delta z_2))(1 + \exp(-im\Delta\varphi_1 - ik\Delta z_1)),$$

где  $(\Delta\varphi_1, \Delta z_1)$  и  $(\Delta\varphi_2, \Delta z_2)$  параметры операторов винтовой трансляции;  $\beta$  - параметр, равный матричному элементу оператора Гамильтона рассчитываемый через волновые функции между ближайшими атомными соседями, в дальнейшем мы полагаем  $\beta = 2,2$  эВ; знаки  $\pm$  в формуле относятся к двум энергетическим зонам;  $E^0$  - энергия связи

$\pi$ -электрона со свободным атомом углерода, численное значение которой не влияет на приводимые ниже расчеты и в дальнейшем эта энергия связи будет полагаться равной нулю. Заметим, что более корректная формула спектра электронов в приближении сильной связи вместо одного параметра  $\beta$ , должна содержать три различных параметра, которые равны матричным элементам, рассчитываемым между тремя ближайшими к выбранному атому соседям, значения которых должны зависеть от радиуса трубки и хиральности. Фактически формула (3.11) справедлива для нанотрубки большого радиуса и она может быть получена из спектра  $\pi$ -электронов графитового листа.



(10,9)



(20,10)

Рис. 3.12. Изолинии энергетического спектра электрона в модели сильной связи, с одним из возможных вариантов выбора элементарной ячейки для двух различных трубок в плоскости квантовых чисел  $m, k$ .

Включение магнитного поля приводит к замене магнитного квантового числа с  $m$  на  $m + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ , что приводит к сдвигу спектра электрона на  $\frac{\Phi}{\Phi_0}$  вправо.

Однопараметрическое приближение сильной связи позволяет рассчитать спектр

$\pi$ -электронов для трубок имеющих различные хиральности, влияние магнитного поля направленного вдоль оси трубки на спектр.

Ранее мы обсудили феноменологические параметрические модели для расчета электронного спектра  $\pi$ -электронов на цилиндрической поверхности трубки с учетом спин-орбитального взаимодействия, однако в этих моделях нет зависимости электронного спектра от симметрии нанотрубки. По – видимому, окончательное решение по выбору более адекватной модели энергетического спектра  $\pi$ -электронов и численного значения параметров спектра будет возможно после накопления экспериментальных количественных данных по электронным характеристикам однослойных нанотрубок произвольной хиральности.

Таким образом, однопараметрическая формула для спектра  $\pi$ -электронов однослойной углеродной нанотрубки (3.11) является простой моделью правильно учитывающей симметрию нанотрубки.

Энергия электрона в модели спектра (3.11) является двоякопериодической функцией по квантовым числам  $m$  и  $k$ , неэквивалентные значения которых должны удовлетворять двум неравенствам [97]

$$\begin{aligned} |m\Delta\varphi_1 + k\Delta z_1| &\leq \pi, \\ |m\Delta\varphi_2 + k\Delta z_2| &\leq \pi. \end{aligned} \tag{3.12}$$

Множество квантовых состояний  $(m,k)$ , для которых выполняются неравенства (3.12), лежат внутри четырехугольника на плоскости. Этот четырехугольник играет роль своеобразной зоны Бриллюена, которая используется при описании электронных спектров кристаллов. На рис. 3.12 изображены изолинии энергии (3.11) нанотрубок с индексами (10,9) и (20,10) на плоскости  $(m,k)$ , где построена также соответствующая зона неэквивалентных

состояний. Экстремальные значения энергии достигаются в центре зоны, в особых точках зоны  $(m^*, k^*)$  энергия каждой ветви спектра (3.11) обращается в ноль.

Выбор зоны не является однозначным, как это следует из рис. 3.12, она может быть выбрана в виде любого эквивалентного четырехугольника, как и шестиугольника, вершины которого будут расположены в точках где энергия (3.11) принимает нулевые значения [97].

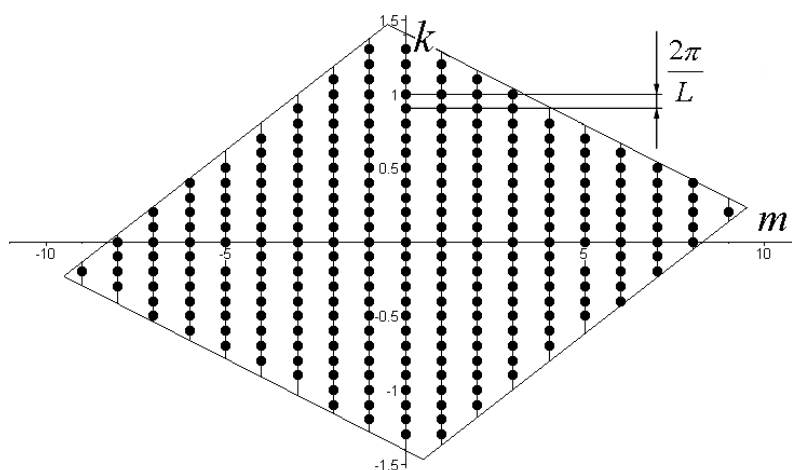


Рис. 3.13 Неэквивалентные дискретные квантовые состояния  $\pi$ -электронов углеродной нанотрубки с индексами (10,9) в плоскости квантовых чисел  $m, k$ .

При рассмотрении нанотрубки конечных размеров, квантовое число  $k$  принимает дискретные значения кратные  $2\pi/L$ . В качестве примера на рис. 3.13 показана зона для конечной трубки (10,9), точками отмечены разрешенные квантовые состояния  $(m, k)$  внутри этой зоны.

При нулевой температуре  $\pi$ -электроны заполняют все разрешенные состояния зоны с энергиями соответствующими нижней ветви спектра (3.11), поэтому значение химического

потенциала равно значению энергии  $E^0$ , которая положена равной нулю.

Особые точки зоны  $(m_*, k_*)$  могут быть найдены из следующих соображений. Из (3.11) следует, что энергия электрона равна произведению параметра  $\beta$  на модуль комплексного числа, которое представляет сумму трех комплексных чисел, первое из них единица, модули второго и третьего чисел равны также единице. Это сумма может обратиться в ноль, если фазы второго и третьего комплексных чисел равны  $\pm \frac{2\pi}{3}$ , соответствующие условия запишутся в виде двух систем линейных уравнений относительно  $m$  и  $k$

$$\begin{cases} m\Delta\varphi_1 + k\Delta z_1 = \pm \frac{2}{3}\pi \\ m\Delta\varphi_2 + k\Delta z_2 = \pm \frac{2}{3}\pi \end{cases} \quad (3.13)$$

Заметим, что две системы уравнений, отличающиеся знаком правых частей  $\pm$ , могут быть получены заменой  $m \rightarrow -m$  и  $k \rightarrow -k$ . Решения системы (3.13), удовлетворяющие неравенствам (3.12), симметричны относительно начала координат и равны [97]

$$m_* = \pm \frac{2\pi}{3} \frac{\Delta z_1 - \Delta z_2}{\Delta\varphi_2 \Delta z_1 - \Delta\varphi_1 \Delta z_2}, \quad k_* = \pm \frac{2\pi}{3} \frac{-\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2}{\Delta\varphi_2 \Delta z_1 - \Delta\varphi_1 \Delta z_2}. \quad (3.14)$$

Если подставить в формулу (3.14) значения параметров операторов винтовых поворотов, то от (3.14) можно перейти к формулам для  $m_*$  и  $k_*$ , в которых фигурируют индексы хиральности нанотрубки

$$m_* = \pm \frac{i_1 + i_2}{3}, \quad k_* = \pm \frac{2\pi}{3} \frac{i_1 - i_2}{a_0 \sqrt{i_1^2 - i_1 i_2 + i_2^2}}. \quad (3.15)$$

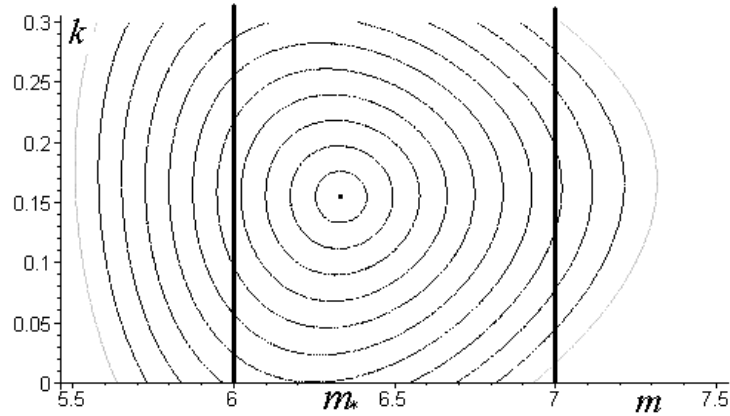


Рис. 3.14. Энергетические изолинии спектра вблизи точки с нулевой энергией, на примере трубки (10,9) шаг по энергии 0.1 эВ [97].

Из (3.11) можно оценить также ширину запрещенной щели нанотрубки в зависимости от ее радиуса и индексов хиральности. Для этого необходимо вычислить производную от энергии электрона по магнитному квантовому числу в точке зоны  $(m_*, k_*)$  (3.15) и в приближении линейной интерполяции энергии электрона в окрестности точки  $m_*$  оценить наикратчайшее расстояние по энергии от этой точки до ближайшей линии (см. рис. 3.14) с целым значением магнитного квантового числа  $m$ . В результате можно получить следующую оценочную формулу для ширины запрещенной щели

$$\Delta = 2 \left| \frac{\partial H_{m,k}}{\partial m} \right| \times |m_* - m| = \quad (3.16)$$

$$= \beta \left| \Delta\phi_1 + (\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2) \exp(-im_*\Delta\phi_1 - ik\Delta z_1) \right| \times |m_* - m|.$$

Ширина запрещенной щели  $\Delta$  (3.16) обращается в ноль, если  $m_*$  является целым числом и в результате соответствующая трубка будет проводником. Как следует из формулы (3.16) это возможно, если сумма индексов трубки кратна трем. Если сумма индексов не



делится нацело на три, то величина  $|m_* - m|$  в формуле (3.16) принимает значение равное  $\frac{1}{3}$  (см. рис. 3.14). Таким образом, формула (3.16) позволяет по индексам хиральности углеродной нанотрубки определить будет ли выбранная трубка проводящей или диэлектрической, по формуле (3.16) для диэлектрической трубки можно приближенно оценить ширину запрещенной щели, которая пропорциональна угловым параметрам операторов винтовых поворотов, она обратно пропорциональна радиусу трубки (см. рис. 3.15). В литературе обсуждалась грубая формула для оценки ширины запрещенной щели нанотрубки  $\Delta \approx \beta \frac{a_0}{R}$  [68, 97], эта зависимость является следствием формулы (3.16).

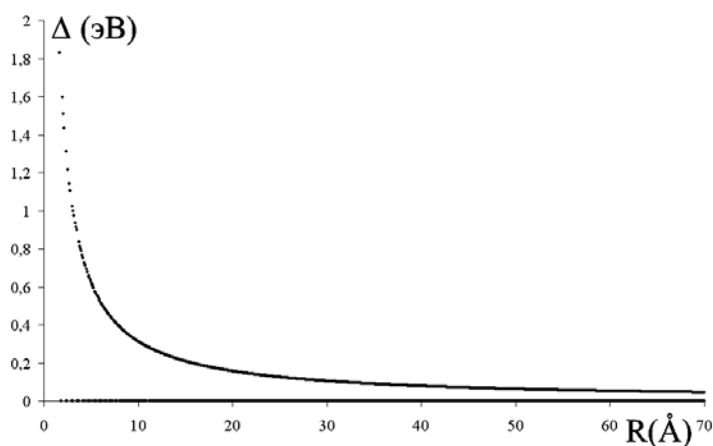


Рис. 3.15. Зависимость энергетической щели от радиуса для диэлектрических нанотрубок.

### 3.5 Модель трубки заполненной металлом

При заполнении полости нанотрубки металлом, металл заряжается положительно, это связано с акцепторными свойствами углерода, в среднем 10 атомов углерода захватывают один электрон. В результате поверхность трубки заряжается отрицательно, а ее внутренняя часть заряжается положительно с

предположительно постоянной объемной плотностью. Из этого предположения потенциальная энергия электронов может быть записана в виде [98]

$$U(\rho) = \begin{cases} e\alpha \left( \frac{\rho^2}{R^2} - 1 \right), \rho \leq R, \\ 0, \rho > R \end{cases}$$

где  $\alpha \approx \frac{4\pi e R}{15\sqrt{3} a_0^2}$  – плотность поверхностного заряда  $R \ll L$ ,  $L$  – длина нанотрубки. Подставим формулу для потенциальной энергии в уравнение Шредингера

Шредингера

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + U(\rho),$$

где  $m_{\perp}$  и  $m_{\parallel}$  поперечная и продольная эффективные массы электрона.

Уравнение Шредингера будем решать методом разделения переменных, волновую функцию представим в виде

$$\psi_{n,m,k} = \exp[i(kz + m\varphi)] \phi_{n,m},$$

при разделении уравнения Шредингера на радиальную и продольную часть получим спектр электрона

$$E_{n,m,k} = E_{n,m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\parallel}},$$

где  $E_{n,m}$  – спектр радиального движения, который находится из уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} \right] \phi_{n,m} + e\alpha \left( \frac{\rho^2}{R^2} - 1 \right) \phi_{n,m} = E_{n,m} \phi_{n,m}.$$

Перепишем уравнение Шредингера в декартовых координатах

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - e\alpha \left( 1 - \frac{x^2 + y^2}{R^2} \right) \right] \psi_{n_1}(y) \psi_{n_2}(x) = E_{n_1+n_2} \psi_{n_1}(y) \psi_{n_2}(x).$$

Данное уравнение является уравнением осциллятора, энергия которого равна

$$E_{n_1+n_2} = E_v = (v+1)\hbar\omega - e\alpha,$$

где  $\omega = \sqrt{\frac{2e\alpha}{R^2 m_{\parallel}}}$  - частота нулевых колебаний электрона,  $\nu = n_1 + n_2$  - номер

осцилляторного уровня,  $n_1, n_2 = 0, 1, 2, \dots$ . Каждый уровень имеет  $(\nu + 1)$  кратное вырождение. Полная энергия электрона в состоянии с квантовыми числами  $\nu$  и  $p_z$  принимает вид

$$E_{\nu, k} = (\nu + 1)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\parallel}} - e\alpha.$$

Энергетические термы растут для данной модели линейно с увеличением квантового числа  $\nu$ , что отличает данную модель от дельтаобразных цилиндрических потенциальных ям и сильно локализованных электронов на цилиндрической поверхности, в которых рост происходит пропорционально квадрату момента импульса.

### **Выводы по главе 3**

1. Вычислены и исследованы различные энергетические спектры электронов на цилиндрических поверхностях (модель  $\delta$ -функций, свободный электрон на цилиндрической поверхности, модели учитывающие спин-орбитальные взаимодействия).

2. Построен энергетический спектр для трубки заполненной металлом.

3. В приближении однопараметрической сильной связи проведен анализ ширины энергетической щели для нанотрубок. Построена зависимость щели от радиуса трубки, для диэлектрических трубок она имеет вид обратной зависимости.

4. Рассмотрено включение магнитного поля вдоль оси трубки и вычислены энергетические спектры в зависимости от магнитного поля.

## Глава 4. Электрические свойства и магнитная восприимчивость углеродной нанотрубки

### 4.1 Кондактанс идеальной однослойной нанотрубки

Для расчета кондактанса (проводимости) [97] идеальной нанотрубки будем использовать энергетический спектр электрона в приближении однопараметрической модели сильной связи. В данной модели в спектре электрона имеется две симметричные подзоны (см. формулу (3.11)).

Пусть к левому и правому концам трубки присоединены контакты, между которыми подведено напряжение  $V$ . Предположим, что длина свободного пробега электрона гораздо больше размеров нанотрубки, в этом случае электрон без рассеивания переходит от одного конца трубки к другому. В случае термодинамического равновесия системы можно предположить, что значения химического потенциалов левого и правого концов трубки будут отличаться на значение  $eV$ , в результате потоки электронов от левого и от правого концов трубки будут различны, что приведет к возникновению электрического тока. Заметим, химический потенциал углеродной нанотрубки не зависит от температуры, вследствие симметрии ветвей энергетического спектра (3.11).

Электронный поток, проходящий через произвольное сечение, от каждого из концов трубки может быть вычислен по формуле [99]

$$J = \frac{2e}{\hbar L} \sum_{m,k} \frac{\partial E_{m,k}}{\partial k} f_{m,k} \quad (4.1)$$

где  $f_{m,k} = \left( 1 + \exp \left[ \frac{E_{m,k} - \mu}{k_B T} \right] \right)^{-1}$  – функция Ферми – Дирака;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $\mu$  – электрохимический потенциал, который для одного конца трубки нужно положить равным нулю, для другого конца равным  $eV$ . Суммирование проводится по двум ветвям спектра

электронов (3.11) для всех  $m, k$  лежащих внутри зоны разрешенных состояний, с учетом тех электронных состояний, скорости которых направлены в одну сторону (например, для потока идущего от левого конца трубки нужно учитывать электроны, скорости которых направлены к ее правому концу). Множитель равный двум перед суммой учитывает спин электрона.

Формула (4.1) допускает простую физическую интерпретацию: выберем произвольное сечение трубки и произвольное квантовое состояние электрона, за единицу времени через выбранное сечение перейдет электрон заданного квантового состояния, который мог находиться в любом сечении трубки, отстоящем от выделенного на расстояние равном скорости электрона, поэтому вероятность обнаружить электрон на данном расстоянии от выбранного сечения равна отношению скорости электрона к общей длине трубки. Функция Ферми – Дирака в (4.1) задает вероятность заполнения данного квантового состояния. В пределе  $L \rightarrow \infty$ , квантовое число  $k$  принимает непрерывные значения, поэтому сумма по этому числу может быть заменена на интегрирование по  $k$ , пределы интегрирования при каждом фиксированном дискретном квантовом числе  $m$  могут быть определены геометрически по положению линии разрешенных состояний на плоскости  $m, k$  относительно границ зоны (3.14) (см. рис. 3.13). В результате формула (4.1) может быть преобразована следующим образом

$$J = \frac{2e}{h} \sum_{m,k} \frac{\partial E_{m,k}}{\partial k} \frac{2\pi}{L} f_{m,k} = \frac{2e}{h} \sum_m \int \frac{\partial E_{m,k}}{\partial k} f_{m,k} dk$$

Выражение (4.1) для потока электронов принимает наиболее простой вид при температуре трубки равной нулю  $T=0$ , в этом случае функция Ферми – Дирака может быть представлена как

«ступенчатая» функция  $f_{m,k} = \Theta(\mu - E_{m,k})$  и формула для возникающего электрического тока, равного разности электронных потоков от левого и правого концов трубки примет следующий вид

$$I = J_L - J_R = \frac{2e}{h} \sum_m (eV - E_{\min}^m) \Theta(eV - E_{\min}^m), \quad (4.2)$$

где  $E_{\min}^m$  минимум энергии положительной ветви спектра (3.13) для данного значения магнитного квантового числа  $m$ , суммирование в (4.2) распространяется на состояния с различными значениями магнитных квантовых чисел положительной ветви спектра (3.11), для которых  $E_{m,k} \leq eV$ . Для проводящей трубки одно из значений  $E_{\min}^m$  при  $m=m^*$  равно нулю, соответственно для диэлектрической трубки  $E_{\min}^m \geq \Delta/2$ . Это обозначает, что в проводящей трубке ток возникает при любом малом напряжении поданном на концы трубки, а в диэлектрической трубке он возникает только при напряжении, удовлетворяющем неравенству  $eV \geq \Delta/2$ . Согласно формуле (4.2),

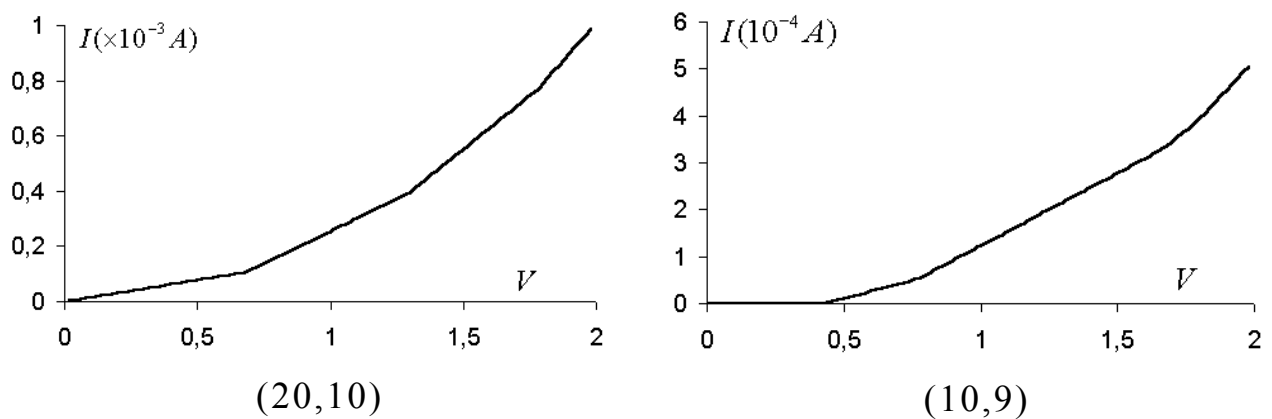


Рис. 4.1. Вольт-амперные характеристики для металлической (20,10) и полупроводниковой (10,9) углеродной нанотрубки.

число слагаемых в сумме зависит от приложенного к концам трубки напряжения, для проводящей трубки оно больше или равно двум,

для диэлектрической трубки больше либо равно нулю. В диэлектрической трубке число слагаемых в формуле (4.2) будет равно нулю пока не выполнится условие  $eV \geq \frac{\Delta}{2}$ . Появление в сумме (4.2) новых слагаемых, связанное с изменением напряжения  $V$  на трубке, изменяет угол наклона на вольт-амперной характеристике нанотрубки (см. рис. 4.1).

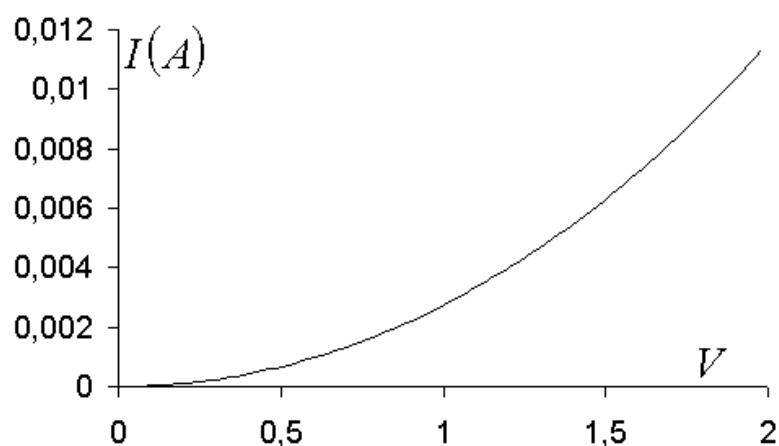


Рис. 4.2 Вольт-амперная характеристика для металлической углеродной нанотрубки (210,0).

Увеличение радиуса трубки приводит к уменьшению расстояния между минимальными энергиями  $E_{\min}^m$  с различными значениями  $m$ , что в свою очередь сгущает на вольт-амперной характеристике точки, в которых изменяется угол наклона кривой. Для трубок большого радиуса, вольт-амперная характеристика нанотрубки имеет вид кривой напоминающей параболу (см. рис. 4.2).

Приведенные нами соображения по правилам суммирования в формуле (4.2), демонстрируются на рис. 3.14, где представлены энергетические изолинии во фрагменте зоны неэквивалентных

значений квантовых чисел для углеродной нанотрубки (10,9). Энергетический шаг для изолиний выбран равным 0,1эВ, точке на рисунке соответствует значение  $(m_*, k_*)$  (3.17), при котором энергия электрона равна нулю, две прямые линии определяют разрешенные квантовые состояния бесконечно длинной нанотрубки с  $m=6$  и  $m=7$ . Как следует из рис. 3.14, линия разрешенных значений с  $m=6$  касается изолинии энергии со значением 0,42 эВ, линия с  $m=7$  касается изолинии энергии 0,78 эВ. Это обозначает, что при температуре равной нулю, трубка начинает проводить электрический ток только при напряжении  $V \geq 0,42$  В, при этих условиях открывается первый канал с  $m=6$ , при напряжении  $V=0,78$  В открывается второй канал с  $m=7$ . Соответственно на вольт-амперной характеристике нанотрубки (10,9) при температуре  $T=0$  будут наблюдаться изломы при напряжениях  $V=0,42$  В и  $V=0,78$  В. На рис. 4.1 приведена численно рассчитанная по формуле (4.2) вольт-амперная характеристика углеродной нанотрубки (10,9), на которой видны изломы при напряжениях  $V=0,42$  В и  $V=0,78$  В.

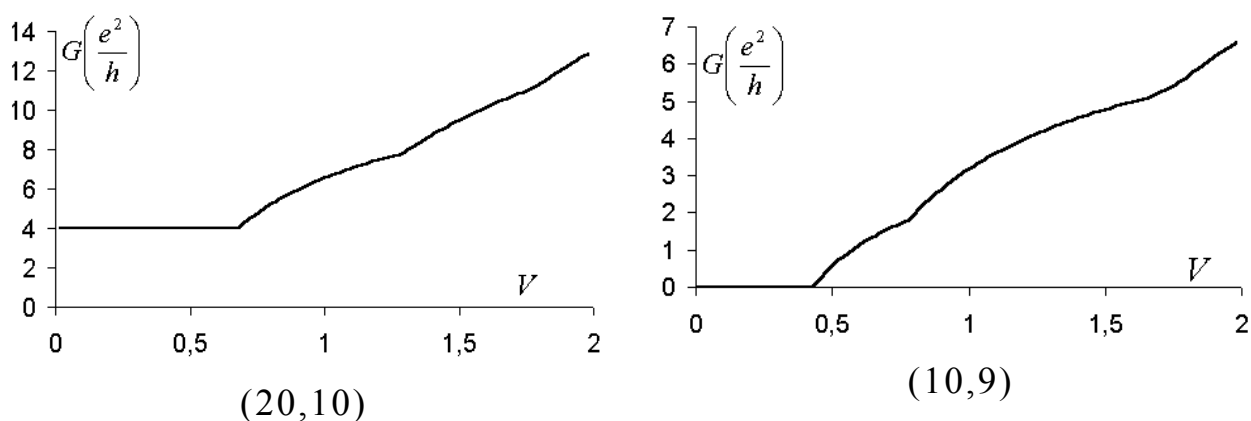


Рис. 4.3. Кондактанс для металлической и полупроводниковой углеродной нанотрубки рассчитанные теоретически.



Из (4.2) легко получить формулу для кондактанса углеродной нанотрубки при температуре равной нулю

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2}{h} \sum_m \left( 1 - \frac{E_{\min}^m}{eV} \right) \Theta(eV - E_{\min}^m), \quad (4.3)$$

в которой выполняются аналогичные правила суммирования как и формуле (4.2). Для проводящей нанотрубки одно из значений  $E_{\min}^m$  при  $m=m_*$  равно нулю, поэтому в сумме (4.3) при малом напряжении  $V$  будет только два слагаемых, каждое из которых равно единице, в результате кондактанс проводящей трубки равен  $4\left(\frac{e^2}{h}\right)$  (см. рис. 4.3), на что указывалось в работе [100]. Соответственно для диэлектрической трубки при малых напряжениях число слагаемых в формуле (4.3) равно нулю, поэтому кондактанс трубки равен нулю, при напряжении  $eV \geq \frac{\Delta}{2}$  трубка становится проводящей и в сумме (4.3) появляются отличные от нуля слагаемые.

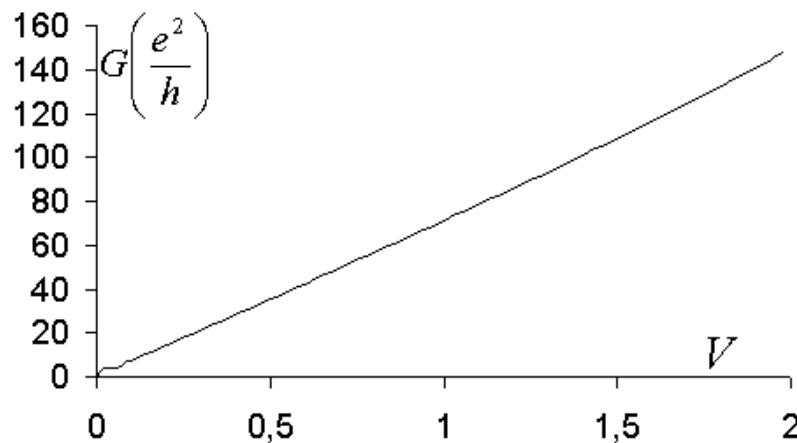


Рис.4.4. Кондактанс для металлической углеродной нанотрубки (210,0) большого радиуса.

Кондактанс для трубок большого радиуса представляет собой линейную функцию (4.3) от напряжения (см. рис. 4.4). Линейность нарушается только при малых напряжениях, что связано с малым количеством элементов в сумме (4.3).

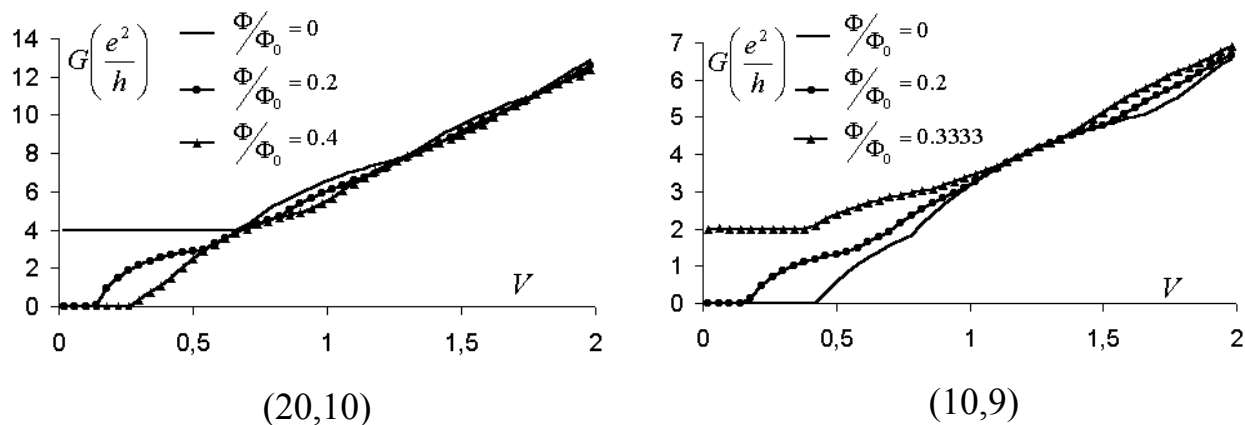


Рис. 4.5. Зависимость кондактанса для металлической и диэлектрической трубки при различных значениях отношения магнитного потока к кванту магнитного потока.

Включение магнитного поля параллельного оси углеродной нанотрубки оставляет формулу для спектра (3.11) неизменной, но в ней нужно заменить квантовое число  $m$  на  $m + \frac{\Phi}{\Phi_0}$ , где  $\Phi = \pi R^2 B$  - магнитный поток пронизывающий сечение нанотрубки,  $\Phi_0 = \frac{c \cdot \hbar}{e}$  - элементарный квант магнитного потока,  $c$  - скорость света в вакууме,  $B$  - магнитная индукция. Соответственно в магнитном поле сместится значение  $m_*$  на плоскости  $m, k$ , в которой энергия (3.13) обращается в ноль, для проводящей трубки это будет означать появление запрещенной щели в энергетическом спектре. Величину появляющейся щели в нанотрубке можно оценить по формуле (3.13),

согласно которой ширина щели будет пропорциональна значению магнитного поля.

Кондактанс при малых напряжениях принимает дискретные значения при нулевом магнитном поле (для проводящей трубки  $4\left(\frac{e^2}{h}\right)$ , а для диэлектрической 0). Включение магнитного поля приводит к смещению точки с нулевой энергией и при определенных значениях магнитного поля диэлектрическая трубка становится проводящей. Для пробоя диэлектрической трубки магнитный поток через сечение трубки должен принимать значения  $\Phi=\Phi_0/3$  или  $\Phi=2\Phi_0/3$ . Значения кондактанса при этом равно  $2\left(\frac{e^2}{h}\right)$  (см. рис. 4.5). Кондактанс для диэлектрической трубки при малых напряжениях равен половине кондактанса проводящей трубки при нулевом поле. Это вызвано включением последовательно сначала одного канала (при  $\Phi=\Phi_0/3$ ), что дает вклад  $2\left(\frac{e^2}{h}\right)$  в значение кондактанса, и потом второго (при  $\Phi=2\Phi_0/3$ ), что даст еще одно слагаемое  $2\left(\frac{e^2}{h}\right)$ .

На рис.4.5 представлены зависимости кондактанса от напряжения при разных магнитных полях. При малых напряжениях кондактанс отличается для различных магнитных потоков, что связано со слагаемыми в (4.3). При напряжениях больше одного вольта, сглаживается различие между значениями магнитных потоков. Как видно на рис. 4.5 кондактансы при больших напряжениях слабо зависят от магнитного поля.

При не нулевой температуре в формуле (4.1) необходимо учесть температурную зависимость в распределении Ферми-Дирака. Электроны из нижних энергетических зон могут под действием теплового возбуждения перейти в верхнюю зону, в результате для электронов в любом состоянии существует не нулевая вероятность того, что этот электрон участвует в

проводимости. Как следует из рис. 4.6 при повышении температуры кондактанс растет. При больших значениях температуры кривые для разных магнитных потоков сливаются в одну линию (см. рис. 4.6).

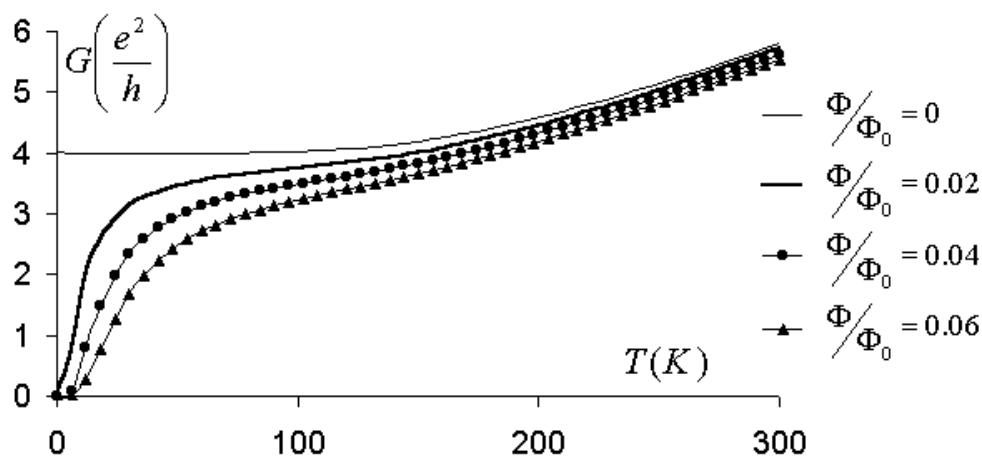


Рис. 4.6. Зависимость кондактанса при малых значениях напряжения при разных магнитных полях в зависимости от температуры трубки. Пример рассмотрен на примере трубки (210,0).

Увеличение температуры размывает дискретный характер зависимости кондактанса от напряжения. Это связано с тем, что термически возбуждается много каналов ответственных за проводимость трубки. При нулевой температуре вероятность возбуждения канала принимает значения равные 1 для включенного канала и 0 для не включенного канала, при температуре отличной от нуля эта вероятность меняется от 0 до 1 в зависимости от энергии состояния. При больших температурах кондактанс трубки слабо зависит от магнитного поля.

Дифференциальный кондактанс  $g = \frac{dI}{dV}$  (производная тока по

напряжению) более чувствителен к включению "новых" каналов проводимости при увеличении напряжения связанных с различными ветвями спектра электронов, в результате по особенностям в поведении дифференциального

кондактанса можно определить положение энергетических минимумов ветвей электронного спектра. Дифференциальный кондактанс нанотрубки при нулевой температуре имеет ступенчатый вид, увеличение температуры приводит к размытию ступенек. На рис. 4.7 представлены численные расчеты дифференциального кондактанса нанотрубки (210,0) как функции напряжения для различных температур. Из рис. 4.7 следует, повышение температуры приводит к сглаживанию особенностей дифференциального кондактанса.

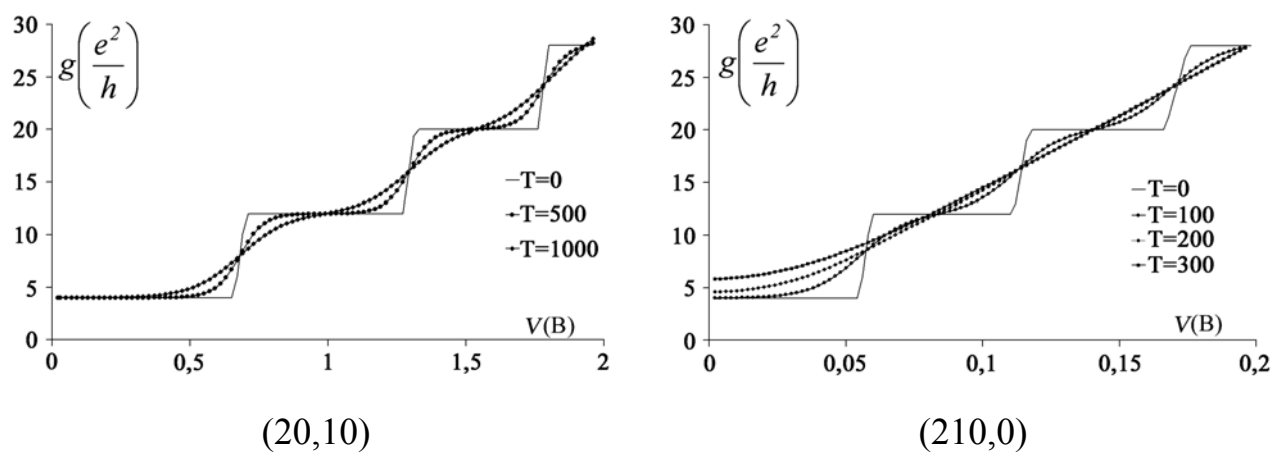


Рис. 4.7. Зависимость дифференциального кондактанса  $g$  углеродных нанотрубок (20,10) и (210,0) от напряжения при различных значениях температуры. На рис. 4.7 дифференциальный кондактанс имеет вид ступенчатой функции при нулевой температуре. Значения  $g$  принимает дискретные значения кратные  $2\left(\frac{e^2}{h}\right)$  для диэлектрической нанотрубки и  $4\left(\frac{e^2}{h}\right)$  для проводящей трубки. Скачки дифференциального кондактанса происходят при напряжениях соответствующих минимальным значениям энергии в энергетическом спектре для различных квантовых чисел  $m$ . Численные расчеты при нулевой температуре, приведенные на рисунке 4.7 для углеродных трубок различных радиусов показывают, что ширина ступеней растет с уменьшением радиуса трубки.

Отличная от нуля температура приводит к размытию ступеней функции дифференциального кондактанса. На рис 4.7 представлены численно рассчитанные зависимости дифференциального кондактанса для различных значений температуры. Увеличение температуры приводит к размыванию и сглаживанию особенностей ступенчатой функции.

## 4.2 Магнитная восприимчивость углеродной нанотрубки

При расчете термодинамического потенциала углеродной нанотрубки будем учитывать энергетический спектр  $\pi$ -электронов, который определяется через хиральность и радиус трубки, однако расчеты будут выполнены в приближении простейших моделей спектра (3.1) и (3.2). В этих моделях энергия электрона  $E_{mnk}$  зависит от трех квантовых чисел: магнитного квантового числа  $m$  (принимает дискретные значения  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ), радиального квантового числа  $n$  (принимает дискретные значения  $0, 1, 2, \dots$ ) и непрерывного квантового числа  $k$  (определяет квазиимпульс электрона вдоль трубки  $\hbar k$ ). Термодинамический потенциал электронов может быть найден по формуле

$$\Omega = -T \int_{E_{\min}}^{\infty} g(E) \ln(1 + e^{\frac{\mu - E}{T}}) dE \quad (4.4)$$

где:  $g(E) = \frac{2Lm_*}{\pi\hbar} \sum_{E_{mn0} < E} \frac{1}{\sqrt{2m_*(E - E_{mn0})}}$  — плотность связанных состояний  $\pi$ -электронов;  $\mu$  — химический потенциал;  $L$  — длина углеродной нанотрубки;  $E_{\min}$  — минимальное значение энергии,  $T$  — температура. В формуле (4.4) в приближении нулевой температуры можно точно вычислить интеграл, в результате (4.4) преобразуется к виду

$$\Omega = -\frac{4L\sqrt{2m_*}}{3\pi\hbar} \sum_{E_{mn0} \leq \mu} (\mu - E_{mn0})^{3/2} \quad (4.5)$$

Формула (4.5) позволяет вычислить термодинамический потенциал электронов в статическом магнитном поле, направленном вдоль оси трубки. При этом химический потенциал и энергетические уровни  $E_{mn0}$  являются функциями магнитного поля. Значение химического потенциала в статическом магнитном поле может быть найдено в рассматриваемом низкотемпературном приближении из формулы

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{2L\sqrt{2m_*}}{\pi\hbar} \sum_{E_{mn0} \leq \mu} (\mu - E_{mn0})^{1/2} \quad (4.6)$$

Полное число электронов на трубке  $N$  в (4.6) можно найти из следующих соображений: у каждого атома углерода имеется один  $\pi$  - электрон, число атомов на трубке можно определить из отношения площади трубки к площади, занимаемой одним атомом. В результате формулу (4.6) можно переписать в следующем виде

$$\frac{\pi^2 R \hbar}{S_{at} \sqrt{2m_*}} = \sum_{E_{mn0} \leq \mu} (\mu - E_{mn0})^{1/2} \quad (4.7)$$

где  $R$  - радиус трубки,  $S_{at}$  - площадь, приходящая на один атом.

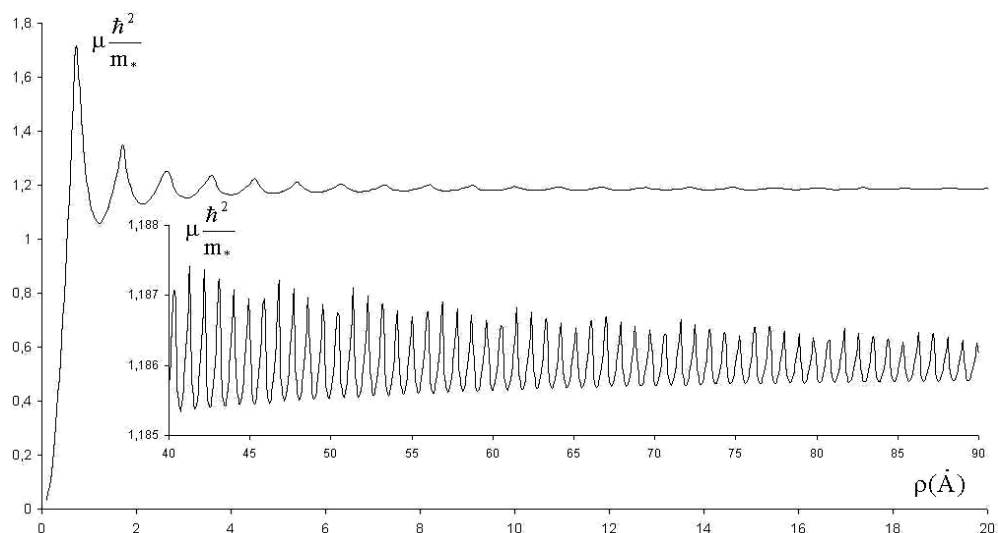


Рис. 4.8. Зависимость химического потенциала от значения радиуса для однослойных нанотрубок.

На рис. 4.8 приведены расчеты химического потенциала (4.7) однослойных нанотрубок различного радиуса в приближении нулевой температуры, вычисленные в обсуждаемых моделях спектра электронов. Имеющиеся колебания химического потенциала связаны с пересечением термов  $E_{mn0}$  уровня химпотенциала  $\mu$ , которое может иметь место для трубок различного радиуса. Как следует из рис. 4.8, периодичность по радиусам трубок составляет порядка  $0,9 \text{ \AA}$ , при увеличении радиуса трубки амплитуда колебаний химического потенциала падает, и при радиусах трубок больше  $40 \text{ \AA}$  составляет не больше 0,5 процента от  $\mu$ .

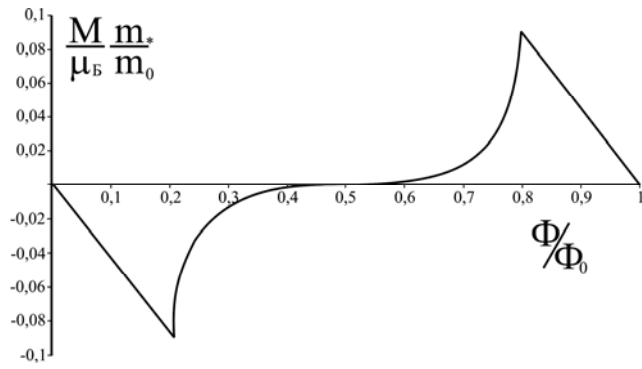
В дальнейшем при расчетах химического потенциала нанотрубки в магнитном поле не будет учитываться зависимость химического потенциала от магнитного поля, так как трубка представляет собой нанообъект всегда находящийся в контакте с макроскопической средой, поддерживающей заданное значение химического потенциала. Данное обстоятельство, по-видимому, всегда проявляется в экспериментах и для интерпретации экспериментальных данных должно учитываться.

Намагниченность и восприимчивость углеродной нанотрубки могут быть вычислены по стандартным формулам [101]

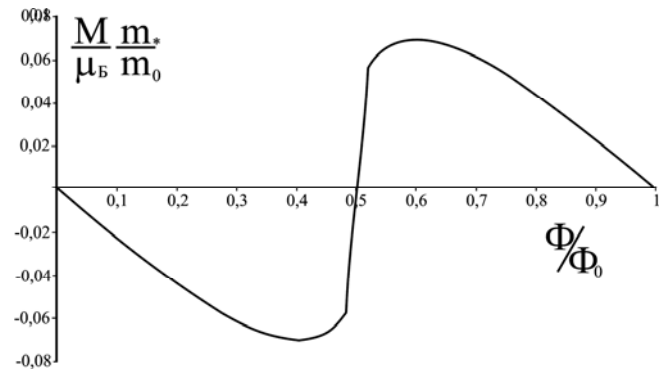
$$\begin{aligned} M &= -\frac{\partial \Omega}{\partial H}, \\ \chi &= -\frac{\partial^2 \Omega}{\partial H^2}. \end{aligned} \tag{4.8}$$

Как видно из рис. 4.9, магнитный момент однослойной нанотрубки в модели электрона на цилиндрической поверхности представляет собой симметричный график относительно  $\Phi/\Phi_0 = 0,5$  с периодичностью по магнитному полю с периодом  $\Phi/\Phi_0 = 1$ . Похожие результаты были получены в работе [94].



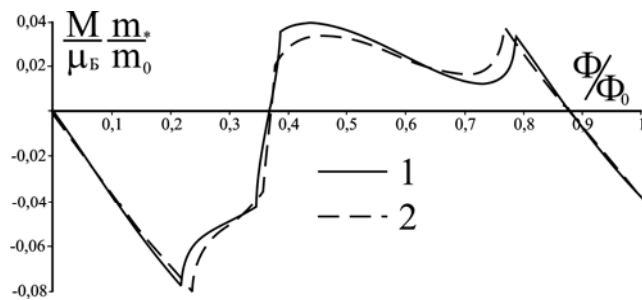


а)  $R = 20 \text{ \AA}$

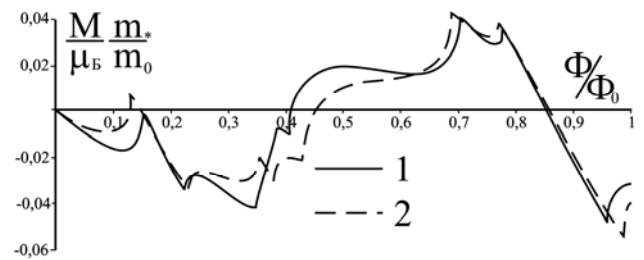


б)  $R = 23.44 \text{ \AA}$

Рис. 4.9. Зависимость магнитного момента (на один атом) от значения магнитного потока для однослойных трубок различного радиуса для модели электрона на цилиндрической поверхности.



а)  $R_1 = 20 \text{ \AA}$   $R_2 = 23.44 \text{ \AA}$



б)  $R_1 = 20 \text{ \AA}$   $R_2 = 23.44 \text{ \AA}$   $R_3 = 26.88 \text{ \AA}$

Рис. 4.10. Намагниченность для системы трубок в зависимости от магнитного поля, тонкой линией (1) – модель электрона на цилиндрической поверхности, жирной (2) – модель дельтообразных цилиндрических потенциальных ям.

Магнитный момент многослойной нанотрубки (см. рис. 4.10) в модели электрона на цилиндрической поверхности и электрона в поле дельтообразных цилиндрических потенциалов будут различны в силу различия спектров для каждого из этих случаев (см. рис. 3.3).

#### **Выводы по главе 4**

1. Рассчитаны и проанализированы вольт-амперные характеристики и кондактансы углеродных нанотрубок для энергетического спектра найденного из приближения сильной связи. Расчеты вольт-амперной характеристики и кондактанса выполнены с учетом температур и магнитных полей направленных вдоль оси трубки.

2. Проведены расчеты намагниченности углеродных нанотрубок с использованием различных энергетических спектров найденных из простых моделей.

## Заключение

В целом по работе можно сделать следующие краткие выводы:

- Проведена классификация нанотрубок по их симметрии.
- Используя симметрию трубок-составляющих двухслойной нанотрубки, исследовано поведение энергии связи двухслойной трубки связанное с ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. Определены минимумы энергии взаимодействия двух трубок при их относительном сдвиге и повороте.
- Представляя нанотрубку как набор дискретных спиралей, рассчитан структурный фактор произвольной нанотрубки.
- Рассмотрены феноменологические модели энергетических спектров электронов на поверхности однослойной нанотрубки.
- Рассчитаны численно вольт–амперные характеристики и кондактанс идеальной нанотрубки, расчет сделан в баллистическом приближение с использованием однопараметрической модели сильной связи.
- Исследованы зависимости кондактанса от величины магнитного поля направленного вдоль оси трубки и от температуры в широкой области полей и температур.
- Проведен численный расчет магнитной восприимчивости углеродных проводящих трубок с использованием простой модели спектра электронов.

## Список литературы

1. N. Hamada, S. Sawad, A. Oshiyama New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules // *Phys. Rev. Lett.* **68** 1579 (1992)
2. S. Iijima, T. Ichihashi Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature (London)* **363** 603 (1993)
3. M.S. Dresselhaus Down the straight and narrow // *Nature (London)* **358** 195 (1992)
4. R. Saito, M. Fujita, G. Dreselhaus, M.S. Dreselhaus Electronic structure of chiral graphene tubules // *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
5. J. C. Charlier, J.P. Michenaud Energetics of multilayered carbon tubules // *Phys. Rev. Lett.* **70** 1858 (1993)
6. K. Harigaya From  $C_{60}$  to a fullerene tube: Systematic analysis of lattice and electronic structures by the extended Su-Schrieffer-Heeger model // *Phys. Rev. B* **45** 12071 (1992)
7. A. Thess, R. Lee Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // *Science* **273** 483 (1996)
8. D. Bernaerts et al. in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Eds H Kuzmany et al.) (Singapore: World Scientific, 1995) p. 551
9. V.Z. Mordkovich, M. Baxendale, S. Yoshimura Intercalation into carbon nanotubes // *Carbon* **34** 1301 (1996)
10. V.Z. Mordkovich et al. In *New Horizons of p-Electron Materials* (Berlin: Springer-Verlag, 1997)
11. R.S. Ruoff, J. Tersoff, C.L. Donald, S. Subramoney, B. Chan Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces // *Nature (London)* **364** 514 (1993)
12. O. Zhou, R.M. Fleming Defects in nanostructures // *Science* **263** 1744 (1994)
13. M. Kosaka, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki Annealing effect on carbon nanotubes. an esr study // *Chem. Phys. Lett.* **233** 47 (1995)

14. L.A. Bursill, J.L. Peng, X.D. Fan Joint density of states of wide-band-gap materials by electron energy loss spectroscopy // *Modern Physc. Lett. B* **12** 1161 (1998)
15. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J.B. Nagy A formation mechanism for catalytically grown Helix-Shaped graphite nanotubes // *Science* **265** 635 (1994)
16. D.N. Weldon, W.J. Blau, H.W. Zandlbergen A high resolution electron microscopy investigation of curvature in carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett* **241** 365 (1995)
17. R.S. Ruoff, D.C. Lorents Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes // *Carbon* **33** 925 (1995)
18. E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes // *Science* **277** 1971 (1997)
19. S.B. Sinnott, O.A. Shederjva, C.T. White, D.W. Brenner Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations // *Carbon* **36** 1 (1998)
20. J. Bernholc, C. Brabec, M. Nadelli, M. Buongiorno, A. Maiti, C. Roland, B.I. Yacobson Theory of growth and mechanical properties of nanotubes // *Appl. Phys. A* **67** 39 (1998)
21. S.A. Chesnokov, V.A. Nalimova, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, J.E. Fischer Mechanical Energy Storage in Carbon Nanotube Springs // *Phys Rev. Lett.* **82** 343 (1999)
22. J.N. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, B. Mc Carthy, W. Blau, R.C. Barklie Physical doping of a conjugated polymer with carbon nanotubes // *Synth. Met.* **102** 1174 (1999)
23. A.B. Dalton, R.C. Barklie, J.N. Coleman, S. Curran, A.P. Davey, B. Mc Carthy, W. Blau Physical doping of a conjugated polymer with carbon nanotubes // *Synth. Met.* **102** 1174 (1999)

24. H.S. Woo, R. Czerw, S. Webster, D.L. Carroll, J.W. Park, J.H. Lee Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer // *Synth. Met.* **116** 369 (2001)
25. L. Dai Advanced syntheses and microfabrications of conjugated polymers, C<sub>60</sub>-containing polymers and carbon nanotubes for optoelectronic applications // *Polym. Adv. Technol.* **10** 357 (1999)
26. P.M. Ajayan, O. Stephan Aligned carbon nanotube-arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite // *Science* **265** 1212 (1994)
27. L. Jin, C. Bower, O. Zhou Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching // *Appl. Phys. Lett.* **73** 1197 (1998)
28. R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E.C. Dickey, J. Chen Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization // *Chem. Phys. Lett.* **303** 467 (1999)
29. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes // *Science* **290** 1331 (2000)
30. P. Calvert Nanotube composites: A recipe for strength // *Nature (London)* **399** 210 (1999)
31. N.J. Coleman, S. Curran, A.B. Dalton, A.P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, R.C. Barklie Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite // *Phys. Rev. B* **58** 7492 (1998)
32. L. Sun, R.M. Crooks fabrication and characterization of single pores for modeling mass transport across porous membranes // *Langmuir* **15** 738 (1999)
33. C.L. Xu, B.Q. Wei, R.Z. Ma, J. Liang, X.K. Ma, D.H. Wu Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties // *Carbon* **37** 855 (1999)
34. Ming Zhang, J.H. Zhao, Zh. Wu, B.Q. Wei, Ji Liang, L.M. Cao, Y.F. Xu, W.K. Wang Large-area synthesis of carbon nanofiber films // *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 2109 (1998)

35. S.-L. Huang, M.R. Koblischka, K. Fossheim, T.W. Ebbesen, T.H. Johansen Microstructure and flux distribution in both pure and carbon-nanotube-embedded  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\Delta}$  superconductors // *Physica C* **311** 172 (1999)
36. P. Yang, C.M. Lieber Nanorod-superconductor composites: a pathway to materials with high critical current densities // *Science* **273** 1836 (1996)
37. Ch. Laurent, A. Peigney, A. Rousset Synthesis of carbon nanotube-Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite powders by selective reduction of different  $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  solid solutions // *J. Mater. Chem.* **8** 1263 (1998)
38. Ch. Laurent, A. Peigney, E. Flahaut, A. Rousset Synthesis of single-walled carbon nanotube-co-mgo composite powders and extraction of the nanotubes // *J. Mater. Chem.* **10** 249 (2000)
39. R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov Carbon nanotube actuators // *Science* **284** 1340 (1999)
40. J. N. Barisci, G.G. Wallace, R.H. Baughman Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions // *J. Electroanal. Chem.* **488** 92 (2000)
41. J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // *Nature (London)* **391** 59 (1998)
42. M. Bockrath, D.H. Cobden Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes // *Science* **275** 1922 (1997)
43. P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes // *Nature (London)* **391** 466 (1998)
44. J. Han, M.P. Anantram, R.Z. Jaffe, J. Kong, H. Dai Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions // *Phys. Rev. B* **57** 14983 (1998)
45. R.D. Antonov, A.T. Johnson Subband Population in a Single-Wall Carbon Nanotube Diode // *Phys. Rev. Lett.* **83** 3274 (1999)
46. A.A. Farajian, K. Esfarjani, Y. Kawazoe Localized basis set optimization // *Computational Materials Science* **15** 351 (1999)

47. A.A. Odintsov, Y. Tokura Contact phenomena in carbon nanotubes // *J. Phys. B* **118** 509 (2000)
48. S.J. Tans, A.R.M. Versueren, C. Dekker Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube // *Nature (London)* **393** 49 (1998)
49. Z. Yao, H.W.Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker Carbon nanotube intramolecular junctions // *Nature (London)* **402** 273(1999)
50. L. Roschier, J. Penttila, M. Martin, P. Hakonen, M. Paalanen, U. Tapper, U.I. Kauppinen, C. Journet, P. Bernier Single-electron transistor made of multiwalled carbon nanotube using scanning probe manipulation // *Appl. Phys. Lett.* **75** 728 (1999)
51. H. Nishijima, S. Akita, Y. Nakayama Carbon nanotube tips for a scanningprobe microscope: their fabrication and properties // *Jpn. J. of Phys. D: Appl. Phys.* **32** 1044 (1999)
52. Y.-K. Kwon, D. Tomanek, S. Iijima “Bucky Shuttle” Memory Device: Synthetic Approach and Molecular Dynamics Simulations // *Phys. Rev. Lett.* **82** 1470 (1999)
53. B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi Encapsulated C<sub>60</sub> in carbon nanotubes // *Nature (London)* **396** 323 (1998)
54. B.W. Smith, D.E. Luzzi Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis // *Chem. Phys. Lett.* **321** 169 (2000)
55. D.E. Luzzi, B.W. Smith Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials // *Carbon* **38** 1751 (2000)
56. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing // *Science*, **289** 94 (2000)
57. T.W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, S.-Y. Wu Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // *Nature (London)* **405** 769 (2000)
58. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita Recent development of carbon materials for li ion batteries // *Carbon* **38** 183 (2000)



59. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu First-principles study of li-intercalated carbon nanotube ropes // *Phys. Rev. Lett.* **85** 1706 (2000)
60. C. Bower, S. Suzuki, K. Tanigaki, O. Zhou Synthesis and structure of pristine and alkali-metal-intercalated single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. A* **67** 47 (1998)
61. A. Claye, J.E. Fischer, A. Metrot Kinetics of alkali insertion in single wall carbon nanotubes: an electrochemical impedance spectroscopy study // *Chem. Phys. Lett.* **330** 61 (2000)
62. E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes // *Carbon* **37** 61 (1999)
63. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita Recent development of carbon materials for li ion batteries // *Carbon*, **38** 183 (2000)
64. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature (London)* **386** 377 (1997)
65. C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.M. Cong, M.S. Dresselhaus Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature // *Science* **286** 1127 (1999)
66. Y. Ye, C.C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A.G. Rinzler, D. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* **74** 2307 (1999)
67. H. Yorikawa, S. Muramatsu Electronic properties of semiconducting graphitic microtubules // *Phys. Rev. B* **50** 12203 (1994)
68. А.В. Елецкий Углеродные нанотрубки // *УФН* **167** 9 945 (1997)
69. А.В. Елецкий Эндоедральные структуры (Обзоры актуальных проблем) // *УФН* **170** 2 113 (2000)
70. А.В. Елецкий Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *УФН* **174** 11 1191 (2004)
71. Э.Г. Раков Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии* **70** 10 934 (2001)

72. H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy // Nature (London) **384** 147 (1996)
73. А.В. Елецкий Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства (Обзоры актуальных проблем) // УФН **172** 4 401 (2002)
74. Н.В. Хохряков, F.S. Melchor Электронные свойства контактов идеальных углеродных нанотрубок // Химическая физика и мезоскопия 1 N2.
75. M. Damnjanovic, I. Milosevic, T. Vukovic, R. Sredanovic Symmetry and lattices of single-wall nanotubes // J. Phys. A **32** 4097 (1999)
76. Дж. Эллиот, П. Добер Симметрия в физике Том 1. М. Мир 364 (1983)
77. L.A. Girifalco, M. Hodak Fullerenes inside carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes: optimum and maximum sizes // Chem. Phys. Lett. **350** 405 (2001)
78. Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов, В.А. Беликов Классификация двухслойных нанотрубок с соизмеримыми структурами слоев // ФТТ **45** 7 (2003)
79. A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi Smoothest bearings: interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. **85** 4727 (2000)
80. Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи химии **70** 2 (2001)
81. Б.К. Вайнштейн Современная кристаллография (в четырех томах). Том 1. симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М. Наука (1979)
82. Ч. Кантор, П. Шиммел Биофизическая химия. Том 2. М:Мир 493 (1984)
83. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев, М.А. Костенкова Симметричный анализ многослойных нанотрубок // Труды XXX Международной зимней школы по теоретической физике “Коуровка–2004”. ИФМ УрОРАН. Екатеринбург. 2004. С.53.
84. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Нанодвижители на основе углеродных нанотрубок // Труды XI Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК–2004). Москва. Институт кристаллографии РАН. 2004г. С.444.

85. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Симметричный анализ относительных движений в двухслойной нанотрубке // Письма в ЖТФ. 2005. Т.31. В.16. С.42–48.
86. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Симметричный анализ относительных движений в двухслойной нанотрубке // Труды XXXI Международной зимней школы по теоретической физике “Коуровка–2006”. ИФМ УрОРАН. Екатеринбург. 2006. С.46.
87. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Структурный фактор многослойной углеродной нанотрубки. Симметричный анализ. // Тезисы докладов 5–ой Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. М.: ИК РАН. 2005. С.289.
88. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Электронный спектр многослойной углеродной нанотрубки в модели цилиндрических потенциальных ям // Труды XXIX Международной зимней школы по теоретической физике “Коуровка–2002”. ИФМ УрОРАН. Екатеринбург. 2002. С.169–170.
89. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Феноменологические модели электронных спектров углеродных нанотрубок // Труды XXXI Международной зимней школы по теоретической физике “Коуровка–2006”. ИФМ УрОРАН. Екатеринбург. 2006. С.47.
90. А.С. Давыдов Квантовая механика М. Наука 1973 С.748
91. Л.И. Магарилл, Д.А. Романов, А.В. Чаплик Баллистический транспорт и спин-орбитальное взаимодействие двухмерных электронов на цилиндрической поверхности // ЖЭТФ 1998 **113** 4 1411
92. Л.И. Магарилл, А.В. Чаплик Влияние спин-орбитального взаимодействия двумерных электронов на намагниченность нанотрубки // ЖЭТФ 1999 **115** 4 1478
93. Л.И. Магарилл, М.В. Энтин Электроны в криволинейной квантовой проволоке // ЖЭТФ 2003 **123** 4 897

94. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, C. Eklund Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes Academic Now York (1996)
95. А.В. Котосонов, В.В. Атражев Особенности электронной структуры углеродных многослойных нанотрубок // Письма в ЖЭТФ 2000 **72** 2 76
96. А.А. Овчинников, В.В. Атражев Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок // ФТТ 1998 **40** 10 1950
97. С.С. Савинский, А.В. Белослудцев Кондактанс однослойных углеродных нанотрубок в однопараметрической модели сильной связи // ФТТ. 2004. Т.46. В.7. С.1333
98. Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, Г.Г. Федорук, С.А. Вырко Модель электронной структуры наполненной металлом углеродной нанотрубки // ФТТ 2000 **42** 10 1911
99. В.Я. Демиховский, Г.А. Вугалтер Физика квантовых низкоразмерных структур Логос М 248 (2000)
100. А.В. Белослудцев Численный расчёт вольтамперной характеристики идеальной нанотрубки // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов–2003". Сборник тезисов, секция физика. Москва. МГУ. 2003. С. 249.
101. О. Маделунг Теория твердого тела М. Наука (1980)