

На правах рукописи



Шадрин Евгений Олегович

**Исследование бесконечных квазиодномерных систем
в приближении сильной связи**

01.04.02 – Теоретическая физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Марийский государственный университет», на кафедре физики и методики обучения физике, и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», в лаборатории новых материалов и перспективных технологий Сибирского физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета.

Научные руководители: кандидат физико-математических наук, доцент
Мурзашев Аркадий Ислибаевич
доктор физико-математических наук
Мельникова Наталия Васильевна

Официальные оппоненты:

Килин Виктор Андреевич, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра высшей математики, профессор

Дзедисашвили Дмитрий Михайлович, доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.Н. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория теоретической физики, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (Московская область, г. Черноголовка)

Защита состоится 15 октября 2015 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ: <http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/ShadrinEO15102015.html>

Автореферат разослан « ____ » сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киреева Ирина Васильевна

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают внимание исследователей своими уникальными электронными свойствами. Уникальность их электронных свойств есть следствие их структурного строения. Углеродная плоскость, сворачиванием которой в цилиндр образуются УНТ, представляет собой двумерную гексагональную решетку с атомами углерода в узлах, связанных с тремя соседними атомами. При этом углерод находится в sp^2 – гибридизированном состоянии, три из четырех валентных электронов образуют химические связи с соседними атомами и формируют остов, а четвертый негибридный электрон, называемый π -электроном, частично локализован на узле. π -электроны могут перескакивать с узла на узел. Двойственный характер поведения π -электронов и определяет уникальные свойства УНТ.

Важной характеристикой электронного строения системы является ее энергетический спектр. Первые его расчеты для УНТ были выполнены группой Дресселхауз. Из результатов следует, что электропроводящие свойства УНТ критическим образом зависят от хиральных индексов – способа сворачивания углеродной плоскости в УНТ. По типу проводимости УНТ являются металлами, если разность хиральных индексов кратна трем, и полупроводниками или диэлектриками – в противном случае. Это утверждение можно назвать «правилом кратности трем». Энергетический спектр π -электронной подсистемы УНТ группой Дресселхауз был получен на основе результатов Уоллеса, полученных для углеродной плоскости в хюккелевском приближении. В этом приближении, как известно, учитываются только процессы перескока электронов с узла на узел. Заслуга группы Дресселхауз в том, что ими были получены периодические граничные условия на волновые вектора k_x и k_y при сворачивании углеродной плоскости в цилиндр. При этом как Уоллесом, так и Дресселхауз не было учтено кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле, которое в углеродной плоскости велико и составляет ~ 10 эВ. Известно, что

в системах с таким кулоновским взаимодействием может возникать сильно коррелированное состояние, сопровождающееся коренной перестройкой электронной подсистемы.

Из вышесказанного следует, что достоверность результатов группы Дресселхауз и «правило кратности трем», полученное на основе этих результатов, находится под сомнением. Анализ экспериментальных данных подтверждает наш вывод о том, что нет строгой и однозначной корреляции между хиральными индексами и типом проводимости.

Результаты группы Дресселхауз могут быть уточнены путем последовательного учета кулоновского взаимодействия электронов на одном узле. Моделью, корректно учитывающей кулоновское взаимодействие на одном узле, является модель Хаббарда. Следовательно, теоретическое исследование электронных свойств углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда является актуальным.

Цель работы: исследование бесконечных УНТ как квазиодномерных систем в приближении сильной связи и вычисление их энергетического спектра и спектра оптического поглощения в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи:**

1. Выбрать модель, которая позволит описать электронное строение УНТ с учетом кулоновского взаимодействия и перескоков электронов между узлами, более дальними, чем ближайшими соседними.

2. Разработать методы вычисления энергетического спектра в рамках используемой модели.

3. Вычислить энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения исследуемых УНТ с учетом кулоновского взаимодействия и без его учета.

4. Вычислить энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения исследуемых УНТ с учетом более дальнего перескока электрона и без его учета. Проанализировать спектры оптического поглощения

как одиночных трубок, так и спектр образца, состоящего из различных по хиральности УНТ.

Объектами исследования выбраны идеальные однослойные углеродные нанотрубки хиральностей (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0).

Методы исследования. При проведении диссертационных вычислений использовались методы теории поля в статистической физике и приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда.

Научная новизна.

1. Впервые вычислен энергетический спектр углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. Показано, что учет кулоновского взаимодействия приводит к существенной перестройке энергетического спектра, заключающегося в разделении всех зон на две группы – хаббардовские подзоны. Учет «дальних» перескоков приводит к увеличению ширины этих подзон.

2. Показано, что УНТ типа zig-zag не обладают металлической проводимостью, а являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка 0.01-1 эВ.

3. Впервые вычислены энергетический спектр, плотность состояний и спектр оптического поглощения для одиночных УНТ как с учетом «дальних» перескоков электрона, так и без его учета. При выбранных параметрах модели теоретические результаты находятся в качественном согласии с соответствующими экспериментальными данными.

4. На основе результатов, полученных для отдельных УНТ, смоделирован спектр оптического поглощения гетерогенного образца, содержащего УНТ разных хиральностей.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Полученные в диссертационном исследовании результаты свидетельствуют о том, что исследуемые системы необходимо изучать с учетом кулоновского взаимодействия на одном узле. Учет этого взаимодействия приводит к коренной перестройке энергетического спектра – образованию двух

хаббардовских подзон. Это существенным образом влияет на соответствующие характеристики системы, зависящие от энергетического спектра – электропроводность и спектр оптического поглощения.

2. Качественное соответствие результатов, полученных теоретически в диссертационном исследовании, с соответствующими экспериментальными данными подтверждает необходимость рассматривать УНТ как системы с сильными корреляциями и изучать их в рамках модели Хаббарда.

3. Полученные в работе результаты говорят о том, что назрела необходимость в пересмотре имеющегося экспериментального материала, отказавшись при этом от «правила кратности трем», сформулированного в работах группы Дресселхауз.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Утверждение о том, что углеродные нанотрубки следует рассматривать как систему с сильными корреляциями благодаря сильному кулоновскому взаимодействию π -электронов на одном узле, что приводит к коренной перестройке энергетического спектра, разбивающегося на две хаббардовские подзоны. В результате такой перестройки «правило кратности трем», согласно которому тип проводимости определяется разностью хиральных индексов, перестает действовать.

2. Метод расчета энергетического спектра, плотности состояний и спектра оптического поглощения углеродных нанотрубок различных хиральностей как с учетом дальних перескоков электронов, так и без такого учета.

3. Энергетические спектры, плотность состояний и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок хиральностей (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0), выполненных в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций.

4. Энергетические спектры и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок, вычисленные с учетом дальних перескоков электрона и без их учета.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международной зимней школе физиков-теоретиков «Коуровка-XXXIV» (Новоуральск, 2012 г.), 3-ей Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012 г.), XIII Всероссийской школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2012 г.), XXI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2014 г.).

Личный вклад автора. Основная часть теоретических расчетов выполнена непосредственно автором. Анализ результатов осуществлен совместно с научными руководителями. Постановка задач, выбор направления исследований и интерпретация результатов расчетов осуществлялась автором совместно с научными руководителями.

Достоверность полученных результатов достигается корректной постановкой задачи, выбором обоснованных физических моделей и приближений, высокой точностью расчетов и непротиворечивостью соответствующим экспериментальным данным.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 11 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 1 статья в научном журнале, 7 тезисов докладов.

Диссертационная работа выполнена в рамках гранта ФБГОУ ВПО «Марийский государственный университет» № 2014-003а «Энергетический спектр и оптические спектральные характеристики фуллеренов C_{74} и C_{82} и углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 76 наименований. Работа изложена на 91 странице машинописного текста, содержит 39 рисунков.

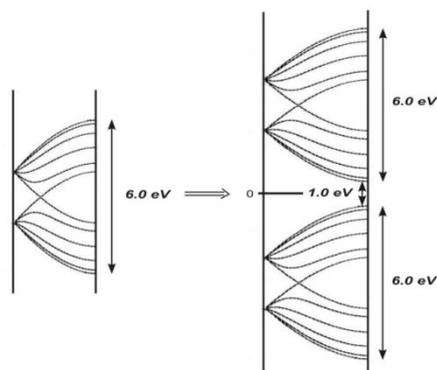
Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и научная новизна исследований, показана практическая

значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлены основные сведения об углеродных нанотрубках: их электронные и оптические свойства, структура и геометрическое строение. Приводятся основные результаты теоретических и экспериментальных исследований электронного строения УНТ. Делается обоснование необходимости применения для их изучения модели Хаббарда и делается обоснование применения приближения статических флуктуаций. Также в данной главе проанализированы имеющиеся в настоящий момент работы, посвященные как теоретическому, так и экспериментальному изучению оптических свойств УНТ.

Вторая глава диссертации посвящена расчету энергетического спектра углеродных нанотрубок хиральностей (5,5) и (10,0) в рамках модели Хаббарда.

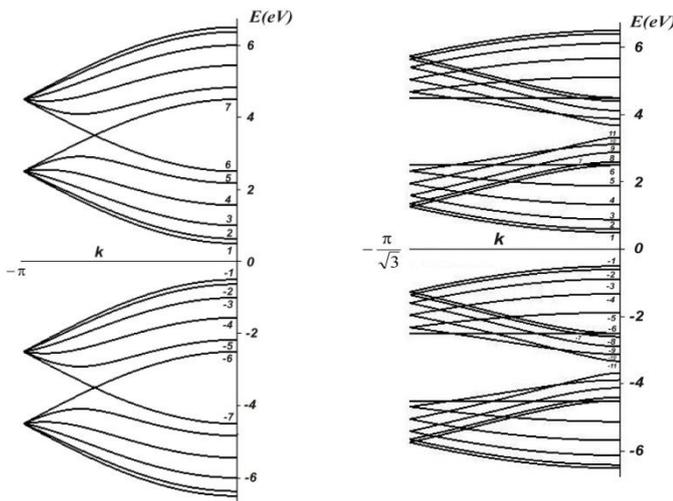


Показано, что энергетический спектр существенно перестраивается и разбивается на две хаббардовские подзоны (Рисунок 1). Параметры модели B – интеграл перескока и U – интеграл кулоновского отталкивания равны: $B = -1eV$, $U = 7.0eV$, $\varepsilon = -U/2$. При указанных значениях параметров удалось

Рисунок 1 – Трансформация энергетического спектра полученного при учете хаббардовских корреляций объяснить спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} и C_{70} . Выбор указанных параметров оправдан тем, что УНТ и фуллерены по электронному строению схожи. При этих значениях параметров щель между хаббардовскими подзонами $\Delta = U - 6B$, здесь $6B = W$ (W – ширина хаббардовской подзоны), будет $\sim 1eV$. Следовательно, УНТ (5,5), которая по «правилу кратности трем» должна иметь металлический тип проводимости, является диэлектриком. Такая же щель имеет место и в УНТ (10,0). Это не противоречит имеющимся результатам. Наблюдаемая в реальных образцах УНТ электропроводимость

может быть объяснена тем, что реальные образцы представляют собой смесь различных кластеров УНТ, между которыми возможен перенос заряда. В результате этого одна часть кластеров становится полупроводником с дырочной проводимостью, а другая – полупроводником с электронной проводимостью.

На Рисунке 2 показаны энергетические спектры исследованных УНТ.



Энергетический спектр напрямую в эксперименте не наблюдается, поэтому нами на его основе был вычислен спектр оптического поглощения, который вычислялся на прямых переходах между особенностями Ван-Хова по известной формуле:

Рисунок 2 – Энергетический спектр УНТ хиральности (5,5) слева и (10,0) справа

$$I_n(E) \sim \sum_n \frac{1}{E} \int \delta(E_n(k) - E_{-n}(k) - E) dk$$
 где E – энергия фотона, $E_n(k)$ – закон дисперсии зоны под номером n . Интегрирование ведется по первой зоне Бриллюэна. Полученные спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) и (10,0), как видно из Рисунка 3, отличаются друг от друга слабо.

На Рисунке 4 приведены экспериментально полученная кривая УНТ с диаметром ~ 0.83 нм и объединены результаты для УНТ (5,5) и (10,0) с диаметрами 0.678 нм и 0.783 нм, соответственно, с равным весовым составом.

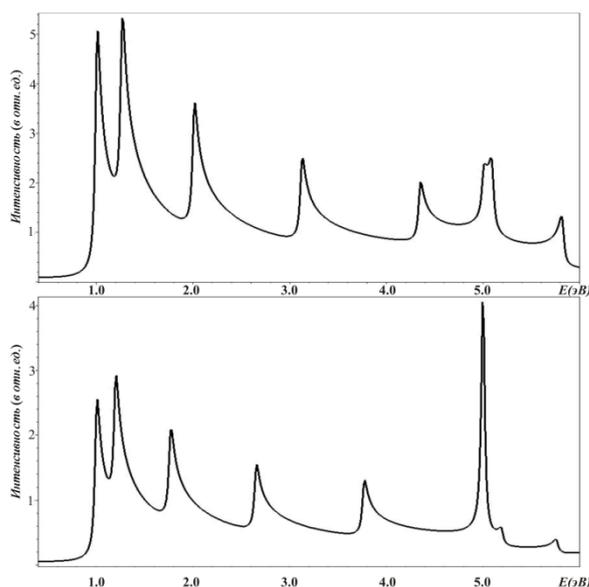


Рисунок 3 – Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5) – верхний график, (10,0) – нижний график

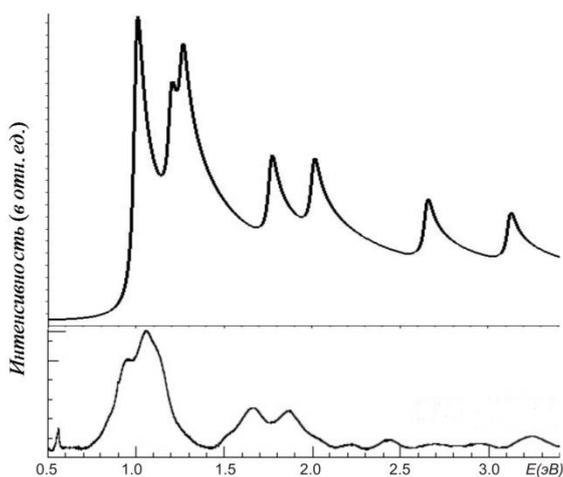


Рисунок 4 – Объединенный спектр – верхний график, эксперимент – нижний график

Из рисунка видно, что в области энергий до 2 эВ имеется достаточно хорошее согласие теоретической кривой и экспериментальных данных. Смещение пиков, возможно, связано с отличием используемых параметров модели от реальных. Наличие в области энергий, больших 2 эВ, дополнительных пиков, скорее всего, связано с тем, что в измеренном образце имеются УНТ других хиральностей, так как реальные образцы представляют трудно контролируемую по составу смесь.

Третья глава диссертации посвящена вычислению энергетического спектра углеродных нанотрубок хиральности (5,5), (9,0), (10,0), (12,0) и (15,0). Экспериментальные

данные по электропроводности и результаты прямого измерения плотности состояний трубок хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0) свидетельствуют о том, что, возможно, все УНТ или, по крайней мере, часть из них, независимо от хиральности, являются полупроводниками с щелью $\sim 0.01-0.1$ эВ. Этот результат противоречит результату, полученному во второй главе. Известно, что учет дальних перескоков электронов приводит к уменьшению ширины щели между хаббардовскими подзонами. Поэтому при вычислении энергетического спектра

указанных УНТ были учтены дальние перескоки. Значение интеграла более дальних перескоков $V_1 \approx -0.362$ эВ было получено нами из анализа экспериментальных данных. Результаты расчета приведены на Рисунке 6. Видно, что при учете этих перескоков щель в энергетическом спектре исследованных УНТ уменьшается до $\Delta \approx 0.05-0.075$ эВ. Экспериментально получены следующие значения: $\Delta \approx 0.08$ эВ, $\Delta \approx 0.042$ эВ и $\Delta \approx 0.03$ эВ для УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0), соответственно. Спектры оптического поглощения для указанных УНТ представлены на Рисунке 7.

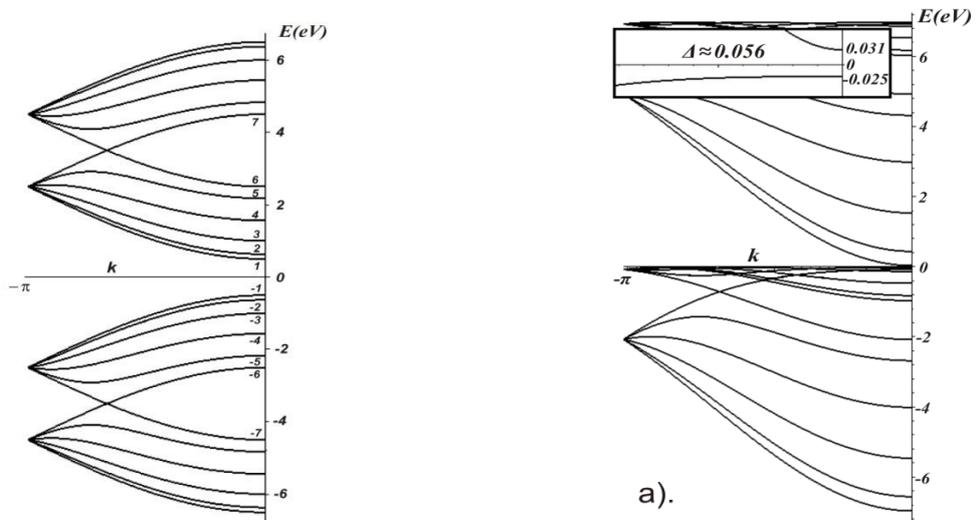


Рисунок 6 – Энергетический спектр УНТ (5,5): слева – без учета дальнего перескока, справа – с его учетом. На вставке справа область вблизи уровня Ферми

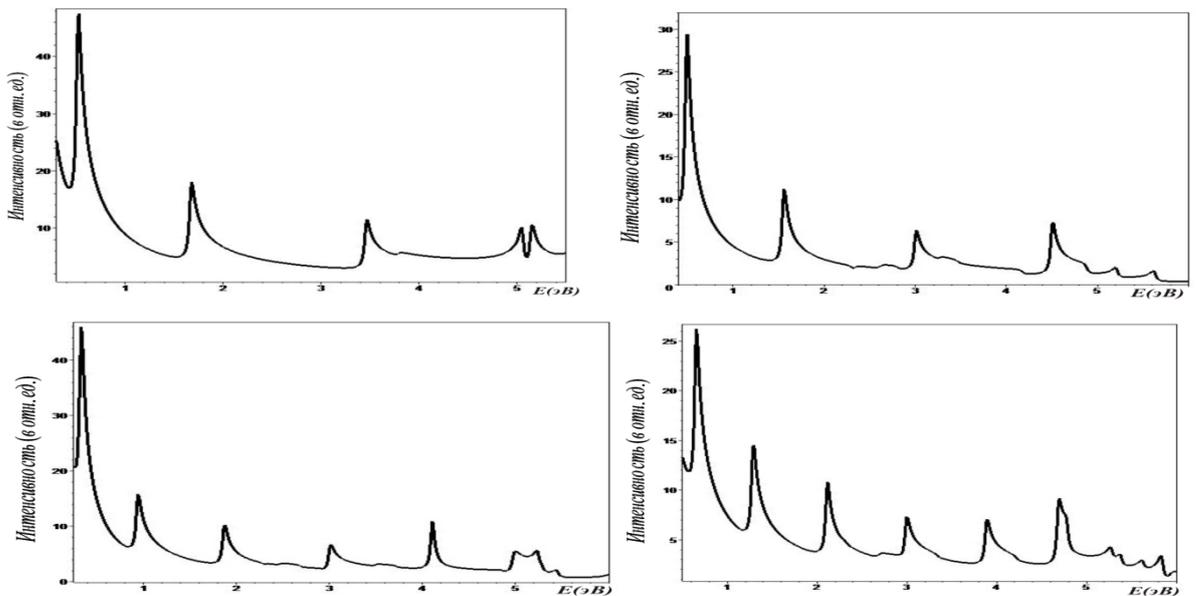


Рисунок 7 – Спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5), (9,0), (12,0) и (15,0)

В четвертой главе вычислены энергетический спектр и спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8). Выбор УНТ

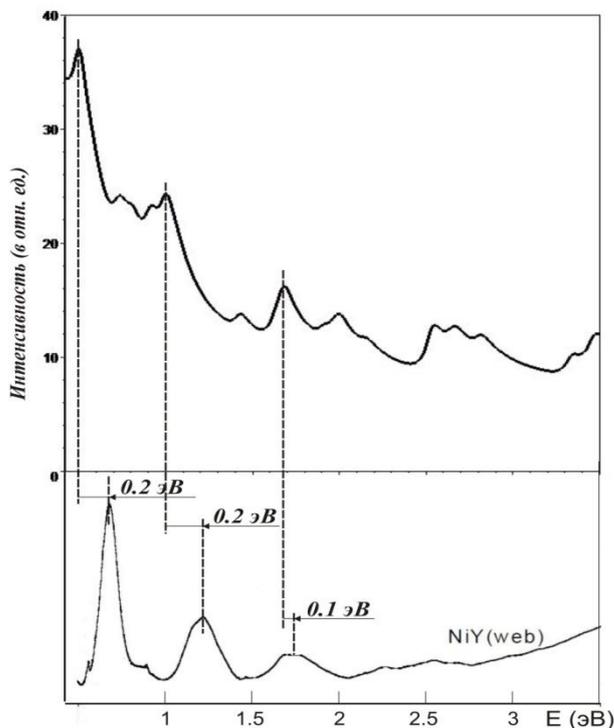


Рисунок 8 – Спектр оптического поглощения УНТ с диаметром 1.35 нм, измеренный в [16] и полученный нами для образца состава (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%

этих хиральностей связан с тем, что большинство реальных образцов УНТ состоят из УНТ этих хиральностей в следующей пропорции: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%. Полученные спектры оптического поглощения были просуммированы с указанными выше весами. Результат приведен на Рисунке 8, где также приведены результаты эксперимента. Видно, что обе кривые в области энергий, меньших 2 эВ, имеют три характерных полосы поглощения, пики этих полос отличаются от экспериментальных на 0.1-0.2 эВ, что для модельного расчета, каким является расчет в модели Хаббарда, является хорошим совпадением.

Основные результаты и выводы

1. В рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций вычислены энергетические спектры углеродных нанотрубок хиральностей (5,5), (9,0), (10,0), (10,10), (11,9), (12,8), (12,0) и (15,0).

2. На основе полученных спектров поглощения вычислена плотность состояний и спектр оптического поглощения для указанных УНТ. Спектры оптического поглощения находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

3. В работе показано, что все рассмотренные УНТ являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны порядка 0.01-1.0 эВ.

4. Показано, что для исследованных УНТ «правило кратности трем» не выполняется. Однако, стоит принять во внимание, что приближение статических флуктуаций является грубым методом и тогда встает проблема поиска границ применения «правила кратности трем», которые могут быть определены в рамках модели Хаббарда в приближении, более точном, чем приближение статических флуктуаций.

5. Учет кулоновского взаимодействия на одном узле приводит к коренной перестройке энергетического спектра системы. Эта перестройка заключается в разбиении энергетического спектра на две хаббардовские подзоны. Учет «дополнительных перескоков» электронов приводит к увеличению ширины хаббардовских подзон. Все это влияет на такие свойства системы, как электропроводность и спектр оптического поглощения.

6. Вычислен объединенный спектр оптического поглощения УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8) как наиболее распространенных в гетерогенных образцах трубок со следующим весовым составом: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%. Сравнение полученного спектра с экспериментальной кривой говорит о хорошем качественном согласии теоретических результатов и экспериментальных данных.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук, и в библиографическую базу Web of Science:

1. Мурзашев, А. И. Энергетический спектр и оптические свойства бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А. И. Мурзашев, **Е. О. Шадрин** // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2359–2365. – 0.42 / 0.2 п.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev, A. I. Energy spectrum and optical properties of infinite carbon nanotubes in the hubbard model / A. I. Murzashev, E. O. Shadrin // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55, Is. 1. – С. 205–212. – 0.42 / 0.2 pp. – DOI: 10.1134/S1063783412120244

2. Мурзашев, А. И. Энергетический спектр и оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок / А. И. Мурзашев, **Е. О. Шадрин** // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 62–69. – 0.38 / 0.2 п.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev, A. I. Energy Spectrum and Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes / A. I. Murzashev, E. O. Shadrin // Russian Physics Journal. – 2013. – Vol. 56, Is. 7. – P. 791–800. – 0.38 / 0.2 pp. – DOI: 10.1007/s11182-013-0101-x

3. Мурзашев, А. И. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок хиральности (10,10), (11,9), (12,8) / А. И. Мурзашев, **Е. О. Шадрин** // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145, № 6. – С. 1061–1071. – 0.64 / 0.3 п.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev, A. I. Energy spectrum and optical absorption spectra of carbon nanotubes with chiralities of (10,10), (11,9), and (12,8) / A. I. Murzashev, E. O. Shadrin // Journal of experimental and theoretical physics. – 2014. – Vol. 118, Is. 6. – P. 935–944. – 0.64 / 0.3 pp. – DOI: 10.1134/S1063776114050148

Публикации в других научных изданиях:

4. Мурзашев, А. И. Исследование энергетического спектра нанотрубок хиральности (10,10), (11,9), (12,8) / А. И. Мурзашев, **Е. О. Шадрин** // Вестник Марийского государственного университета. – 2013. – Т. 12. – С. 7–10. – 0.16 / 0.08 п.л.

5. Шадрин, Е. О. Энергетический спектр бесконечных УНТ хиральности (5,5) / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // Коуровка – XXXIV: тезисы докладов международной зимней школы физиков-теоретиков. Екатеринбург – Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 56. – 0.04 / 0.02 п.л.

6. Шадрин, Е. О. Спектр оптического поглощения бесконечных углеродных нанотрубок хиральности (5,5) и (10,0) / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества: сборник материалов III всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы. Москва, 28 мая – 01 июня 2012 г. – М., 2012. – С. 617–618. – 0.07 / 0.04 п.л.

7. Шадрин, Е. О. Оптические переходы в бесконечных углеродных нанотрубках / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений XIX всероссийской конференции. Марий-Эл – оз. Яльчик, 25-30 июня 2012 г. – М., 2012. – С. 194. – 0.04 / 0.02 п.л.

8. Шадрин, Е. О. Энергетический спектр бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13): тезисы докладов. Екатеринбург, 7-14 ноября 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 252. – 0.05 / 0.03 п.л.

9. Шадрин, Е. О. Энергетический спектр и спектр оптического поглощения углеродных нанотрубок различных хиральностей / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений XX всероссийской конференции. Марий-Эл – оз. Яльчик, 24-29 июня 2013 г. – Йошкар-Ола, 2013. – С. 69. – 0.04 / 0.02 п.л.

10. Мурзашев, А. И. Энергетический и оптические спектры углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда / А. И. Мурзашев, **Е. О. Шадрин** // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сборник трудов 12-й международной научной конференции-школы. Саранск, 01-04 октября 2013 г. – Саранск, 2013. – С. 174. – 0.04 / 0.02 п.л.

11. Шадрин, Е. О. Энергетический спектр и оптические свойства углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / **Е. О. Шадрин**, А. И. Мурзашев // Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений XXI Всероссийской конференции. Марий-Эл – оз. Яльчик, 22-27 июня 2014 г. – Уфа, 2014. – С. 162. – 0.04 / 0.02 п.л.