

О. Е. Глухова

**Метод сильной связи в моделировании
приборов на квантовых эффектах**

Саратов 2015

УДК 621.382- 022.253

ББК 32.852

Г 55

Глухова, О. Е.

Г55 Метод сильной связи в моделировании приборов на квантовых эффектах: учебное пособие для студентов, магистрантов и аспирантов обучающихся по направлениям подготовки бакалавров «Конструирование и технология электронных средств», «Радиофизика», «Электроника и наноэлектроника» / О. Е. Глухова. – Саратов: Издательство «Саратовский источник» 2015. – 87 с.: ил.

ISBN 978-5-91879-539-2

В учебном пособии рассмотрены теоретические основы метода сильной связи применительно к моделированию наноструктур, квантовых явлений в них и приборов на квантовых эффектах. Представлены конструктивные варианты использования углеродных нанотрубок на структурированных катодах в экранах, триодных системах, полевых катодах. Изложены базовые принципы квантовой модели наноструктуры в рамках приближения сильной связи в условиях внешнего электрического поля на основе квантовой теории «диполей на связях».

Для студентов, магистрантов и аспирантов, изучающих твердотельную электронику, наноэлектронику, физику и технику приборов на квантовых эффектах, физическую электронику.

Рекомендуют к печати:

кафедра радиотехники и электродинамики физического факультета
Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского

доктор физико-математических наук *В. А. Осипов*

доктор технических наук *И.И.Бобринецкий*

УДК 621.382- 022.253

ББК 32.852

ISBN 978-5-91879-539-2

© Глухова О. Е., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
1	Методы моделирования наноструктур как элементной базы приборов на квантовых эффектах: обзор	7
2	Базовая квантово-химическая модель (<i>базовая схема</i>) – новая параметризация модели сильной связи для углеродных нанокластеров	13
	2.1. Теоретические основы базовой квантово-химической модели	17
	2.2. Новая параметризация модели сильной связи для углеродных нанокластеров	27
3	Методика изучения при помощи базовой схемы нанокластеров в электростатическом поле	40
4	Наноструктуры во внешнем электрическом поле	45
	4.1. Поляризуемость нанокластеров	45
	4.2. Влияние электростатического поля на атомное строение нанокластеров: действие пондеромоторной силы	47
5	Моделирование приборов на квантовых эффектах: полевые катоды и устройства на их основе	51
	5.1. Полевые наноэмиттеры на углеродных нанотрубках и конструируемые на их базе приборы	51
	5.2. Некоторые вопросы теории эмиссии полевого катода	58
	5.3. Влияние электростатического поля на электронное строение углеродных наноструктур	61
	5.4. Влияние квантовых эффектов на параметры полевого катода с углеродными нанотрубками	67
	Заключение	73
	Список литературы	75

ВВЕДЕНИЕ

Среди разработанных к настоящему времени методов исследования атомного и электронного строения наноструктур выделяются высокоточные, такие как *ab initio* (из первых принципов) [1-3] и методы функционала плотности [4-7], применяемые для изучения нерегулярных малоатомных и периодических наноструктур, а также менее точные полуэмпирические методы, например, метод Хюккеля, метод сильной связи [1,8-13], которые используются для изучения периодических и нерегулярных непериодических структур с числом атомов до тысячи. Для исследования атомного строения и свойств нерегулярных непериодических наноструктур сложных форм (У-, Т-подобных, спиралевидных, закрученных, согнутых и пр.), содержащих несколько десятков/сотен тысяч атомов, применяют молекулярно-механические (эмпирические) методы [8, 14-15].

Суть метода функционала плотности заключается в следующем. Кинетическая энергии атома и потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром и друг с другом выражаются через электронную плотность, как функцию трех пространственных координат. Простейшим и наиболее часто используемым приближением является приближение локальной плотности, основанное на точном расчете обменной энергии для пространственно однородного электронного газа. Расчет выполняется при помощи модели Томаса–Ферми и позволяет находить корреляционную энергию электронного газа. Функционал электронной плотности, вычисляемый для некоторой точки пространства, определяется только плотностью в этой точке. Основная проблема использования этого приближения заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов корреляционной и обменной энергий известны только для частного случая газа свободных электронов.

Применение методов *ab initio* подразумевает формирование гамильтониана и строгое решение секулярного уравнения с учетом всех электронов соединения и с расчетом всех интегралов межэлектронного взаимодействия. Однако, к недостаткам следует отнести так называемую корреляционную ошибку (корреляция между движущимися частицами в усредненном поле всех остальных не учитывается), заметное расхождение с экспе-

риментальными данными значений полных энергий соединений и большую чувствительность полной энергии к выбору базисных функций.

Полуэмпирический подход к описанию электронной подсистемы соединения предусматривает параметризацию матричных элементов гамильтониана. При этом устраняется недостаток *ab initio* в отношении учета электронной корреляции: вместо вычисления некоторых интегралов подставляются их численные значения, подобранные так, чтобы полуэмпирическая теория воспроизводила экспериментальные характеристики соединений, выбранных для калибровки параметров. Подобное упрощение компенсируется введением в соотношения, определяющие матричные элементы, эмпирических параметров атомов и межатомных взаимодействий, найденных путем анализа экспериментальных данных для ряда соединений, выбранных в качестве стандарта.

Среди полуэмпирических методов с успехом применяются, например, метод Хюккеля [3], метод сильной связи [9]. В первом методе используется π -электронное приближение для расчета электронного строения; он широко применяется для расчета зонных структур регулярных нанотрубок [16]. Второй метод предполагает формирование гамильтониана в базисе валентных или гибридованных орбиталей с использованием параметризованных матричных элементов и последующую диагонализацию гамильтониана; хорошие результаты этот метод дает при расчете геометрической структуры, проводимости, энергии ионизации, энергетических зон (для периодических регулярных [17] и нерегулярных наноструктур [18]), электронного спектра углеродных нанокластеров [19].

В рамках эмпирического, или молекулярно-механического, метода энергия кластера определяется многочленом, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, задающийся в результате обработки экспериментальных данных. Строение и энергетика кластера рассчитываются в результате минимизации энергии структуры. Диапазон применения эмпирических методов довольно широк: они позволяют изучать атомное строение и стабильность наноструктур разных форм и химического строения, деформацию, механические свойства, теплопроводность и пр. [20-22].

Квантовые методы (*ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические) позволяют с высокой точностью изучать структуры различного атомного/химического строения, но являются время- и ресурсоемкими, что не позволяет оперативно исследовать нанокластеры разных топологических моделей и с большим числом атомов.

Эмпирические методы, менее требовательные к ресурсам и экономящие время, также позволяют изучать структуры различного строения, но с заметной потерей точности. Эмпирические методы не дают информации об электронном строении структуры.

Таким образом, для оперативного проведения анализа атомной структуры, электронного строения, для исследования свойств нанокластеров разных топологических моделей, насчитывающих тысячу и более атомов, необходим универсальный эффективный научно-методический аппарат, обеспечивающий оперативность и достаточную точность расчетов. Таким аппаратом уже на протяжении десятилетий является **метод сильной связи**.

Этот метод с момента своей разработки – для расчета зонной структуры кристаллов – претерпел ряд модификаций и сегодня составляет основу одного из самых эффективных методов исследования физических свойств наноструктур и нанокомпозитов – динамично развивающегося **самосогласованного метода функционала плотности в приближении сильной связи SCC DFTB3** [24].

В данном пособии метод сильной связи представлен в своем хронологическом развитии, с описанием его применения к расчету электронной структуры и энергетических характеристик, к исследованиям атомной и электронной структур во внешнем электрическом поле. Также продемонстрированы возможности метода сильной связи применительно к процессу разработки моделей наноустройств и приборов на квантовых эффектах, на примере полевых наноэмиттеров, основывающихся на углеродных наноструктурах.

1. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР КАК ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ПРИБОРОВ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

В настоящее время эффективными методами в изучении фуллереновых нанокластеров являются квантовые и эмпирические модели.

Квантовые модели можно разделить на две группы. Одна группа моделей описывает электронную структуру соединения с помощью функционала электронной плотности и основывается на теории функционала плотности (ТФП, density functional theory – DFT) [4-7]. Другая группа электронную подсистему соединения определяет с применением многоэлектронной волновой функции [1-3].

В рамках моделей первой группы кинетическая энергия атома и потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядром и друг с другом выражаются через электронную плотность, как функцию трех пространственных координат. Простейшим и наиболее часто используемым приближением является приближение локальной плотности, основанное на точном расчете обменной энергии для пространственно однородного электронного газа. Расчет выполняется в рамках модели Томаса–Ферми и позволяет находить корреляционную энергию электронного газа. Однако, в рамках приближения локальной плотности принимается, что функционал электронной плотности, вычисляемый для некоторой точки пространства, определяется только плотностью в этой точке. Основная проблема использования этого приближения заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов корреляционной и обменной энергий известны только для частного случая газа свободных электронов.

Модели, построенные на основе функционала электронной плотности, применяются для расчета структуры, энергетики, оптических и магнитных параметров небольших систем молекул и кластеров, периодических и аморфных тел. Недостатком этих моделей является зависимость результатов от конкретного выбора обменно-корреляционного потенциала. К тому же время расчетов велико: оно растет пропорционально кубу числа атомов и базисных функций, определяющих обменно-корреляционный потенциал. Реально метод функционала электронной плотности позволяет изучать (с

оптимизацией геометрии структуры) соединения с числом атомов до нескольких сотен и, в основном, с регулярной структурой. В частности, рассчитываются атомная структура, плотность электронных состояний, теплота образования фуллеренов C_n [25] и гетерофуллеренов C_nBN ($n < 60$) [26], эндоэдральных комплексов [27] и малоатомных тубулярных кластеров C_m ($m < 64$) [28], кристаллов на основе малоатомных фуллеренов [29], электронное и атомное строение *Si-C*-нанотрубок [30, 31], строение и энергетика наностручков [32]; исследуется влияние внешнего электростатического поля на зонную структуру протяженных углеродных нанотрубок с регулярной структурой [33], механических воздействий на атомное строение нанотрубок [34] и т.д. Заметим, за исключением малоатомных фуллеренов и нанокластеров модели функционала электронной плотности, на данный момент, применяются для изучения атомного и электронного строения регулярных протяженных структур с расширенной элементарной ячейкой из 60-500 атомов. При этом надо заметить, что "для финитных объектов (атомов, молекул), распределение электронной плотности в которых имеет слишком мало общего с однородным электронным газом, приближение локальной плотности оказывается довольно грубым приближением" [6].

Использование моделей второй группы связано с построением молекулярных орбиталей и решением секулярного уравнения. Подход к построению молекулярных орбиталей может быть непараметрическим – *ab initio* (из первых принципов), или полуэмпирическим.

Неэмпирический подход подразумевает строгое решение секулярного уравнения с учетом всех электронов соединения и с расчетом всех интегралов межэлектронного взаимодействия. Однако, упрощения и допущения присутствуют. Они касаются уменьшения числа компонентов базиса атомных орбиталей для снижения время решения многоэлектронных уравнений и расчета энергии электронной корреляции. Время расчета определяется количеством базисных функций и числом электронов соединения, поскольку многоэлектронная волновая функция соединения зависит от пространственных координат всех электронов; оно растет пропорционально четвертой степени числа атомов.

Неэмпирическая модель позволяет с высокой точностью вычислять валентные углы и длины связей. Однако, к недостаткам следует отнести так называемую корреляционную ошибку (корреляция между движущимися частицами в усредненном поле всех остальных не учитывается), заметное расхождение с экспериментальными данными значений полных энергий соединений и большую чувствительность полной энергии к выбору базисных функций. На сегодня метод *ab initio* применяется для расчета атомного и электронного строения фуллеренов, в том числе эндоэдральных и допированных атомами азота, бора, кремния, протяженных (с регулярной структурой) углеродных, BC_2N , $Si-C$, окисгенированных нанотрубок, трубок стручкового типа (с инкаспулированными фуллеренами C_{60}) с расширенной элементарной ячейкой; исследуется зонная структура нанотрубок во внешних электрических полях и т.д. Заметим, что число атомов не превышает 100 – 200 (в зависимости от используемого базиса атомных орбиталей) и, большей частью, рассчитываются регулярные или периодические нерегулярные структуры с расширенной элементарной ячейкой.

Полуэмпирический подход к описанию электронной подсистемы соединения предусматривает параметризацию матричных элементов оператора Хартри – Фока. При этом устраняется недостаток неэмпирической модели в отношении учета электронной корреляции: вместо вычисления некоторых интегралов подставляются их численные значения, подобранные так, чтобы полуэмпирическая теория воспроизводила экспериментальные характеристики соединений, выбранных для калибровки параметров. Подобное упрощение компенсируется введением в соотношения, определяющие матричные элементы, эмпирических параметров атомов и межатомных взаимодействий, найденных путем анализа экспериментальных данных для ряда соединений, выбранных в качестве стандарта. Параметризация матричных элементов позволяет увеличить число атомов в изучаемом соединении до 1000 и более. Время расчетов растет пропорционально квадрату числа атомов. Применение полуэмпирических моделей позволяет существенно расширить круг изучения наноструктур и явлений в них: Y-, T-образные разветвленные углеродные нанотрубки, гибриды карбина и фуллерена, "кластерные молекулы" (соединения из нескольких

фуллеренов, связанных химически), сращенные шапочками (встык) тубулярные периодические нерегулярные структуры, дефектные нанотрубки, стручковые тубулярные наноструктуры с переориентирующимися при нагреве фуллеренами, нанотрубки с инкапсулированными фуллеренами и транспорт электронов в них, мостиковые соединения из фуллеренов C_{20} и цепочек Au-атомов, разрушающиеся при нагреве (до ~ 6000 K) Si-C фуллерены, синтезирование из фуллеренов C_{60} тончайших трубок в полости углеродных тубулярных наноструктур (10,10), инкапсулирование фуллерена в нанотрубку через открытый конец и сквозь большое "окно" в стенке и т.п. Помимо сложных соединений достаточно точно рассчитываются атомное строение, энергетика эндо- и экзоэдральных, допированных, ионизированных фуллеренов [4], изомеров фуллеренов, периодических тубулярных наноструктур и др. Возможность изучения не единичных объектов, а целого ряда позволила выявить новые эффекты: энергетическая щель зигзагообразных трубок $(5+3n,0)$, $(6+3n,0)$, $(7+3n,0)$ сужается при увеличении радиуса (здесь $n = 0,1,2,\dots$) [17].

Среди полуэмпирических моделей довольно часто в расчетах атомной и электронной структур применяются модель Хюккеля и модель сильной связи (МСС, tight-binding method – ТВ). В методе Хюккеля используется π -электронное приближение: при расчетах электронного строения ненасыщенных и ароматических соединений явно учитывается лишь система π -электронов. Остальные электроны соединения, к которым принадлежат и валентные σ -электроны, рассматриваются как жесткий каркас, в поле которого движутся π -электроны. Влияние σ -электронов учитывается либо подбором параметров матричных элементов, либо формой потенциала взаимодействия π -электронов с каркасом σ -связей. В рамках этого метода возможен учет и всех валентных электронов – расширенный метод Хюккеля. Этот метод широко применяется для расчета зонных структур регулярных нанотрубок [16].

Модель сильной связи предполагает формирование многочастичного гамильтониана в базисе валентных или гибридных орбиталей с использованием параметризованных матричных элементов и последующую диагонализацию гамильтониана. Модель сильной связи позволяет совер-

шенствовать параметризацию гамильтониана для расчета углеродных и других химических соединений. Хорошие результаты эта модель дает при расчете геометрической структуры, проводимости, энергии ионизации, энергетических зон (для периодических регулярных [17] и нерегулярных наноструктур [18]), электронного спектра углеродных нанокластеров [35-36]; в сочетании с молекулярной динамикой позволяет моделировать термодинамические процессы [37], синтез новых соединений внутри нанотрубок, поведение в электрическом/магнитном полях и др.

В последнее время появляется все больше так называемых "гибридных моделей", сочетающих быстроту расчета полуэмпирических методов и сравнительно точное определение обменно-корреляционной энергии, принятое в рамках метода *ab initio* и/или теории функционала плотности. Наибольшее распространение, насколько известно автору, получил метод ТФПСС – теория функционала плотности в приближении сильной связи (DFTTB – density-functional tight-binding method), основу которого составляет МСС, но полная энергия, как и в ТФП, рассчитывается с учетом обменно-корреляционной энергии. Как и вышеописанные квантовые модели ТФПСС применяется, в основном, при изучении регулярных и периодических нерегулярных наноструктур. Рассчитываются атомная структура и энергетика углеродных нанотрубок с регулярными дефектами каркаса, энергия деформации, вызванной дефектами (расширенная ячейка насчитывает максимум 600 атомов), исследуется влияние оксигенации на электронную структуру и свойства углеродных нанотрубок и нанокластеров [38, 39], изменение потенциала ионизации нанотрубки, находящейся во внешнем электрическом поле, в результате присоединения молекулярного водорода [40], свойства SiC кристаллических структур [41, 42] и др.

Заметим, что ни одна из квантовых моделей не описывает межмолекулярное (ван-дер-ваальсовое) взаимодействие. На сегодняшний день оно моделируется эмпирическими функциями Леннарда – Джонса, Букингема, Морзе [3,8].

Из обзора квантовых моделей кластера следует, что многоатомные (1000 атомов и более), но финитные системы, практически невозможно изучать на уровне нахождения волновых функций электронов или на базе

теории функционала электронной плотности, поэтому для них применяются молекулярно-механические (эмпирические) модели, основу которых составляют эмпирические описания потенциалов взаимодействия атомов или ионов, без расчета электронной структуры.

Эмпирическая модель кластера заимствована из классической физики и называется еще "механической моделью", или "моделью атом-атомных потенциальных функций" [14]. В основе любой эмпирической модели лежит следующее: атомы, составляющие структуру, представляются отдельными шариками, связанными друг с другом пружинками, моделирующими химические связи, характеризующиеся длинами и валентными углами. При этом пространственные взаимодействия описываются потенциалом Ван-дер-Ваальса. Внешние воздействия, приводящие к напряжению в каркасе системы, моделируются согласно энергии деформации. Сразу отметим, что при помощи эмпирической модели деформация молекул может быть рассчитана достаточно точно [14].

Эмпирическая, или молекулярно-механическая, модель определяет энергию кластера как многочлен, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, задающийся в результате обработки экспериментальных данных. Строение и энергетика кластера рассчитываются в результате минимизации энергии структуры. Диапазон применения эмпирических моделей довольно широк, поскольку они хорошо описывают механические свойства подобных наноструктур, упругие свойства, зависимость динамики нано структур от температуры и др.; в том числе эти модели предусматривают изучение молекул разных форм и химического строения [14, 15]. На эмпирических моделях исследуются стабильность фуллеренов, их взаимодействие в полости углеродной нанотрубки, деформация нанотрубок в результате появления дефектов в каркасе, механические свойства нанотрубок, теплопроводность, адсорбирование нанотрубок на подложке и напряжение каркаса, вызванное взаимодействием с поверхностью, взаимодействие фуллеренов с подложкой, процессы формирования разветвленных нанотрубок и трубок Т-образной топологии, межслойное "сцепление" (friction) двухстенных нанотрубок, приводящее к дефектам, влияние температуры на эмиссионный ток нанотрубок в диапазоне 150-500 К и т.д.

Итак, перечисленные неэмпирические квантовые модели из-за высоких требований, предъявляемых к ресурсам компьютера, применяются, как правило, для изучения малоатомных кластеров (до 300-500 атомов), регулярных и периодических нерегулярных наноструктур. Эмпирические и полумэмпирические подходы, обладая в известном смысле универсальностью в решении обширного класса задач, будут иметь тем больший успех, чем выше точность либо нахождения весовых коэффициентов, определяющих, в конечном итоге, полную энергию системы для молекулярно-механической модели, либо экстраполяционных функций межэлектронного взаимодействия для квантового подхода. А потому всякая попытка, приводящая к разработке методик решения указанной проблемы, актуальна и представляет несомненный научный интерес. В связи с этим научный интерес представляет разработка универсального метода и эффективного программно-математического обеспечения, не требующего значительных затрат машинного времени для изучения атомной и электронной структур, свойств нерегулярных тубулярных углеродных нанокластеров и физических явлений в них.

2. БАЗОВАЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ (БАЗОВАЯ СХЕМА) – НОВАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Представленную здесь модификацию модели сильной связи для углеродных нанокластеров будем называть *базовой квантово-химической моделью*, или просто *базовой моделью*, потому что далее она будет дополнительно неоднократно модифицироваться. *Базовая модель* будет адаптирована для расчетов атомной и электронной структур нанокластеров с *C-N* типом связи, для расчетов *Si-C* наноструктур, будет "расширена" для изучения нанокластеров во внешнем электрическом поле, адаптирована для исследования многослойных фуллереновых нанокластеров.

Основу базовой модели углеродных нанокластеров составил метод сильной связи, развитый Харрисоном (будем называть этот метод "*схемой Харрисона*") для описания электронной структуры и свойств ковалентных и ионных кристаллов [9]. Каждому элементу периодической системы поставлен в соответствие универсальный набор параметров (найденных из анализа ряда экспериментальных данных), характеризующий способность этого элемента вступать в соединения с другими. В число этих параметров входят ионные радиусы, радиусы ионных остовов (в модели псевдопотенциала), энергии *s*- и *p*-состояний и т.п. Эти данные позволяют вычислять для любого типа твердых тел матричные элементы гамильтониана, расстояние между соседними атомами и взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций. Матричные элементы межатомного взаимодействия определяются потенциалом $V_{ij\alpha}$:

$$V_{ij\alpha} = \frac{\eta_{ij\alpha} \hbar^2}{md^2}, \quad (1)$$

где d – межъядерное расстояние, m – масса атома, $\eta_{ij\alpha}$ принимает четыре универсальных значения, соответствующих типам взаимодействия *ss* σ , *sp* σ , *pp* σ и *pp* π . Можно также по формулам, предложенным Харрисоном, рассчитать энергию связи, параметры, характеризующие тип связи, зонную структуру, характеристики магнитных, диэлектрических и упругих свойств твердых тел. При помощи метода *схемы Харрисона* рассчитываются зонная структура (графит, нитрид бора, алмаз [9, 10], кремниевый алмаз [43]), плотность электронных состояний, энергетическая щель, длины связей (фуллерены, кольцевые структуры из атомов, незамкнутые кластеры [44]).

Существует несколько модификаций, или преобразований, *схемы Харрисона*. Приведем некоторые из них – те, которые с 90-х годов прошлого столетия и поныне применяются в исследованиях углеродных структур.

Схема $sp^3 s^$* , авторы которой "развили" *схему Харрисона* для изучения зонной структуры кристаллов с атомной решеткой цинковой обманки и

алмаза [12]. Эта схема используется также для расчета атомного строения и электронной структуры *Si-C* сплавов с кубической решеткой [45].

Схема Гудвина, Скиннера, Петтифора – ГПС-схема (Goodwin, Skinner, Pettifor – GPS) [11] отличается от *схемы Харрисона* существенной реорганизацией выражения для потенциала (1), в результате чего парный потенциал межатомного взаимодействия быстро устремляется к нулю, если межъядерное расстояние превышает длину связи, характерную для данного типа химического соединения:

$$V_{ij\alpha} = \eta_{ij\alpha} \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \exp \left[n \left(- \left(\frac{r}{r_a} \right)^{n_a} + \left(\frac{r_0}{r_a} \right)^{n_a} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь коэффициенты $n = 2$, а $\eta_{ij\alpha}$ заимствованы из *схемы Харрисона*, r_a и n_a подобраны так, что модули упругости и объемного сжатия кремниевой структуры с алмазоподобной решеткой совпадают с экспериментальными. Остальные параметры взяты из работы [13], в которой они определены методом *ab initio*. Парный отталкивательный потенциал межатомного взаимодействия задается выражением:

$$\phi_{ij} \left(\frac{r_0}{r} \right) = \phi_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \exp \left[m \left(- \left(\frac{r}{r_a} \right)^{n_a} + \left(\frac{r_0}{r_a} \right)^{n_a} \right) \right], \quad (3)$$

где использованы те же параметры, что в (1.2), а параметр $m=4,54$ [13].

Эта модель изначально была разработана для изучения кремниевых кристаллических структур и успешно применялась в изучении кремниевых регулярных структур [46-47]. Позже ГПС-схема была модифицирована для изучения углеродных кристаллических структур – графита, алмаза, карбида [48], а затем – для *SiC* микрокластеров и твердых тел [43]. Модифицированные ГПС-схемы являются надежным математическим аппаратом для исследования аморфного углерода и кристалла *SiC* (001) [43], мо-

дифицированных Si -слоев и β - $SiC(001)$ поверхностей [49], фуллеренов, допированных атомами кремния [45].

Новая параметризация метода сильной связи для углерода (будем называть ее *схемой для углерода*), предложенная Гудвиным в [11], расширяет область применения *схемы Харрисона* на все возможные углеродные кристаллы и, в первую очередь, графит и алмаз. В отличие от усовершенствованных ГПС-*схем* для углеродных кристаллов [46] и SiC микрокластеров и твердых тел [48], *схема для углерода* разработана исключительно с применением данных эксперимента, а не результатов *ab initio* расчетов длин связей и энергетике. Эта схема позволяет рассчитывать межъядерные расстояния, электронный и колебательный спектры фуллеренов, фононные спектры углеродных нанотрубок. В отличие от *схемы sp^3s^** , *схема для углерода* позволяет учесть взаимодействие как ближайших соседних атомов, так и химически невзаимодействующих.

Для построения математической модели углеродного нанокластера автором была взята за основу последняя из перечисленных модификаций *схемы Харрисона* – *схема для углерода*. Этот выбор обусловлен несколькими причинами.

Расчет методами *ab initio* или ТФП атомной структуры, электронного строения, энергетике многоатомного нанокластера требует больших затрат ресурсов вычислительной машины, в частности, как отмечалось выше – продолжительного времени, а для изучения физических явлений в нанокластерах, поведения нанокластеров во внешних полях, конструирования функциональных устройств на базе кластеров и др. требует выполнять расчеты не для одного нанокластера, а целого ряда. В то же время полуэмпирические методы эффективно используются в исследованиях электронного и атомного строения, физических свойств фуллеренов, регулярных и периодических нерегулярных углеродных наносистем.

Схема для углерода основывается на экспериментальных данных и обеспечивает хорошее согласование расчетных результатов (постоянных атомной решетки, модулей упругости) с эмпирическими. *Схема для углерода* позволяет работать с гамильтонианом, построенным в реальном про-

странстве, в базисе s- и p-орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода. Это позволяет рассчитывать геометрические характеристики каркаса и электронные уровни при различных локальных изменениях в структуре молекулы.

Последняя схема взята в качестве исходной и легла в основу *базовой квантово-химической модели* и будет модифицирована для углеродных нанокластеров.

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАЗОВОЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Состояние электрона в нанокластере описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$. Собственные значения энергии электрона E , или энергетические уровни, являются собственными значениями оператора H , являющегося оператором Гамильтона, эрмитовым оператором, собственные функции которого определяются как решения стационарного уравнения Шредингера

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Собственные функции, которые выбираются обычно ортогональными друг другу, являются волновыми функциями электрона, определяющими все его возможные состояния в системе. Для электрона в состоянии $\psi(\mathbf{r})$ среднеквадратичное отклонение от соответствующего собственного значения энергии E равно нулю, что следует из (4):

$$\langle (H - E)^2 \rangle = \frac{\langle \psi | H^2 - 2EH + E^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\langle \psi | E^2 - 2E^2 + E^2 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0. \quad (5)$$

При изучении свойств нанокластеров будем иметь дело, как правило, с нанокластерами в основном состоянии, которому соответствует минимум энергии системы.

Для описания электрона в системе используется одноэлектронное приближение (электрон движется в электростатическом поле ядер и в усредненном по пространству и времени потенциале остальных электронов) и формализм ЛКАО (линейная комбинация атомных орбиталей).

Химическая связь в соединении C_n (углеродном кластере) определяется валентными электронами. Атом углерода в возбужденном состоянии обладает четырьмя валентными электронами, находящимися в одном s - и трех p -состояниях. Математическим выражением для одноэлектронной волновой функции в кластере C_n является линейная комбинация волновых функций валентных электронов $|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ всех атомов:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |s_i\rangle + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i |p_{xi}\rangle + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i |p_{yi}\rangle + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i |p_{zi}\rangle, \quad (6)$$

где n – количество атомов, $c_1..c_{4n}$ – весовые коэффициенты. Среднее, или ожидаемое, значение энергии электрона при этом равно

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle}{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j}. \quad (7)$$

Оператор Гамильтона определяется выражением

$$H = \sum_{i=1}^{n_e} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + V(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (8)$$

Здесь N – количество ядер, Z_I – заряд остова атома с номером I , выраженный в единицах заряда протона, \mathbf{R}_I – радиус-вектор ядра атома с номером I , n_e – количество электронов в системе, e – заряд электрона, \mathbf{r}_i – радиус-вектор электрона с номером i , m_e – масса электрона, \hbar – постоянная Планка, ε_0 – электрическая постоянная. Первое слагаемое в скобках (8) определяет кинетическую энергию i -го электрона, второе – электростатическое взаимодействие I -го атомного остова с электроном, третье – взаимодействие электрона i с остальными.

Минимизацией правой части (7) по коэффициентам c_i^* (где i принимает значения от 1 до $4n$) можно получить наименьшее значение энергии, соответствующее основному состоянию молекулы. В результате приравнивания нулю частных производных этого выражения по переменным c_i^* получается система уравнений

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^{4n} H_{1j} c_j &= E c_1 \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{2j} c_j &= E c_2 \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{3j} c_j &= E c_3 \\ \dots \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{4n j} c_j &= E c_{4n} \end{aligned} \right\}, \quad (9)$$

в которой принято обозначение $H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$. В матричной формулировке система (9) имеет вид

$$[\mathbf{H}]\{c\} = E\{c\}. \quad (10)$$

Матрица \mathbf{H} называется матрицей Гамильтона (гамильтонианом), а ее собственные значения являются энергиями состояний электрона в кластере C_n .

Для количественных расчетов электронной структуры необходимо знать значения матричных элементов.

Элементы типа $\langle s_i | H | s_i \rangle$ соответствует энергии атомного термина ϵ_s (одно s -состояние для каждого атома), элементы типа $\langle p_{xi} | H | p_{xi} \rangle$, $\langle p_{yi} | H | p_{yi} \rangle$, $\langle p_{zi} | H | p_{zi} \rangle$ соответствуют терму ϵ_p (три p -состояния для каждого атома). Они являются диагональными элементами матрицы. В таблице 1 приведены три варианта значений ϵ_s и ϵ_p для углерода: применяемые в *схеме Харрисона*, в *схеме для углерода*, найденные и используемые автором (подробнее – далее в тексте).

Межатомные матричные элементы гамильтониана задаются в виде

$$V_{ij\alpha}(\mathbf{r}) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (11)$$

где r – расстояние между атомами; i, j – орбитальные моменты волновых функций; α – индекс, указывающий тип связи (σ или π , момент импульса σ -орбитали относительно оси молекулы равен нулю, момент импульса π -орбитали равен единице).

Значения равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0$, $V_{sp\sigma}^0$, $V_{pp\sigma}^0$, $V_{pp\pi}^0$ и параметры p_1, p_2, p_3, p_4 для $C-C$ связи приведены в таблице 1. На рис. 1 показаны примеры образующих σ - и π -орбиталей.

В углеродных кластерах p -орбитали ориентированы друг относительно друга различным образом (в зависимости от конфигурации атомного каркаса кластера) и картина, представленная на рис.1, не всегда возможна, а потому их взаимодействие описывается более сложным образом. Рассчитать межатомные матричные элементы можно, рассматривая p -орбитали как векторы и раскладывая их по двум направлениям: на ось, соединяющую ядра атомов, и перпендикулярное направление. Взаимодействие s - и p -орбиталей в этом случае показано на рис. 2а и б (для двух p -облаков).

Таблица 1

Атомные термы, равновесные интегралы перекрытия, параметры p_n функций, описывающих энергию межатомного взаимодействия

схема	$\varepsilon_s, \text{эВ}$	$\varepsilon_p, \text{эВ}$	$V_{ss\sigma}^0, \text{эВ}$	$V_{sp\sigma}^0, \text{эВ}$	$V_{pp\sigma}^0, \text{эВ}$	$V_{pp\pi}^0, \text{эВ}$
Схема Харрисона [10]	-17,52	-8,97	-1,4	1,84	3,24	-0,81
Схема для углерода [11]	-5,163331	2,28887	-4,43338	3,78614	5,65984	-1,82861
автор [50]	-10,932	-5,991	-4,344	3,969	5,457	-1,938
	p_1	$p_2, \text{Å}$	$p_3, \text{Å}$	p_4	$p_5, \text{эВ}$	p_6
	2,796	2,32	1,54	22	10,92	4,455

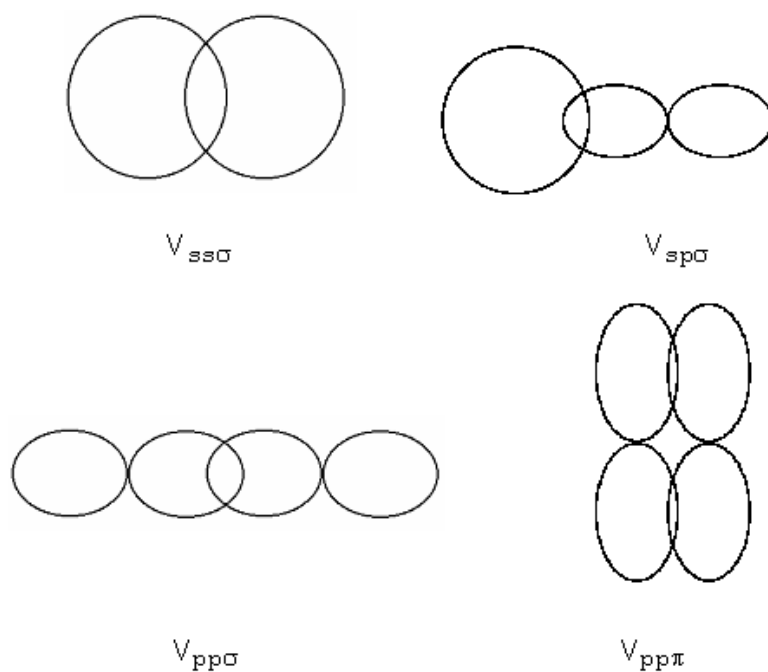
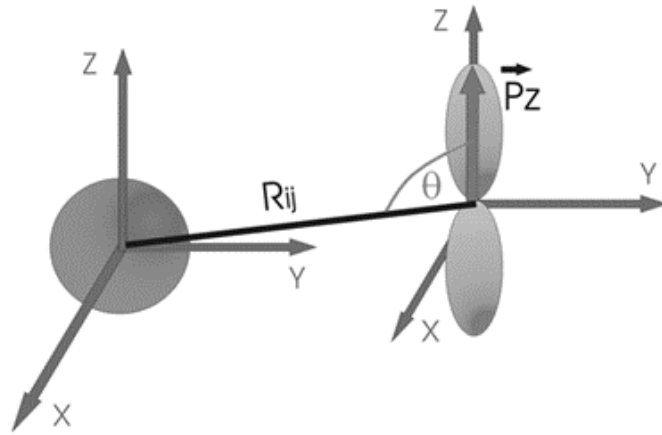
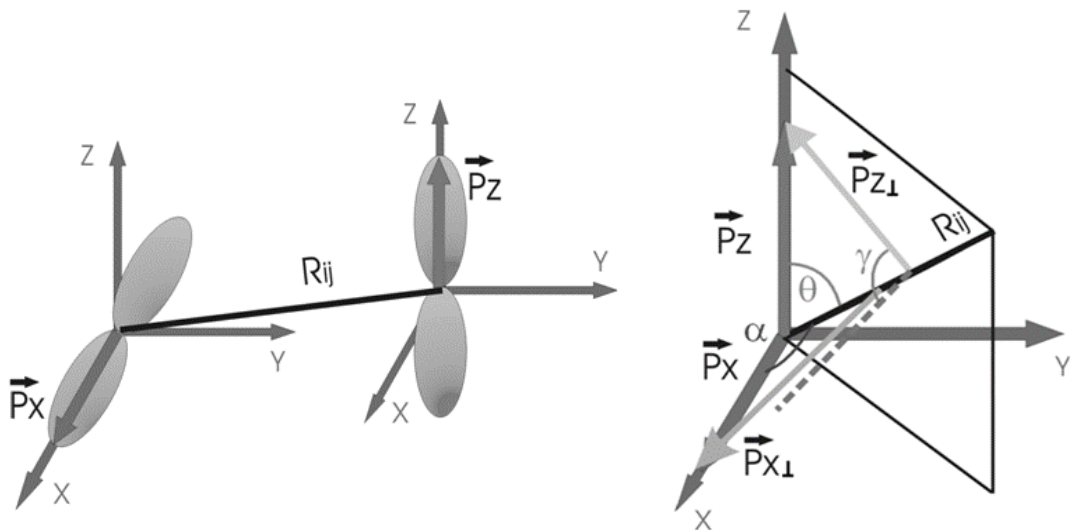


Рис. 1. Четыре типа матричных элементов межатомного взаимодействия в системах, где химическая связь обеспечивается s - и p -орбиталями



$$V_{SPz}(r_{ij}) = V_{SPz}^{\sigma}(r_{ij}) \cdot \cos \theta$$

a



$$\cos \gamma = -\frac{\cos \alpha \cdot \cos \theta}{\sin \alpha \cdot \sin \theta},$$

$$\begin{aligned} V_{PxPz}(r_{ij}) &= V_{PxPz}^{\sigma}(r_{ij}) \cdot \cos \alpha \cdot \cos \theta + V_{PxPz}^{\pi}(r_{ij}) \cdot \sin \alpha \cdot \sin \theta \cdot \cos \gamma = \\ &= V_{PxPz}^{\sigma}(r_{ij}) \cdot \cos \alpha \cdot \cos \theta + V_{PxPz}^{\pi}(r_{ij}) \cdot \sin \alpha \cdot \sin \theta \cdot \left(-\frac{\cos \alpha \cdot \cos \theta}{\sin \alpha \cdot \sin \theta} \right) = \\ &= \cos \alpha \cdot \cos \theta \left(V_{PxPz}^{\sigma}(r_{ij}) - V_{PxPz}^{\pi}(r_{ij}) \right) \end{aligned}$$

б

Рис. 2. Взаимодействие электронных облаков

Электронные уровни кластера вычисляются в результате решения алгебраической проблемы собственных значений гамильтониана. Размерность матрицы Гамильтона – $(4n \times 4n)$, где n – число атомов.

По найденным энергетическим уровням вычисляется энергия:

$$E_{\text{bond}} = 2 \sum_{i=1}^{2n} E_i, \quad (12)$$

где E_i – энергия заполненного состояния с номером i , собственное значение гамильтониана, n – число атомов. Суммирование ведется по всем занятым квантовым состояниям (цифра «2» учитывает спин электрона). Заполнены низкоэнергетические уровни, поэтому из $4n$ уровней, с учетом спина электрона, заняты $2n$. У кластеров энергетический спектр – дискретный.

Энергия электростатического взаимодействия и обменно-корреляционная энергия составляют парный потенциал, названный феноменологическим. Выражение для потенциала подобрано на базе эмпирических данных об углеродных структурах [10]:

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (13)$$

где i, j – номера взаимодействующих атомов; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – декартовы координаты. Феноменологический потенциал V_{rep} определяется выражением

$$V_{\text{rep}}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}. \quad (14)$$

Энергии (12) и (13) вычисляются по заданным координатам атомов углеродного кластера. Экспоненциальные множители в (11) и (14) позволяют в расчетах энергии кластеров ограничиться приближением ближайших соседей.

Полная энергия кластера E_{tot} представляется в виде суммы энергии всех занятых электронами энергетических уровней E_{bond} и феноменологической энергии E_{rep} :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{bond}}. \quad (15)$$

Известно, вертикальный потенциал ионизации есть энергия, необходимая для отрыва одного электрона от молекулы/кластера без изменения геометрии структуры и межъядерных расстояний (подобная ионизация наблюдается в молекулах при электронном ударе, когда продолжительность процесса настолько мала, что с удалением электрона кластер не успевает отреагировать изменением геометрии атомного каркаса) [3]. При адиабатической ионизации молекулы происходит переход в основное колебательное состояние молекулярного иона.

Вертикальный потенциал ионизации можно вычислить по величине энергии высшего занятого электронного уровня (НОМО-уровня) электронного спектра, согласно теореме Купманса [3]. Адиабатический потенциал ионизации вычисляется по изменению полной энергии структуры при удалении одного электрона. В рамках применяемой модели сильной связи вычисляется вертикальный потенциал ионизации, который будем обозначать IP . Он рассчитывается как разность между энергией электрона в вакууме E_{Vacuum} (нулевым уровнем) и энергией НОМО-уровня (рис. 3):

$$IP = E_{\text{Vacuum}} - E_{\text{НОМО}}. \quad (16)$$

По рассчитанному электронному спектру вычисляются, кроме IP , энергетическая щель E_g – энергетический интервал НОМО–LUMO (LUMO – низший незаполненный уровень, рис. 3):

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}. \quad (17)$$

Наборы весовых коэффициентов c_i разложения волновой функции электрона по атомным орбитам (АО) (6), вычисляемые в процессе решения алгебраической проблемы собственных значений гамильтониана позволяют найти распределение электронной плотности по атомам как для каждого квантового состояния ψ_i с энергией E_i кластера в отдельности, так и для всех состояний, соответствующих заполненным энергетическим уровням, в совокупности.

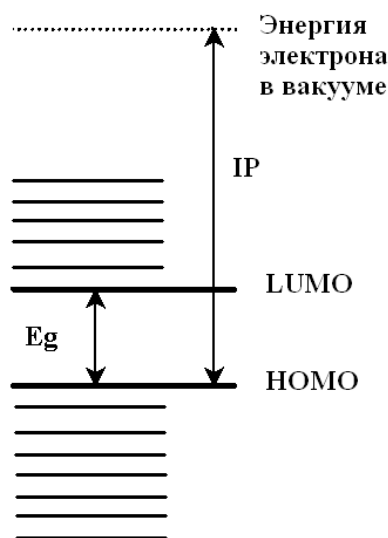


Рис. 3. Схема энергетических уровней

Для данного состояния с волновой функцией ψ_i заряд распределяется по n атомам углеродного кластера следующим образом:

$$Q_{MO} = e \cdot \left(\sum_{i=1}^n c_i^2(s_i) + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i^2(p_{xi}) + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i^2(p_{yi}) + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i^2(p_{zi}) \right) \cdot n_e, \quad (18)$$

n_e – число электронов на молекулярной орбитали (по условиям нормировки сумма квадратов весовых коэффициентов всех АО, реализующих данное состояние, равна единице). В рамках нашей модели химическая связь определяется взаимодействием всех валентных электронов атома углерода,

поэтому $n_e = 4$. В распределении заряда электронов в состоянии с ψ_i могут быть выделены вклады отдельных атомов. Заряд электронов на данном атоме с номером j состоянии с ψ_i можно записать

$$Q_j(\psi_i) = e \cdot \left(c_i^2(s_i) + c_i^2(p_{xi}) + c_i^2(p_{yi}) + c_i^2(p_{zi}) \right)_j \cdot n_e. \quad (19)$$

Здесь суммирование квадратов весовых коэффициентов ведется только для АО данного атома. Полные атомные электронные плотности рассчитываются суммированием по всем $4n$ реализованным квантовым состояниям, соответствующим занятым энергетическим уровням:

$$Q_j = \sum_{i=1}^{4n} (Q_{ji}(\psi_i)). \quad (20)$$

В итоге вычисляются заряды атомов вычитанием электронных плотностей из зарядов ядер. Т.к. электроны внутреннего слоя атома углерода не учитываются при расчете энергии кластера, то заряд ядра атома углерода принимается равным четырем.

Информация о зарядах атомов кластера позволяет найти дипольный момент. Как и у других электронейтральных молекул, одна часть атомов кластера имеет локальный избыток электронного заряда, другая недостаток. Если, абстрагируясь, рассматривать нанокластер как единое целое, то найденное распределение полной электронной плотности можно считать эквивалентным фиктивному распределению, согласно которому положительные заряды сосредоточены в одной точке (центре тяжести положительного заряда), а все отрицательные – в другой точке. Абсолютные значения этих зарядов – одинаковы для выполнения условия электронейтральности. Поскольку наша модель позволяет определять распределение электронного заряда дискретно (на атомах), то дипольный момент будем вычислять в виде геометрической суммы:

$$\boldsymbol{\mu} = e \cdot \sum_{\mathbf{I}} Z_{\mathbf{I}} \mathbf{R}_{\mathbf{I}} - e \cdot \sum_i \mathbf{r}_i. \quad (21)$$

2.2. НОВАЯ ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Чтобы изучать финитные углеродные структуры, каковыми являются нанокластеры, необходима новая параметризация модели сильной связи – именно для углеродных нанокластеров. Это обусловлено следующими причинами.

– *Схема Харрисона* [9] и *схема для углерода* [10] разработаны для исследования углеродных периодических структур, а нанокластеры являются финитными объектами со счетным числом атомов. Например, величины одинарной и двойной длин связей фуллерена C_{60} , рассчитанные с помощью *схемы Харрисона*, равны $r_1 = 1,470 \text{ \AA}$ и $r_2 = 1,425 \text{ \AA}$, а $E_g = 1,64 \text{ эВ}$; вычисления по *схеме для углерода* [10] дают $r_1 = 1,463 \text{ \AA}$ и $r_2 = 1,418 \text{ \AA}$, $E_g = 1,7 \text{ эВ}$. Это не согласуется с уже хорошо известными экспериментальными данными: $r_1 = 1,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $r_2 = 1,40 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $E_g = 1,7 \div 2,35 \text{ эВ}$ [50].

– *Схема для углерода* [10] разработана, чтобы обеспечить совпадение упругих постоянных и шага атомной решетки с эмпирически найденными. Решаемые нами задачи требуют от математической модели расчета атомного строения, потенциала ионизации и энергетического интервала между последним занятым и первым незанятым энергетическими уровнями (НОМО-LUMO).

– В рамках *схемы для углерода* [10] энергия последнего заполненного энергетического уровня – нулевая, что есть результат параметризации. Рассчитать потенциал ионизации при этом невозможно.

Новая параметризация заключается в нахождении нового набора равновесных интегралов перекрытия, атомных термы углерода, параметров p_n

($n=1..6$) функций, описывающих энергию межатомного взаимодействия. Перечисленные параметры, позволяющие моделировать $C-C$ связь нанокластера, будем здесь и в дальнейшем называть *характеристическими параметрами*.

Характеристические параметры отыскиваются как решения минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_{\mathbf{A}} \max_{\mathbf{A}} S(\mathbf{A}), \quad \text{где } S(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^2 |r_i - r_i^0| + |IP - IP^0| + |E_g - E_g^0| \quad (22)$$

$\mathbf{A} = (\varepsilon_s, \varepsilon_p, V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$ – вектор варьируемых параметров, $\{r_i\}$ – множество $C-C$ длин связей, $\{r_i^0\}$, IP^0 , E_g^0 – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений.

Задача решалась методами параметрической оптимизации с построением на каждом шаге поверхности целевой функции с тем, чтобы рациональным изменением базисной точки "выйти" на глобальный минимум. Множество $\{r_i\}$, значения IP и E_g находились минимизацией полной энергии (1.15) нанокластера по длинам связей. В качестве известных значений $\{r_i^0\}$, IP^0 , E_g^0 взяты данные для хорошо изученных фуллеренов C_{60} , C_{70} и тубелена C_{60} [51].

Найденный набор *характеристических параметров* $(\varepsilon_s, \varepsilon_p, V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$ для углеродных нанокластеров есть **новая параметризация модели сильной связи** [51, 52]. Параметры приведены в таблице 1. Эти параметры здесь и далее используются в *базовой схеме* для изучения углеродных нанокластеров.

В таблице 2 приведены результаты расчетов длин связей, IP , E_g фуллерена C_{60} (I_h), полученные с помощью *базовой схемы*, и данные других теоретических и экспериментальных исследований. На рис. 4 представлены картины полной плотности электронных состояний (примем международное обозначение DOS) фуллерена C_{60} (а) и спектр π -системы фуллерена C_{60} в области энергетической щели с указанием вырождения

электронных уровней (б). Для сравнения, наряду с DOS, рассчитанной с помощью *базовой схемы*, приведена DOS, полученная методом Хартри-Фока [55] (рис.4а). Из приведенных данных видно, что *базовая схема* рассчитывает длины связей и потенциал ионизации фуллерена C₆₀ с точностью до 0,01 Å и 0,01 эВ, соответственно. Оценить погрешность вычисления энергетической щели проблематичнее из-за большого интервала, указываемого для нее различными источниками (см. табл. 2).

Таблица 2

Некоторые характеристики фуллерена C₆₀ (I_h)

	Эксперимент [53]	<i>Ab initio</i> [54]	<i>Базовая схема</i> [50]
r ₁ , Å	1,45 ± 0,01	1,45	1,45
r ₂ , Å	1,40 ± 0,01	1,39	1,40
IP, эВ	7,6	7,58 7,62	7,61
E _g , эВ	1,7 ÷ 2,35	2,15 1,5	2,0

Правильность расчета электронной структуры подтверждается также согласованием рассчитанной автором DOS (с помощью *базовой схемы*) с вычисленной методом *ab initio* (рис. 4) и полным совпадением числа уровней электронного спектра и их кратности вырождения с результатом симметричного анализа.

Для π-системы фуллерена C₆₀ (I_h) электронное представление, легко получаемое с помощью аппарата теории групп, имеет вид

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_g + F_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g} + 2F_{2u} + 2G_g + 2G_u + 3H_g + 2H_u. \quad (23)$$

Приведенный на рис. 4б спектр π -системы фуллерена C_{60} (I_h) характеризуется 9-ю уровнями с тем же, как и в (23), набором синглетов, триплетов, квартетов и пентетов. Полный спектр σ - и π -электронов имеет следующий набор уровней:

$$\Gamma_{el} = 4A_g + 4F_{1g} + 8F_{1u} + 4F_{2g} + 8F_{2u} + 8G_g + 8G_u + 12H_g + 8H_u. \quad (24)$$

В таблице 3 приведены значения длин связей, IP , E_g фуллерена C_{70} (I_h), полученные с помощью базовой схемы, и данные других теоретических и экспериментальных исследований.

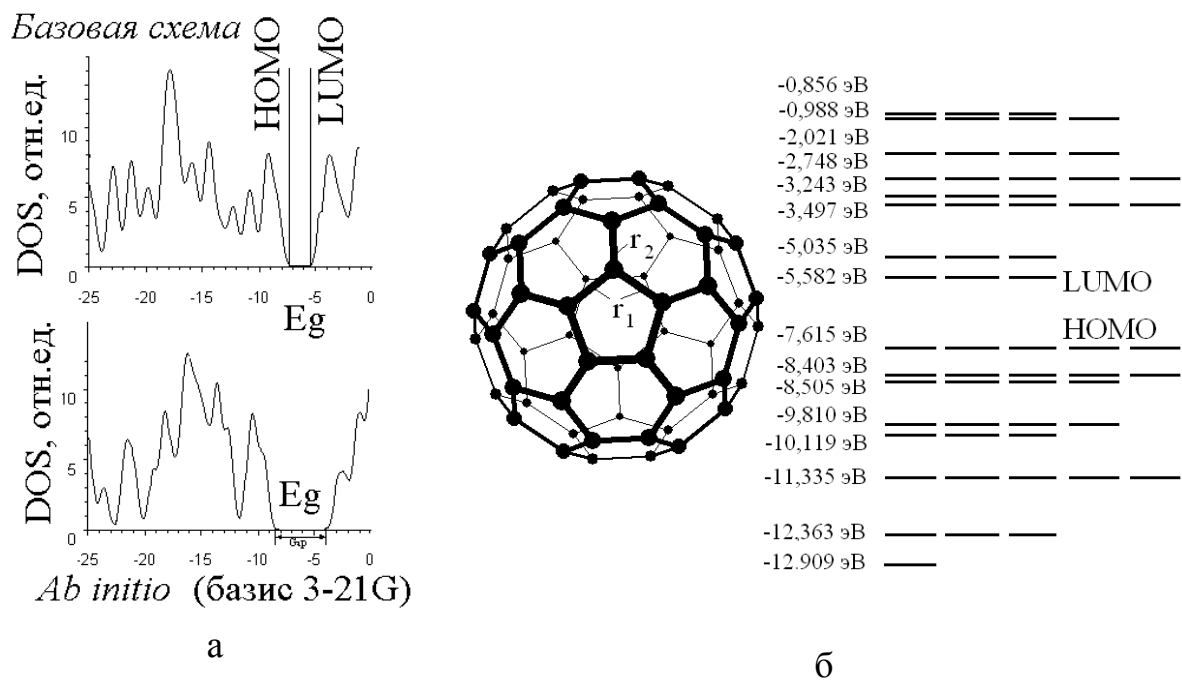


Рис. 4. Полная плотность электронных состояний фуллерена C_{60} (а) и электронный спектр π -системы фуллерена C_{60} (б)

Некоторые характеристики фуллерена C_{70} (D_{5h})

Параметры	Эксперимент [57, 58]	Метод Хартри- Фока [56]	<i>Ab initio</i> molecular- orbital [56]	Базовая схема [50]
$r_1, \text{Å}$	1,41 1,46	1,475	1,48	1,45
$r_2, \text{Å}$	1,39 1,42	1,407	1,44	1,42
$r_3, \text{Å}$	1,47 1,44	1,415	1,45	1,43
$r_4, \text{Å}$	1,46 1,43	1,457	1,46	1,45
$r_5, \text{Å}$	1,37 1,37	1,37	1,41	1,40
$r_6, \text{Å}$	1,47 1,45	1,45	1,46	1,45
$r_7, \text{Å}$	1,37 1,38	1,38	1,41	1,40
$r_8, \text{Å}$	1,464 1,46	1,46	1,47	1,45
$I_P, \text{эВ}$	7,3	-	10,2	7,29
$E_g, \text{эВ}$	-	-	1,55	1,29

На рис. 5 представлены фуллерен C_{70} , спектр π -электронов, фрагменты π -электронных спектров (в области энергетической щели) фуллерена C_{70} (D_{5h}), рассчитанных методом *ab initio* [52] и с помощью базовой схемы. Кратность вырождения и число уровней соответствует разложению π -электронного представления по неприводимым представлениям:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 5A'_1 + 2A''_1 + 3A'_2 + 4A''_2 + 8E'_1 + 6E''_1 + 8E'_2 + 6E''_2. \quad (25)$$

Полное электронное представление записывается так:

$$\Gamma_{el} = 20A'_1 + 8A''_1 + 12A'_2 + 16A''_2 + 32E'_1 + 23E''_1 + 32E'_2 + 23E''_2. \quad (26)$$

Из данных видно, что с помощью базовой схемы длины связей и потенциал ионизации фуллера C_{70} рассчитываются с точностью 0,02 Å и 0,02 эВ, соответственно.

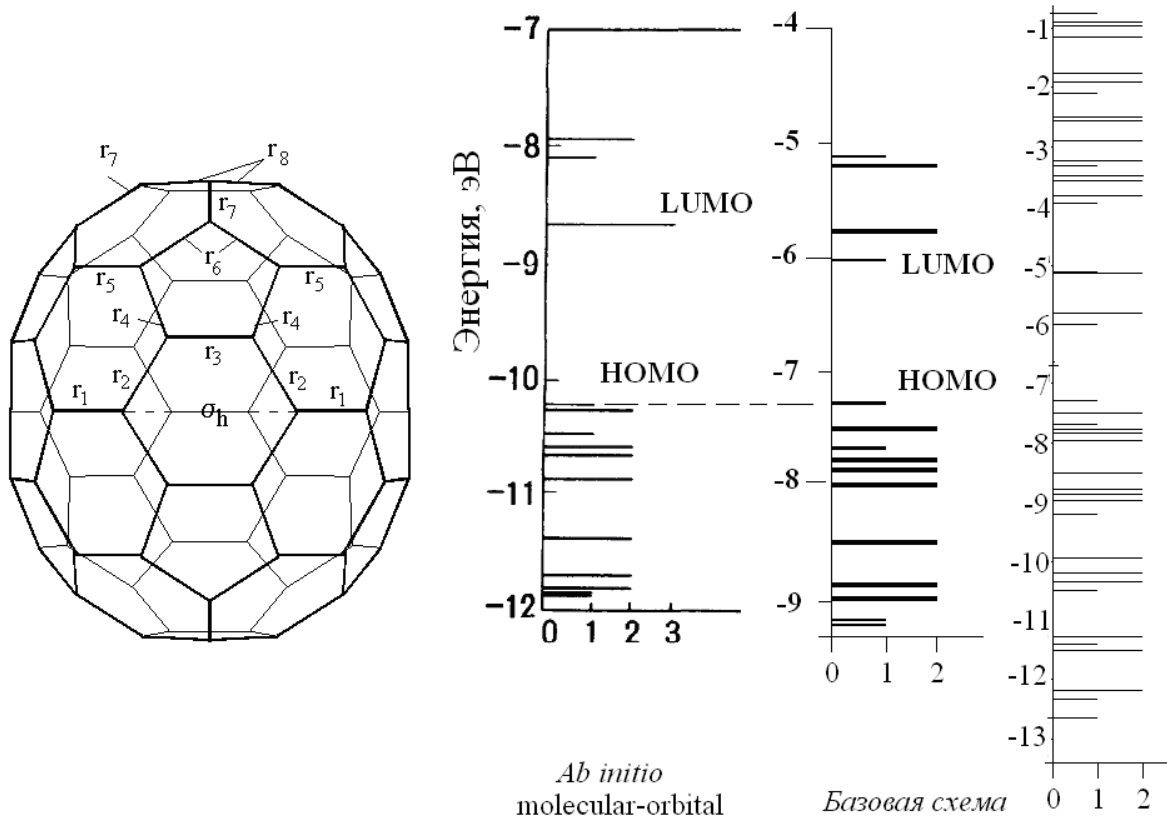


Рис. 5. Фуллерен C_{70} и спектр π -электронов

Данные тубелена C_{60} (D_{6h}) приведены в таблице 4: длины связей, I_P , E_g , вычисленные с помощью базовой схемы, аналогичные данные других теоретических и экспериментальных исследований. На рис. 6 представле-

ны тубелен C_{60} и его π -электронный спектр, рассчитанный с помощью *базовой схемы*. Там же изображен фрагмент электронного спектра, вычисленного методом Хюккеля. Кратность вырождения и число уровней соответствует разложению π -электронного представления по неприводимым представлениям:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 5A_g + 5A_{2u} + 2B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 5(E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}). \quad (27)$$

Видно, что с помощью *базовой схемы* длины связей и потенциал ионизации тубелена C_{60} хорошо согласуются с данными метода Хюккеля – расхождение в 0,02 Å для длин связей, 0,01 эВ для энергетической щели, и 0,04 эВ для потенциала ионизации.

Таблица 4

Некоторые метрические характеристики остова тубелена C_{60}

Параметры	Метод Хюккеля [8]	<i>Базовая схема</i> [22*, 70*]
$r_1, \text{Å}$	1,43	1,42
$r_2, \text{Å}$	1,50	1,48
$r_3, \text{Å}$	1,45	1,46
$r_4, \text{Å}$	1,45	1,45
$r_5, \text{Å}$	-	1,46
$r_6, \text{Å}$	-	1,43
IP, эВ	7,70	7,30
E_g , эВ	0,02	0,01

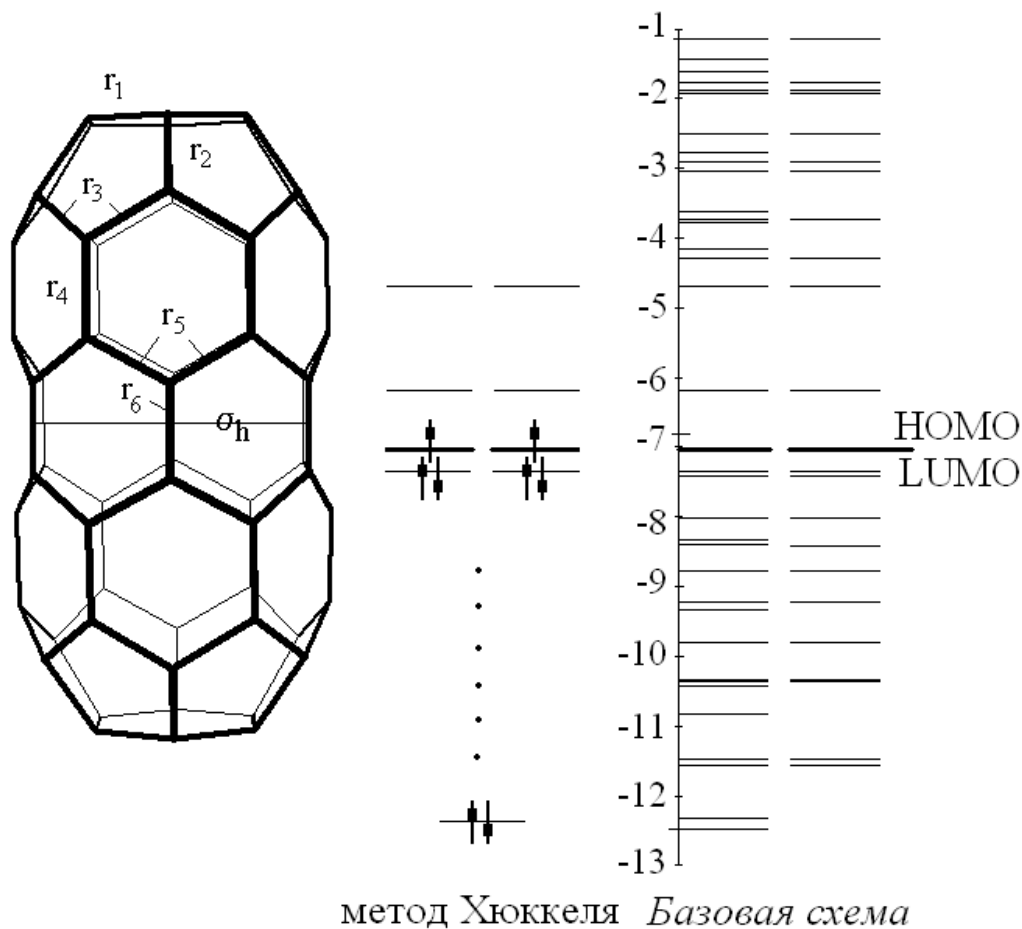


Рис. 6. Тубелен C_{60} и спектр π -электронов

Таким образом, можно заключить, что *базовая схема* обеспечивает результаты, адекватные известным эмпирическим данным и может быть использована для изучения атомного строения, электронной структуры и свойств углеродных нанокластеров. *Базовая схема* не позволяет учесть мультиплетность. Тем не менее, обзор ряда статей по исследованию стабильности фуллеренов [60-62], электронного строения нанотрубок, физических свойств фуллеренов [53], гиперфуллеренов [63] показывает, что анализом мультиплетности состояния кластера при этом можно пренебречь без потери точности расчетов. Общая картина развития модели сильной связи Харрисона показана на рис. 7 (на схеме УТН – углеродные тубулярные нанокластеры).

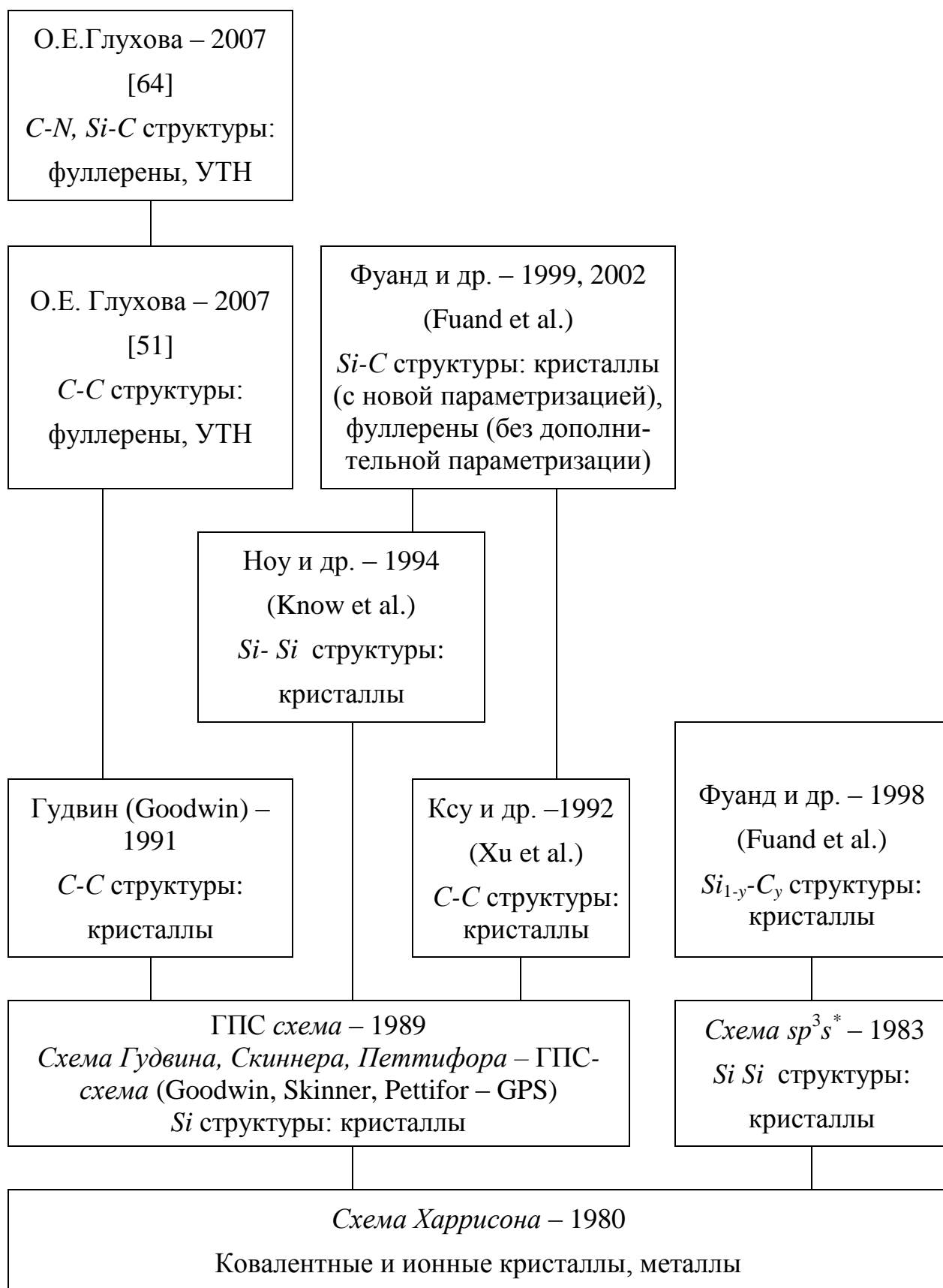


Рис. 7. Модификации схемы сильной связи Харрисона

Одним из отличительных свойств метода сильной связи является возможность исследований наноструктур с различной степенью гибридизации электронных облаков. В большинстве случаев при изучении нанокластеров и наноструктур пренебрегают кривизной каркаса трубки (рис. 8) и, как следствие, возникающей регибридизацией электронных облаков. Однако, согласно классификационной схеме и третичной диаграмме аллотропных форм углерода [65], у нанотрубок наблюдается, можно сказать, sp^2 -гибридизация, поскольку отношение $\Pi/\Gamma = 0$ (Π – число пентагонов, Γ – число гексагонов), а число атомов велико. Если же судить по состоянию углеродных атомов, в нанотрубках и тубулярных кластерах атомы характеризуются промежуточным типом гибридизации sp^m ($m \in]2,3[$). На рис. 8 показаны фрагмент углеродного кластера и угол – угол между осями π - и σ -электронов, который позволяет вычислить угол пирамидализации ($\theta_p = \theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$). У тубулярных нанокластеров атомная структура нерегулярная из-за краевых эффектов, поэтому для генерации координат атомов вектор трансляции неприменим, а используется теория групп точечной симметрии. Например, фуллерен C_{60} характеризуется углом пирамидализации 11° , потому у его атомов наблюдается регибридизация. У тубелев большого диаметра угол пирамидализации уменьшается с диаметром: у трубки (10,10), у трубки (6,6). Поэтому, когда рассматриваются тубелены большого диаметра регибридизацию электронов можно не учитывать и пренебречь деформацией графитового листа, строя остов из правильных гексагонов. В случае тонких трубок необходимо учитывать кривизну цилиндрической поверхности трубки и возможное существование различных длин связей. С другой стороны, трубки диаметром $d = 1,35$ нм (и больше), адсорбированные на подложке, испытывают радиальную деформацию. Их поперечное сечение отличается в большей или меньшей мере от круглого вследствие ван-дер-ваальсового взаимодействия с подложкой. Радиальная деформация влечет за собой, возможно, изменение физических свойств трубок, как и появление в каркасе дефектов механического характера (изомеризация, пустоты в клетке вследствие потери одного атома или группы атомов).

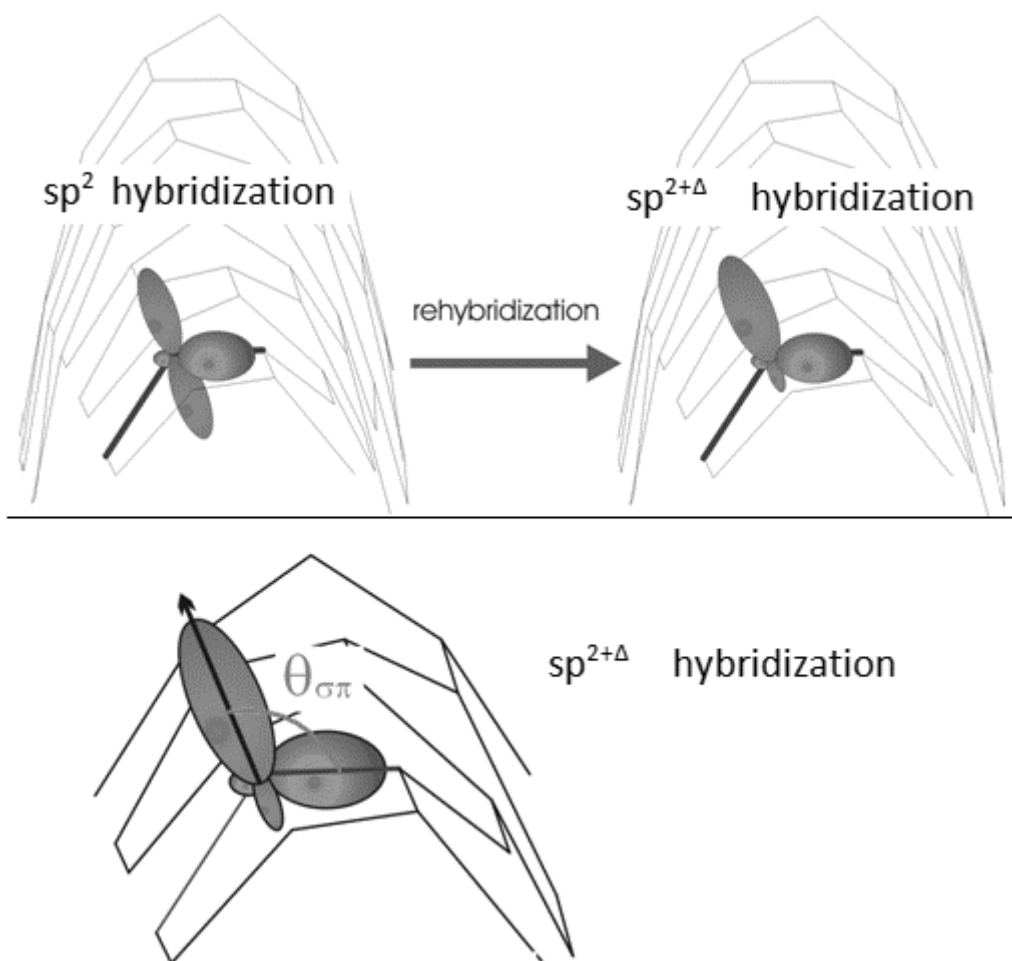


Рис. 8. Фрагмент остова трубки при искривлении и демонстрация процесса регибридизации (угол между сигма и пи-орбиталями больше 90°).

Другой демонстрацией эффективности базовой схемы являются рассчитанные значения работы выхода нанотрубок. В таблице 5 приведены вычисленные значения работы выхода для тубулярных нанокластеров диаметром 0,4-1,4 нм и длиной ~ 10 нм. Для сравнения там же приведены значения работы выхода протяженных нанотрубок, рассчитанные при помощи методов функционала плотности, *ab initio*, метода сильной связи (в альтернативной модификации). Все параметры отвечают гексагональным УТН. Для графита указаны значения работы выхода, вычисленные методами функционала плотности и *ab initio*.

Таблица 5

Работа выхода тубулярных нанокластеров

Тип трубки	Диаметр, Å	Работа выхода, эВ	
		Базовая схема	Метод функционала плотности [66], <i>ab initio</i> [67]
(3,3)	4,10	4,43	4,5
(4,4)	5,52	4,5	4,55
(5,5)	6,84	4,52	4,6 4,68
(6,6)	8,36	4,5	4,71 4,86
(12,12)	16,30	4,5	4,66 4,77
графит	∞	4,6	4,66 4,91
(4,0)	3,34	5,25	5,95
(5,0)	4,14	4,97	5,28
(6,0)	4,84	4,63	4,90
(7,0)	5,66	4,83	5,10 5,45
(8,0)	6,42	4,85	4,80
(9,0)	7,20	4,73	4,6
(10,0)	8,00	4,81	4,66 5,25
(12,0)	9,52	4,77	4,66 4,73

Погрешность вычисления работы выхода УТН по сравнению с более точными методами не превышает 5 %, а в большинстве случаев составляет 2%. Очевидно, что погрешность обусловлена финитностью УТН, потому что в указанной литературе работа выхода приведена для трубочек бесконечной длины.

Работа выхода однослойных нанотрубок зависит от строения атомной клетки: у кресельных трубочек работа выхода меньше, чем у графита, а у зигзагообразных выше. Среди УТН типа *зигзаг* ($m,0$) выделяются трубки с числом m кратным трем: работа выхода этих структур ниже, чем у всех

остальных трубок этого типа. В целом, работа выхода зигзагообразных и кресельных УТН диаметром 0,5-2 нм работа выхода лежит в диапазоне 4,4-5,25 эВ. К настоящему моменту, насколько известно автору, экспериментальные исследования работы выхода проводились для пучков из одно-, многослойных нанотрубок или "веревки", свитых из нанотрубок. Для однослойных нанотрубок обзор современной литературы указывает на следующее: пучок из однослойных трубок диаметром 20 нм (диаметр трубок равен 14 Å) характеризуется работой выхода 4,8 эВ (работа выхода определялась по спектру электронов фотоэмиссии при облучении образца ультрафиолетовым излучением). В целом, непосредственные исследования работы выхода пучков из однослойных нанотрубок определяют ее значение промежутком [4,8; 5,1] эВ.

Анализ экспериментальные данные о работе выхода нанотрубок и теоретических расчетов показывает, что работа выхода отдельных индивидуальных трубок, составляющих пучок, несколько ниже (на 0,1-0,3 эВ). Поэтому для индивидуальных нанотрубок можно определить интервал работы выхода 4,5-5,0 эВ. Однако эти результаты не могут претендовать на окончательные, поскольку есть сведения, что однослойные нанотрубки обладают низкой работой выхода 3,7 эВ.

Работа выхода индивидуальных многослойных нанотрубок измерена с большей точностью и для нее диапазон заметно уже: 4,54-4,64 эВ. Экспериментальных сведений о работе выхода закрытых нанотрубок нет, теоретические исследования показывают, что работа выхода трубок с фуллереновыми шапочками на концах – выше по сравнению с открытыми трубками. Например, работа выхода тубулярного нанокластера (6,6) с открытыми концами составляет 4,86 эВ, а с закрытыми 5,44 эВ.

3. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ БАЗОВОЙ СХЕМЫ НАНОКЛАСТЕРОВ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Внешнее электрическое поле можно учесть добавлением к оператору импульса в гамильтониане члена $+e\mathbf{A}/\tilde{c}$ (e – абсолютная величина заряда электрона, \tilde{c} – скорость света), где векторный потенциал \mathbf{A} связан с напряженностью электростатического поля \mathbf{F} соотношением:

$$\mathbf{F} = i \frac{\omega}{\tilde{c}} \mathbf{A}, \quad (28)$$

где i – мнимая единица, ω – циклическая частота.

В рамках применяемой квантовой модели гамильтониан нанокластера, находящегося в электрическом поле (не зависящем от времени), модифицируется введением дополнительного слагаемого, учитывающего величину "диполя на связях" [9]

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (29)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона, зависящая от координат, \mathbf{r} – радиус-вектор электрона. Векторная величина (29) определяет положение центра тяжести плотности электронов, участвующих в связи, относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами. Изменение энергии электронов под действием поля \mathbf{F} определяется выражением вида:

$$-(-e)\mathbf{F} \cdot \langle \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle. \quad (30)$$

Поправка (30) добавляется к ожидаемому значению энергии электрона (7).

В рамках применяемой *базовой схемы* волновая функция электрона углеродного нанокластера задается в виде линейной комбинации (6) атомных орбиталей валентных электронов $|s\rangle$, $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$, $|p_z\rangle$. Отличие появляется в описании недиагональных матричных элементов гамильтониана. В отсутствие внешнего электрического поля матричные элементы, описывающие энергию межатомного взаимодействия, рассчитываются по формуле (11). С появлением внешнего поля напряженностью \mathbf{F} матричные элементы определяются следующим выражением:

$$V_{ij\alpha}(\mathbf{r}) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\} + (-e) \mathbf{F} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \quad (31)$$

где r – расстояние между атомами; i, j – орбитальные моменты волновых функций; α – индекс, указывающий тип связи (σ или π , момент импульса σ -орбитали относительно оси молекулы равен нулю, момент импульса π -орбитали равен единице). Значения равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0$, $V_{sp\sigma}^0$, $V_{pp\sigma}^0$, $V_{pp\pi}^0$ и параметры p_1, p_2, p_3, p_4 для $C-C$ связи приведены в таблице 1. На рис. 1 показаны примеры образующих σ - и π -орбиталей.

Выражение $-e \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle$ в (31) определяет вектор дипольного момента на связи, который рассчитывается посредством предварительного вычисления распределения заряда по атомным орбиталям каждого квантового состояния нанокластера.

Для данного квантового состояния нанокластера с энергией E_k и волновой функцией ψ_k заряд распределяется по n атомам углеродного нанокластера следующим образом (18). По условиям нормировки сумма квадратов весовых коэффициентов всех атомных орбиталей, реализующих данное состояние, равна единице. Величина, подобная $e \cdot c_i^2(p_{xi}) \cdot n_e$, в (18) есть заряд, приходящийся на p_{xi} -атомную орбиталь, соответственно. Та-

ким образом, для данного квантового состояния углеродного нанокластера диполь на связи, к примеру $p_{xi} - p_{yj}$ (i, j – номера взаимодействующих атомов), вычисляется по формуле:

$$\mathbf{p}_{ij} = e \cdot (c_i^2(p_{xi}) \cdot \mathbf{r}_i + c_j^2(p_{yj}) \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{n}_e \quad (32)$$

где $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – радиус-векторы атомов с номерами i и j . Равновесное состояние диполя на связи при наличии электрического поля определяется в результате минимизации полной энергии нанокластера, которая складывается из энергии заполненных электронных уровней и феноменологической энергии, учитывающей межъядерное, межэлектронное и обменно-корреляционное взаимодействия. Электронные уровни нанокластера рассчитываются как собственные значения гамильтониана с учетом поправки на поле в (31). Варьируемыми параметрами минимизации энергии являются координаты атомов кластера.

По рассчитанному электронному спектру вычисляются энергетическая щель E_g и потенциал ионизации IP нанокластера, а по распределению зарядов на атомах – дипольный момент и поляризуемость нанокластера.

Информация о зарядах атомов кластера позволяет найти дипольный момент. Как и у других электронейтральных молекул, одна часть атомов кластера имеет локальный избыток электронного заряда, другая недостаток. Если, абстрагируясь, рассматривать нанокластер как единое целое, то найденное распределение полной электронной плотности можно считать эквивалентным фиктивному распределению, согласно которому положительные заряды сосредоточены в одной точке (центре тяжести положительного заряда), а все отрицательные – в другой точке. Абсолютные значения этих зарядов – одинаковы для выполнения условия электронейтральности. Поскольку базовая схема позволяет определять распределение электронного заряда дискретно (на атомах), то дипольный момент вычисляем в виде геометрической суммы:

$$\boldsymbol{\mu} = e \cdot \sum_{\text{I}} Z_{\text{I}} \mathbf{R}_{\text{I}} - e \cdot \sum_{\text{i}} \mathbf{r}_{\text{i}}, \quad (33)$$

где \mathbf{r}_{i} , \mathbf{R}_{I} – радиус-векторы электрона и ядра атома, Z_{I} – эффективный заряд ядра атома, соответствующий по абсолютной величине суммарному заряду валентных электронов. Во внешнем электрическом поле дипольный момент и напряженность связаны соотношением:

$$\boldsymbol{\mu} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}, \quad (34)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\boldsymbol{\alpha}$ – тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

Внешнее электростатическое поле будем считать пространственно-однородным. Однако, надо пояснить, что даже при внешнем пространственно-однородном поле, внутри каждой элементарной атомной ячейки поле меняется, поскольку на поле вблизи каждой химической связи оказывает влияние поляризация соседней связи. Это влияние можно учесть с помощью *поправок на действующее поле* [9]. В нашем случае они не будут рассматриваться. Аналогично применению метода сильной связи для изучения электронной структуры кристаллов [9], будем пренебрегать эффектами действующего поля, что тождественно допущению типа "электрическая поляризация, возникающая при переносе заряда от одной связи к другой по всему кристаллу, происходит без локального искажения распределения заряда". Здесь и далее будем рассматривать наноструктуры во внешнем поле при этом допущении.

В качестве тестовой задачи рассчитана поляризуемость фуллерена C_{60} при помощи представленной модели нанокластера в электростатическом поле.

Известно, у сфероподобных молекул, как фуллерен C_{60} , поляризуемость не зависит от направления и равна кубу радиуса – $0,045 \text{ нм}^3$.

Зададим внешнее пространственно-однородное электростатическое поле с напряженностью $F_z = 3$ В/нм; силовые линии которого совпадают с осью пятого порядка клетки фуллерена, как показано на рис.9.

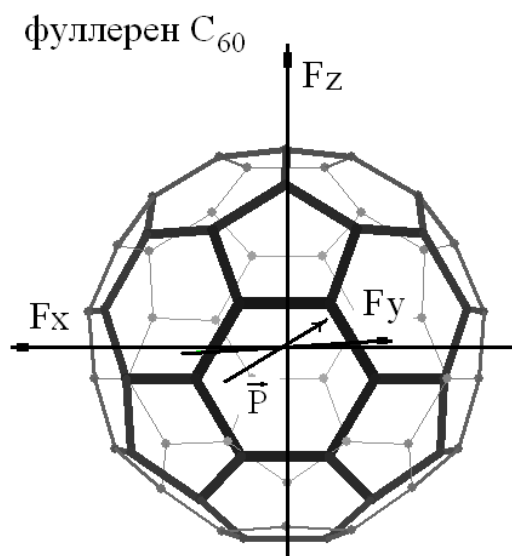


Рис.9. Направления компонентов вектора напряженности пространственно-однородного электростатического поля, в которое помещен фуллерен C_{60}

Расчет дипольного момента и поляризуемости проводится по следующей схеме.

1) С помощью методов теории групп точечной симметрии вычисляются координаты фуллерена.

2) При помощи *базовой схемы* рассчитывается равновесная конфигурация, электронная структура, распределение объемной плотности электронного заряда по атомам кластера.

3) Задается напряженность внешнего поля, направление вектора напряженности и рассчитывается равновесная конфигурация кластера. Для этого применяется адаптированная *базовая схема*, представленная выше в этом же пункте.

4) Для рассчитанной конфигурации атомов кластера вычисляется энергетика, распределение объемной плотности электронного заряда, дипольный момент.

5) На основании рассчитанных параметров вычисляется по формуле (5.8) коэффициент поляризуемости α (по абсолютной величине дипольного момента) и тензор поляризуемости.

В случае продольного поля с $F_z = 3$ В/нм получены следующие результаты: $IP=7,61$ эВ, $E_g = 2,03$ эВ, $\alpha=47 \text{ \AA}^3$. Это хорошо согласуется с аналитическим расчетом поляризуемости 45 \AA^3 и экспериментальным значением 80 \AA^3 . Коэффициент поляризуемости $\alpha = 47 \text{ \AA}^3$ остается постоянным независимо от направления силовых линий поля. В направлении силовых линий внешнего электростатического поля наблюдается небольшое растяжение $0,47\%$. Дипольный момент, индуцируемый полем, составляет $1,235 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, направление вектора почти перпендикулярно направлению силовых линий, как показано на рис.9.

4. НАНОСТРУКТУРЫ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

4.1. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ НАНОКЛАСТЕРОВ

Для вычисления тензора поляризуемости УТН рассчитываем атомную и электронную структуры кластеров в продольном и поперечном поле, отдельно, при абсолютном значении напряженности $F = 3$ В/нм. Отметим, что на поляризуемость решающее влияние оказывает направление силовых линий в сочетании с величиной диаметра.

Результаты вычислений тензора поляризуемости тонких тубулярных нанокластеров представлены в таблице 6 (единицы измерения \AA^2 соответствуют погонному значению поляризуемости) [68].

Тончайшая трубка (3,3) наиболее заметно поляризуется в одном направлении – вдоль оси тубуса, независимо от ориентации в поле. Это объясняется тем, что дипольный момент μ трубки (3,3) почти строго совпадает с осью симметрии, в то время как у других трубочек вектор дипольного момента несколько отклонен от оси и, чем больше диаметр, тем заметнее отклонение.

Таблица 6

Тензор поляризуемости тубулярного кластера ($F = 3$ В/нм)

Параметры	$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \text{ \AA}^2$	$\mu (\mu_x, \mu_y, \mu_z) \cdot 10^{30}, \text{ Кл}\cdot\text{м}$ $F_z = 3 \text{ В/нм}$
(3,3)	$\begin{pmatrix} 13 & 3 & 0,5 \\ 3 & 13 & 1,5 \\ 24 & 24 & 130 \end{pmatrix}$	57,27 (48,85; 5,10; 56,83) $L = 21,06 \text{ \AA}$
(4,4)	$\begin{pmatrix} 25 & 2,6 & 4,2 \\ 2,6 & 25 & 1,7 \\ 65 & 65 & 54 \end{pmatrix}$	60,44 (-0,55; -1,65; 60,42) $L = 34,44 \text{ \AA}$
(5,5)	$\begin{pmatrix} 136 & 18 & 9 \\ 18 & 136 & 9,4 \\ 423 & 423 & 103 \end{pmatrix}$	291,2 (41,25; 41,20; 285,35) $L = 37,85 \text{ \AA}$

Альтернативные расчеты отдельных компонентов тензора поляризуемости дают для трубки (4,4) $\alpha_{xx} = 26 \text{ \AA}^2$, что хорошо согласуется с нашими результатами. Тенденция α_{xx} увеличиваться с ростом диаметра также соответствует результатам.

Попадая во внешнее электростатическое поле и обладая определенной свободой (например, в жидкой среде), нанокластеры, очевидно, будут стремиться приобрести ориентацию вдоль силовых линий, что позволит создавать на их основе композитные материалы с определенной внутренней структурой и четко выраженными направлениями. Явление самоориентации нанокластеров во внешней жидкообразной среде, которая после застывания приобретет новые свойства, подобно самосборке, успешно применяемой в ходе синтеза молекулярных кристаллов и мономолекулярных слоев.

4.2. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ: ДЕЙСТВИЕ ПОНДЕРОМОТОРНОЙ СИЛЫ

Известно, что помимо электрической силы, со стороны электрического поля на тело действует еще и механическая сила, называемая пондеромоторной силой электрического поля. Для тел макро и микро размеров воздействие этой силы незаметно, но для наноструктур ею нельзя пренебрегать. Например, в работе [69] изучался вопрос влияния внешнего электрического поля на ориентацию углеродных нанотрубок на подложке: под действием пондеромоторных сил хаотично расположенные нанотрубки поднимаются с подложки и ориентируются по полю, а искривленные нанотрубки распрямляются. Таким образом, все углеродные нанокластерные пленки становятся ориентированными. Были рассмотрены трубки, одним концом закрепленные на подложке, и закрытые с другого конца фуллереной шапочкой. Пондеромоторная сила, действующая на фуллереновую шапочку вычисляется по формуле [69]:

$$F = \varepsilon_0 \frac{E_{\max}^2 \pi d^2}{8} \int_0^{90} (1 - A\alpha^2)^2 \sin 2\alpha \, d\alpha, \quad (35)$$

где d (диаметр трубки) = 10 Å, H (высота трубки) = 100 нм, L (расстояние катод-анод) = 200 мкм, α – минимальный угол между радиусом, проведенным к произвольной точке на полусфере и осью симметрии, E_{\max} – максимальная напряженность на вершине нанотрубки. Напряженность в произвольной точке фуллереновой шапочки вычисляется по формуле:

$$E = E_{\max} (1 - A\alpha^2), \quad (36)$$

где параметр $A = 3,89 \cdot 10^{-5}$. При напряжении на катоде 0 В, на аноде 800 В, то $\beta = 115$, $E_{\max} = 4,6 \cdot 10^9$ В/м пондеромоторная сила, растягивающая трубку, $F = 0,054$ нН [69].

Приведенные аналитические расчеты показывают, что пондеромоторная сила может быть порядка одной десятой нН, а максимальное значение напряженности на вершине фуллереновой шапочки нанотрубки – 4,6 В/нм. Согласно нашим численным расчетам напряженности на вершине трубки и другим данным поле вблизи эмитирующих нанотрубок пленки из углеродных наноструктур характеризуется напряженностью 3-4 В/нм (в рабочем режиме). Поэтому изучать атомную структуру нанотрубок в электростатическом поле будем при напряженности поля вблизи нанокластера 3 В/нм.

Рассмотрим трубки гексагональные (т.е. с открытыми концами) и проследим изменение геометрических параметров при наложении поля напряженностью 3 В/нм последовательно в трех направлениях: вдоль осей X, Y, Z.

В таблице 7 приводятся значения длин, диаметров, трех геометрических параметров атомного каркаса для тонких трубок в отсутствии поля и в электростатическом пространственно-однородном поле; вычислено относительное изменение диаметра и величина пондеромоторной силы, действующей на трубку [68]. Методика расчета всех перечисленных параметров в поле и без него остается прежней, как и для расчета дипольного момента и поляризуемости (п. 4.1). Пондеромоторная сила электростатического поля F_{p1} , действующая на единицу площади открытого конца трубки, вычисляется при помощи известного значения модуля Юнга Y нанотрубки

$$F_{p1} = Y \frac{\Delta L}{L}, \quad (37)$$

где $\Delta L/L$ - относительное удлинение тубуса нанокластера. Модули Юнга кресельных трубок были рассчитаны ранее при помощи базовой схемы. Под площадью края трубки понимается кольцо толщиной 3,4 Å.

Таблица 7

Геометрические параметры тубулярных нанокластеров в электростатическом пространственно-однородном поле и пондеромоторная сила, действующая на кластер

	F (F _x , F _y , F _z), В/нм	(5,5) 180 атомов	(4,4) 144 атома	(3,3) 108 атомов
L, Å	0	20,81	20,83	20,79
D, Å		6,87	5,50	4,19
H ₁ , Å		2,813	2,92	2,945
H ₂ , Å		1,408	1,42	1,441
H ₃ , Å		2,448	2,45	2,446
$\Delta D/D$	3 (0;3;0)	0,2 %	0,2 %	0,2 %
$\Delta L/L$		-0,6 %	-0,6 %	-0,7 %
H ₁ , Å		2,812	2,822	2,823
H ₂ , Å		1,406	1,409	1,412
H ₃ , Å		2,450	2,442	2,441
$\Delta D/D$	3 (0;0;3)	-0,4 %	-0,4 %	-0,5%
$\Delta L/L$		1,2 %	1,40 %	1,52%
H ₁ , Å		2,852	2,851	2,856
H ₂ , Å		1,410	1,407	1,409
H ₃ , Å		2,478	2,442	2,484
F _{p1} , нН		6,6	6,0	4,7
F _{p1} , нН/атом		0,037	0,042	0,044

Рассчитанная пондеромоторная сила, растягивающая трубку, больше той, что действует непосредственно на фуллереновую шапочку.

Поскольку эта сила не измерялась экспериментально, то ее можно сравнивать только с силой, прогибающей жгут из нанотрубок. Для прогиба жгута из нанотрубок длиной 4 мкм на 3-4 нм необходимо приложить силу 1-3 нН [18]. Можно сделать вывод, что и для растяжения трубки, в частности в электрическом поле, и для прогиба веревки из трубок требуется сила всего лишь в несколько нН.

В таблице 7 приведены данные для кластеров в продольном электростатическом поле (вектор напряженности имеет ненулевой только один компонент z , параллельный оси симметрии тубуса кластера) и поперечном. Причем, поскольку результаты наложения внешнего поля вдоль осей X или Y одинаковы, в таблице показаны результаты вычислений геометрических параметров только для одного из компонентов вектора напряженности – компонента F_y .

Из приведенных расчетных данных можно сделать следующие выводы:

- электрическое поле деформирует атомный каркас тубулярных нанокластеров в продольном и радиальном направлениях;

- продольное поле (силовые линии направлены вдоль оси симметрии тубуса) растягивает атомный каркас тонких УТН диаметром менее 1 нм составляет 1,2-1,5 % (при этом чем меньше диаметр, тем больше деформация), а сужение 0,4-0,5 %;

- поперечном поле оказывает незначительное механическое воздействие на атомную структуру УТН, поскольку диаметр увеличивается лишь на 0,2 %, а длина тубуса уменьшается всего на 0,6-0,7 %;

- при одной и той же длине каркаса, с увеличением диаметра УТН растет и величина пондеромоторной силы;

- величина пондеромоторной силы, приходящаяся на атом, убывает с ростом числа атомов в каркасе.

5. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИБОРОВ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ : ПОЛЕВЫЕ КАТОДЫ И УСТРОЙСТВА НА ИХ ОСНОВЕ

5.1. ПОЛЕВЫЕ НАНОЭМИТТЕРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И КОНСТРУИРУЕМЫЕ НА ИХ БАЗЕ ПРИБОРЫ

Проблема разработки электронных устройств на базе углеродных наноструктур по-прежнему остается актуальной, о чем свидетельствуют ежегодно проводимые международные и всероссийские конференции по нано- и микроэлектронике. Как и ранее, разработчиков электронных устройств на базе нанотрубок интересуют вопросы и проблемы, связанные с расчетом эмиссионного тока нанотрубных пленок, с тепловым режимом автокадота на углеродных нанотрубках и влиянием температуры на эмиссионный ток, с режимом работы эмитирующих центров пленки и т.д. Сложности решения подобных проблем возникают, в основном, вследствие неоднородности эмитирующей поверхности нанотрубной пленки [70-72].

Снимок поверхности пленки с углеродными наноструктурами, сделанный в ИНМЭ РАН (Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН) совместно с НПК «Технологический центр» представлен на рис.10. Анализ структуры пленки показывает, что пленка образована нанотрубками. При этом УНТ (углеродные нанотрубки) имеют разную высоту, располагаются на различных расстояниях друг от друга и отличаются разнообразием морфологических форм (встречаются и трубки с открытыми концами, и с закрытыми).

Экспериментальные исследования эмиссионных свойств углеродных нанотрубных пленок, проведенные в СО ИРЭ РАН, позволили сделать вывод о высокой эмиссионной способности нанотрубной пленки. На рис. 11 показаны вольт-амперные характеристики, снятые с углеродной нанотрубной пленки. Конфигурацию катод-анод можно представить следующим образом. Катод в виде подложки с нанотрубной пленкой располагался на расстоянии 15 мкм от анода. Анод представлял собой сплошной металлический цилиндр диаметром 0,6 мм. Таким образом, система анод-катод являлась практически идеальным конденсатором.

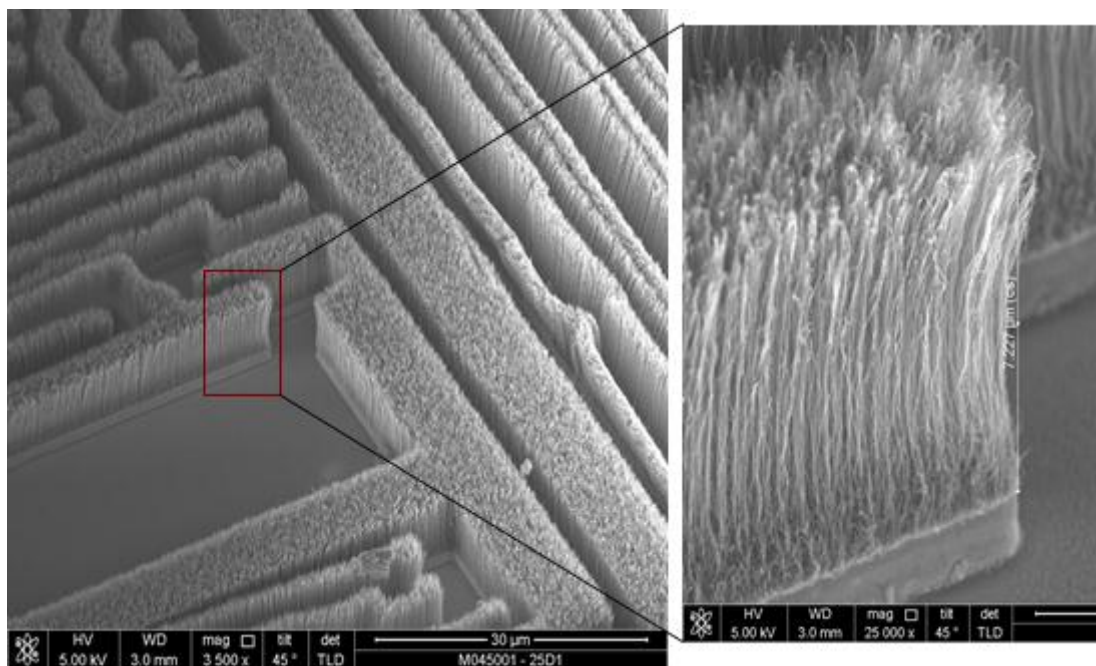


Рис.10. Снимок углеродной нанотрубной пленки [72]. Образцы получены в ИНМЭ РАН совместно с НПК «Технологический центр»

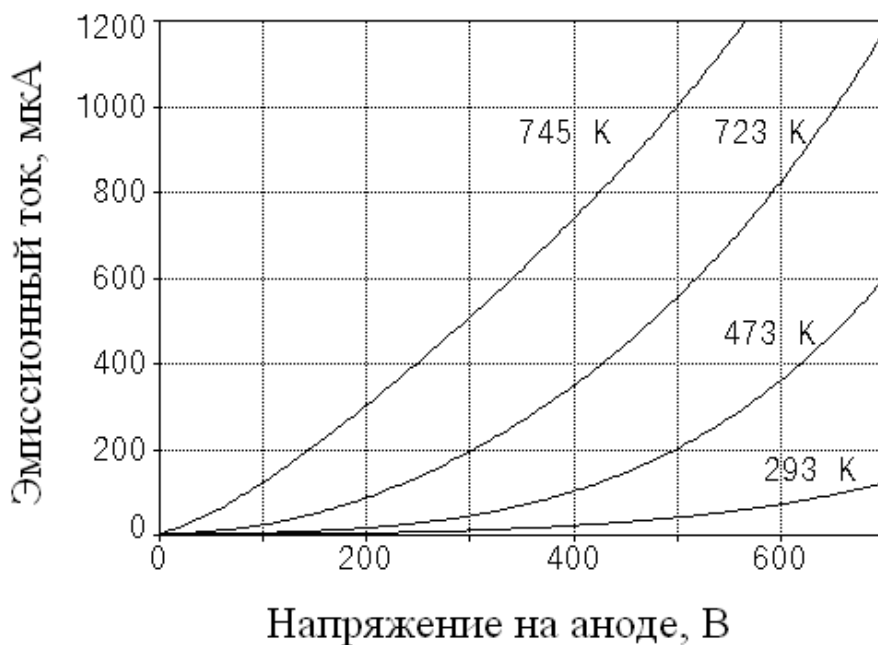


Рис.11. Вольтамперные характеристики углеродной нанотрубной пленки при различных значениях температуры среды

Конструирование приборов на квантовом эффекте туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер в настоящий момент активно развивается. В том числе разрабатываются конструкции матричных автоэмиссионных катодов на отдельных регулярно стоящих пучках нанотрубок. Пример такой матрицы, разработанный в ИНМЭ РАН совместно с НПК «Технологический центр» представлен на рис.12а. Отдельный пучок из нанотрубок показан на рис.12б. Снимки получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Разработка и оптимизация эмиссионных катодных матриц на основе УНТ осуществляется с помощью установки Nanofab 800 Agile с применением электронно-лучевой литографии.

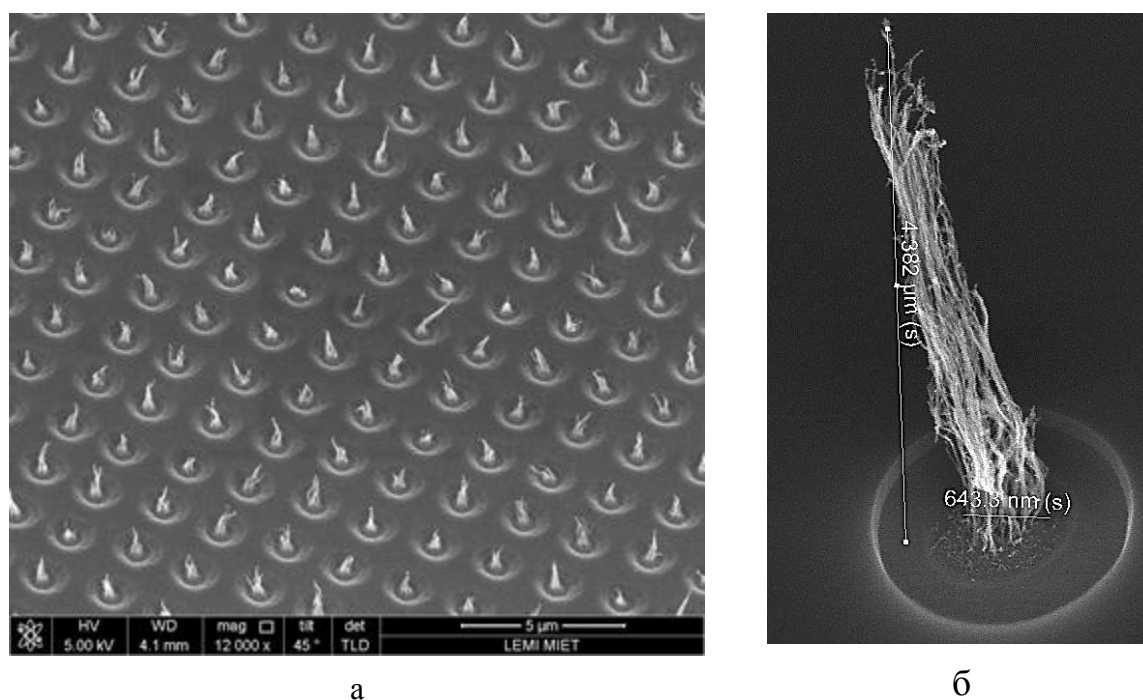
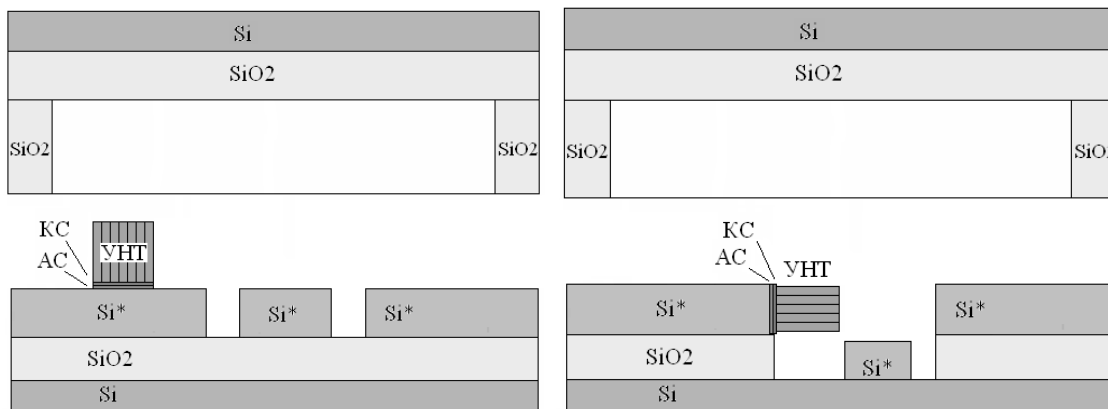
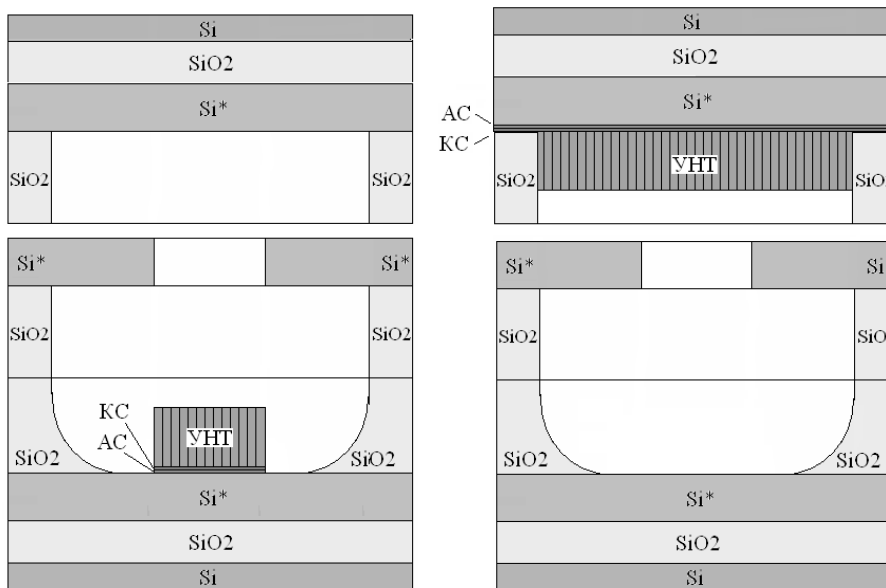


Рис.12. РЭМ изображения структурированного массива УНТ сформированного а), и отдельного пучка б)

Получена и вольт-амперная характеристика при различных напряжениях. Условия получения: давление $1 \cdot 10^{-5}$ Па, расстояние между электродом и пучком 5 мкм. На рис. 13 представлены установка исследования эмиссионного тока, матрица и вольт-амперная характеристика [73].



а



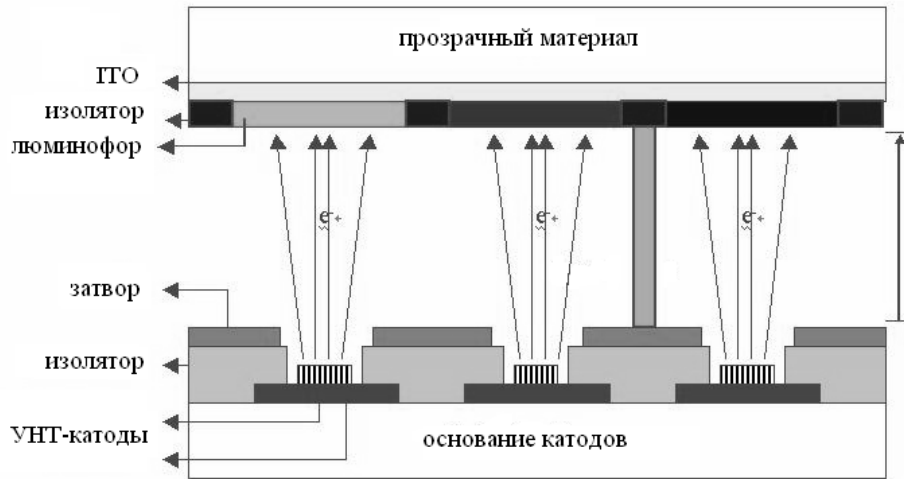
б

Рис.14. Триодные матрицы планарной а) и объемной компоновки б).

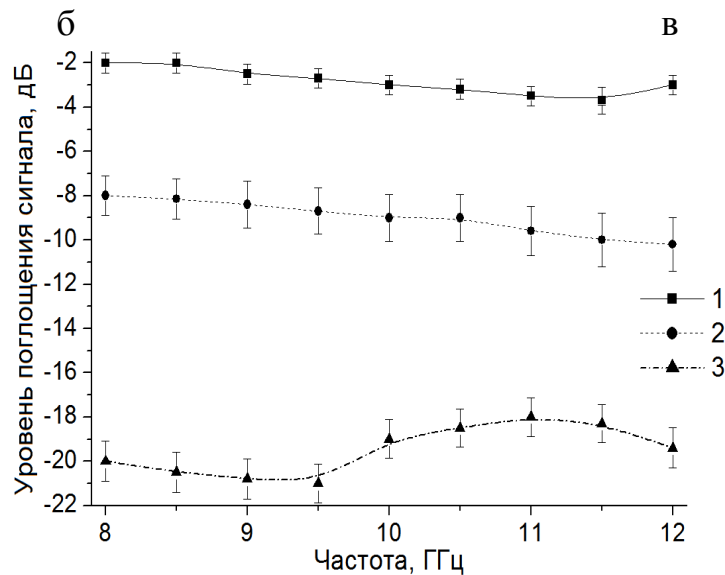
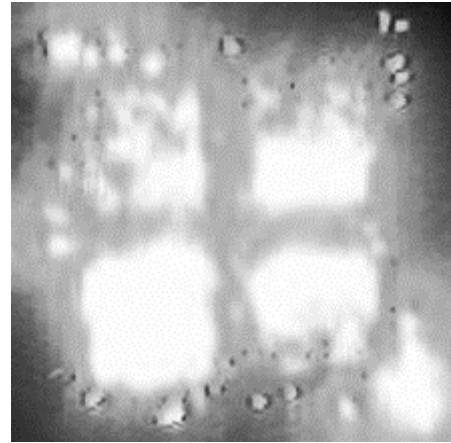
Разработно в НПК «Технологически центр»

Как хорошо видно из рисунка, блок с УНТ может применяться в различных конструкторских решениях, в зависимости от решаемой задачи.

Уже активно создаются экраны на базе катодов с УНТ. Как известно, подобные экраны должны самыми плоскими и обладающими при этом высокой разрешающей способностью. На рис.15а представлена принципиальная схема пикселя дисплея на основе полевой эмиссии электронов из УНТ.



а



г

Рис.15. Экраны на основе УНТ: а) схема экрана; б) и в) картины интенсивности эмиссии матрицы рисунка 13б; г) характеристика поглощения сигнала в зависимости от подложки Si подложки (1), ориентированных массивов УНТ на Si подложке (2) и разориентированных УНТ (3) [73, 74]

На основе матриц (УНТ, синтезированные на структурированном катоде), созданных для дисплеев (рис.13б), созданы образцы экранов и проведены исследования эмиссионных характеристик. На рис.15 б и в показаны результаты интегральных измерений интенсивности эмиссии структурированного катода с высотой столбиков 20 $\mu\text{м}$ в режиме постоянного напряжения при 77 мкА, 5.8 В/мкм (б) и импульсного напряжения (длительность импульса $\tau = 2$ мс, соотношение τ к периоду 1:10) при 290 мкА, 9.2 В/мкм (в). Зависимость уровня поглощения сигнала электромагнитного излучения (ЭМИ) от частоты при различных подложках показана на рис.15г: для Si подложки (1), ориентированных массивов УНТ на Si подложке (2) и разориентированных УНТ (3) [74]. Авторы работы [74] отмечают достоинства экранов на УНТ: высокая электропроводность УНТ обеспечивает эффективное отражение/поглощение ЭМИ; УНТ с ферромагнитным наполнителем обеспечивают эффективное поглощение; ферромагнитный наполнитель, инкапсулированный в УНТ, не подвергается коррозии (магнитофункционализированные УНТ получены в НПК «Технологический центр»).

Однако, несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, актуальным, по-прежнему, остается вопрос о работе выхода углеродных нанотрубок пленки и проблема влияния на эмиссионной ток температуры. При этом нанотрубную пленку можно рассматривать как тонкий слой некоего эмитирующего вещества, а можно – как массив тубулярных нанообъектов. В связи с выше изложенным при разработке полевых катодов на базе наноструктур необходимо решать следующие задачи:

- развитие теории автоэлектронной эмиссии углеродных тубулярных наноструктур структур;
- оценка работы выхода наноэмиттеров;
- исследование влияния квантовых эффектов на эмиссионный ток наноэмиттеров.

5.2. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭМИССИИ ПОЛЕВОГО КАТОДА

Известно, потенциальная энергия электрона определяется температурой. На рис. 12 представлена хорошо известная схема распределения потенциальной энергии $V(x)$ электронов по характерным областям [70, 71].

При $T = 0$ К энергии всех электронов сосредоточены в области 1, т.е. ниже уровня Ферми ε_F (см. рис.16, где F – напряженность внешнего электрического поля, x – расстояние от эмиттера, ε_0 – электрическая постоянная, e – абсолютная величина заряда электрона). Электроны этой области обеспечивают автоэмиссионный ток, который определяется формулой Фаулера-Нордгейма.

При $T > 0$, кроме электронов области 1 в эмиссии принимают участие электроны областей 2, 3, 4 и 5. Электроны из областей 4 и 5 обеспечивают термоэлектронную эмиссию, причем электроны области 5 эмитируют даже в отсутствии внешнего поля.

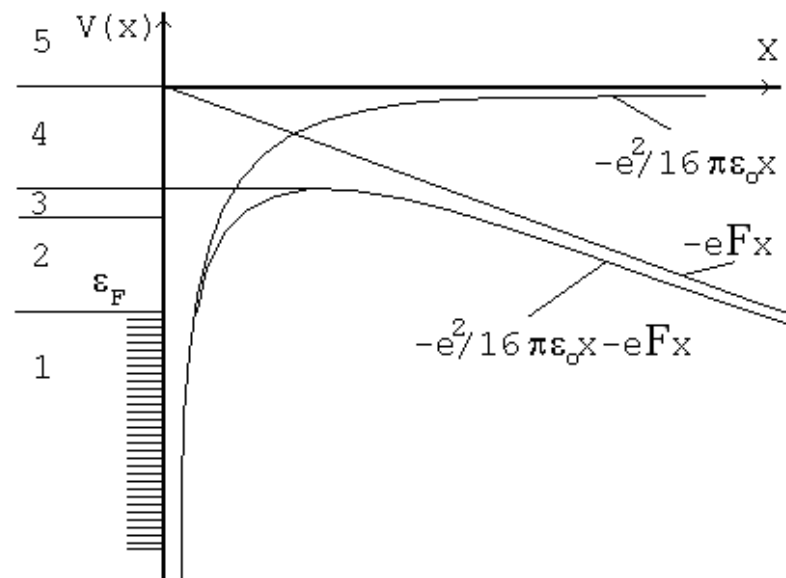


Рис.16. Схема распределения потенциальной энергии электронов по характерным областям

Область 3 выделяется тем, что энергия ее электронов близка к вершине потенциального барьера при наличии внешнего поля. Прозрачность

потенциального барьера для электронов областей 2 и 3 больше, чем для электронов области 1. Эмиссия, вызванная электронами этих группы, называется термоавтоэмиссией. Эмиссионный ток, вызванный электронами области 3, имеет значение лишь для высоких температур ($T \sim 2000 \text{ K}$) и относительно слабых полей. В других случаях он не учитывается.

Эмиссионный ток, вызванный большей частью электронами области 2, наблюдается при относительно сильных полях (10^7 - 10^8 В/см) и невысоких температурах. Этот ток следует определять как автоэлектронный. Вычисление плотности этого тока проводится по формуле, предложенной Мэрфи и Гудом [70]:

$$j = \frac{F^2}{16\pi^2 t^2(y)\varphi} \left[\frac{\pi ckT}{\sin(\pi ckT)} \right] \exp \left[-\frac{4\sqrt{2}\varphi^{3/2}}{3F} \theta(y) \right], \quad (38)$$

$$c = \frac{2\sqrt{2}\varphi t(y)}{F}, \quad (39)$$

t и θ – табулированные функции аргумента \sqrt{E}/φ , k – постоянная Больцмана, φ – работа выхода, F – напряженность (В/см), T – температура (K).

Обязательным условием применения для расчета плотности тока формулы (38) является выполнение неравенства:

$$ckT < 1. \quad (40)$$

Область применения формулы (38) описывается следующими неравенствами:

$$\varphi - \sqrt{E} > \frac{E^{3/4}}{\pi} + \frac{kT}{1 - ckT}, \quad (41)$$

$$1 - ckT > \sqrt{2f} kT, \quad (42)$$

$$f = \frac{\sqrt{2}}{2E} \varphi^{3/2} \frac{\theta(\sqrt{E}/\varphi)}{\varphi^2 - E}. \quad (43)$$

Для расчета тока, как видно из (38), необходимо знать напряженность на поверхности эмиттера, причем ошибка в расчете напряженности на 10 % приведет к погрешности в вычислении плотности тока в 2-3 раза.

Следует заметить, в формуле (38) не учитывается форма эмитирующей поверхности. Она считается плоской, а напряженность – постоянной величиной по всей площади эмитирующей поверхности. Поэтому, для решения этой проблемы применяется следующее. При расчете напряженности поверхность эмиттера разбивается на конечные элементы. Разбиение на большое количество элементов позволяет добиться того, что каждый элемент поверхности эмиттера мало отличается от плоской поверхности. Далее рассчитывается напряженность на каждом элементе поверхности. В результате эмиттер представляет собой совокупность элементарных поверхностей с напряженностью, постоянной на данном элементе.

Если условия (40)-(43) не выполняются, то есть значение напряженности мало для холодной эмиссии, то эмиссию следует классифицировать как термоэлектронную эмиссию, у которой плотность эмиссионного тока определяется формулой Ричардсона-Шоттки [71]:

$$j = AT^2 \frac{\pi\gamma}{\sin(\pi\gamma)} \exp\left\{-\frac{\phi - \sqrt{e^3 F}}{kT}\right\}, \quad (44)$$

где A – постоянная величина; T – температура (К), ϕ – работа выхода, e – элементарный заряд, k – постоянная Больцмана, F – напряженность, В/Å; параметр γ вычисляется по формуле

$$\gamma = \left(\frac{E\hbar^4}{m^2 e^5}\right)^{1/4} \frac{\sqrt{e^3 F}}{\pi kT}, \quad (45)$$

где \hbar – постоянная Планка. Условие применимости формулы Ричардсона-Шоттки определяется неравенствами [71]

$$\ln \frac{1-\gamma}{\gamma} - \frac{1}{\gamma(1-\gamma)} > -\pi \sqrt{\frac{me}{\hbar^2}} (eF)^{-3/4} [\varphi - \sqrt{e^3 F}], \quad (46)$$

$$\ln \frac{1-\gamma}{\gamma} - \frac{1}{1-\gamma} > -\pi^4 \sqrt{\frac{me^3}{\hbar^2}} (eF)^{-1/8}. \quad (47)$$

При $\pi\gamma \ll 1$ выражение (44) обращается в формулу Шоттки для плотности тока термоэлектронной эмиссии с учетом влияния внешнего поля:

$$j = AT^2 \exp\left\{-\frac{\varphi - \sqrt{e^3 F}}{kT}\right\}. \quad (48)$$

Как видно из формул (38)-(48) плотность тока эмиссии определяется тремя параметрами: напряженностью электрического поля, температурой эмитирующей поверхности и работой выхода материала.

5.3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Расчеты показывают, что в электрическом поле электронная структура УТН претерпевает изменения, в результате чего потенциал ионизации нанокластеров понижается, а энергетическая щель сужается. Рассмотрим подробнее влияние электрического поля на работу выхода УТН.

Работа выхода УТН во внешнем электростатическом поле рассчитывается по той же методике, что и работа выхода вне поля. Для этого определяется атомная структура УТН в поле, рассчитывается электронный спектр, вычисляется потенциал ионизации и затем работа выхода. Здесь рассмотрены, как и в предыдущем пункте, тонкие трубки кресельного типа с открытыми концами (3,3), (4,4), (5,5). Для сравнения нанокластеры взяты одинаковой длины. В таблице 8 приведены энергетические параметры нанокластеров; $\Delta\varphi$ – абсолютное изменение работы выхода. Работа выхода несколько уменьшается. Наиболее заметное снижение работы выхода у тех нанокластеров, чья ось симметрии параллельна силовым линиям.

Таблица 8

Энергетические и эмиссионные параметры тубулярных нанокластеров в электростатическом пространственно-однородном поле

Параметры	F (F _x , F _y , F _z), В/нм	(5,5)	(4,4)	(3,3)
IP, эВ	0	6,20	6,21	6,26
Eg, эВ		0,21	0,13	0,08
φ, эВ		4,52	4,5	4,43
IP, эВ	3 (0;3;0)	6,20	6,25	6,26
Eg, эВ		0,21	0,19	0,09
φ, эВ		4,7	4,68	4,69
Δφ, эВ		0,22	0,18	0,26
IP, эВ	3 (0;0;3)	6,12	6,16	6,21
Eg, эВ		0,09	0,08	0,23
φ, эВ		4,41	3,95	3,88
Δφ, эВ		-0,39	-0,45	-0,52

О работе выхода трубок в электрическом поле данных, насколько известно автору, нет. Однако, энергетическая щель спектра трубок (5,5) (закрытых с двух сторон фуллереновыми шапочками) в электрическом поле сужается, согласно экспериментальным данным, что согласуется с нашими результатами. Изменяются не только эмиссионные свойства, но и электронная структура в целом. Как было сказано выше, электрическое поле индуцирует дипольный момент, перераспределяет плотность электронного заряда вдоль оси тубуса, изменяет энергетические параметры. Например, у нанокластера (3,3) длиной 20,8 Å дипольный момент в продольном электростатическом поле становится равным $71,44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м и направлен строго вдоль оси тубуса, как показано на рис.17. Причиной появления дипольного момента является смещение электронного облака нанокластера в противоположном силовым линиям направлении. Там же можно увидеть распределение плотности электронного заряда валентных электронов атомов нанокластера (3,3) до и после наложения внешнего электростатическо-

го поля напряженностью 3 В/нм. Смещение электронного облака, то есть увеличение (пусть и незначительное) заряда на одном из концов приводит к изменению плотности электронных состояний и смещению последнего заполненного уровня вверх (к нулю). Плотность электронных состояний (DOS) нанокластера (3,3) представлена на рис.18. Показаны рассчитанные плотности электронных состояний до наложения внешнего поля и после. При этом поле рассматривается в двух направлениях: продольном и поперечном. Продольное поле заметно меняет распределение плотности электронных состояний, сужая энергетическую щель. Аналогично рассчитаны DOS нанокластеров (4,4) и (5,5) той же длины и также в поперечном и продольном полях. Индуцированный дипольный момент в нанокластере (4,4) составляет $38,75 \cdot 10^{30}$ Кл, в нанокластере (5,5) – $29,67 \cdot 10^{30}$ Кл при наложении продольного поля. Хорошо видно, что при одинаковой длине у нанокластеров с бóльшим диаметром дипольный момент меньше. Плотности электронных состояний нанокластеров приведены на рис. 19 и 20. Общим для всех является снижение плотности электронных состояний в области, близкой к уровню потенциала ионизации.

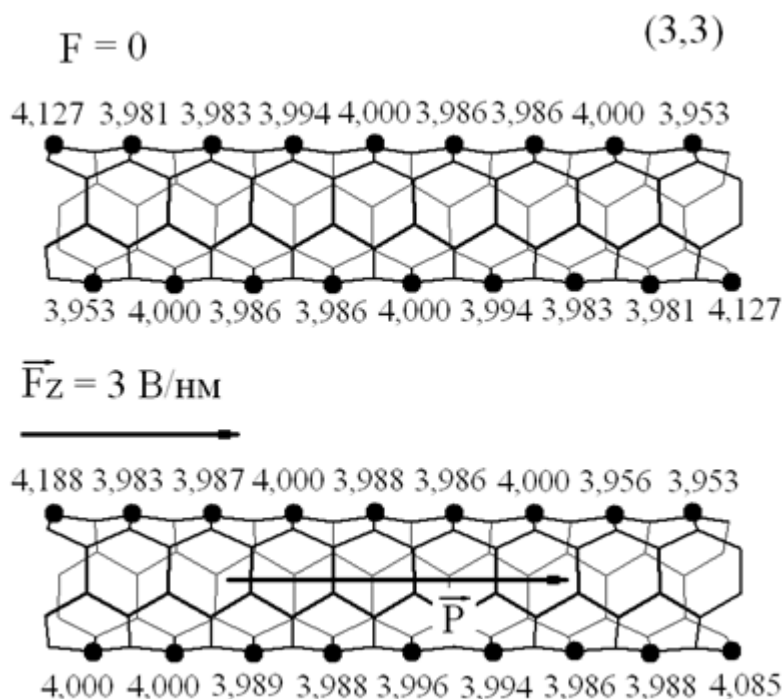


Рис 17. Распределение заряда валентных электронов по атомам вдоль оси тубуса нанокластера (3,3): вне и в электростатическом поле

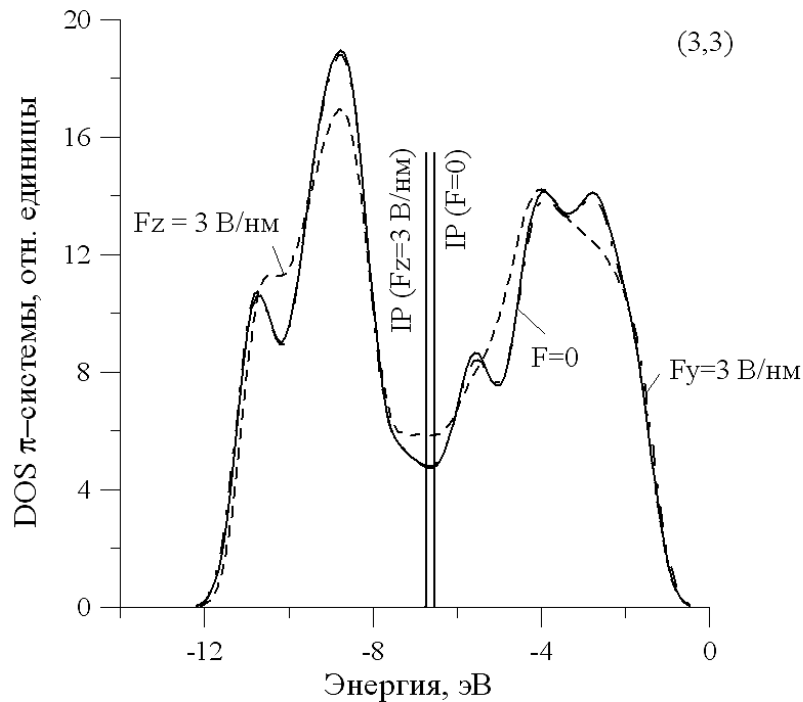


Рис. 18. Плотность электронных состояний нанокластера (3,3) длиной 20,8 Å в продольном электростатическом пространственно-однородном поле напряженностью 3 В/м.

Исследуем потенциал ионизации нанокластера при увеличении напряженности от 1 В/нм до 12 В/нм (предельное значение, превышение которого может привести к взрывной эмиссии). Поскольку нанокластеры на подложке, как правило, ориентированы вертикально, то поле будем задавать продольным. При последовательном увеличении напряженности будем оптимизировать атомную структуру, проводя поиск минимальной энергии, и рассчитывать потенциал ионизации. На рис. 21 приведены зависимости относительной величины работы выхода ϕ_F/ϕ_0 (ϕ_0 – работа выхода вне поля, ϕ_F – в поле с напряженностью F) от напряженности.

Эффект уменьшения работы выхода УТН является новым: экспериментально пока он не подтвержден (поскольку таких исследований не проводилось), теоретических исследований, насколько известно автору, зависимости работы выхода нанокластера от напряженности внешнего поля не было. Однако, изучение при помощи компьютерного моделирования работы выхода графена в электрическом поле показало, что работа выхода

снижается с увеличением напряженности, что косвенно подтверждает полученные в диссертации результаты.

Таким образом, по итогам наших расчетов и можно заключить, что углеродным наноструктурам, каркас которых образован гесагонами, присущ эффект снижения работы выхода во внешнем пространственно-однородном электрическом поле.

Исследования потенциала ионизации УТН в продольном поле с $F_z = 1-12$ В/нм показали, что для кластеров можно указать оптимальное значение напряженности, при котором понижение работы выхода будет максимальным. Можно сделать вывод, что для тонких трубок оптимальным будет поле 6,5-10 В/нм, поскольку в этом диапазоне у всех трех типов УТН (3,3), (4,4), (5,5) наблюдается наибольшее снижение работы выхода до 4,27 эВ, 4,37 эВ и 4,39 эВ, соответственно.

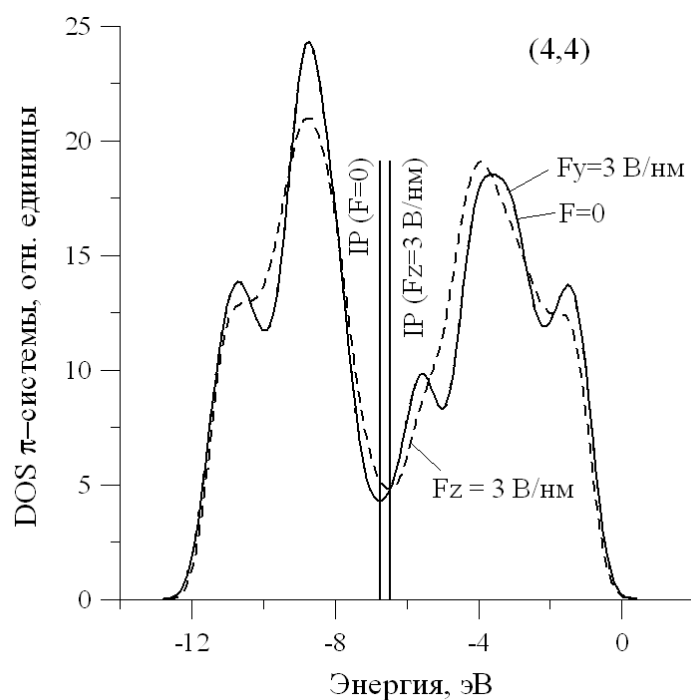


Рис.19. Плотность электронных состояний нанокластера (4,4) длиной 20,8 Å в продольном пространственно-однородном электростатическом поле напряженностью 3 В/м

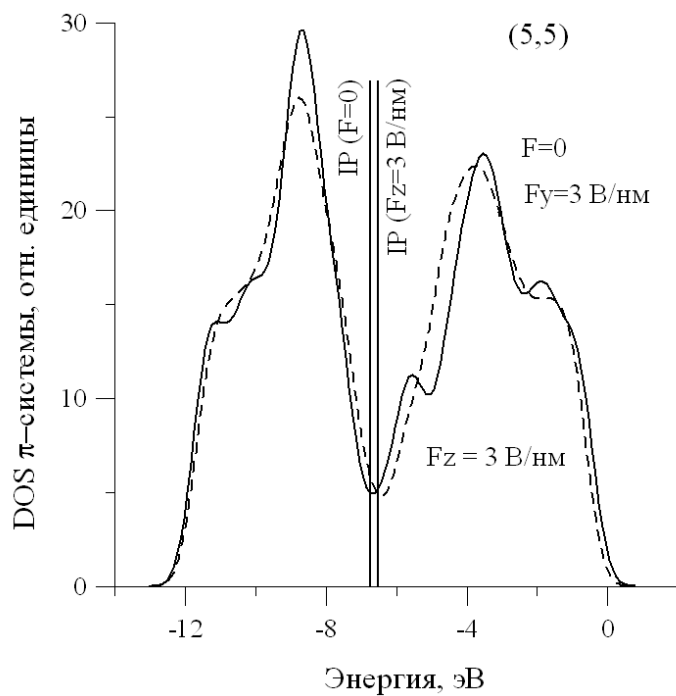


Рис.20. Плотность электронных состояний нанокластера (5,5) длиной 20,8 Å в продольном электростатическом пространственно-однородном поле напряженностью 3 В/м

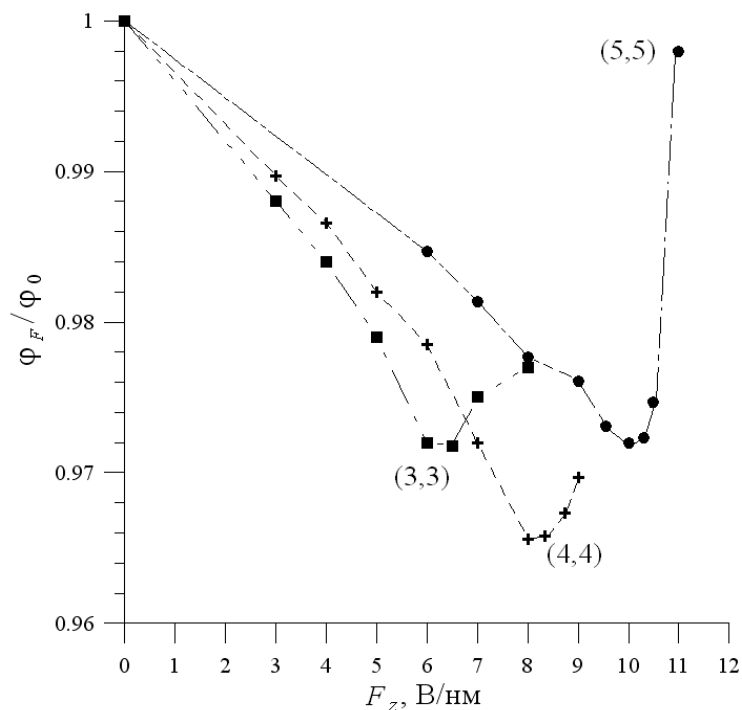


Рис. 21. Зависимости относительной величины работы выхода Φ_F/Φ_0 (Φ_0 – работа выхода вне поля, Φ_F – в поле с напряженностью F) УТН (3,3), (4,4), (5,5) от напряженности электростатического поля.

5.4. ВЛИЯНИЕ КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПАРАМЕТРЫ ПОЛЕВОГО КАТОДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Как мы увидели в предыдущих пунктах пособия, углеродные нанотрубки (УНТ) широко применяются в эмиссионных вакуумных приборах. Однако, по-прежнему, остается актуальным вопрос оптимизации параметров катода на углеродных нанотрубках. Например, в работе [75] было показано, что для конических углеродных наноструктур играет большую роль, как морфология пленки с УНТ, так и подложка. В работе [76] продемонстрировано, что даже небольшое изменение геометрии вершины эмиттера заметно увеличивает коэффициент усиления поля β . Установлено, что β зависит от угла по квадратичному закону и при изменении угла отклонения УНТ от вертикали на 20° изменяется на 1% [77, 78]. В оптимизации параметров катода применяется также комплексный подход – одновременный учет экранирования электрического поля соседними УНТ и явления тепловой неустойчивости, ограничивающее ток эмиссии [79]. Для катодов на УНТ с наконечниками в виде острий, конусов, полусфер получены формулы, связывающие коэффициент усиления поля с аспектным соотношением (H/d , H – высота УНТ, d –диаметр) и дистанцией R между УНТ в массиве: $\beta = \frac{H}{d} \cdot \left(1 + \frac{d}{L}\right)$ [79]; и формула, ранее выведенная при участии одного из соавторов данной статьи, $\beta = 1 + (2 + Vx^D)(1 - \exp^{C(1-y)})$ для случая пребывания УНТ в однородном поле при условии, что расстояние $L \gg H$ ($x=H/d$, $y=R/d$, подобранные константы $V=2.947$, $C=0.04554$, $D=0,7922$) [80].

Однако, надо отметить, что во всех перечисленных работах рассматриваются закрытые УНТ, которые в эксперименте синтезируются только при определенных условиях, поскольку закрытие трубок с образованием пентагонов в атомной сетке энергетически невыгодно и требует дополнительной энергии. Не учитывается также слоистость УНТ, поскольку закрытые трубки моделируются сплошными стержнями. При этом, исследования базируются на классическом подходе, хотя в электрическом поле в нанотрубках, представляющих собой слои атомных гексагонов, происходят заметные изменения на уровне электронного строения [81] и атомного кар-

каса [82]. Эти изменения приводят к изменению работы выхода УНТ, деформации трубок, а при больших значениях напряженности – к разрушению наноэмиттеров. Поэтому, крайне необходимо учитывать квантовую природу явлений, имеющих место в нанотрубках в сильных электрических полях, которые наблюдаются на эмитирующих центрах и обеспечивают автоэлектронную эмиссию.

В данном пособии представлены, в том числе результаты исследования влияния на коэффициент усиления поля β количества слоев УНТ при различных длинах с одновременным учетом изменений атомной структуры УНТ в электрическом поле. Применяются две модели УНТ: континуальная и квантовая.

В рамках континуальной модели нанотрубка рассматривается как сплошной проводящий цилиндр, вертикально ориентированный к подложке. Толщина стенки определяется количеством слоев: однослойная УНТ - 0,342 nm (межслойное расстояние в графите); n-слойная – 0,342n. Схематичная расчетная модель представлена на рис.22а (УНТ и область вокруг нее являются осесимметричными, поэтому рассматривается 2D-модель): напряжение на аноде $U_a=300$ V, на катоде $U_c=0$ V, межэлектродное расстояние $L=10$ μm , сепаративное расстояние между соседними трубками $R=720$ nm. Напряженность поля на подложке $E_0=(U_a-U_c)/L$ равна 30 V/ μm . Трубка выбрана одностенная диаметром ~ 2 nm, типа armchair. Известно, стабильными являются УНТ с $d>1$ nm, и трубки armchair являются проводящими. Решение задачи электростатики производится в программе ANSYS 13.0 методом конечных элементов (МКЭ). На рис.22б представлено распределение напряженности по уровням атомов, по мере удаления от верхнего края одностенной УНТ (высота трубки $H=300$ nm), плотность автоэмиссионного тока j и эмиссионный ток I . Напряженность быстро убывает по мере удаления атомов от верхнего края УНТ, то есть весь вклад в эмиссионный ток вносят только краевые атомы. Плотность тока рассчитывалась по формуле Фаулера-Нордгейма, в качестве эмитирующей поверхности S принималась площадь одного верхнего кольца атомов, отмеченного на рисунке серой полосой.

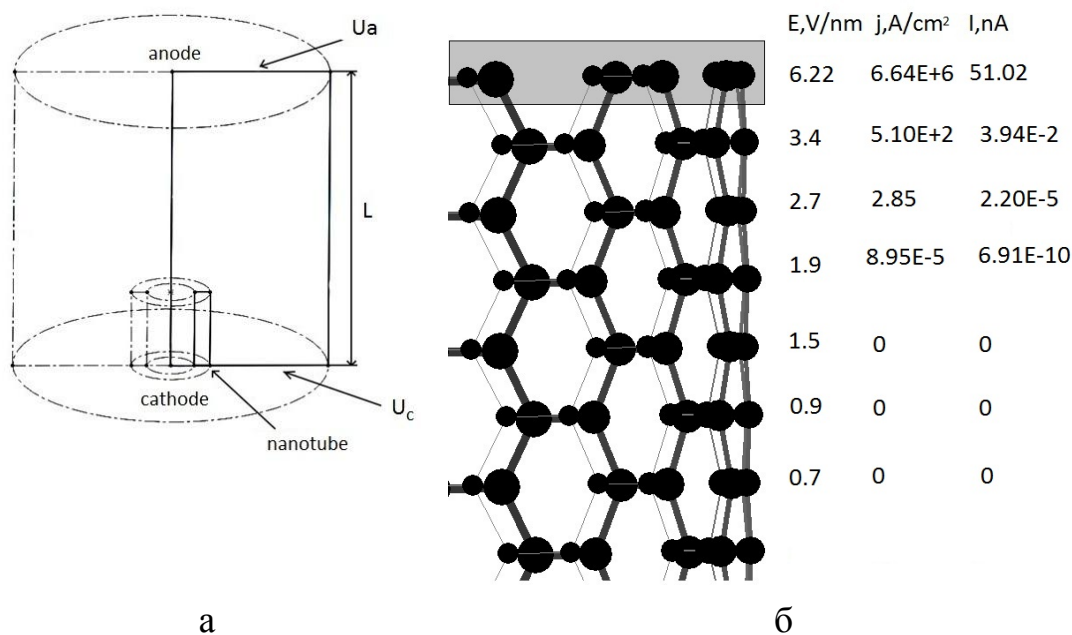


Рис.22. Расчетная область а) и распределение напряженности электрического поля по слоям атомов б)

Исследовано влияние фактора слойности на параметры катода. В таблице I значения коэффициента усиления поля β , j и I от количества слоев N для двух трубок субмикронных длин. Характер зависимости коэффициента усиления поля от количества слоев дополнительно демонстрирует рис.2 на примере коротких УНТ.

Заметное уменьшение β наблюдаются при появлении второго, третьего слоев. Аналитически зависимость можно записать как

$$\ln \beta = -A \cdot \ln N + B, \quad (1)$$

где A и B – положительные числа, значения которых зависят от длины трубки. С увеличением количества слоев до 15-20 фактор β достигает насыщения, стремясь к определенному значению. Площадь эмитирующего кольца атомов УНТ увеличивается, в результате чего эмиссионный ток возрастает на два порядка. При этом в расчет принимается только внешний слой многослойных УНТ. Наши исследования обнаружили, что даже при увеличении диаметра на несколько нанометров (от 2 до 10 nm) напряжен-

ность на внутреннем слое УНТ мала для эмиссии электронов и существенно меньше напряженности на внешнем слое. Чтобы эмиссия стала возможной изнутри УНТ диаметр должен быть 40-50 nm, однако такой диаметр характерен не для трубок, а для гигантских полых углеродных капсул [83].

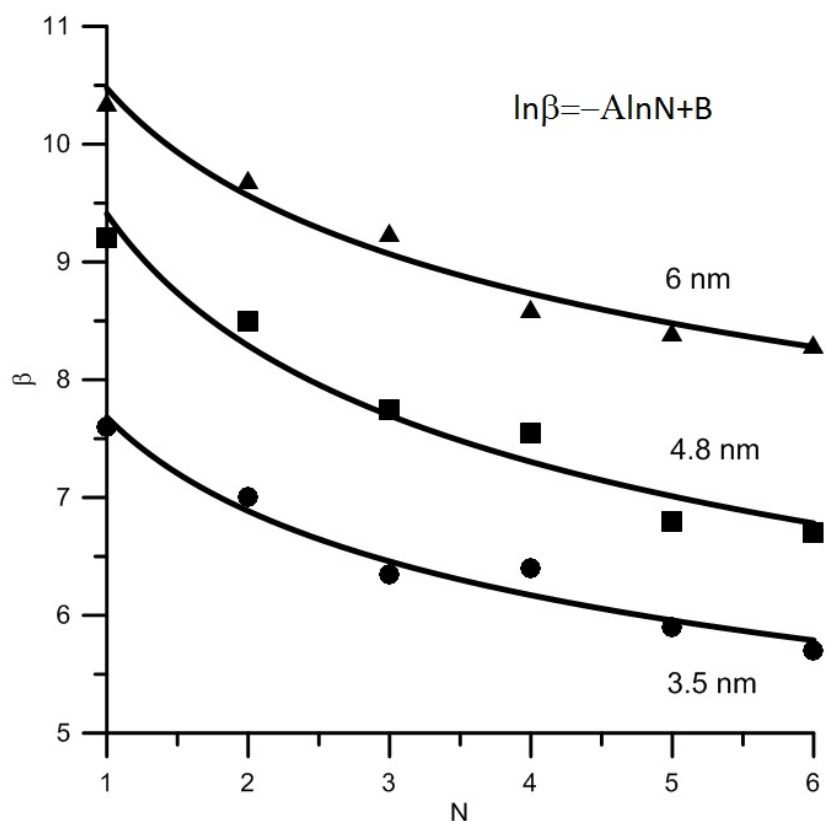


Рис.23. Изменение коэффициента усиления поля при увеличении количества слоев УНТ [84]

Достичь существенного увеличения β (в 10 и более раз) можно, изменяя только сепарирующее расстояние R , например для тонких трубок диаметром 1-2 нм и высотой ~ 1 мкм эффект экранирования эмиттеров друг другом исчезает при $R \sim 1$ мкм [79]. Однако, бесконтрольное возрастание напряженности приводит к разрушению атомной клетки. Чтобы найти границу допустимого предела напряженности для УНТ, нами проведено комплексное исследование, базирующееся на одновременном использовании квантовой модели УНТ для расчета деформации атомной сетки в поле, и МКЭ для расчета напряженности на УНТ. Квантовая модель УНТ построена в рамках метода сильной связи с оригинальной параметризацией атом-

ных термов и интегралов перекрытия [80], как было показано в пунктах 2-4.

На рис.24 приведено изменение деформации верхнего кольца гексагонов (относительное удлинение вдоль оси трубки) при разных значениях E и указана длина С-С связи, достигающая критической величины $1,86 \text{ \AA}$ при $E=11 \text{ V/nm}$. Известно, что С-С связь разрушается в промежутке $1.7-1.9 \text{ \AA}$. Таким образом, при локальном достижении напряженности поля на краевых атомах УНТ значения $\sim 11 \text{ V/nm}$, трубка начнет разрушаться. На рис.25 показано, как влияет удлинение края трубки в сильном поле на эмиссионный ток. Это объясняет наблюдаемый в эксперименте факт [80]: первоначально вольт-амперная характеристика находится в низковольтной области, затем ток исчезает, а кривая сдвигается в область больших напряжений. Это происходит по той причине, что с достижением напряженностью критического значения $\sim 11 \text{ V/nm}$ эмитирующие края трубок разрушаются, и ток резко снижается. Когда напряжение увеличивается достаточно для эмиссии, электроны испускаются уже другими центрами. Установленное в работе [84] автором пособия критическое значение хорошо согласуется с экспериментальными данными. В работе [85] показано, что трубки начинают разрушаться в сильных электрических полях с напряженностью 10 В/нм и выше. В другой работе [86] установлен факт испарения с УНТ вершин, представляющих собой полые наночастицы диаметром 2 нм , в поле 20 В/нм . Другой тип разрушения, когда отрываются не целые фрагменты, а атомы испаряются постепенно с внешних слоев трубки, показан в работе [87]. Авторы явно не указывают напряженность поля, только напряжения, но с помощью известных формул можно пересчитать коэффициент усиления поля, который позволяет оценить напряженность. Ее значение находится в пределах $10-20 \text{ В/нм}$. Можно заключить, что точной информации о напряженности разрушающего поля на сегодняшний день нет, поэтому подобные расчеты и эксперименты являются очень актуальными.

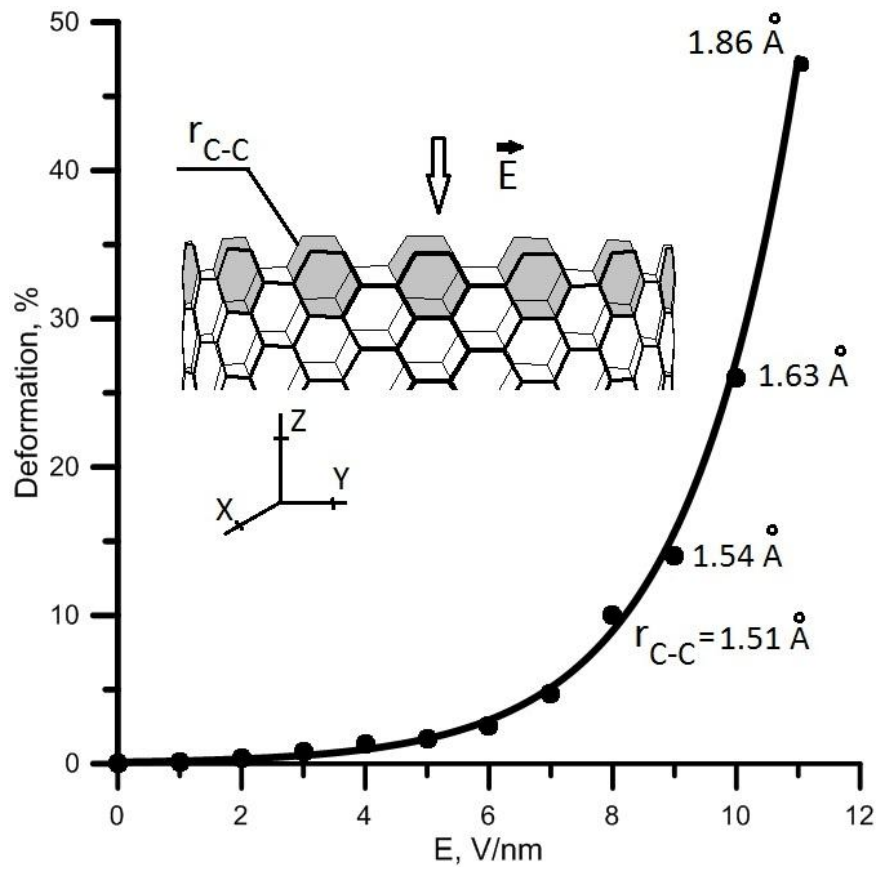


Рис.24. Деформация УНТ в сильном электрическом поле

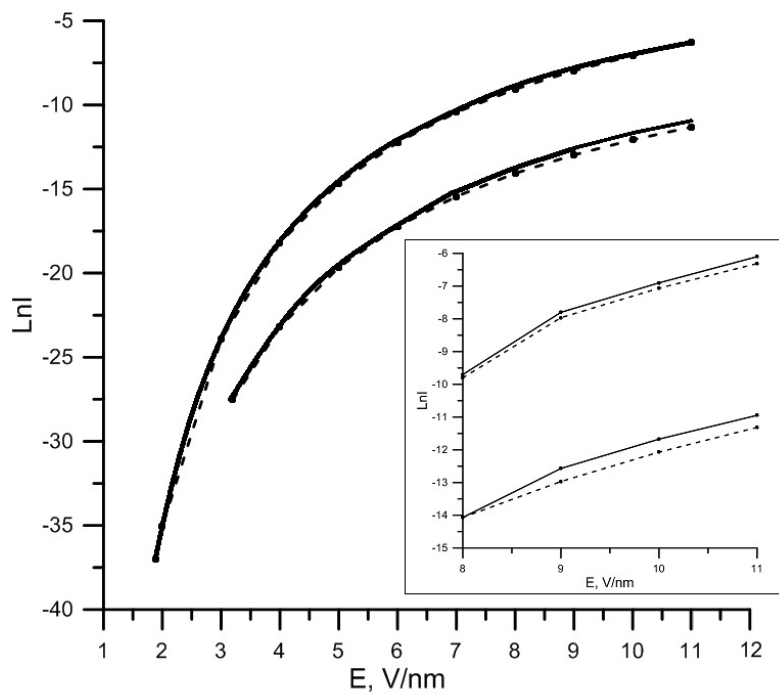


Рис.25. Влияние электрического поля на эмиссионный то

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном пособии представлен *научно-методический аппарат*, как один из главных составных теоретических основ наноструктур. *Научно-методический аппарат* включает в себя метод сильной связи в новой модификации, эффективно описывающей атомные и электронные свойства наноструктур. Этот научно-методический аппарат был успешно реализован в программно-вычислительном комплексе (ПВК) RING и KVAZAR (<http://nanokvazar.ru/>). «KVAZAR» - открытый многопроцессорный программный комплекс молекулярного моделирования, сочетающий преимущества наиболее успешных современных пакетов молекулярного моделирования (поддержка высокопроизводительных вычислений, кроссплатформенный графический интерфейс, большое разнообразие теоретических методов и подходов), но вместе с тем обладающий гибкой, легко модифицируемой архитектурой.

Возможности программного комплекса [88-101]

Программный комплекс «KVAZAR» содержит широкий набор инструментов, позволяющих исследователю решать конкретную научную задачу на всех её этапах: проектирование геометрии исследуемых объектов; задание периодических граничных и внешних условий; проведение численных экспериментов с помощью различных математических моделей; сохранение и визуализация полученных результатов. Указанные инструменты комплекса ориентированы как на использование многопроцессорных систем, так и работу на персональном компьютере.

Разрабатываемый комплекс молекулярного моделирования предназначен для решения широкого класса задач биофизики, медицины и нанoeлектроники:

— расчёт эмиссионных, электронно-энергетических и прочностных характеристик углеродных наноструктур, включая бездефектные однослойные и многослойные нанотрубки, графен и его модификации, нанотрубки сложной формы, фуллерены, композитные материалы, с целью создания на их основе моделей более совершенных модификаций электронных наноприборов;

- расчет электропроводности и теплопроводности наноструктур и биосистем с целью создания на их основе высокочувствительных сенсорных устройств;
- моделирование физико-химических процессов в интима артерий на атомно-молекулярно-клеточном уровне с целью выявления механизма проникновения липопротеинов в межэндотелиальное пространство;
- моделирование процессов транспортировки органических и неорганических молекул на графене с целью выявления оптимального способа управления их перемещением;
- моделирование процессов взаимодействия углеродных наноструктур и хитозановых цепочек с целью разработки на их основе новых бионанокompозитных материалов для протезирования;
- моделирование процессов самосборки биомакромолекул с целью развития современных технологий получения бионаноматериалов.

В данном комплексе реализованы классические подходы молекулярного моделирования, оригинальные математические модели и новые модификации уже существующих методов математического моделирования для решения описанных выше задач:

- модифицированный молекулярно-механический метод на основе потенциала Бреннера;
- оригинальный алгоритм молекулярной динамики, включающий расчет энергетической поверхности молекулярной системы молекулярно-механическим методом и расчет сил квантовым методом с использованием разработанной Дж. Х. Уилкинсоном матричной теории возмущений;
- адаптированный квантово-химический метод сильной связи для исследования электронных и механических свойств углеродных наноструктур;
- крупнозернистая модель с использованием силового поля MARTINI.
- классический молекулярно-механический метод с использованием потенциала AMBER.

Программный комплекс ориентирован на использование гибридной параллельной архитектуры, сочетающей различные технологии параллельного программирования (MPI) и различные типы вычислителей (ЦПУ и ГПУ), что позволяет в несколько раз сократить время моделирования физико-химических процессов на атомарно-молекулярном уровне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фларри Р. Квантовая химия. – М.: Мир. – 1985. – 472 с.
2. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. – М.: Мир. – 1980. 382с.
3. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М.: Мир. – 1979. – 504 с.
4. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 336-348.
5. Арбузников А. В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48. – Приложение. – С. 5-39.
6. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. – Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2001. – 293 p.
7. Parr R. G., Yang W. Density-functional theory of atoms and molecules. – New York: Oxford university press. – 1989. – 333 p.
8. Кларк Т. Компьютерная химия. – М.: Мир. – 1990. – 383 с.
9. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. – М.: Мир. – 1983. – Т. 1. – 382 с.
10. Goodwin L. A new tight binding parametrization for carbon // J. Phys.: Cond. Matter. – 1991. – V. 3. – № 22. – P. 3869-3873.
11. Goodwin L., Skinner A. J. And Pettifor D. G. Generating Transferable Tight-Binding Parameters: Application to Silicon // Europhys. Lett. – 1989. – V. 9. – № 7. – P. 701-706.
12. Vogl P., Hjalmarson H. P., Dow J. D. A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1983. – V. 44. – № 5. – P. 365-378.
13. Yin M. T., Cohen M. L. Theory of statistic structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26 – № 10. – P. 5668-5687.
14. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М.: Мир. – 1986. – 364с.

15. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multi-component systems // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – № 8. – P. 5566-5568.
16. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.– 2006.–293 с.
17. Popov V.N. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes with in asymmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model // *New Journal of Physics.* – 2004.– № 6 – P. 1-17.
18. Esfarjani K., Zebarjadi M., Kawazoe Y. Thermoelectric properties of a nanocontact made of two-capped single-wall carbon nanotubes calculated with in the tight-binding approximation // *Phys. Rev. B.*– 2006. – V. 73. – № 8. – P. 085406 (10).
19. Avishai Y., Luck J. M. Tight-binding electronic spectra on graphs with spherical topology: I. The effect of a magnetic charge // *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment.* – 2008.– №6. – P.1742.
20. Kim S. Y., In-Ho Lee, Jun S., Lee Y., Im S. Coalescence and T-junction formation of carbon nanotubes: Action-derived molecular dynamics simulations // *Physical Review B.*– 2006.– V. 74.– № 19. – P. 195409 (8).
21. Berber S., Kwon Y.-K., Tomanek D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes // *Physical Review Letters.* – 2000. – V. 84.– № 20. – P. 4613(4).
22. Guoxin Cao and Xi Chen Buckling behavior of single-walled carbon nanotubes and a targeted molecular mechanics approach // *Physical Review B.* – 2006. – V. 74. – № 16. – P. 165422 (10).
23. Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner DFTB3: Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB) // *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7 (4), pp 931–948
24. Krause M., Hulman M., Kuzmany H. Dubay O, Kresse G., Vietze K., Seifert G., Wang C., and Shinohara H. Fullerene Quantum Gyroscope // *Physical Review Letters.* – 2004. – V.93. – № 13. – P.137403(4).

25. Chen Z., Jiao H., Buhl M., Hirsch A., Thiel W. Theoretical investigation into structures and magnetic properties of smaller fullerenes and their heteroanalogues // *Theor. Chem. Acc.*– 2001.– N 106.– P. 352-363.
26. Pattanayak J., Kar T., Scheiner S. Substitution Patterns in Mono-BN-Fullerenes: C_n ($n = 20, 24, 28, 32, 36,$ and 40) // *J. Phys. Chem. A.*– 2004.– V. 108.– N 38.– P. 7681-7685.
27. Zhang R.Q., Ma W.Y., Han K.L., Lee C.S. A thermodynamic and kinetic study of the formation of C_{20} compounds encapsulating H, He and Ne atoms // *Theor. Chem. Acc.*– 2003.– N 109.– P. 278-283.
28. Sano N., Chhowalla M., Roy D., Amaratunga G.A.J. Viability of sub-0.4-nm diameter carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.*– 2002.– V. 66.– N 11.– P. 113403 (4).
29. Чистяков А.Л., Станкевич И.В., Корлюков А.А. Новая аллотропная форма углерода $[C_{28}]_n$ на основе фуллерена C_{20} и кубического кластера C_8 и ее аналоги для элементов Si и Ge: компьютерное моделирование // *ФТТ.*– 2005.– Т. 47.– Вып. 1.– С. 184-190.
30. Zhao M., Xia Y., Li F., Zhang R.Q., Lee S.-T. Strain energy and electronic structures of silicon carbide nanotubes: Density functional calculations // *Phys. Rev. B.*– 2005.– V. 71.– N 8.– P. 085312(6).
31. Baierle R.J., Fagan S.B., Mota R., A.J.R. da Silva, A. Fazzio Electronic and structural properties of silicon-doped carbon nanotubes // *Physical Review B.*– 2001.– V. 64.– N 8.– P. 085413(4).
32. Otani M., Okada S., Oshiyama A. Energetics and electronic structures of one-dimensional fullerene chains encapsulated in zigzag nanotubes // *Physical Review B.*– 2003.– V. 68.– N 12.– P. 125424(8).
33. Farahani S. V., University I. A., Branch S.-R., Tousi K.N., Soltani M. R. Erde Mosa, M. Salehkoutahi Study of Zig-Zag Carbon Nanotubes Under an External Electric Field // *European Journal of Scientific Research.*– 2007.– V. 18.– N 3.– P. 427-431.
34. Ng T.Y., Yeak S.H., Liew K.M. Coupling of ab initio density functional theory and molecular dynamics for the multiscale modeling of carbon nanotubes // *Nanotechnology.*– 2008.– N 19.– P. 055702(9).

35. Kim D.-H, Sim H.-S., Chang K.J. Electronic and transport properties of single-wall carbon nanotubes encapsulating fullerene-based structures // *Physical Review B*.– 2001.– V. 64.– N 11.– P. 115409(7).
36. Yamamoto T., Watanabe K., Watanabe S. Electronic Transport in Fullerene C₂₀ Bridge Assisted by Molecular Vibrations // *Physical Review Letters*.– 2005.– V. 95.– N 6.– P.065501(4).
37. Chen J. and Dong J. Electronic properties of peapods: effects of fullerene rotation and different types of tube // *J.Phys.: Condens. Matter*.– 2004.– V.16.– p.1401–1408.
38. Zhu X.Y., S. Mi Lee, Y. Hee Lee, T. Frauenheim Molecule on Carbon Nanotubes Adsorption and Desorption of an O₂ // *Physical Review Letters*.– 2000.– V. 85.– N 13.– P.2757(4).
39. Lim S. C., Jo C.S., Jeong H.J., Shin Y.M., Lee Y.H., I.A.Samayoa, J. Choi Effect of Oxidation on Electronic and Geometric Properties of Carbon Nanotubes // *Japan Journal of Applied Physics*.– 2002.– V.41.–P.5635–5639.
40. Kim C., Choi Y., Mi Lee S., Park J.T., Kim B., Y.Hee Lee The Effect of Gas Adsorption on the Field Emission Mechanism of Carbon Nanotubes // *Journal of American Chemical Society*.– 2002.– V.124.– P.9906-9911.
41. Gutierrez R., Frauenheim T., Kohler T., Seifert G. Stability of silicon carbide structures: from clusters to solid surfaces // *J. Mater. Chem.* .– 1996.– N. 6.– P. 1657-1663.
42. Shevlinand S.A, Fisher A.J., Hernandez E. Series of (nx2) Si-rich reconstructions of β -SiC(001): A prospective atomic wire // *Physical Review B*.– 2001.– V. 63.– N 19.– P. 195306(6).
43. Chu-Chun Fuand, Weissmann M. Tight-binding molecular-dynamics study of amorphous carbon deposits over silicon surfaces // *Physical Review B*.– 1999.– V. 60.– N 15.– P. 2762-2770.
44. CAO Ze-Xian(曹则贤) Electronic Structure and Stability of C₂₀ Isomers // *Chin. Phys. Lett.* .– 2001.– V.18.– N. 8.– P.1060-1063.

45. Fuand Y., Willander M., Han P., Matsuura T., Murota J. Si-C atomic bond and electronic band structure of a cubic Si_{1-y}C_y alloy // *Physical Review B*.–1998.– V. 58.– N 12.– P. 7717 (6).
46. Know I., Biswas R., Wang c.Z., Ho K.m., Soukoulis C.M. Transferable tight-binding models for silicon // *Physical Review B*.– 1994.– V. 49.– N 11.– P.7242-7250.
47. Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M. Empirical tight-binding force model for molecular-dynamics simulation of Si // *Physical Review B*.– 1989.– V.39.– N 12.– P. 8586-8592
48. Xu C.H. Wang C.Z., Chan C.T., Ho K.M. A transferable tight-binding potential for carbon // *J. Php: Candens. Matter*.– 1992.– N. 4.– P. 6047-6054.
49. Chu-Chun Fu, Fava J., Weht R., Weissmann M. Molecular dynamics study of the fragmentation of silicon-doped fullerenes // *Physical Review B*.– 2002.– v. 66.– № 4.– p. 045405(8).
50. Глухова О.Е., Жбанов А.И. Равновесное состояние нанокластеров C₆₀, C₇₀, C₇₂ и локальные дефекты молекулярного остова // *Физика твердого тела*. – 2003.– Т. 45. –Вып.1. –С.180-186.
51. Синицын Н.И., Гуляев Ю.В., Глухова О.Е., Жбанов А.И., Буянова З.И., Торгашов Г.В., Торгашов И.Г., Савельев С.Г., Горфинкель Б.И., Абаньшин Н.П., Коннов Н.П., Волков Ю.П., Дружинин А.А. Исследование возможностей построения новых вакуумных индикаторов и дисплеев на основе углеродных нанотрубных и нанокластерных автокатодов // *Радиотехника*. – 2005. – № 4. – С.35-40.
52. Olga E. Glukhova Dimerization of miniature C₂₀ and C₂₈ fullerenes in nanoautoclave // *Journal of Molecular Modeling*, Volume 17, Issue 3 (2011), Page 573-576
53. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // *Физика и техника полупроводников*.– 2001.– Т. 35.– № 3.– С. 257-293.
54. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J, Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comp. Chem*. –1993.– V.14. – P.1347-1363.

55. G.F.Bertsch, A.Bulgac, D.Tomanek, Y.Wang Collective Plasmon Excitations in C60 Clusters // *Phys.Rev.Lett.*– 1991.– V.67.– N 19.– P.2690-2693.
56. Nakao K., Kurita N., Fujita F. Ab initio molecular-orbital calculation for C70 and seven isomers of C80 // *Review B.*– 1994.– V. 49.– N 16.– P. 11415(6).
57. Hwang K.C., Mauzerall D. Photoinduced electron transport across a lipid bilayer mediated by C70 // *Nature.*– 1993.– V. 361.– P.138–139.
58. Balch A.L., Catalani V.J., Olmstead J.W., Ratkin S.R. // *J. Chem. Soc.*– 1991.– V.113.– P.8953-8956.
59. Beck R. D., Weis p., Rockenberger j., Kappes M. M. delayed ionization of fullerenes and fullerene derivatives upon laser desorption and surface collision // *Surface Review and Letters (SRL).*–1996.–V.3.–N 1.– P.771-775.
60. Stanton R.E. Fullerene structures and reactions: MNDO calculations // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P.111-118.
61. Novoa J.J., Whangbo M.-H. // *New J. Chem.* –1992.–V.18.– P.456-459.
62. Stanton R.E., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species // *Chem. Phys. Lett.*–1986.– V. 128.– N 5-6.– P.501-503.
63. Heggie M.I., Terrones M., Eggen B.R, Jungnickel G., Jones R., Latham C.D., Bridden P.R., Terrones H. Quantitative density-functional study of nested fullerenes // *Phys.Rev. B.* –1998.–V. 57.– N 21.– P. 13339-13342.
64. Глухова О.Е., Фильков Ю.С. Электронные свойства Si-C нанотрубок / Доклады всероссийской научно-технической конференции "Приоритетные направления развития науки и технологий". – Тула: изд-во ТулГУ, 2007. – С.182-184.
65. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Изучение физических свойств углеродных нанотрубок по их квантовой модели // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Математическое моделирование и оптимальное управление.* – 2006. – Вып. 3 (32). –С.64-75.
66. Zhao J., Han J., Lu J.P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles // *Phys.Rew.B.*– 2002.– V.65.– N.19.– P. 193401(4).

67. Shan B., Cho K. First Principles Study of Work Functions of Single Wall Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V.94. – N23. – P. 236602(4)
68. Глухова О.Е., Колесникова А.С., Терентьев О.А. Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* – 2009. – Т.12. – № 1. – С.80-84.
69. Glukhova O.E., Zhbanov A.I., Torgashov G.V., Sinitsyn N.I., Torgashov I.G. Effect on the Field Emission of Carbon Nanotube Films // *Applied Surface Science.* – 2003. – V.215. – Issue 1-4. – P.149-159.
70. Murphy E.L., Good R.H., Jr. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region // *Physical Review.* – 1956. – V.102. – N6. – P.1464 -1 473.
71. Модинос А. Авто-, термо- и вторично электронная эмиссионная спектроскопия. – М.Наука, 1990. – 265 с.
72. A. S. Basaev, E. V. Blagov, V. A. Galperin, A. A. Pavlov, U. P. Shaman, A. A. Shamanaev, S. V. Shamanaev and A.S. Prihodko. Specificities of Growth of Topological Arrays of Carbon Nanotubes // *ISSN 1995_0780, Nanotechnologies in Russia, 2012, Vol. 7, Nos. 1–2, pp. 22–27.*
73. Navitski A., Labunov V., Prudnikava A., Gorokh G., Shulitski B., Sakharuk V., Navitski A., Müller G., Basaev A. Structured Carbon Nanotubes Based Field Emission Cathodes // *Proceedings of the 29 International Display Research Conference Eurodisplay 2009, Rome, Italy, September 14-17, 2009, pp. 248-250.*
74. Labunov V.A., Bogush V.A., Prudnikava A.L., Shulitski B.G., Komissarov I.V., Basaev A.S., Tay B.K., Shakersadeh M. Microwave Frequency Characteristics of Magnetically Functionalized Carbon Nanotube Arrays // *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility.* 2012. Vol. 54, No1. P. 70-80.
75. Sherehiy A., Dumpala S., Safir A. et al. // *Diamond and Related Materials.* 2013. V. 34. P. 1.
76. Zeng W., Fang G., Liua N. et al. // *Diamond and Related Materials.* 2009. V. 18. P.1381.
77. Vincent P., Poncharal P., Barois T. et al. // *Physical Review B.* 2011. V. 83. P. 155446.

78. Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В. и др. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 4. С.111.
79. Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В. и др. // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 2. С.130.
80. Glukhova O.E., Zhanov A.I., Torgashov G.V. et al. // Applied Surface Science. 2003. V.215. I. 1-4. P.149.
81. Ren W., Cho T. H., Leung T. C. et al. // Applied Physics Letters. 2008. V. 93. P. 142102.
82. Cabria I., Amovilli C., López M. J. et al. // Physical Review A. 2006. V. 74. P. 063201.
83. Qiu J., Li Y., Wang X. et al. // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004. V. 49. P. 876.
84. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков Влияние квантовых эффектов на параметры холодного катода с углеродными нанотрубками // Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 1. С.151-154
85. Koichi Hata et al. // Chemical Physics Letters.1999. V. 308. P. 343.
86. Umnov A.G., Mordkovich V.Z. // Applied Physics A. 2001. V 73. P. 301.
87. Zhong L. Wang, Rui Ping Gao et al. // Applied Physics Letters. 2002. V. 80. P. 856.
88. Michail M. Slepchenkov, Anna S. Kolesnikova, George V. Savostyanov, Igor S. Nefedov, Ilya V. Anoshkin, Albert G. Nasibulin, Olga E. Glukhova. Giga - and terahertz range nanoemitter based on a peapod structure // Nano Res., Just Accepted Manuscript DOI 10.1007/s12274-015-0764-4.
89. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, Д.С. Шмыгин. Атомная структура энергетически устойчивых композитов углеродные нанотрубки/графен // Физика твердого тела, 2015, том 57, вып. 5 С.994-998.
90. O. E. Glukhova, A. S. Kolesnikova, M. M. Slepchenkov, and I. S. Nefedov Nanoemitter of Giga- and Terahertz Ranges Based on a Carbon Peapod: Numerical Simulation // JETP Letters, 2014, Vol. 99, No. 6, pp. 349–352
91. T.R. Prytkova, V.V. Shunaev, O.E. Glukhova, I.V. Kurnikov. Donor/Acceptor Coupling Shortcuts in Electron Transfer within Ruthenium-

- Modified Derivatives of Cytochrome b562 // The Journal of Physical Chemistry B. 2015.
92. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Polymerization of miniature fullerenes in the cavity of nanotubes // Journal of Molecular Modeling 2013. Volume 19. Issue 3. Page 985-990.
 93. Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov Influence of the curvature of deformed graphene nanoribbons on their electronic and adsorptive properties: theoretical investigation based on the analysis of the local stress field for an atomic grid // Nanoscale. 2012. Vol. 4. P. 3335-3344.
 94. Olga E. Glukhova Dimerization of miniature C₂₀ and C₂₈ fullerenes in nanoautoclave // Journal of Molecular Modeling 2011. Volume 17. Issue 3. Page 573-576.
 95. O.E. Glukhova, I.N. Saliy, R.Y. Zhnichkov, I.A. Khvatov, A.S. Kolesnikova and M.M. Slepchenkov Elastic properties of graphene-graphane nanoribbons // Journal of Physics: Conference Series 2010. Vol. 248. N. 012004.
 96. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, G.V. Torgashov and Z.I. Buyanova Elastic and electrostatic properties of bamboo-shaped carbon nanotubes // Physics of the Solid State. 2010, Volume 52, Number 6, Pages 1323-1328
 97. Патент на изобретение №2013151936 «Способ получения электромагнитного излучения гига- и терагерцового диапазона частот»
 98. Патент на изобретение № 2360864 - "Способ получения низкомолекулярных полимеров - димеров фуллерена C₂₀"
 99. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010612881 "Программа для моделирования наноструктур (Ring)"
 100. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010612336 "Обучающая программа проектирования пассивных микроволновых устройств (OEG-MW-09)"
 101. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2014610217 "Многопроцессорный программно-информационный комплекс моделирования молекулярных систем для супер-ЭВМ «KVAZAR»"