

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.104

环状碳纳米卷中的持续电流

王 昭

(德宏师范高等专科学校 理工学院, 云南 路西 678400)

摘要:在环状碳纳米卷紧束缚模型的基础上,导出了相应的持续电流表达式,并系统地研究了环状碳纳米卷的几何结构、分离能级、温度及塞曼效应对持续电流的影响。结果表明,环状碳纳米卷内部的持续电流数量级仅为 10^{-7} A,并且随着卷环周长增大而逐渐减小。费米能级附近的能级几乎承载了所有持续电流,而远离的能级贡献非常小。随着温度升高,持续电流急剧减小;且卷环周长越大,受温度影响越明显。对于较强的磁场,考虑塞曼效应后,持续电流出现了新的减小的越变,周期性结构遭到破坏。

关键词:环状碳纳米卷;磁通量子;持续电流;塞曼效应

中图分类号:O481.1

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2020)08-080-07

Persistent currents in toroidal carbon nanoscrolls

WANG Zhao

(School of Science and Engineering, Dehong Teachers' College, Luxi, Yunnan 678400, P. R. China)

Abstract: Based on the toroidal carbon nanoscrolls tight-binding model, the expressions of persistent currents are derived, and the effects of geometric structure, separation energy level, temperature and Zeeman effect on the persistent current are systematically studied. The results show that the magnitude of the persistent current in the toroidal carbon nanoscrolls is only 10^{-7} A, and as the circumference of the coil increases, the persistent current will gradually decrease. The states near the Fermi level carries almost all the persistent current, while the far-off states contribute very little. As the temperature rises, the persistent current decreases sharply; the larger the coil, the more obvious the influence of temperature on the persistent current. With the Zeeman effect taken into account, the persistent current changes with a new decrease and the periodic structure is destroyed for a stronger magnetic field.

Keywords: toroidal carbon nanoscrolls; magnetic flux quantum; persistent currents; Zeeman effect

Büttiker 等^[1]在 1983 年预言了静态磁场在孤立的介观金属环中会产生持续的电流。随后 Chandrasekhar 等^[2]在 1991 年首次在实验中观测到了周期为 Φ_0 的磁通中孤立环里的持续电流。该持续电流不仅仅存在于介观金属环内,还广泛存在于其他环形^[3-4]和圆柱形^[5]体系中,比如石墨烯纳米环^[6-7]、环状碳纳米管^[8]、碳纳米管^[9]和多壁碳纳米管^[10]等量子体系。准一维纳米材料碳纳米卷^[11-12]在理论上也可以弯曲后首尾相接,成封闭的环状碳纳米卷(toroidal carbon nanoscrolls, TCNS),该环状体系中的持续电流目前

收稿日期:2019-06-09 网络出版日期:2020-05-11

基金项目:2018 年校级科研课题(XJ201802)。

Supported by Research Project of Dehong Teachers' College during 2018 (XJ201802).

作者简介:王昭(1984—),男,德宏师范高等专科学校讲师,主要从事物理教学和纳米材料研究工作,(E-mail) w5student@aliyun.com。

很少有相关理论研究及报道。

笔者在 TCNS 紧束缚模型基础上,采用数值计算的方法系统地研究了扶手椅 (armchair) 型和锯齿 (zigzag) 型 2 种 TCNS (即 TACNS 和 TZCNS) 的持续电流,并详细地讨论了 TCNS 的几何结构、分离能级、温度及塞曼效应对持续电流的影响,得到了一些有意义的结论,为 TCNS 的实验研究提供理论基础。

1 模型与计算方法

TCNS 横截面内卷环结构可以用阿基米德螺线 $\rho = r_a \varphi + r$ ^[13] 描述,式中: ρ 为极径; r_a 为阿基米德螺旋线系数; φ 为极角; r 为卷的最内圈半径。当 TCNS 的尺寸比较大时,可以忽略卷曲效应,只考虑成键 π 轨道和反成键 π^* 轨道。根据二维石墨烯能量色散关系^[13],考虑卷口及磁场中卷环的圆周方向上的周期性边界条件^[13-15]: $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_h = 2\pi j - \theta$, $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C}_l = 2\pi(l + \Phi/\Phi_0)$ (其中卷口圆周矢量 $\mathbf{C}_h = m \mathbf{a}_1 + n \mathbf{a}_2$, 卷环圆周矢量 $\mathbf{C}_l = p \mathbf{a}_1 + q \mathbf{a}_2$, 这里 m, n, p, q 均为整数,常用来表征 TCNS; $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 为石墨烯蜂窝点阵单位矢量; θ 为结构参数; Φ 为磁通量; \mathbf{k} 为波矢)可推导出磁场中高对称的锯齿型 TZCNS($m, 0, p, -2p$)和扶手椅型 TACNS($m, m, p, -p$)的能量色散关系^[16]分别为:

$$E(j, l, \Phi, \theta) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left[\frac{\pi \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)}{p} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

$$E(j, l, \Phi, \theta) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left[\frac{\pi \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)}{p} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{\pi \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)}{p} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

式中: γ_0 约等于 3.033 eV, 表示最近邻的跃迁积分; $\Phi_0 = h/e$, 这里 h 为普朗克常数, e 为电子电荷; (j, l) 为电子状态指数, $j = 1, 2, \dots, 2m, l = 1, 2, \dots, 2p$ 。显然, $E(j, l, \Phi/\Phi_0, \theta) = E(j, l-1, \Phi/\Phi_0+1, \theta)$, 即 $E(j, l, \Phi, \theta)$ 是以 Φ_0 为周期随 Φ 变化的周期性函数, 所以后面关于持续电流的讨论就可以限定在一个周期内。

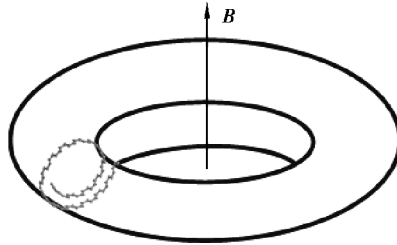


图 1 均匀磁场 B 中的环状碳纳米卷

Fig. 1 Troidal carbon nanoscrolls in the uniform magnetic field B

根据式(1)和(2)可以直接计算 TZCNS 和 TACNS 内总的持续电流^[8,17]:

$$I(\Phi, T) = - \sum_{j,l} f[E(j, l, \Phi, \theta)] \cdot i_{j,l}, \quad (3)$$

式中: T 为温度; $f[E(j, l, \Phi, \theta)] = \frac{1}{\exp\{\beta[E(j, l, \Phi, \theta) - \mu(T, \Phi)]\} + 1}$ 为 Fermi-Dirac 分布函数, 用来描述 TCNS 中电子占据态的分布情况, 其中 $\beta = (K_B T)^{-1}$, K_B 为 Boltzmann 常数, $\mu(T, \Phi)$ 为化学势, 在 $T = 0$ K 时 $\mu = 0$ eV, 并且由于占据态和未占据态具有对称性, μ 将不随 T 和 Φ 变化而发生变化^[8,17]; $i_{j,l}$ 为 TCNS 能量本征态可能承载的持续电流^[18-20]:

$$i_{j,l} = - \frac{\partial E(j, l, \Phi, \theta)}{\partial \Phi}. \quad (4)$$

将式(1)和(2)带入式(4)可得:

$$\frac{\partial E(j, l, \Phi, \theta)_{\text{TZCNS}}}{\partial \Phi} = \frac{\mp 2\pi \gamma_0 \sin \left[\frac{\pi \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)}{p} \right] \left\{ \pm \cos \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] \right\}}{p \Phi_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left[\frac{\pi \left(l + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)}{p} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{\pi \left(j - \frac{\theta}{2\pi} \right)}{m} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial E(j, l, \Phi, \theta)_{\text{TACNS}}}{\partial \Phi} = \frac{\mp 2\pi \gamma_0 \sin [\pi(l + \Phi / \Phi_0) / p] \{ \pm \cos [\pi(j - \theta / 2\pi) / m] + 2 \cos [\pi(l + \Phi / \Phi_0) / p] \}}{p \Phi_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos \left[\frac{\pi(l + \Phi / \Phi_0)}{p} \right] \cdot \cos \left[\frac{\pi(j - \theta / 2\pi)}{m} \right] + 4 \cos^2 \left[\frac{\pi(l + \Phi / \Phi_0)}{p} \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}. \quad (6)$$

结合式(3),从式(5)和(6)分母的二次根式可知,持续电流和 $|E(j, l, \Phi, \theta)|/\gamma_0$ 成反比,这说明费米能附近的能级对持续电流贡献较大,其他能级贡献较小。因此,能隙 E_g 较大的 TCNS 几乎观察不到持续电流,比如 TZCNS(18,0,2 887, -5 774)在 $\theta=2\pi/3$ 时 $E_g=0.495$ eV,当 Φ 变化一个周期, E_g 仅变化了 $7 \mu\text{eV}^{[16]}$,对应持续电流 I 约为 10^{-18} A。所以为了方便研究,本研究中将主要讨论金属型及能隙较小的半导体型 TCNS。

另外,在磁场中讨论能量色散关系时,一般来说还应考虑塞曼效应,即 π 电子的自旋-磁场相互作用的能量 $E(\sigma, \Phi) = \frac{g\sigma\Phi}{m_e R^2 \Phi_0}$,其中 g 为朗德因子(≈ 2), $\sigma = \pm 1/2$ 为电子自旋, m_e 为电子质量, $R = a \sqrt{p^2 + pq + q^2} / 2\pi$ 为卷环半径($a = 0.246$ nm 是石墨烯的晶格常数),则总的能量色散改写为:

$E(j, l, \sigma, \Phi, \theta) = E(j, l, \Phi, \theta) + E(\sigma, \Phi)$ 。一般来说在 Φ 不大的情况下, $E(\sigma, \Phi)$ 取值比较小,塞曼效应可以不予考虑,例如 TACNS(16,16,2887, -2 887)在 $\Phi = \Phi_0$ 时 $E(\sigma, \Phi) \approx 5.98 \times 10^{-6}$ eV。

2 结果与讨论

2.1 几何结构的影响

图 2 显示了 TZCNS 及 TACNS 内持续电流随磁通变化的情况。通过对比很容易发现,不管是 TZCNS 还是 TACNS,其内部的持续电流 I 数量级仅为 10^{-7} A,其主要原因是 TCNS 有些能态承载的持续电流相互抵消了,比如 TACNS,仅有 $(j=m+\theta/2\pi, l < p/3)$ 及 $(j=m+\theta/2\pi, l \geq 2p/3)$ 能级对持续电流有较大贡献,而其他能级 $(j=m, p/3 \leq l < 2p/3)$ 及 $(j \neq m, l)$ 因为承载的持续电流相互抵消或远离费米能级而贡献很小。

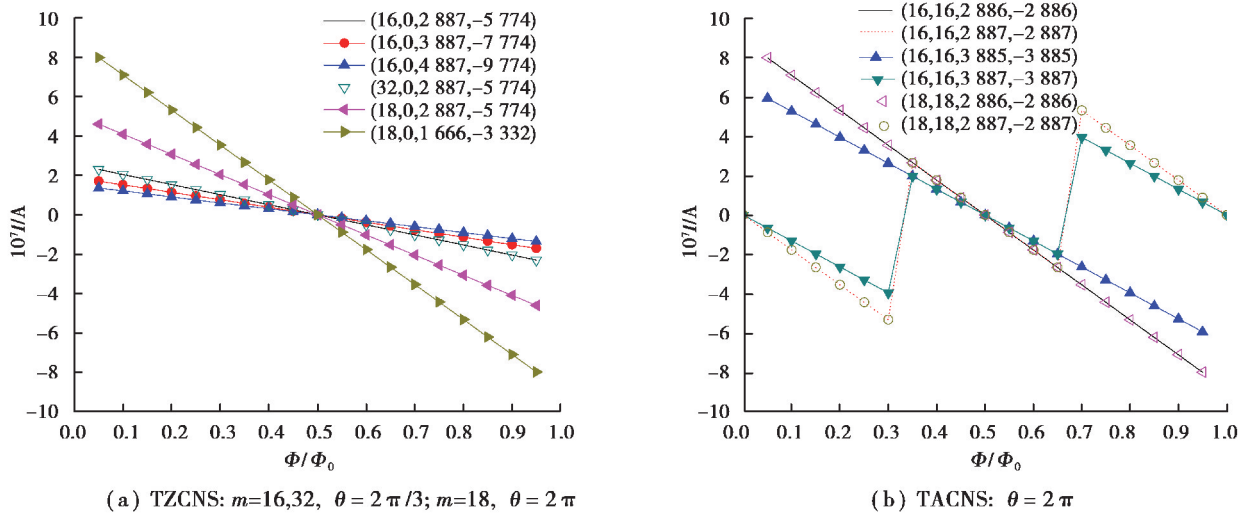


图 2 随磁通变化的持续电流

Fig. 2 Persistent currents varying with magnetic flux

TZCNS 与 TACNS 内持续电流随磁通变化的规律并不完全相同。首先是持续电流方向不完全相同,比如在一个周期内,当 Φ 比较小时, TZCNS 及 $p=3i$ (i 为整数) TACNS 的持续电流为正,但 $p \neq 3i$ TACNS 的持续电流为负,如图 2 所示,这说明前者具有顺磁性,后者具有抗磁性。另外, TZCNS 的持续电流变化都呈线性关系,而 TACNS 则出现了曲线,这主要是由它们的能隙在磁场中不同的变化规律引起,比如 TZCNS 的 $E_g=0$ eV 都出现在 $\Phi = i\Phi_0$ 处,而 TACNS 则有 2 种可能,如果是 $p=3i$ 的金属型,则 $E_g=0$ eV 出现在 $\Phi = i\Phi_0$ 处,如果是 $p \neq 3i$ 的半导体型,则最小能隙出现在 $\Phi = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 处。由于费米能附近的能级对持续电流的贡献最大,也最容易受到磁场的影响,因此半导体型 TACNS 在 $(i \pm 1/3)\Phi_0$ 处发生越变从而形成了曲线。这种在 $\Phi = i\Phi_0$ 和 $\Phi = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 处容易受影响的表现,在考虑温度或塞曼效应影响时还会再次出现。

卷环周长对持续电流有重要的影响,随着卷环周长增大,TZCNS 及 TACNS 内的持续电流都逐渐减小,如图 2(a)中 $m=16$ 的 TZCNS,随着 $p=2\ 887,3\ 887,4\ 887$ 取值增大,持续电流明显减小,图 2(b)中 $m=16$ 的 TACNS 随着 p 取值增大也有类似的现象。另外,当卷环周长相同时,持续电流大小相等,比如图 2(a)中 $p=2\ 887$ 的 TZCNS 在 $m=16,32$ 时,持续电流曲线重合,其大小完全相同;图 2(b)中 $m=16,18$ 的 TZCNS 在 $p=2\ 886$ 时持续电流曲线也完全重合。这些现象说明持续电流大小与卷环周长密切相关,而与卷口大小无关。

另外值得注意的是,除了卷环周长,结构参数 θ 对持续电流也有很大的影响。对比图 2(a) $m=18, p=1\ 666$ 的 TZCNS 与图 2(b)中 $m=16, p=2\ 886$ 的 TACNS,可以发现,尽管 TCNS 类型不同,可当两者卷环周长相等,结构参数 θ 都取值 2π 时,持续电流曲线完全相同;而图 2(a)中 $m=16,18$ 的 TZCNS 虽然 TCNS 类型相同,也具有完全相同的卷环周长($p=2\ 887$),但持续电流却完全不同,其主要原因是它们的结构参数 θ 不同,分别取值 $2\pi/3$ 和 2π 。

2.2 各分离能级的影响

图 3 显示了 TZCNS 及 TACNS 各分离能级对持续电流的贡献。对于 TZCNS,其持续电流几乎都是由 $j=m/3+\theta/2\pi$ 及 $2m/3+\theta/2\pi$ 能级贡献的,比如图 3(a)中的 $m=7,13$ 能级,其上承载的持续电流大小相等,相加后几乎和总持续电流重合,而远离费米能级的 $m=8,9$ 能级,其上持续电流 I 约为 10^{-19} A,大约只占总电流的千亿分之一,如图 3(b)所示。TACNS 也有类似的规律,有主要贡献的能级是 $j=\theta/2\pi$ 及 $m+\theta/2\pi$,如图 3(c)和(d)。以上现象说明各分离能级中,靠近费米能级的能级对持续电流有主要贡献,其他能级贡献非常小,其变化规律与式(5)和(6)的结论完全相同。

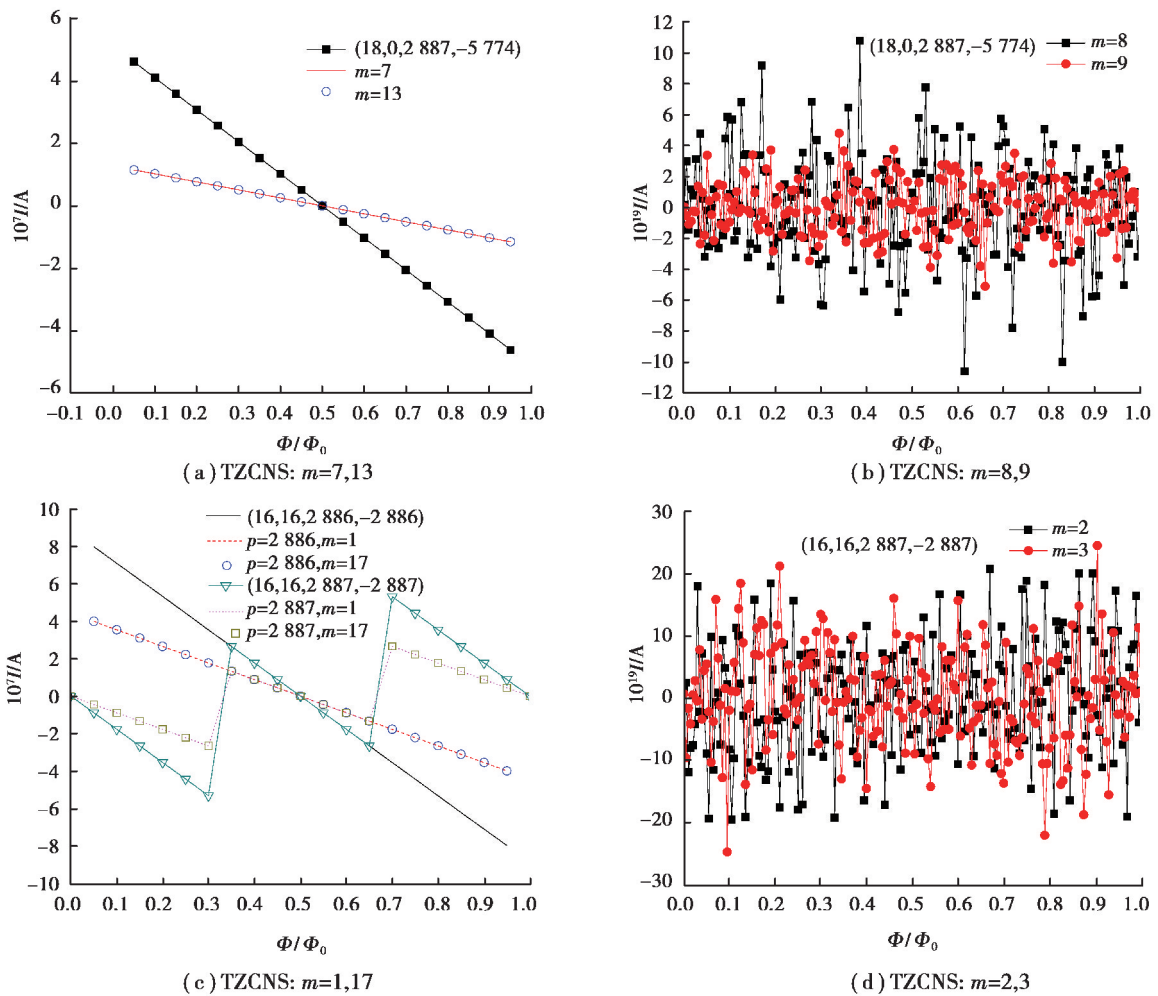


图 3 能级对持续电流的贡献
Fig. 3 Contribution of energy level to persistent currents

2.3 温度的影响

温度没有改变持续电流的周期性和对称性,如图 4(a)和(b)所示,这点还可以从式(1)和(2)看出,温度没有影响 TCNS 的电子结构。当 $T \neq 0$ K,电子受热激发影响,将占据 $E(j, l, \Phi, \theta) > 0$ 的能级,其上产生的持续电流和 $E(j, l, \Phi, \theta) < 0$ 能级承载的持续电流方向相反,从而会出现相互抵消的现象。随着温度逐渐升高,抵消越显著,总的持续电流下降幅度越大,如图 4 所示。卷环越大受温度影响越明显,电流消失得越快。对于 $p=2887$ 的 TACNS,当 $T=30$ K 时 I 约为 10^{-10} A,而 $p=2887$ 的 TZCNS 在 $T=17$ K 时就已经降到此数量级,此时的持续电流太小,几乎消失,如图 4(c)和(d)所示。另外,随着温度升高,持续电流变化最显著的位置出现在 $\Phi = i\Phi_0$ 和 $\Phi = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 处,该现象和几何结构影响分析结果一致。

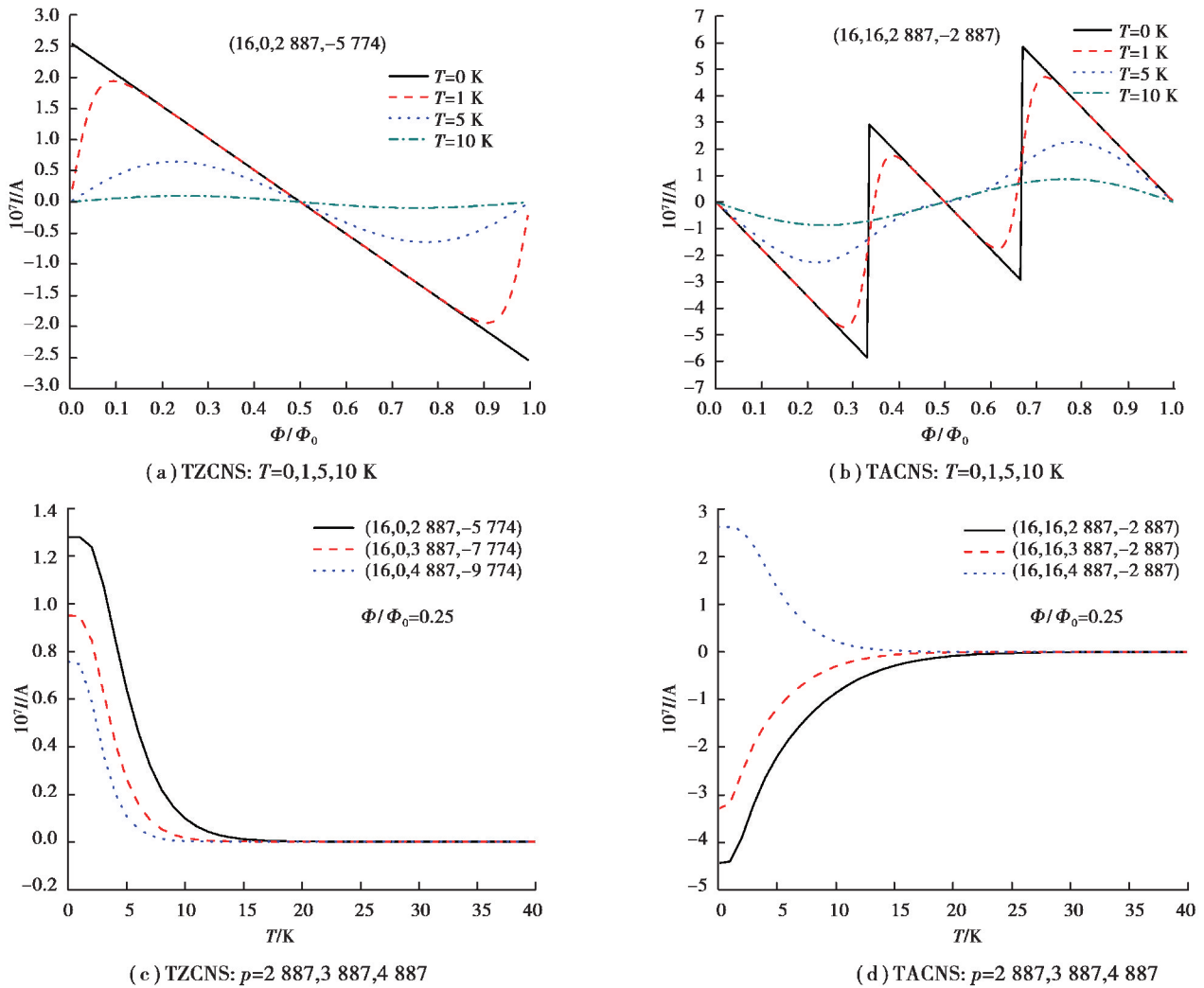


图 4 温度对持续电流的影响

Fig. 4 Effect of temperature on persistent currents

2.4 塞曼效应的影响

在 Φ 比较大的情况下,还必须考虑塞曼效应的影响。图 5 显示的是 $T=0$ K、 $\Phi=100\Phi_0 \sim 102\Phi_0$ 时,考虑塞曼分裂后的持续电流变化情况。由于自旋-磁场相互作用,自旋向下的能态能量降低,变为占据态,而自旋向上能态的能量升高,变为非占据态,使 TCNS 能级出现了新的越变,该越变跨过了费米能级,产生了新的金属 \rightarrow 半导体转变,从而导致对应能级的持续电流也出现了新的越变。通过比较图 4,可以发现在 $\Phi = i\Phi_0$ 和 $\Phi = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 附近持续电流出现了新的越变,新越变的具体位置可由 $E(j, l, \Phi, \theta) = E(\sigma, \Phi)$ 给出。

另外还发现,考虑塞曼效应后,在每个周期内 Φ 取值较小时,TZCNS 及 $p = 3i$ TACNS 从顺磁性都变为抗磁性。

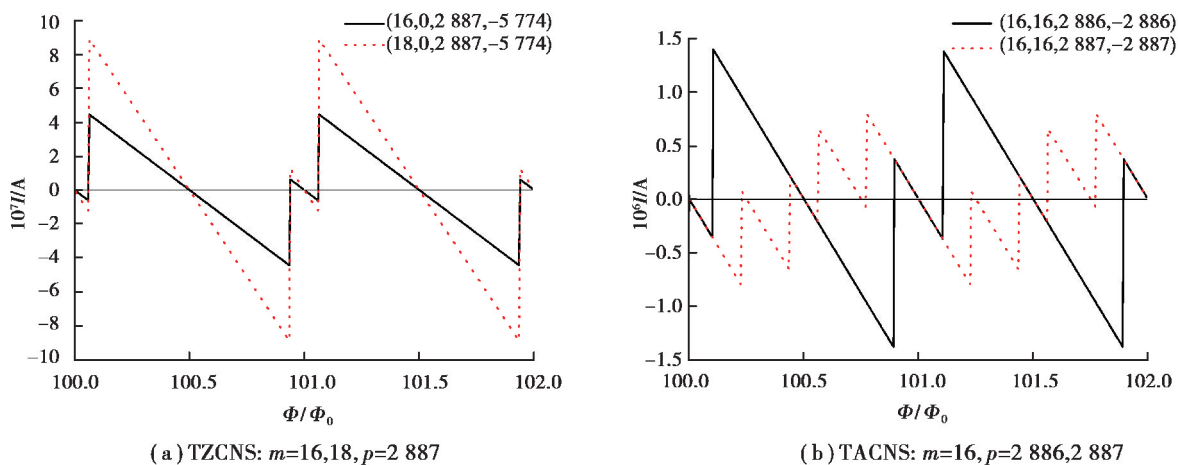


图 5 塞曼分裂对持续电流的影响

Fig. 5 The effect of Zeeman splitting on persistent currents

3 结 论

在紧束缚模型的基础上,导出了相应的持续电流表达式,并系统地研究了 TCNS 几何结构、分离能级、温度及塞曼效应对持续电流的影响。结果表明,在每个周期内 Φ 取值较小时,TZCNS 及 $p = 3i$ TACNS 具有顺磁性, $p \neq 3i$ TACNS 具有抗磁性;卷环周长及结构参数 θ 对持续电流有重要影响,随着卷环周长增大,TCNS 内的持续电流逐渐减小;TZCNS 的 $j = m/3 + \theta/2\pi$ 及 $2m/3 + \theta/2\pi$ 能级,TACNS 的 $j = \theta/2\pi$ 及 $m + \theta/2\pi$ 能级都靠近费米能级,它们几乎承载了所有持续电流,而远离的其他能级贡献非常小;随着温度升高,持续电流急剧减小,卷环越大,持续电流下降得越快,当 $T \geq 30$ K 时, $p = 2,887$ TACNS 的持续电流几乎消失;对于较大的 Φ ,考虑塞曼效应后,TCNS 能级出现了新的跃变,并跨过了费米能级,从而导致持续电流在 $\Phi = i\Phi_0$ 和 $\Phi = (i \pm 1/3)\Phi_0$ 附近出现了新的跃变。

参考文献:

- [1] Büttiker M, Imry Y, Landauer R. Josephson behavior in small normal one-dimensional rings[J]. Physics Letters A, 1983, 96(7): 365-367.
- [2] Chandrasekhar V, Webb R A, Brady M J, et al. Magnetic response of a single, isolated gold loop[J]. Physical Review Letters, 1991, 67(25): 3578.
- [3] Liu J, Dai H J, Hafner J H, et al. Fullerene ‘crop circles’[J]. Nature, 1997, 385(6619): 780-781.
- [4] Haddon R C. Electronic properties of carbon toroids[J]. Nature, 1997, 388(6637): 31-32.
- [5] Louis E, Vergés J A, Chiappe G. Dimensional and band-structure effects on persistent currents in mesoscopic metallic rings[J]. Physical Review B, 1998, 58(11): 6912.
- [6] Bolívar N, Medina E, Berche B. Persistent charge and spin currents in the long-wavelength regime for graphene rings[J]. Physical Review B, 2014, 89(12): 125413.
- [7] 缪晶晶,张潇元,史友进,等.石墨烯纳米环的电子结构和持续电流[J].应用物理,2017,7(3):71-76.
MIU Jingjing, ZHANG Xiaoyuan, SHI Youjing, et al. Electronic structure and persistent current in graphene rings[J]. Applied Physics, 2017, 7(3):71-76. (in Chinese)
- [8] Lin M F, Chuu D S. Persistent currents in toroidal carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 1998, 57(11): 6731-6737.

- [9] Dutta P, Maiti S K, Karmakar S N. Magnetic response in a zigzag carbon nanotube[J]. *The European Physical Journal B*, 2012, 85(4): 126.
- [10] Szopa M, Margańska M, Zipper E, et al. Coherence of persistent currents in multiwall carbon nanotubes[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(7): 075406.
- [11] Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers[J]. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31(2): 283-290.
- [12] Viculis L M, Mack J J, Kaner R B. A chemical route to carbon nanoscrolls[J]. *Science*, 2003, 299(5611): 1361.
- [13] Hamzah M A N, Johari Z, Hamid F K A, et al. Geometry effect on grapheme nanoscrolls band gap[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2013, 10(3): 581-586.
- [14] Chen Y, Lu J, Gao Z X. Structural and electronic study of nanoscrolls rolled up by a single graphene sheet[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(4): 1625-1630.
- [15] Bovin S A, Chibotaru L F, Ceulemans A. The quantum structure of carbon tori[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 166(1): 47-52.
- [16] 王昭. 磁场中环状碳纳米卷电子结构的紧束缚法研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2019, 56(1): 119-124.
WANG Zhao. Tight binding studies on the electronic structure of toroidal carbon nanoscrolls in a magnetic field[J]. *Journal of Sichuan University(Natural Science Edition)*, 2019, 56(1): 119-124. (in Chinese)
- [17] Chen R B, Lu B J, Tsai C C, et al. Persistent currents in finite zigzag carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2873-2878.
- [18] Cheung H F, Gefen Y, Riedel E K, et al. Persistent currents in small one-dimensional metal rings[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(11): 6050-6062.
- [19] Kokurin I A. Electronic states and persistent currents in nanowire quantum ring[J]. *Semiconductors*, 2018, 52(4): 535-538.
- [20] Filippone M, Bardyn C E, Giamarchi T. Controlled parity switch of persistent currents in quantum ladders[J]. *Physical Review B*, 2018, 97(20): 201408.
- [21] Xu N, Ding J W, Ma M M, et al. Curvature and Zeeman effects on persistent currents in a multi-walled carbon nanotorus[J]. *Chinese Physics B*, 2010, 19(1): 016101.

(编辑 罗 敏)