

Таммовские состояния и квантовые точки в углеродных и гетероатомных нанотрубках

© И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский*

Институт элементоорганических соединений Российской академии наук,
117813 Москва, Россия

* Институт биохимической физики Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

E-mail: stan@ineos.ac.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 1998 г.)

В π -приближении обсуждается электронное строение C–BN-нанотруб. Исследованы два типа таких структур с топологией $(n, 0)$ -тубуленов: 1) полубесконечные C–BN- и C-нанотрубы; 2) C–BN-нанотрубы, состоящие из двух полубесконечных BN-нанотруб, связанных между собой углеродным фрагментом C_{mn} кольцевой формы. Показано, что в первом случае при определенных условиях могут существовать уровни энергии (таммовские уровни), волновые функции которых локализованы на концевом фрагменте. Во втором случае существуют связанные состояния, локализованные на атомах углеродного фрагмента. Установлено, что если на конце полубесконечной BN-нанотрубы расположен остаточный протяженный кластер углерода цилиндрической формы, то такую систему можно рассматривать как простейшую модель квантовой точки. Аналогичным образом интерпретируются и C–BN-нанотрубы, в которых углеродный фрагмент связывает две полубесконечные BN-нанотрубы. Предложен простой аналитический метод для нахождения таммовских уровней энергии в гетероатомных нанотрубках.

Среди наночастиц, которые получены к настоящему времени, особый интерес представляют трубчатые структуры, состоящие из атомов двух или большего числа элементов. Электронные свойства таких гетероатомных тубулярных форм зависят от их протяженности, от диаметра, от взаимного расположения атомов и от строения концевых фрагментов, которые могут быть как закрытыми, так и открытыми. Типичными примерами гетероатомных структур являются трубчатые формы нитридов бора и карбонитридов бора [1–4]. Следует отметить, что ширина запрещенной зоны, отделяющей валентную зону от зоны проводимости, в электронных спектрах трубчатых нитридов бора достаточно велика (по некоторым оценкам, она может достигать 5–6 eV) и слабо зависит от диаметра тубулена. В углеродных же тубуленах ширина запрещенной зоны сильно зависит от их диаметра и изменяется в пределах от 0 до 2–3 eV. Кроме того, потенциал ионизации атома углерода близок к среднему значению потенциалов ионизации атомов N и B. Поэтому следует ожидать, что при внедрении кластеров углерода в гексагональную решетку нитридов бора, расположенную на цилиндрической поверхности, в запрещенной зоне таких систем могут появляться либо дискретные уровни энергии (таммовские уровни), либо минизоны. В настоящей работе проведено моделирование электронных спектров некоторых таких тубулярных форм углерода и карбонитрида бора. Рассматриваются тубулены двух типов: (1) полубесконечные C–BN- или C-нанотрубы (рис. 1, *a*); (2) C–BN-нанотрубы, состоящие из двух полубесконечных BN-нанотруб, связанных между собой углеродным графитоподобным фрагментом цилиндрической формы (рис. 1, *b*).

1. Методика расчета

Электронное строение достаточно протяженного тубулена регулярной структуры (но конечных размеров) можно исследовать в двух приближениях: в терминах бесконечной периодической трансляционно-симметричной модели или с помощью полубесконечной модели. Первый подход дает возможность найти зоны непрерывного спектра, рассчитать дисперсионные кривые и связанные с ними различные усредненные характеристики тубулена (например, такие как плотность состояний, среднее значение полной энергии, эффективные заряды на атомах элементарного фрагмента и др.). В рамках полубесконечной модели можно исследовать более тонкие детали спектра, и в частности дискретный спектр, появление которого связано с конечными размерами кластера или с наличием концевых групп. Впервые возможность существования дискретных уровней энергии и соответствующих им локализованных волновых функций (локальных состояний) в одномерных кристаллах доказал Тамм еще в 1932 г. [5]. Не будем вдаваться в более детальную терминологию, используемую для классификации таких состояний в кристаллах, и будем называть их таммовскими уровнями энергии [6].

Ограничимся исследованием спектров тубулярных наноструктур с топологией, базирующейся на топологии $(n, 0)$ -туб.

Рассмотрим подробно случай полубесконечных C–BN- или C-тубуленов. Проиллюстрируем используемую далее методику для нахождения локальных состояний на примере $(n, 0)$ -тубулена карбонитрида бора, в котором концевым фрагментом является цилиндрический кластер углерода, состоящий из $s = 2l$ циклических углеродных цепочек C_{2n} , связанных между собой и с атомами

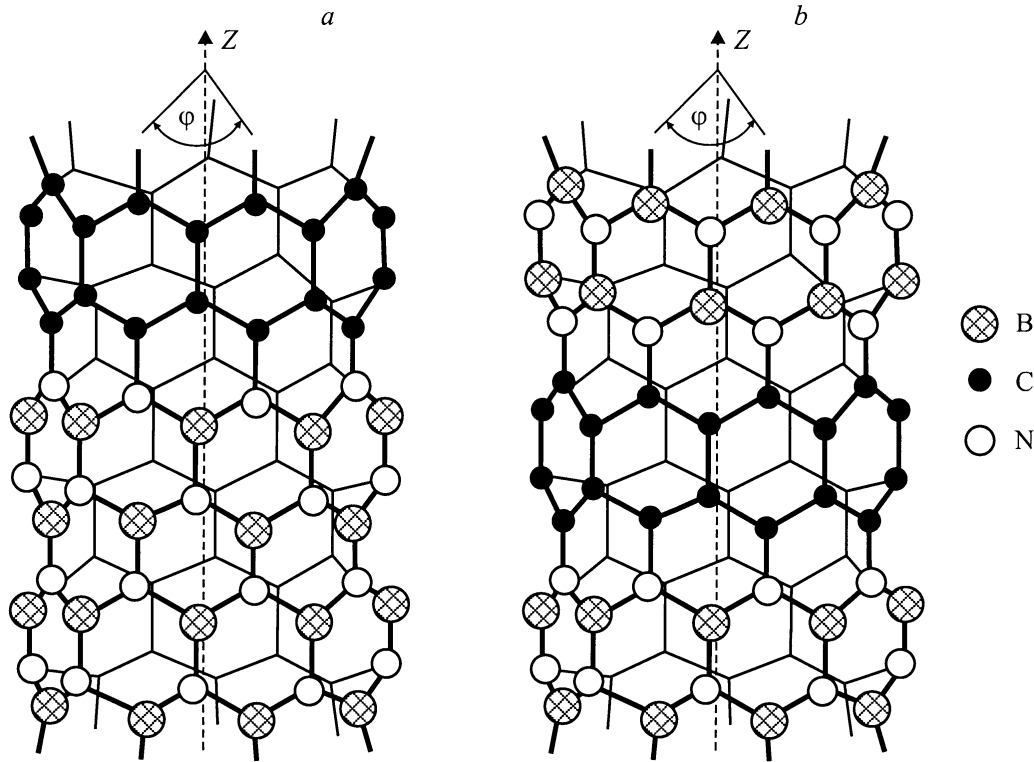


Рис. 1. Структура $(n, 0)$ -тубуленов карбонитрида бора двух типов: *a* — углеродный кластер цилиндрической формы расположен на конце тубулярного нитрида бора с открытым концом (тубулен типа 1); *b* — углеродный кластер цилиндрической формы соединяет два полубесконечных фрагмента тубулярного нитрида бора (тубулен типа 2); $\varphi = 2\pi/n$.

нитрида бора химическими связями, которые образуют гексагональную сетку на цилиндрической поверхности (рис. 1, *a*).

Вспользуемся топологическим приближением (методом Хюккеля), в котором учитываются только π -орбитали и π -электроны от каждого атома, при этом взаимодействием между несоседними центрами пренебрегается. Заметим, что если каждый атом С поставляет в π -электронную систему тубулена по одному электрону, то в случае азота таких электронов два, а у атома бора нет π -электронов, но у этого атома имеется вакантная π -орбиталь, которая может принимать на себя π -электроны от соседних атомов. Это приводит к альтернированию эффективных зарядов на атомах в нитридах бора.

В тубуленах карбонитрида бора возможны только следующие типы параметров кулоновских α_x и резонансных β_{xy} интегралов, характеризующих энергии атомных орбиталей и энергии их взаимодействия: $\alpha_C = \alpha$, $\alpha_N = \alpha + h_N\beta$, $\alpha_B = \alpha + h_B\beta$, $\beta_{BN} = k_{BN}\beta$, $\beta_{BC} = k_{BC}\beta$, $\beta_{CC} = \beta$, $\beta_{NC} = k_{NC}\beta$. В дальнейшем значение кулоновского интеграла для атома С принимается за начало отсчета, а модуль резонансного интеграла $\beta_{CC} = \beta$ — за единицу энергии. Значения параметров k_{xy} и h_{xy} , используемые далее при расчете конкретных систем,

соответствуют данным, приведенным в монографии [7], а именно предполагалось, что $k_{BN} = 0.9$, $h_B = -1.0$, $h_N = 1.5$, $k_{BC} = 0.7$, $k_{NC} = 1.0$. В топологическом приближении Хюккеля электронное строение гетероатомного тубулена описывается матричным гамильтонианом \mathbf{H} , записанным в базисе атомных π -орбиталей. Номера строк и столбцов этого оператора являются номерами атомов. Диагональные элементы гамильтониана \mathbf{H} равны соответствующим значениям параметров h_x , а недиагональные элементы $\mathbf{H}_{i,j}$ отличны от нуля только в том случае, когда атомы i и j смежны, при этом $\mathbf{H}_{i,j} = k_{i,j}$. Предполагаем, что рассматриваемый тубулен имеет группу симметрии C_n . Используя теорию представлений групп, можно провести факторизацию матричного уравнения Шредингера

$$\mathbf{H}\phi = E\phi. \quad (1)$$

В результате получим, что уравнение (1) распадается на n -уравнений с эффективными гамильтонианами $\mathbf{H}^{(j)}$ ($j = 0, 1, \dots, n-1$), имеющими блочную структуру

$$\mathbf{H}^{(j)} = \begin{vmatrix} H_{11}^{(j)} & H_{12}^{(j)} \\ H_{21}^{(j)} & H_{22}^{(j)} \end{vmatrix}.$$

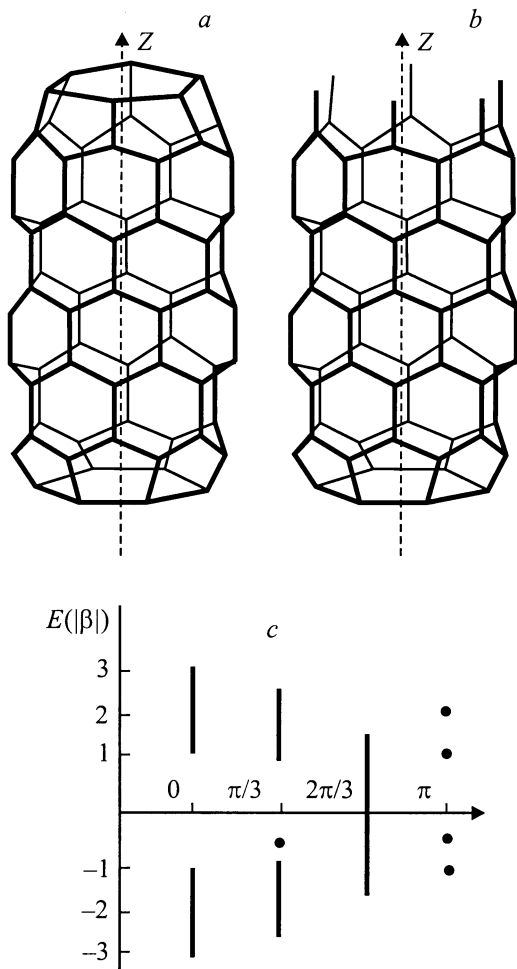


Рис. 2. *a* — структура кластера D_{6d} - C_{72} -предшественника (6, 0)-тубулена; *b* — фрагмент полубесконечного тубулена (6, 0) с закрытым концом; *c* — схематичное представление спектра полубесконечного (6, 0) тубулена с закрытым концом; указаны компоненты спектра, соответствующие значениям углов $\varphi = \pi j/3$, при $j = 0, 1, 2, 3$.

из таких уровней энергии, равный -0.4142 , существует при всех значениях m . Соответствующая волновая функция локализована только на атомах шестичленного цикла крышки и атомах ближайшего к ней слоя. При $m < 5$ этот уровень энергии двукратно вырожден и является верхним уровнем, занятым двумя электронами. При больших значениях m происходит его поглощение квазинепрерывным спектром.

Отметим, что в случае открытого ($n, 0$)-тубулена на его конце могут находиться различные функциональные группы. Применение описанной выше методики позволяет легко найти порождаемые ими локальные состояния и соответствующие им уровни энергии. Детальная структура спектров некоторых систем такого типа подробно обсуждается в [11]. (См. также [12], где использован другой подход для нахождения таммовских уровней энергии в углеродных нанотрубках).

2) В качестве второго примера рассмотрим полубесконечную линейную цепочку вида $X-Y-X-Y-\dots X-Y-\dots$, образованную атомами двух типов X и Y с кулоновскими интегралами h_x и h_y и с чередующимися длинами соседних связей, что приводит к двум различным значениям резонансных интегралов (k_1 и k_2). Следует отметить, что к этой модели сводится исследование спектров операторов $\mathbf{H}^{(j)}$ ($j = 0, 1, \dots, n$), порождаемых полубесконечным с открытым концом ($n, 0$)-тубулярным нитридом бора. В данном случае спектр состоит из двух зон

$$\left[- (h_x + h_y) \pm 0.5 \left((h_x - h_y)^2 + 4(k_1 + k_2)^2 \right)^{1/2}; \right. \\ \left. - (h_x + h_y) \pm 0.5 \left((h_x - h_y)^2 + 4(k_1 - k_2)^2 \right)^{1/2} \right]$$

(знаки "плюс" соответствуют валентной зоне). Ширина запрещенной зоны $\Delta\varepsilon$ равна следующей величине:

$$\Delta\varepsilon = \left((h_x - h_y)^2 + 4(k_1 - k_2)^2 \right)^{1/2}. \quad (4)$$

Кроме того, в запрещенной зоне возможно появление дискретного уровня энергии, совпадающего со значением $E = h_x$. Этому уровню энергии соответствует волновой вектор Z с компонентами $Z = (1, 0, (-k_1/k_2), 0, (k_1/k_2)^2, 0, \dots)$. Если $|k_1/k_2| < 1$, то точка $E = h_x$ является дискретным уровнем энергии, волновая функция которого локализована в основном на граничном атоме X . Из формулы (4) следует, что при $k_1 = k_2$ $\Delta\varepsilon = (h_x - h_y)$. В случае $X=B$, $Y=N$ $\Delta\varepsilon = 2.5|\beta|$. При значении $\beta = -2.4$ eV найдем, что $\Delta\varepsilon = 6.0$ eV.

2. Результаты численного моделирования

В этом разделе приведены результаты компьютерного моделирования π -электронных спектров некоторых тубуленов типа 1 и 2, представленных на рис. 1, *a, b*.

2.1. Тубулены типа 1. Рассматривались системы, содержащие на границе "висячие связи" N-C или C-C. Предполагалось, что порядок оси симметрии тубулена n принимает значения 5, 6, 9, 27, а число циклических слоев из кластеров углерода s равно 1 или 5. Установлено, что при $s = 1$ в таких нанотрубках малого диаметра D ($n = 5, 6$, $D = 0.78n$) появляются три локальных состояния. Энергии двух из них расположены на непрерывном спектре соответствующего нитрида бора, а энергия третьего состояния лежит в запрещенной зоне ниже значения кулоновского интеграла α_c , значение которого было выбрано равным 6.2 eV (в расчетах использовано спектроскопическое значение резонансного интеграла $\beta = -2.4$ eV). При увеличении диаметра тубулена наблюдается тенденция к образованию в запрещенной зоне квазиминизоны ширины 0.5 eV, отстоящей от зоны проводимости BN-нанотрубы на 1.7 eV.

В случае $s = 5$ число локальных состояний, энергии которых находятся в запрещенной зоне BN-тубулена, увеличивается. Для (27,0)-тубулена, имеющего диаметр 21 Å, спектр локальных состояний состоит из трех минизон. Одна из них — заполненная, распложена вблизи валентной зоны и отстоит от ближайшей вакантной минизоны на 2 eV.

2.2. Тубулены типа 2. Мы ограничились анализом π -электронного спектра конечного (6, 0)-кластера $[C_4B_{16}N_{16}]_6$, имеющего симметрию D_{6h} . Установлено, что в этом случае в запрещенной зоне, соответствующей (6, 0)-нитриду бора, появляется шесть дискретных уровней энергии, волновые функции которых локализованы на углеродном фрагменте, при этом четыре из них с энергиями -1.39 , -1.15 и -0.50 (в ед. $|\beta|$) заполнены, а две с энергиями 0.36 и 0.35 (в ед. $|\beta|$) вакантны. При значении $\beta = -2.4$ eV разность в энергии нижнего вакантного и верхнего занятого уровней составляет 1.7 eV. Отметим, что в работе [13] показано, что аналогичную структуру имеет и спектр тубулярных кластеров $[(BN)_3C_2(BN)_3]_n$ при $n = 9, 24$ и 72 .

Из приведенных выше результатов следует, что в гетероатомных тубулярных структурах типа 1 и 2, состоящих из достаточно протяженных фрагментов нитрида бора и конечных кластеров углерода, в запрещенной зоне нитрида бора появляются дискретные уровни энергии, которым соответствуют волновые функции, локализованные на кольцевых углеродных фрагментах, при этом занятые уровни энергии отстоят от вакантных на величину близкую к 1.5 eV. Поэтому системы типа 1 и 2 должны проявлять свойства, характерные для квантовых точек. Отметим также, что локализация волновых функций может встречаться как в тубулярных C–BN-сверхрешетках регулярного строения, так и в квазиодномерных системах, образованных из фуллеренов C_{60} . В работах [4,13] показано, что дисперсионные кривые для некоторых из таких систем не зависят от волнового вектора, что свидетельствует о существовании локализованных волновых функций. Успехи, достигнутые в получении C–BN-нанотруб, позволяют надеяться, что квантовые частицы, аналогичные системам типа 1 и 2, в скором времени будут синтезированы и исследованы экспериментально.

Выражаем благодарность Е.Г. Гальперн за проведение расчетов.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 96-02-18445 и № 98-03-33016), а также Российской государственной программой "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98061).

Список литературы

- [1] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Berkier, P. Lefin. *Science* **226**, 1683 (1994).
- [2] H.Y. Zhu, D.J. Klein, W.A. Seitz, N.H. March. *Inorgan. Chem.* **34**, 1377 (1995).

- [3] Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev.* **B50**, 4976 (1994).
- [4] E.G. Galpern, V.V. Pinyaskin, I.V. Stankevich, L.A. Chernozatonskii. *Phys. Chem.* **B101**, 5, 705 (1997).
- [5] I.E. Tamm. *Zs. Sowjet.* **1**, 733 (1932).
- [6] С. Дэвисон, Дж. Левин. *Поверхностные (таммовские) состояния.* Мир, М. (1973). 232 с.
- [7] Э. Страйтвизер. *Теория молекулярных орбит для химиков-органиков.* Мир, М. (1965). 435 с.
- [8] Я.Л. Геронимус. *Зап. матем. отд. физ.-мат. ф-та Харьковского ун-та и Харьковского матем. об-ва.* **25**, 87, (1957).
- [9] И.В. Станкевич. *Мат. заметки* **8**, 3, 297 (1970).
- [10] Е.Г. Гальперн, И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Л.А. Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ* **55**, 8, 469 (1992).
- [11] И.В. Станкевич, Л.А. Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ* **63**, 8, 588 (1966).
- [12] R. Tamura, M. Tsukada. *Phys. Rev.* **B52**, 8, 6015 (1995).
- [13] E.G. Galpern, I.V. Stankevich, A.L. Chistyakov, L.A. Chernozatonskii. *Fullerene Science and Technology* **6**, 3, 499 (1998).