

手性碳纳米管光谱的多体格林函数理论研究

牟景林 裴永虎

(山东理工大学 化学化工学院, 山东 淄博 255049)

摘要 碳纳米管是典型的一维材料,在光电器件中具有潜在的应用价值,实验发现缺陷会使碳纳米管光谱产生红移的卫星峰,但这些红移峰的起源并不清楚.我们应用多体格林函数理论中的 GW 方法和 Bethe-Salpeter 方程,计算了手性的(6,4)碳纳米管的能带和吸收光谱,在此基础上探讨了空位和 Stone-Wales 两种本征缺陷对碳纳米管的影响,并与非手性的($n,0$)碳纳米管做了比较,揭示了碳纳米管中红移卫星峰的产生机理.这些发现为碳纳米管在光电子领域的应用提供了一定的参考,具有重要的价值.

关键词 手性碳纳米管;多体格林函数理论;GW 方法;Bethe-Salpeter 方程;本征缺陷

中图分类号 Q644.11

文献标识码 A

0 引言

低维碳材料(如纳米金刚石、碳纳米管、石墨烯等)具有特殊的结构,在诸多方面表现出不同于常见材料的优异性质,如范霍夫奇点、费米速度重整化、迷你狄拉克点等,在纳米电学和光学器件中具有重要的应用^[1-7].碳纳米管作为一维碳材料的典型代表,自 1991 年被 S. Iijima 发现以来^[8],引起了物理学家、化学家和生物学家等的广泛关注,其应用领域十分广泛,具有巨大的商业价值^[9,10].更有趣的是,单壁碳纳米管在光化学和光物理领域表现出独特性质,如:单壁碳纳米管的吸收和发射光谱随管径和手性角呈现出“家族式”变化,并可通过其(n,m)指数来表征,半导体碳纳米管中的电子-空穴相互作用(结合能)比其他类似带隙的半导体(如晶体硅)中的电子-空穴相互作用(结合能)要大一个数量级,这些独特的性质开创了一维碳材料高分辨率传感和高对比度成像应用的新纪元^[11-13].

实验方面已经进行了大量的工作,以更深入地研究碳纳米管的光化学和光物理过程,并通过引入缺陷来设计具有更多应用的光学器件^[14-17].本征缺陷可能是在合成过程中或大功率脉冲激光辐照时产生的,空位(SV)和 Stone-Wales 缺陷是两种主要的拓扑缺陷.缺陷会影响单壁碳纳米管的电子结构,进而导致其光学性质的变化. Harutyunyan 以(5,4)和(6,4)两种单壁碳纳米管为对象,研究了碳纳米管本征缺陷下的光学性质,表明光谱中出现新的红移峰.杂质缺陷也有类似的结果,如氧掺杂、原子氢吸附、外壁功能化等,也会引入红移的卫星峰.实验常把这些卫星峰的出现归因于三重暗激子^[18].然而,吸附和缺陷也会在碳纳米管的电子能带结构中产生新能级,这些能级可能参与光激发过程.这些红移卫星峰的解释仍在争论之中,而且由于一维材料独特的电子和光学特性,红移峰的产生原因变得更加复杂^[19,20].

碳纳米管相关的理论研究工作也已经开展,从微观尺度上利用量子力学方法研究碳纳米管的光电性质是实验研究的重要辅助手段,从理论上预测其能带结构和光学性质,有助于解决实验上的分歧.碳纳米管的能带结构可以用一个非常简单的模型来描述,该模型被称为区域折叠近似^[21].根据该模型,碳纳米管的手性指数($n-m$)能被 3 整数时,碳纳米管呈现金属性,带隙为零;其他情况则为半导体,且带隙与管径成反比.该模型能够适用于大部分碳纳米管,然而部分碳纳米管由于管径太小,会导致相邻电子轨道的重新杂化.第一

收稿日期:2019-06-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21703121)资助

通讯作者:牟景林,男,汉族,博士,讲师,研究方向:理论与计算化学,E-mail:watfros@sdut.edu.cn.

性原理计算表明, (5,0)碳纳米管在应该是金属性的^[22]. 此外, 由于曲率的影响, 一些金属性的碳纳米管也可能存在非常小的带隙^[23,24]. 缺陷也会对碳纳米管的电子结构产生类似的影响, Choi 等人的理论研究证明缺陷诱导态与缺陷排列密切相关^[25].

虽然碳纳米管电子结构的研究已经很多, 但其光化学和光物理过程的理论研究还很少. Tretiak 等人采用氢饱和的分子模型讨论了取代基对碳纳米管光谱的影响^[25-27]. 然而碳纳米管的周期性要求其从第一性原理进行计算. 多体格林函数理论是研究物质激发态性质的第一性原理方法, 可通过 GW 近似和 Bethe-Salpeter 方程研究周期性体系的电学和光学性质. 在之前的工作中, 我们研究了一系列非手性的($n,0$)管, 并解释了其光谱变化规律, 以及本征和杂质缺陷对光谱的影响^[19,20]. 然而实验上更多采用手性碳纳米管, 其晶胞相对非手性碳纳米管更加复杂, 我们将以(6,4)碳纳米管为例, 研究手性碳纳米管的光谱, 并探讨不同缺陷的影响, 提出手性碳纳米管中红移卫星峰的产生机理.

1 理论与计算方法

我们采用了手性的(6,4)碳纳米管作为模型进行研究, 无缺陷的(6,4)管原胞含有 152 个碳原子. 引入的缺陷包括空位和 Stone-Wales 缺陷. 之前的研究表明, 管壁上单空位缺陷形成的三个不饱和碳原子并不稳定, 其中两个不饱和碳原子会相互靠近成键, 形成五元环加一个不饱和碳原子的缺陷结构. Stone-Wales 缺陷是由碳碳键的旋转形成的两对五元环和七元环的结构^[28,29]. 所有的结构优化均采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[30]、Troullier-Martins 规范-守恒赝势^[31]和双 ζ 基组, 并在 SIESTA 程序中完成^[32]. 由于碳纳米管的一维周期性, 计算过程中采用了周期性边界条件, 并保证碳纳米管的管间距大于 10 Å. K 点和截断能都经过严格的测试, 保证结果的准确性. 构型优化结构如图 1 所示, 其中蓝色部分表示缺陷所在范围.

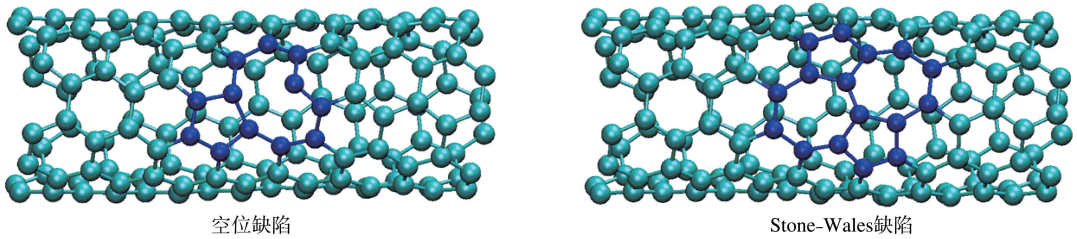


图 1 手性(6,4)碳纳米管的空位缺陷(SV)和 Stone-Wales 缺陷(SW)示意图, 缺陷附近的碳原子用蓝色表示

多体格林函数理论的计算以密度泛函理论(DFT)的计算为初始点, 进而通过 GW 近似计算准粒子能带、通过 Bethe-Salpeter 方程(BSE)计算激发能(激子能量), 最后得到介电函数的虚部, 即吸收光谱. 在 GW 的计算中, GW 方程为

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(r) + V_H(r) \right\} \psi_n^{GWA}(r) + \int \Sigma(r, r', E_n^{GWA}) \psi_n^{GWA}(r') dr' = E_n^{GWA} \psi_n^{GWA}(r), \quad (1)$$

其中自能算符 $\Sigma(r, r', E)$ 通过 GW 近似, 即 $\Sigma = iGW$ 得到. 通常的计算中, GW 的轨道能是由 DFT 轨道能的一阶微扰近似求得

$$E_n^{GWA} = E_n^{GWA} + Z_n \langle \psi_n^{DFT} | \Sigma(E_n^{GWA}) - V_{xc} | \psi_n^{DFT} \rangle. \quad (2)$$

光谱的计算是以 BSE 为基础的, BSE 的计算需要考虑从激发态到基态的反共振跃迁, 以及动态屏蔽相互作用, 一般认为在周期性结构的计算中, 这两项的贡献很小, 可以忽略. 静态近似和 Tamm Dancoff 近似(TDA)下的 BSE 方程为

$$(E_c^{GWA} - E_v^{GWA}) A_{uc} + \sum_{v'c'} K_{uc, v'c'}^R, v'c' A_{v'c'} = \Omega A_{uc}, \quad (3)$$

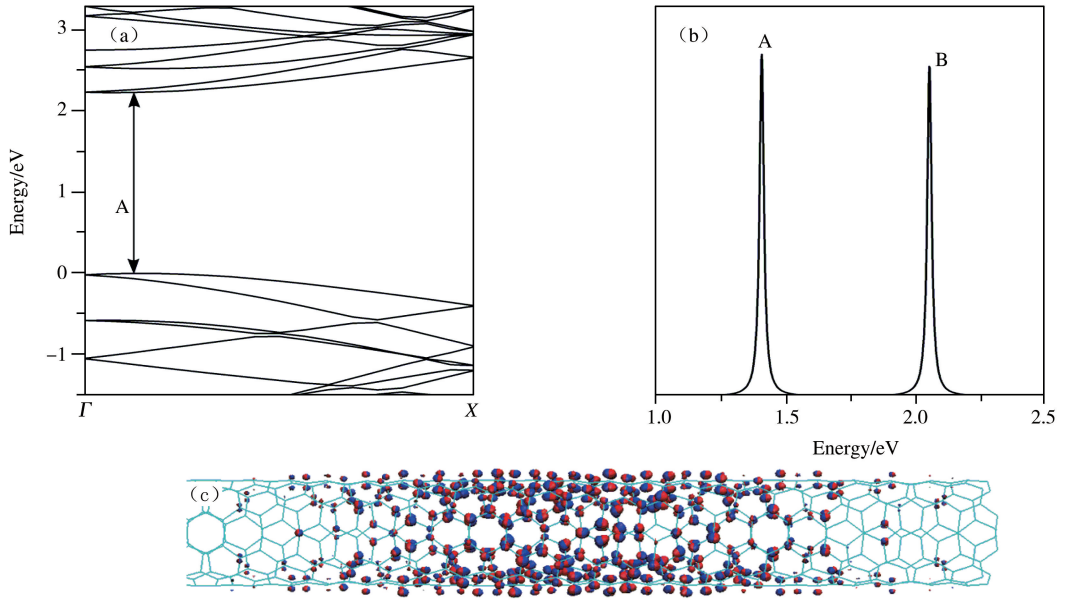
其中 $E_c^{GWA} - E_v^{GWA}$ 是跃迁轨道间的准粒子能量差, A_{uc} 是轨道组合系数, $K_{uc, v'c'}^R$ 是轨道相互作用项, Ω 是激发能. 结合 GW 和 BSE 的多体格林函数理论在能带和光谱计算中取得了巨大的成功^[33].

2 结果与讨论

2.1 (6,4)碳纳米管的能带结构和吸收光谱

通过 GW 方法计算的(6,4)碳纳米管的准粒子能带结构如图 2(a)所示, 尽管(6,4)管也是直接带隙半导

体型,但与我们之前计算的非手性的 $(n,0)$ 碳纳米管略有不同, $(n,0)$ 碳纳米管的导带底和价带顶均位于 Γ 点,而 $(6,4)$ 管的导带底和价带顶略有偏移,这种偏移可通过区域折叠近似进行解释^[10]. DFT 和 GW 计算的 $(6,4)$ 碳纳米管带隙分别为 1.07 eV 和 2.20 eV,准粒子结果对 DFT 计算结果的校正(剪刀位移)为 1.03 eV,与之前 $(8,0)$ 和 $(10,0)$ 碳纳米管的计算结果基本一致^[20]. 碳纳米管的剪刀位移相对于三维周期性体系(如晶体硅)要大很多,可以认为是由于其独特的准一维库伦效应引起的^[34].



注:(a)中所示的箭头 A 表示碳纳米管第一吸收峰的跃迁,即图(b)中的 A.

图 2 (6,4)碳纳米管的能带(a),吸收光谱(b)和激子分布(c)

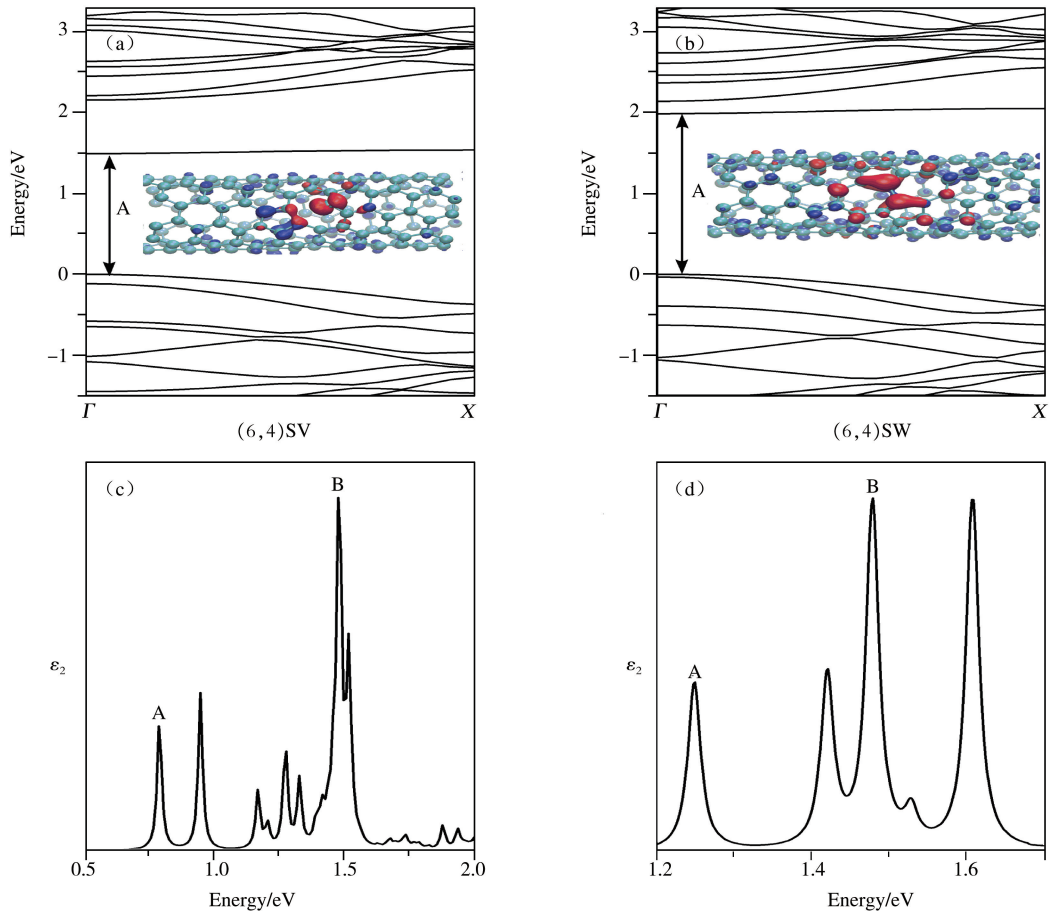
图 2(b)黑色曲线显示了 Bethe-Salpeter 方程计算的 $(6,4)$ 碳纳米管的光学吸收谱. 由于碳纳米管的“去极化效应”,即当入射光与管轴方向平行时,光的电场的方向垂直于管轴方向,碳纳米管表面会产生束缚的电荷,这些电荷会产生电场,其电场方向与原来电场方向相反,因此不会有明显吸收峰出现. 当入射光方向垂直于管轴时,“去极化效应”基本可以忽略,因此在我们的计算过程中,将光的电场方向设置为与碳纳米管的轴向相同. 图 2(b)中峰 A 和峰 B 分别代表碳纳米管的第一吸收峰和第二吸收峰,即由范霍夫奇异性引起的前两个亮态: E_{11} 和 E_{22} ,而其他跃迁则是光学禁阻的暗态. 这两个激发态的能量分别为 1.41 eV 和 2.05 eV,与实验的结果符合非常好^[35,36]. 第一激发态来源于碳纳米管导带底和价带顶间的跃迁,根据带隙可计算得到激子束缚能(电子-空穴相互作用能)约为 0.7 eV. 该激发态的电子和空穴分布如图 2(c)所示,其分布范围要大于计算所用的碳纳米管原胞,具有一定的非局域特性.

2.2 缺陷对 $(6,4)$ 碳纳米管的能带结构和光谱的影响

图 3(a)和(b)给出了拓扑缺陷存在时 $(6,4)$ 碳纳米管的能带结构,与完美碳纳米管的能带相比,其能级结构更为复杂. 空位缺陷使得碳纳米管能带发生了分裂,并出现了一条近乎水平的能带. 轨道分布表明该能带在 Γ 点对应的电子态主要分布在空位缺陷周围的原子上,属于局域缺陷态. 由于能带分裂和局域缺陷态的存在,空位缺陷碳纳米管的带隙显著降低,从 2.20 eV 降到 1.50 eV. Stone-Wales 缺陷碳纳米管的能带也表现出类似的能级分裂和局域缺陷态,其带隙为 2.0 eV. 这些变化是起源于碳纳米管几何构型的变化,当缺陷存在时,晶胞中所有原子都会弛豫,并引起对称性的变化,最后导致碳纳米管的能带变化.

在准粒子能带的基础上,我们计算了缺陷存在时碳纳米管的吸收光谱,如图 3(c)和(d)所示. 与完美碳纳米管的光谱相比,吸收峰产生了明显变化,出现了很多红移的卫星峰,且原来两个主要吸收峰的强度明显降低. 这些变化可归因于缺陷引起的碳纳米管电子结构的变化,如能级发生分裂、新的局域缺陷态生成. 光谱跃迁选律也因此发生变化,一些暗的激发态变亮,光谱中出现红移卫星峰,而由范霍夫奇异性引起的前两个

亮态(图 2 中的 A 和 B)减弱,吸收峰强度降低. 在空位缺陷存在时,最低的吸收峰 A 能量为 0.80 eV,该吸收峰的跃迁是由价带顶向局域缺陷态的跃迁,如图中箭头所示,其电子空穴分布如图 3(a)中的插图所示,其中红色部分表示电子的分布,蓝色部分表示空穴的分布,可以看出,电子的分布是局域的,与能带的分析结果一致. Stone-Wales 缺陷碳纳米管光谱的也发生了类似的变化,其最低吸收峰的能量为 1.25 eV. Harutyunyan 等人的实验表明,(6,4)碳纳米管的缺陷红移吸收峰比完美碳纳米管的最低吸收峰低约 0.11-0.19 eV^[14]. 我们的计算结果为 0.16 eV,与实验一致. 在之前工作中,我们研究了氧掺杂的碳纳米管的光学性质,并指出掺杂引起能带的分裂,进而改变光谱,然而在本征缺陷碳纳米管中,红移吸收峰更多来源于缺陷态引起的光谱跃迁选律变化.



注:光谱中的第一吸收峰 A 对应激发态的跃迁方式如能带中箭头方向所示,激子分布如能带的插图所示.

图 3 空位缺陷(SV)/Stone-Wales 缺陷碳纳米管的能带(a)、(b)和吸收光谱(c)、(d)

3 结论

本文采用多体格林函数理论精确计算了手性的(6,4)碳纳米管的能带和吸收光谱,并研究了空位缺陷和 Stone-Wales 缺陷对其影响. 与非手性的半导体型($n,0$)碳纳米管比较,多体格林函数理论计算的手性碳纳米管的带隙拉伸基本一致,但对称性降低,其能带的简并度也相应降低,且能带的价带顶和导带底不再位于布里渊区中心的 Γ 点处. 光谱性质方面,手性(6,4)碳纳米管与非手性($n,0$)管的光谱跃迁选律一样,吸收光谱中出现两个明显的吸收峰,吸收峰对应的激子的电子空穴相互作用能和激子分布也基本一致,但激子的跃迁位置不同. 当引入缺陷后,能带中出现局域的缺陷态,这些缺陷态会改变碳纳米管的跃迁选律,进而出现红移的吸收峰. 这些计算的结果与实验结果相吻合,解释了实验中缺陷碳纳米管红移卫星峰的产生机理,并可望利用这种拓扑缺陷扩展碳纳米管在光电器件的应用.

参 考 文 献

- [1] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (10): 3498-3502.
- [2] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. *Nature*, 2006, 442 (7100): 282-286.
- [3] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324 (5934): 1530-1538.
- [4] Schwierz F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5: 487-493.
- [5] Krueger A, Lang D. Functionality is key: recent progress in the surface modification of nanodiamond[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (5): 890-906.
- [6] Schrand A M, Hens S A C, Shenderova O A. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications[J]. *Critical Reviews In Solid State and Materials Sciences*, 2009, 34 (1-2): 18-74.
- [7] Ferrari Andrea C, Robertson J, Ferrari Andrea C, et al. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond[J]. *Physical and Engineering Sciences*, 2004, 362 (1824): 2477-2512.
- [8] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. *Nature*, 1991, 354: 56-61.
- [9] Lu X, Chen Z. Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<C60) and single-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105 (10): 3643-3696.
- [10] Laird E A, Kuemmeth F, Steele G A, et al. Quantum transport in carbon nanotubes[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87 (3): 703-764.
- [11] Chen J, Perebeinos V, Freitag M, et al. Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes. *Science*[J], 2005, 310 (5751): 1171-1174.
- [12] Li J, Hu L, Wang L, et al. Organic light-emitting diodes having carbon nanotube anodes[J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (11): 2472-2477.
- [13] Ferguson A J, Blackburn J L, Holt J M, et al. Photoinduced energy and charge transfer in P3ht/SWNT composites[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (15): 2406-2411.
- [14] Harutyunyan H, Gokus T, Green A A, et al. Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (5): 2010-2014.
- [15] Ju S Y, Kopcha W P, Papadimitrakopoulos F. Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization[J]. *Science*, 2009, 323 (5919): 1319-1323.
- [16] Ghosh S, Bachilo S M, Simonette R A, et al. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes [J]. *Science*, 2010, 330 (6011): 1656-1659.
- [17] Ghosh S, Bachilo S M, Weisman R B. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5 (6): 443-450.
- [18] Amori A R, Rossi J E, Landi B J, et al. Defects enable dark exciton photoluminescence in single-walled carbon nanotubes[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (6): 3599-3607.
- [19] Mu J, Ma Y, Yin H, et al. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes: the role of stokes shift and impurity levels[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111 (13): 137401-137409.
- [20] Mu J, Ma Y, Liu H, et al. Optical properties of semiconducting zigzag carbon nanotubes with and without defects[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2019, 150 (2): 024701-024708.
- [21] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, et al. Electronic structure of chiral graphene tubules[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 60: 2204-2206.
- [22] Blase X, Benedict L X, Shirley E L, et al. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 72 (12): 1878-1881.
- [23] Ouyang M, Huang J L, Cheung C L, et al. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2001, 292 (5517): 702-705.
- [24] Matsuda Y, Tahir-Kheli J, Goddard W A. Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (19): 2946-2950.
- [25] Choi H J, Ihm J, Louie S G, et al. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84 (13): 2917-2920.
- [26] Gifford B J, Kilina S, Htoon H, et al. Exciton localization and optical emission in aryl-functionalized carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (3): 1828-1838.

- [27] Gifford B J, Sifain A E, Htoon H, et al. Correction scheme for comparison of computed and experimental optical transition energies in functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2018, 9 (10): 2460-2468.
- [28] Dinadayalane T C, Murray J S, Concha M C, et al. Reactivities of sites on (5,5) single-walled carbon nanotubes with and without a stone-wales defect[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2010, 6 (4): 1351-1357.
- [29] Sammalkorpi M, Krashennnikov A, Kuronen A, et al. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects[J]. *Physical Review B*, 2004, 70 (24): 245416-245422.
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77 (18): 3865-3868.
- [31] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations[J]. *Physical Review B*, 1991, 43 (3): 1993-2006.
- [32] José M S, Emilio A, Julian D G, et al. The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14 (11): 2745-2751.
- [33] Onida G, Reining L, Rubio A. Electronic excitations; density-functional versus many-body Green's-function approaches[J]. *Reviews Of Modern Physics*, 2002, 74 (2): 601-659.
- [34] Ando T. Excitons in carbon nanotubes[J]. *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 1997, 66 (4): 1066-1073.
- [35] Bachilo S M, Strano M S, Kittrell C, et al. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes[J]. *Science*, 2002, 298 (5602): 2361-2366.
- [36] Strano M S, Doorn S K, Haroz E H, et al. Assignment of (n, m) raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes[J]. *Nano Letters*, 2003, 3 (8): 1091-1096.

Many-body Perturbation Theory Calculations on Optical Properties of Chiral Carbon Nanotubes

MU Jing-lin PEI Yong-hu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract Carbon nanotubes (CNTs) are typical one-dimensional materials, which have potential applications in optoelectronic devices. The existence of defects in CNTs can tune the electronic properties, leading to red-shifted satellite peaks in CNTs spectra, but the origin of these redshift peaks is not clear. Using the GW method and the Bethe-Salpeter equation within the *ab initio* many-body perturbation theory, we calculate the band structures and optical spectra of chiral (6,4) CNTs. Based on this, two kinds of defects, single vacancy and Stone-Wales defects are taking into account. The results of (6,4) tube is compared with that of achiral $(n, 0)$ CNTs. These findings reveals the mechanism of red-shifted satellite peaks in CNTs and provide inspirations for the application of CNTs in the field of optoelectronics.

Key words chiral carbon nanotubes; many-body perturbation theory; GW method; Bethe-Salpeter equation; intrinsic defects