

磁场中手性碳纳米环的类超导效应*

张振华^{ab**}, 彭景翠^a, 陈小华^a, 王健雄^a

(a. 湖南大学应用物理系, 长沙 410082; b. 长沙交通学院信息与计算科学系, 长沙 410076)

摘要: 利用导出的任意手性碳纳米环(TCNTs)的电子状态—能量关系式,对磁场中任意手性TCNTs所具有类似超导环的性质及持续电流的手性效应进行理论探讨。在 $T=0\text{ K}$ 时,金属型和半导体型TCNTs象介观一维正常金属环一样具有类似超导环的性质,即持续电流以磁通量子 Φ_0 为周期随 Φ 线性变化,且对手性角 θ 、环半径 R 极为敏感。手性TCNTs类似超导环的性质比高对称TCNTs明显得多,但随 R 增大而减弱,且减弱的快慢也与手性角 θ 有关。

关键词: 碳纳米环; 超导效应; 手性效应; 持续电流

中图分类号: O511 文献标识码: A

1 前言

80年代初, Büttiker、Imry 和 Landauer 曾预言^[1],在介观一维正常金属环(非超导环)中,可能由磁场诱导持续电流,这种持续电流是环自身平衡的性质,是没有耗散的,就象超导环中的电流一样(act like the superconducting rings)。1988年, Cheung 等人利用自由电子模型从理论上导出了磁场中一维理想金属环中持续电流的变化规律^[2],即在 $T=0\text{ K}$ 时持续电流以磁通量子 Φ_0 ($\Phi_0 = hc/e$)为周期随 Φ 线性变化。随后, Levy、Chandrasekhar、Maily 等人分别从实验上证实了介观正常金属环(属扩散区)或 GaAs - AlGaAs 环(属弹道区)中存在持续电流^[3-5]。

碳纳米管是近年来发现的新型准一维材料,由于它在纳米微电子学中具有广阔的、富有竞争力的应用前景,从而引起了人们极大的研究兴趣。研究表明^[6-8]:它的几何结构——直径和螺旋度决定碳纳米管的能带结构及电子特性,使它可为金属,也可为半导体;当存在磁场时,对碳纳米管能诱发金属—半导体的连续转变。碳纳米环(TCNTs)就其尺度而言,应属于介观物理研究的范畴,本文探讨的就是磁效应的另一方面,即 $T=0\text{ K}$ 时磁场中任意手性的TCNTs是否与介观正常金属环一样具有类似超导环的性质,即能否由磁场诱导无耗散的持续电流以及持续电流的变化规律和手性效应。本文计算对象是由弯曲长直碳纳米管并将其首尾连接而成的无拓扑缺陷的TCNTs模型^[9]。

2 理论模型

TCNTs为二维石墨平面绕两个互相垂直轴线卷曲而成的管状大分子,设石墨平面上互相垂直的格矢 $\vec{C}_1 = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$ 和 $\vec{C}_2 = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$ (m, n, p, q 均为整数)分别对应管口及环的圆周

* 国家自然科学基金(批准号: 59972031)。

** 通讯联系人, Email: huazhenzhang@163.net

收稿日期: 2000-12-20。

矢量,故 TCNTs 可用 (m, n, p, q) 表征,显然 $(2m+n)p + (m+2n)q = 0$, 并取 $|\vec{C}_j| \gg |\vec{C}_l|$, 大量研究表明^[10-12]: 石墨平面成碳管的卷曲效应一般可忽略,同时考虑电子波的相干效应,则由石墨的能量色散关系^[12,13]、周期性边界条件($\vec{C}_l \vec{k} = 2\pi L$ 及 $\vec{C}_j \vec{k} = 2\pi J$)以及均匀磁场 \vec{B} 垂直 TCNTs 所在平面施加时,波矢 $\vec{k} = -i\nabla + e\vec{A}/\hbar c$ ^[14], 我们可推出任意手性 TCNTs 的电子状态——能量关系为

$$E(L, J, \Phi) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos \left(\frac{\pi}{pn - qm} \left[(n - m) \left(J + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) - L(q - p) \right] \right) \right. \\ \times \cos \left(\frac{\pi}{pn - qm} \left[L(p + q) - (n + m) \left(J + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] \right) \\ \left. + 4 \cos^2 \left(\frac{\pi}{pn - qm} \left[L(p + q) - (n + m) \left(J + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] \right) \right\}^{1/2} \quad (1) \\ (L = 1, 2, \dots, N_m; J = 1, 2, \dots, N_p)$$

$\gamma_0 = 3.033 \text{ eV}$ 为最邻近碳原子的转移积分 (transfer integral), γ_0 前面的 “+”、“-” 分别对应导带和价带, (L, J) 为电子状态指数, 其中 N_p 取 $\frac{2(p^2 + q^2 + pq)}{d_1}$, ($p - q \neq 3d_1 \times \text{整数}$) 或 $\frac{2(p^2 + q^2 + pq)}{3d_1}$, ($p - q = 3d_1 \times \text{整数}$); N_m 取 $\frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_2}$, ($m - n \neq 3d_2 \times \text{整数}$) 或 $\frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{3d_2}$, ($m - n = 3d_2 \times \text{整数}$)^[15,16], d_1 (d_2) 为 p, q (m, n) 的最大公约数。

按照 TCNTs 的几何参数 (m, n, p, q) , 可将 TCNTs 分为两大类: 非手性 (achiral, 即高对称) TCNTs—椅形 $(m, m, -p, q)$ 及锯齿形 $(m, 0, -p, -2p)$ TCNTs; 手性 TCNTs (m, n, p, q) 且 $m \neq n, n \neq 0$, 可以证明利用式 (1) 可直接导出高对称 TCNTs 的电子结构, 故非手性 TCNTs 可视为手性 TCNTs 的简单 (极限) 情形。按照 TCNTs 的电子特性, 从 (1) 式可导出在零场时 TCNTs 可分为三类: 几何参数同时满足 $m - n = 3Q, p - q = 3I$ (Q, I 均为整数) 的 TCNTs 称为金属型环; 同时满足 $m - n = 3Q, p - q \neq 3I$ 的 TCNTs 称为半导体型环; 同时满足 $m - n \neq 3Q, p - q = 3I$ 的 TCNTs 称为绝缘体型环。

TCNTs 可看作正则系综 (也是巨正则系综), 在温度 T 时, 其自由能为^[16]

$$F(\Phi, T) = -k_B T \sum_{L, J, \sigma} \ln \left\{ 1 + \exp \left[- \frac{E(L, J, \sigma, \Phi) - \mu(T, \Phi)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2)$$

Altrshuler 等人普遍研究了环中的持续电流, 根据热力学基本微分方程, 导出^[17,18]

$$dU = Tds - pdV + \mu dN - \frac{1}{c} I d\Phi$$

通过勒让得变换, 可得

$$dF = -sdT - pdV + \mu dN - \frac{1}{c} I d\Phi \quad (3)$$

所以

$$I(\Phi, T) = -c \left(\frac{\partial F(\Phi, T)}{\partial \Phi} \right)_N \\ = -c \sum_{L, J, \sigma} \left[f(L, J, \Phi, \sigma, T) \frac{\partial E(L, J, \sigma, \Phi)}{\partial \Phi} \right]_N \quad (4)$$

其中, $f(L, J, \Phi, \sigma, T) = \frac{1}{\exp \{ [E(L, J, \sigma, \Phi) - \mu(T, \Phi)] / k_B T \} + 1}$ 是描述电子分布几率的 Fermi - Dirac 函数; $E(L, J, \sigma, \Phi)$ 是包含自旋与 B 场相互作用的电子总能量, 本文仅考虑弱磁

通的情况,从而忽略自旋与 B 场相互作用,则 $E(L, J, \sigma, \Phi) = E(L, J, \Phi)$,所以上面各式求和号中的“ σ ”仅为考虑电子自旋(上、下旋)的两种状态。

3 计算结果与讨论

在 $T = 0\text{K}$ 时,电子分布在 $E(L, J, \Phi) \leq E_F = 0$ 的状态。TCNTs 的环半径为 $R = a \frac{\sqrt{p^2 + q^2 + pq}}{2\pi}$, 管口半径为 $r = a \frac{\sqrt{m^2 + n^2 + nm}}{2\pi}$, 手性角为 $\theta = \arctan \frac{n-m}{\sqrt{3}(m+n)}$ (θ 为 \vec{C}_L 与椅形边之间的夹角,为避免重复考虑,规定 $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$)。下面重点探讨持续电流 $I(\Phi, T=0)$ 对 Φ 及这些几何结构参量的依赖关系。

利用(4)式对金属型手性 TCNTs 中的持续电流的变化情况进行了大量数值计算,图1为其中一些计算的图示,其规律可归纳为:(1)无论是手性环或高对称环,其持续电流 $I(\Phi, T=0)$ 均以 Φ_0 为周期,随 Φ 线性变化,并关于 $\Phi_0/2$ 处反对称,在 $\Phi_i = i\Phi_0$ 处(i 为整数), $I(\Phi, T=0)$ 有一跃变。(2)明显的手性效应。图1A中的五个 TCNTs,其 R 相当($\sim 18\text{ nm}$),椅形($\theta = 0^\circ$)和锯齿形($\theta = -30^\circ$)的持续电流图线完全重合,电流最弱;TCNT(5,2, -378,504) ($\theta = -13.9^\circ$)中的持续电流的幅值比椅形和锯齿形 TCNTs 中的持续电流的幅值大很多;TCNTs(6,3, -400,500) ($\theta = -10.9^\circ$)与 TCNTs(3,6, -500,400) ($\theta = 10.9^\circ$)中的持续电流图线完全重合。大量计算表明:在 R 相等情况下,手性角为 θ 和 $-\theta$ 的 TCNTs 其持续电流完全相同,并在大多数情况下 θ 越接近 $\pm 15^\circ$,则 TCNTs 中的 $I(\Phi, 0)$ 越强。(3) R 对持续电流的影响。从图1B可见,当 θ 相同时, R 越大的 TCNTs,其 $I(\Phi, 0)$ 越弱。计算也表明,手性 TCNTs 比椅形和锯齿形 TCNTs 中的持续电流对 R 的变化更敏感。在大多数情况下, θ 越接近 $\pm 15^\circ$, $I(\Phi, 0)$ 随 R 增大而减弱越快。(4) 计算表明: r 对 $I(\Phi, 0)$ 无影响,如 TCNTs(4,1, -360,540) 与 TCNTs(8,2, -360,540) 的 R, θ 相同,但 r 不同,而 $I(\Phi, 0)$ 随 Φ 的变化情况完全相同。

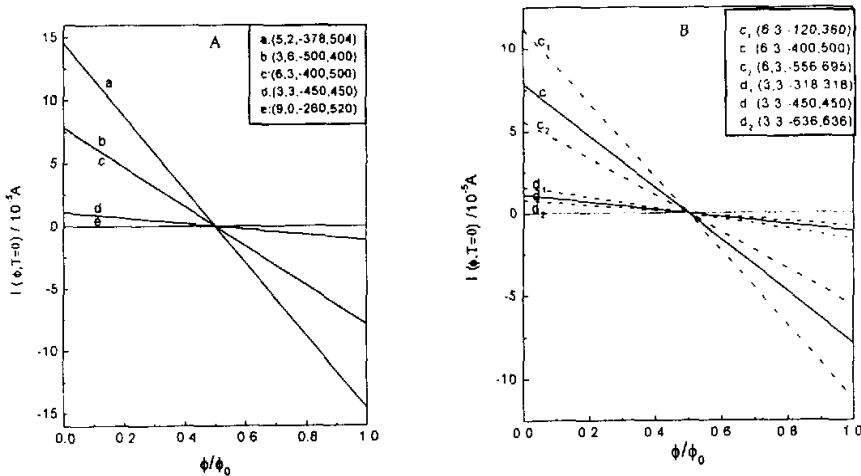


图1 金属型 TCNTs 中持续电流随 Φ, θ, R 变化规律

Fig.1 The persistent currents of metallic TCNTs depend on Φ, θ, R

半导体型手性 TCNTs 中持续电流 $I(\Phi, 0)$ 对 Φ 、 θ 、 R 及 r 的依赖关系可从图 2 反映出来。图 2 中 TCNTs (5, 2, -375, 500)、(4, 1, -340, 510)、(1, 4, -510, 340) 及 (3, 3, -451, 451) 具有相近的环半径 ($R \sim 18$ nm), 但 θ 不同, TCNTs (4, 1, -400, 600) 的环半径较大 ($R \sim 21$ nm)。 $I(\Phi, 0)$ 的变化规律如下: $I(\Phi, 0)$ 以 Φ_0 为周期随 Φ 周期性变化, 在 $[0, \Phi_0]$ 区间内为规则折线, 并关于 $\Phi_0/2$ 处反对称, 在 $\Phi_i = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 处, $I(\Phi, 0)$ 有一跃变; $I(\Phi, 0)$ 对 R 、 r 以及 θ 的依赖关系与金属型 TCNTs 的情形相同。

综合以上两类 TCNTs 在 $T=0$ K 时持续电流的变化规律, 可以得出, 持续电流是 Φ 、 θ 、 R 的函数, 即 $I(\Phi, 0) = I(\Phi, \theta, R, 0)$, 与 r 无关。

同时我们也对绝缘体型 TCNTs 中的持续电流进行了计算, 结果表明: 这类 TCNTs 中的持续电流 $I(\Phi, 0)$ 极弱, 在 R 、 θ 相同的情况下比前两类的持续电流小 12~13 个数量级, 可以认为这类 TCNTs 中基本上无持续电流。同时发现: 该类环中的持续电流的大小、方向的变化无规律性, θ 、 R 以及 r 对持续电流的影响无任何规律。

4 结论

从我们导出的手性 TCNTs 的电子状态—能量关系式出发, 在忽略电子自旋— B 场相互作用的情况下, 就环中持续电流变化规律及对手性角 θ 的敏感性进行分类计算分析。主要结论是: 并非所有 TCNTs 都与介观一维正常金属环一样均能由磁场诱导持续电流, 仅金属型或半导体型 TCNTs 与介观一维正常金属环非常类似, 即无论是高对称或手性 TCNTs 在 $T=0$ K 时, 持续电流均以 Φ_0 为周期随 Φ 线性变化。同时发现持续电流的强弱对 θ 极为敏感; R 相同时, 手性环比高对称环中的持续电流强很多; 手性角为 θ 和 $-\theta$ 的 TCNTs 中的持续电流完全相同; 并在大多数情况下, θ 值越接近 $\pm 15^\circ$, TCNTs 中持续电流越强。TCNTs 中的持续电流还随 R 增大而减弱, 手性 TCNTs 对 R 变化更敏感。绝缘体型 TCNTs 内几乎没有持续电流。所以要实验观察 TCNTs 中的持续电流(类似于超导环的电流性质)应在低温下(如 $T \sim 0$ K)、选择 R 值尽可能小、手性角接近 $\pm 15^\circ$ 的金属型或半导体型手性 TCNTs。

参 考 文 献

- [1] Büttiker M, Imry Y, Landauer R. *Phys. Lett.*, 1983, **96A**: 365
- [2] Cheung H F, Gefen, Riedel E K, et al. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 6050
- [3] Levy L P, Dolan G, Dunsmuir J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**: 2074
- [4] Chandrasekhar V, Welb R A, Brady M J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**: 3578
- [5] Mailly D, Chapelier C, Benoit A, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**: 2020

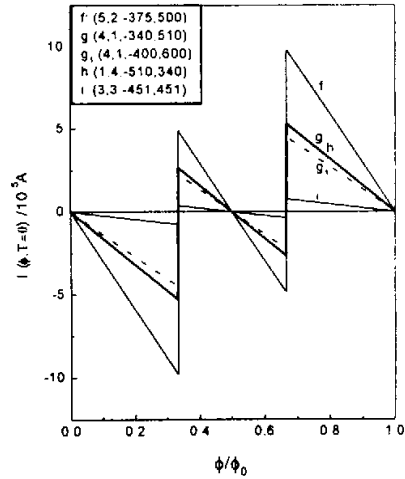


图 2 半导体型 TCNTs 中持续电流随 Φ 、 θ 、 R 变化规律

Fig. 2 The persistent currents of semiconducting TCNTs depend on Φ 、 θ 、 R

- [6] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, *et al.* . *Appl. Phys. Lett.* , 1992, **60**: 2204
- [7] Lu J P. *Phys. Rev. Lett.* , 1995, **74**: 1123
- [8] Roche S, Saito R. *Phys. Rev.* , 1999, **B59**: 5242
- [9] Itoh S. *Phys. Rev.* , 1993, **B48**: 8323
- [10] Mintmire J W, Dunlap B I, White C T. *Phys. Rev. Lett.* , 1992, **68**: 631
- [11] Yi J Y, Bernhoic J. *Phys. Rev.* , 1993, **B47**: 1708
- [12] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, *et al.* . *Phys. Rev.* , 1992, **B46**: 1804
- [13] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *Physical Properties of Carbon Nanotube*, London: Imperial College Press, 1998: 17
- [14] Zhang Zhenghua (张振华), Peng Jingcui (彭景翠), *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 198
- [15] White C T, Robertson D H, Mintmire J W. *Phys. Rev.* , 1993, **B47**: 5485
- [16] Lin M F, Shung K W K. *Phys. Rev.* , 1995, **B52**: 8423
- [17] Yan Shousheng (阎守胜), Gan Zizhao (甘子钊). *Mesoscopic Physics (介观物理)*, Beijing University Press (北京大学出版社), Beijing (北京), 1995: 96
- [18] Altshuler B L, Gefen Y, Imry Y. *Phys. Rev. Lett.* , 1991, **66**: 88

The Superconductor – like Effects of the Chiral Toroidal Carbon Nanotubes in a Magnetic Field

Zhang Zhenhua^{ab**}, Peng Jingcui^a, Chen Xiaohua^a, Wang Jianxiong^a

(a. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082;

b. Department of Information and Calculating Science,
Changsha Communications College, Changsha 410076)

Abstract The superconducting ring – like property and the chiral effects of persistent currents in toroidal carbon nanotubes (TCNTs) are studied in this paper by using the electronic state energy formula of chiral TCNTs derived from the energy dispersion relation of the graphene sheet. When $T = 0$ K, the persistent current of metallic and semiconductortype TCNTs is a linealy periodical function of Φ , with a period Φ_0 , but it is very sensitive to chiral angle θ and toroidal radius R . The persistent currents in chiral TCNTs are much stronger than in the achiral TCNTs. It also have been discovered that persistent currents decrease when toroidal radius R increase or temperature rise, and the decreasing rate depends the chiral angle θ of TCNTs.

Key words Toroidal carbon nanotube; Superconductor – like effects; Chiral effects; Persistent currents

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 59972031).

** To whom correspondence should be addressed, Email: huazhenzhang@163.net