УДК 538.91

ГРУППЫ СИММЕТРИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.Л.Аксенов, Ю.А.Осипьян*, В.С.Шахматов

Исследована структура, и предложены группы симметрии различных типов углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки типа зигзаг (zigzag), $(n, 0)$, n — целое число, имеют две группы симметрии, D^1_{2nh} и D^2_{2nh}, для нечетного и четного n, соответственно. Трубки типа ступеньки (armchair), (n, n), имеют также две группы, D^3_{2nh} и D^4_{2nh}, которые изоморфны предыдущим группам, но отличаются от них основным вектором трансляции вдоль оси трубки. Нанотрубки общего типа (n, m) ($n > m$ и $m \neq 0$) имеют группы симметрии $D_N^{n',m'}$, в случае если $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/(n - m)$ — целое число, а целые числа n' и m' определяют основной вектор трансляции.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ.

Symmetry Groups of Carbon Nanotubes

V.L.Aksenov, Yu.A.Ossipyan, V.S.Shakhmatov

The structure of carbon nanotubes of different types is investigated, and the symmetry groups of them are proposed. A carbon nanotube of zigzag type, $(n, 0)$, where n is an integer number, has the D^1_{2nh} symmetry group or D^2_{2nh} group for odd or even n, respectively. Tube of armchair type, (n, n), has also two groups, D^3_{2nh} and D^4_{2nh}, for odd or even n, respectively. The latter groups are isomorphic to previous ones but are different from them by the translation vector along axis of the tube. A nanotube of general type (n, m) ($n > m$ and $m \neq 0$) has the symmetry group $D_N^{n',m'}$ if the number $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/(n - m)$ is an integer. The basic translation vector in this case is defined by the numbers n' and m'.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

В последние годы наблюдается значительный интерес к исследованию углеродных нанотрубок (УНТ). Это связано как с их интересными физическими свойствами, так и с большими возможностями технических применений, например, в наноэлектронике. Отдельная УНТ обладает либо металлической, либо полупроводниковой проводимостью в строгой зависимости от величины радиуса трубки или угла спиральности [1]. Природа этих зависимостей в настоящее время не ясна.

*ИФТТ РАН, 142432, Черноголовка, Московская обл.

Хорошо известно, что для описания физических свойств любых объектов существенную помощь оказывает знание их симметрии. Однако полный симметрийный анализ УНТ до сих пор не проведен. В настоящей работе исследованы структура и условия совместности трансляционной и поворотной симметрии УНТ.

Определим трубку следующим образом. Рассмотрим плоскость, обладающую некоторой дискретной трансляционной симметрией. Эта симметрия задается двумя основными неколлинеарными векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ (см. рис. 1). Любой вектор трансляции $\mathbf{R} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ определяется в базисе векторов $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$ двумя числами (n, m). Трубка также полностью определяется вектором $\mathbf{R}$, т.е. двумя числами (n, m) в выбранном базисе $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2\}$. Например, УНТ (3,1) получается с помощью «склеивания» двух разрезов плоскости вдоль пунктирных линий так, чтобы точки O и A совпали, а та же процедура «склеивания» двух других разрезов плоскости, при совпадении точек O и A', приводит к УНТ (4,2) (см. также [2]).

На рис. 2а показана структура УНТ (4,2). Как видно из рис. 2а, трубку (4,2) можно построить с помощью «наматывания на стержень» двух углеродных нитей вдоль направления $\mathbf{a}_1$ или четырех углеродных нитей вдоль другого направления $\mathbf{a}_2$ (см. рис. 1 и 2). Из такого построения следует, что в цилиндрической системе координат $\{\varphi,\, \rho,\, z\}$, где угол φ отсчитывается от оси X (см. рис. 2), симметрию трубки можно попытаться описать на основе циклической группы дискретных поворотов с элементом группы $(\varphi \mid \boldsymbol{\tau})$, где φ — поворот на некоторый конечный угол вокруг оси Z, а $\boldsymbol{\tau}$ — сопутствующий вектор трансляции вдоль оси Z. Радиус трубки ρ УНТ (n, m) определяется из формулы

$$\left(\frac{2\pi}{a}\rho\right)^2 = (n^2 + m^2 + nm), \tag{1}$$

где a — длина базисного вектора $\mathbf{a}_1$ (или $\mathbf{a}_2$).

Рассмотрим одну из наиболее симметричных УНТ. На рис. 2*б* показана структура УНТ (2,2) типа ступеньки. Видно, что поворот на угол π вокруг оси Z, $C_2 = C_4^2 \equiv C_4 {\cdot} C_4$, и инверсия, I, являются элементами симметрии этой УНТ. Основной вектор трансляции, $\mathbf{t}$ ($\mid \mathbf{t} \mid = a$), виден из рис. 2*б*. Имеется также элемент симметрии $(C_4 \mid \mathbf{t}/2)$, составленный из поворота на угол $\pi/2$ вокруг оси Z и сопутствующего вектора $\mathbf{t}/2$, и повороты вокруг четырех осей второго порядка, которые перпендикулярны оси Z. Эти оси обозначим U_1, $(U_2 \mid \mathbf{t}/2)$, U_3 и $(U_4 \mid \mathbf{t}/2)$. Оси U_1 и U_3 параллельны осям X и Y декартовой системы координат, соответственно. Следовательно, структура группы симметрии УНТ (2,2) имеет вид

$$\{E,\, (C_4 \mid \mathbf{t}/2),\, C_4^2,\, (C_4^3 \mid \mathbf{t}/2)\} \otimes \{E,\, U_1,\, (U_2 \mid \mathbf{t}/2),\, U_3,\, (U_4 \mid \mathbf{t}/2)\} \otimes$$
$$\otimes \{E,\, I\} \otimes \{E,\, \mathbf{t}, \ldots,\, \mathbf{t}^k, \ldots\}; \tag{2}$$

здесь E — тождественный элемент, $\otimes$ — означает прямое произведение групп, элемент трансляции $\mathbf{t}^k \equiv \mathbf{t} \cdot \mathbf{t} \cdot \ldots \cdot \mathbf{t} = k\mathbf{t}$. Заметим, что поворотные элементы симметрии составляют точечную группу D_{4h} [3], поэтому обозначим группу симметрии УНТ (2,2) как D_{4h}^2. Таким образом, группой симметрии любой четной УНТ типа ступеньки, $(2n, 2n)$, $n = 1, 2, 3, ...$, является группа D_{4nh}^2:

$$\{E,\, (C_{4n} \mid \mathbf{t}/2),\, C_{4n}^2, \ldots,\, (C_{4n}^{4n-1} \mid \mathbf{t}/2)\} \otimes \{E,\, U_1,\, (U_2 \mid \mathbf{t}/2), \ldots, (U_{4n} \mid \mathbf{t}/2)\} \otimes$$

$$\otimes\{E,\, I\}\otimes\{E,\, \mathbf{t}, \ldots, \mathbf{t}^k, \ldots\}; \tag{3}$$

здесь C_{4n} является поворотом на угол $\frac{\pi}{2n}$ вокруг оси Z.

Аналогичный анализ для нечетной УНТ типа ступеньки, $(2n+1,\, 2n+1)$, дает следующую структуру группы:

$$\{E,\, (C_{2(2n+1)} \mid \mathbf{t}/2),\, C^2_{2(2n+1)}, \ldots,\, (C^{4n+1}_{2(2n+1)} \mid \mathbf{t}/2)\}\otimes$$
$$\otimes\{E,\, U_1,\, (U_2 \mid \mathbf{t}/2), \ldots, (U_{2(2n+1)} \mid \mathbf{t}/2)\}\otimes$$
$$\otimes\{E,\, (I \mid \mathbf{t}/2)\}\otimes\{E,\, \mathbf{t}, \ldots, \mathbf{t}^k, \ldots\}. \tag{4}$$

Отметим, что в отличие от (3) инверсия в (4) содержит сопутствующий элемент трансляции $\mathbf{t}/2$, поэтому обозначим данную группу как $D^1_{2(2n+1)h}$.

Далее рассмотрим УНТ типа зигзаг, $(n, 0)$. Анализ структуры приводит к группам, которые являются изоморфными группам $D^1_{2(2n+1)h}$ и $D^2_{2(2n)h}$, однако в данном случае основной вектор трансляции равен $\sqrt{3}\,\mathbf{t}$, а сопутствующий вектор для поворотных элементов симметрии (и инверсии) равен $\frac{\sqrt{3}}{2}\,\mathbf{t}$. Из-за различия в трансляционной симметрии обозначим эти группы симметрии $D^3_{2(2n+1)h}$ и $D^4_{2(2n)h}$, соответственно.

Далее рассмотрим симметрию УНТ (n, m) общего типа, где $n > m$ и $m \neq 0$, а угол спиральности Ψ (см. рис. 1) равен

$$\Psi = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right). \tag{5}$$

Так как инверсия меняет угол спиральности на противоположный, она не является элементом симметрии УНТ общего типа. Заметим здесь, что для УНТ типа ступеньки (n, n) угол спиральности $\Psi = \pi/6$, а трубка обладает симметрией по отношению к инверсии в результате того, что угол между базисными векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ равен $\pi/3$.

Для УНТ (4,2) (см. рис. 2а) имеются следующие элементы симметрии:

$$\{E,\, (C_{28} \mid \boldsymbol{\tau}),\, (C_{28} \mid \boldsymbol{\tau})^2, \ldots, (C_{28} \mid \boldsymbol{\tau})^{27}\}\otimes\{E,\, U_1,\, (U_2 \mid \boldsymbol{\tau}), \ldots, (U_{28} \mid \boldsymbol{\tau}^{27})\}\otimes$$
$$\otimes\{E,\, \mathbf{t}, \ldots, \mathbf{t}^k, \ldots\}, \tag{6}$$

здесь $(C_{28} \mid \boldsymbol{\tau})$ — является образующим элементом циклической группы порядка 28, $\boldsymbol{\tau}$ — является сопутствующим вектором трансляции, $\mid \boldsymbol{\tau} \mid = a\sqrt{27/28}$, а $\mathbf{t}$ — основной вектор трансляции. В базисе векторов $\{\mathbf{a}_1,\, \mathbf{a}_2\}$ этот вектор записывается как $\mathbf{t} = (n', m') = (4,\, -5)$. Целые числа n' и m' являются наименьшими по модулю целыми числами, которые удовлетворяют следующему уравнению

$$n'(2n+m) + m'(n+2m) = 0. \tag{7}$$

Из формулы (7) следует, что целые числа n' и m' имеют разные знаки и что всегда имеется очевидное решение, $n' = (n+2m)$ и $m' = -(2n+m)$, которое и будет требуемым решением, если числа $(n+2m)$ и $(2n+m)$ не имеют общих множителей. Поворотные элементы симметрии (6) напоминают точечные группы D_n, которые используются в теории симметрии трехмерных кристаллов [3], поэтому группу симметрии УНТ (4,2) можно обозначить как $D_{28}^{4,-5}$. Здесь нижний индекс указывает на порядок циклической подгруппы, а сложный верхний индекс определяет основной вектор трансляции (в базисе $\{\mathbf{a}_1,\, \mathbf{a}_2\}$) вдоль оси Z.

УНТ (n, m), $n > m$ и $m \neq 0$, имеет следующие элементы симметрии:

$$\{E,\, (C_N \mid \boldsymbol{\tau}),\, (C_N \mid \boldsymbol{\tau})^2, \ldots,\, (C_N \mid \boldsymbol{\tau})^{N-1}\} \otimes \{E,\, U_1,\, (U_2 \mid \boldsymbol{\tau}), \ldots, (U_N \mid \boldsymbol{\tau}^{N-1})\} \otimes$$
$$\otimes \{E,\, \mathbf{t}, \ldots, \mathbf{t}^k, \ldots\}, \tag{8}$$

Порядок циклической подгруппы в (8) равен N, если N — целое число, $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/(n - m)$, $\mid \boldsymbol{\tau} \mid = a(n+m)\sqrt{\frac{3}{2N(n-m)}}$, $\mathbf{t} = (n', m')$ — основной вектор трансляции, а наименьшие по модулю целые числа n' и m' удовлетворяют уравнению (7). Символ этой группы можно записать как $D_N^{n',m'}$.

Сформулируем полученные результаты. На основе анализа структуры УНТ предложены группы симметрии этих объектов. Поворотные элементы симметрии УНТ похожи на элементы точечных групп D_n и D_{nh}, которые хорошо известны в теории симметрии трехмерных кристаллов [3]. Однако в отличие от кристаллов, трансляционная симметрия УНТ является одномерной. УНТ $(n, 0)$ описываются группами симметрии D_{2nh}^1 или D_{2nh}^2, а УНТ (n, n) — D_{2nh}^3 или D_{2nh}^4, для нечетного и четного n, соответственно. УНТ общего типа (n, m), $n > m$ и $m \neq 0$, описываются группами симметрии $D_N^{n',m'}$, если N — целое число, $N = 2(n^2 + m^2 + nm)/(n - m)$, а наименьшие по модулю целые числа n' и m' удовлетворяют условию $n'(2n + m) + m'(n + 2m) = 0$ и определяют основной вектор трансляции вдоль оси трубки, $\mathbf{t} = (n', m')$.

Работа выполнена в рамках программы «Фуллерены и атомные кластеры», грант № 20002.

Литература

1. Wildoer J.W.G. et al. — Nature, 1998, v.391, p.59;
   Odom T.W. et al. — Nature, 1998, v.391, p.62.
2. Dresselhaus M.S. — Nature, 1998, v.391, p.19.
3. Любарский Г.Я. — Теория групп и ее применение в физике. М.: Физматгиз, 1958.

Рукопись поступила 25 февраля 2000 года.