

О. Е. Глухова

**Принципы классификации углеродных
нанокластеров с позиции применения их
в электронных наноустройствах**

Саратов 2015

УДК 621.3

ББК 32.843.3

Г 55

Глухова, О. Е.

Г
55 Принципы классификации углеродных нанокластеров с позиции применения их в электронных наноустройствах: 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. – 96 с.: ил.

ISBN 978-5-91879-540-8

В учебном пособии рассмотрены принципы классификации наноструктур, в частности фуллеренов и нанотрубок. Основу классификации в отличие от общепринятого способа соотнесения их к той или иной группе симметрии, составили закономерности в ориентации пентагонов относительно друг друга, осей и плоскостей симметрии, количество и расположение гексагонов, позиционирование оболочек по отношению к центру масс нанобъекта. Показаны некоторые применения нанотрубок и фуллеренов в современных электронных наноустройствах.

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 620.3

ББК 32.843.3

ISBN 978-5-91879-540-8

© Глухова О. Е., 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	4
1	Принципы и признаки классификации фуллеренов	6
	1.1. Систематизация топологических моделей тетраэдрической симметрии (T_d)	9
	1.2. Систематизация топологических моделей икосаэдрической симметрии (I_h)	18
	1.3. Метод сильной связи (<i>базовая схема</i>), адаптированный к изучению тетраэдрических (T_d) и икосаэдрических (I_h) фуллеренов	21
	1.4. Характерные электронные свойства однослойных фуллеренов различных топологических моделей	29
	1.5. Классификация двухслойных фуллеренов	34
2	Классификация акиральных тубулярных нанокластеров	44
	2.1. Топологические модели гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров	45
	2.2. Топологические модели пентагон-гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров	53
	2.3. Характерные электронные свойства гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров	62
	2.4. Характерные электронные свойства пентагон-гексагональных акиральных тубулярных нанокластеров	72
3	Примеры применения фуллеренов и нанотрубок в электронных нанорезисторах	78
	Заключение	83
	Список литературы	86

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанокластеры успешно применяются в различных областях физики и техники в качестве наполнителей композитных материалов с новыми уникальными свойствами (высокой отражательной способностью, повышенной теплостойкостью и прочностью на разрыв и др.), а также в качестве элементов функциональных устройств, например, в полевых эмиттерах, молекулярных переключателях, блоках макроячейки с элементами памяти, био-, химических, электромеханических сенсорах [1-70].

Потенциальные возможности углеродных нанокластеров как базовых структурных элементов устройств различного функционального назначения могут быть значительно расширены использованием естественных или искусственно привносимых нерегулярностей в атомную структуру кластера. Однако, приходится констатировать недостаточно полное изучение свойств подобных объектов. Именно поэтому отличительными особенностями изучаемого в диссертации объекта, являются его *нерегулярность и неперIODичность*, обусловленные изменением топологии атомного каркаса вдоль оси симметрии, краевыми эффектами, возможными локальными дефектами остова, деформацией (прогиб, закручивание и др.) каркаса. Нерегулярность и неперIODичность также могут быть вызваны модификациями каркаса за счет внутренних перемычек (бамбукоподобная структура), изомеризацией с поворотом C-C связи на 90° (изомеризация Стоуна-Велса, или SW-дефект), элиминированием двух атомов (2V-дефект), допированием несколькими атомами углерода (“*ad-dimer*”-дефект), замещением атомов углерода атомами азота (N-дефект), кремния (Si-дефект) или иных химических элементов, интеркалированием, инкапсулированием других молекул и пр.

Успешное изучение нерегулярных и неперIODических кластеров требует разработки новых подходов к их классификации как одной из главных составляющих процесса познания.

Одним из традиционных классификационных признаков углеродных нанокластеров является соотнесение их к той или иной группе симметрии. Обладая известной общностью, подобная система классификации не ис-

пользует других отличительных признаков, знание которых позволило бы *a priori* считать известными или предсказывать новые свойства углеродных нанокластеров внутри той или иной группы симметрии.

В связи с этим значительный научный и практический интерес представляет создание новой системы классификации углеродных нанокластеров, результатом которой явится систематизация топологических моделей с описанием характерных признаков и свойств каждого класса, выявление нанокластеров, представляющих практический интерес в качестве одночастичных конструктивных элементов функциональных нано-, микро- и макроустройств.

Нахождение и систематизация классификационных групп, в свою очередь, ставит проблему разработки методик оперативного (без существенной потери точности) получения информации для выяснения групповых признаков атомной/электронной структуры и свойств.

В этом учебном пособии представляется одна из эффективных моделей классификации нанокластеров, которая позволяет прогнозировать свойства нанокластеров, не рассчитывая их энергетических или топологических особенностей и свойств.

1. ПРИНЦИПЫ И ПРИЗНАКИ КЛАССИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ

Углеродные наночастицы, представляющие собой сфероподобные концентрические свернутые графитовые слои, называют фуллеренами. Они привлекают к себе внимание с момента открытия, благодаря уникальным термодинамическим, физическим и химическим свойствам [1, 11, 23, 31, 33]. Они представляют интерес для наномеханики из-за возможного относительного и направленного вращения оболочек наночастицы, которое может осуществляться направленной подачей энергии. С термодинамической точки зрения фуллерены могут оказаться новым материалом, плавление которого будет сопровождаться рядом фазовых переходов с изменением взаимной ориентации оболочек. Фуллереновые наночастицы с алмазным или полым ядром интересны также в астрофизическом аспекте. Возможно, входя в состав звездной пыли, они проявляют поглотительные свойства при 217,5 нм. С точки зрения электроники и конструирования электронных устройств, фуллерены интересны как наполнители углеродных нанотрубок, меняющие их электронные и упругие свойства. Нанотрубки, герметизированные фуллеренами могут служить сверхпрочными наностержнями и наноэмиттерами [15, 21, 29, 45].

К настоящему времени экспериментально обнаружены фуллерены C_n с числом атомов 20, 28, 42, 52, 58, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 180, 190, 240, 540, 960. Из них в макроскопическом объеме синтезируются кластеры с $n = 60, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94, 96$. Сравнительно хорошо, насколько известно автору, экспериментально и теоретически изучены $C_{28}(T_d)$, $C_{60}(I_h)$, $C_{70}(D_{5h})$, $C_{80}(I_h)$, $C_{240}(I_h)$ и некоторые другие.

Углеродные фуллереновые наночастицы по форме оболочек условно разделяют на три группы: сфероподобные, полиэдральные и икосаэдральные. Икосаэдральные выделены в отдельный класс, так как по внешнему виду их трудно отнести к какой-либо из первых двух групп. Икосаэдральные фуллерены выглядят сферическими в направлении оси второго порядка и многогранными в направлении оси пятого порядка. Если число атомов таких частиц больше двухсот, топология оболочек которых определяется

только пяти- и шестиугольниками, и симметрией I_h , то они относятся к полиэдральным (оболочка в виде C_{60} может считаться как сферической, так и полиэдральной). Если многослойные наночастицы имеют внешнюю или более оболочек сфероподобной формы, то они относятся к сферическим. Топология сферических оболочек обогащена семи- и восьмиугольниками, что и делает их таковыми. Подобные сферические оболочки определяются симметрией D_{2h} , O_h , а наночастицы – группами C_1 , D_{2h} . Таким образом, к сфероидным наночастицам относятся многослойные фуллерены с высокой и низкой симметриями клетки, обнаруживающих в различных направлениях сфероподобную форму. Наименее исследованными являются полиэдральные наночастицы цилиндрической и конической формы (подобие рожка с мороженым), которые, согласно эксперименту, метастабильны и, в результате отжига, трансформируются в сферические. Наименее стабильными из полиэдральных наночастиц являются конические.

Изучение свойств углеродных нанокластеров начинается с расчета их атомной структуры и электронного строения. Знание топологии каркаса кластера и электронной структуры позволяет делать выводы о стабильности нанокластера, его электронных свойствах, эмиссионной способности, проводимости, работе выхода, дипольном моменте, распределении электронной плотности по атомам и др. Например, электронные и некоторые другие свойства (эмиссионные, электростатические) сфероподобных фуллеренов во многом обусловлены размером атомной клетки – радиусом. Сродство к электрону (EA) и потенциал ионизации (IP) – фундаментальные характеристики молекулы, могут быть оценены (в рамках модели жесткой сферы) по величине радиуса R:

$$IP = \varphi_{\text{graph}} + \frac{1}{2R}, \quad (1)$$

$$EA = \varphi_{\text{graph}} - \frac{1}{2R}, \quad (2)$$

где φ_{graph} – работа выхода монослоя графита. Поляризуемость α и работа выхода φ также определяются радиусом:

$$\alpha = R^3, \quad (3)$$

$$\varphi = \varphi_{\text{graph}} + \frac{3 e^2}{8 R}, \quad (4)$$

где e – заряд электрона (взят по абсолютной величине).

Сфероидные и икосаэдральные наночастицы исследуются на различных моделях. Применяются модели сферических наночастиц, соответствующих глобальному или локальному минимуму длины связи изомера внешней икосаэдральной оболочки, модели наночастиц, оболочки которых испытали предварительную Стоун-Вейлс изомеризацию; применяется моделирование наночастиц с помощью юстировки осей пятого порядка параллельно силовым линиям магнитного поля. Наиболее распространены первые две модели наночастиц. В рамках этих моделей рассматриваются многослойные фуллерены, внешние оболочки которых описываются симметрией I_h , D_{2h} , O_h . При этом фуллерены с симметрией D_{2h} , O_h , имеющие в своем каркасе не только пентагоны и гексагоны, но и гепта- и октагоны, получаются в результате Стоун-Вейлс изомеризации из икосаэдрального фуллерена. Как правило, наночастицы, образованные подобными фуллеренами соответствуют глобальному и одному из локальных минимумов поверхности потенциальной энергии частицы. Надо отметить, что во всех указанных работах авторы не исследуют саму потенциальную поверхность и конформации наночастиц, не рассчитывают геометрические и энергетические параметры (энтальпию образования, ионизационные потенциалы, энергетическую щель). Немногочисленные работы по изучению ориентационного порядка оболочек наночастиц доказывают возможность изменения взаимной ориентации и, даже, вращения оболочек при подаче энергии частице, но при этом не отслеживается изменение симметрии системы и перестройка каркаса молекул.

Известно, с увеличением числа атомов растет и число изомеров молекулы, поэтому экспериментально затруднительно получить и обнаружить все возможные конфигурации фуллерена C_n , в частности Td и Ih . Тем более

эта задача осложняется тем, что многие молекулы Td относятся к химически активным, как C_{28} [31, 51], C_{40} , в силу наличия у нескольких атомов sp^3 -гибридизованных электронных состояний. Такие фуллерены не существуют в свободном состоянии, образуя соединения с атомами других химических элементов или кристаллические структуры.

Зависимость физических свойств углеродных фуллереновых кластеров от размеров и строения атомного остова диктует необходимость классификации топологических моделей фуллеренов, исследования атомной и электронной структур фуллеренов разных классов, выявления наиболее стабильных фуллеренов.

Таким образом, в данном пункте представляется решение задач:

- классификации многослойных фуллеренов с высокосимметричными I_h - и T_d -оболочками;
- разработки методики выявления топологических моделей стабильных фуллеренов;
- выявления характерных признаков моделей стабильных фуллеренов.

Для построения топологических моделей тетраэдрических и икосаэдрических однослойных фуллеренов формируются соответствующие структурные элементы фуллерена. Под структурным элементом фуллерена здесь и далее будем понимать наименьшую совокупность атомов, необходимых для восстановления структуры фуллерена в результате действия на координаты этих атомов операциями преобразования симметрии.

1.1. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ (T_D)

Группа симметрии T_d включает четыре оси третьего порядка, три оси второго порядка, шесть плоскостей симметрии и т.д. – двадцать четыре элемента [71]. К этой группе относятся такие фуллерены, как C_{28} , C_{40} , C_{76} и др. Для нахождения структурного элемента фуллеренов этой группы симметрии необходимо найти наименьшую часть тетраэдра, которую нужно задать для воссоздания геометрии всего тетраэдра. Такой частью является треугольник ABC, изображенный на рис.1а (рис.1б будет описан ниже).

Можно построить поверхность тетраэдра, состоящую из двадцати четырех таких треугольников, если применить к треугольнику ABC все операции симметрии группы T_d . Задав местоположение точек в этом треугольнике, мы автоматически получим с помощью операций симметрии остальные точки тетраэдра. При этом любая точка, лежащая внутри треугольника, переходит в двадцать четыре различных положения: точка, принадлежащая стороне треугольника ABC переходит в двенадцать точек, вершина A и вершина C – в четыре точки, а вершина B – в шесть точек.

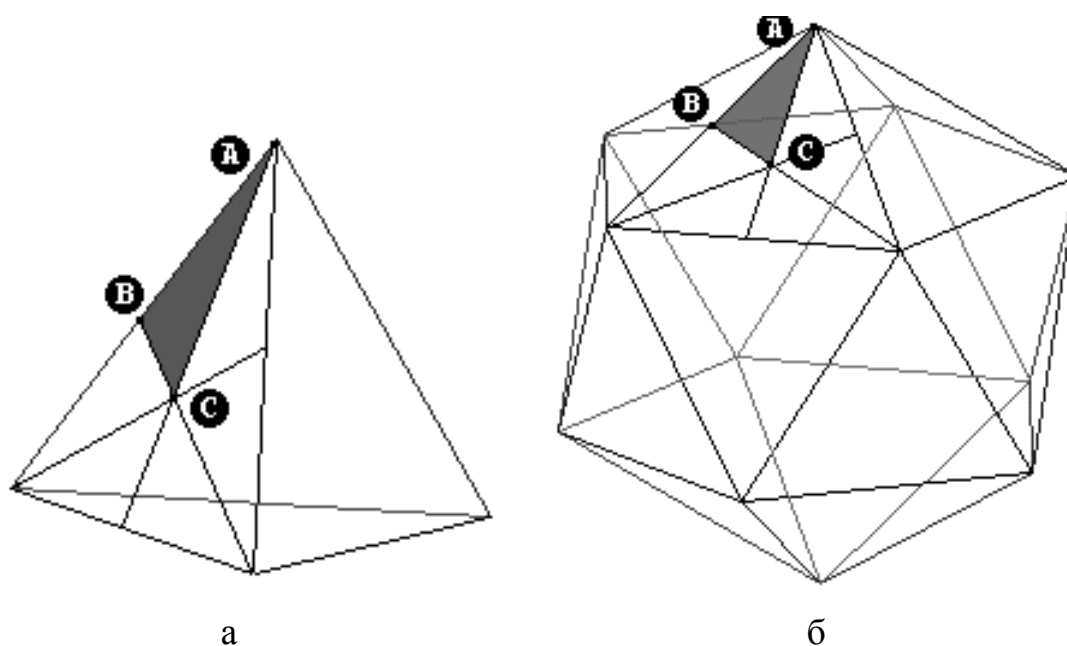


Рис.1. Базовый многогранник: а) тетраэдр для фуллеренов тетраэдрической группы симметрии; б) икосаэдр для фуллеренов группы симметрии икосаэдра

Перейдем непосредственно к топологической модели фуллерена.

Отметим, что, так как его поверхность представляет собой двумерный объект, для удобства изложения и привязки к фиксированной системе координат в дальнейшем будем рассматривать проекцию фуллеренов на тетраэдр, у которого положение осей и плоскостей симметрии совпадает с

осями и плоскостями проецируемого фуллерена соответственно, т.е. проекцию фуллерена на опорный тетраэдр. При инвертировании этого тетраэдра мы получим новый тетраэдр, отличный от исходного, но имеющий те же оси симметрии. Таким образом, мы будем иметь возможность задать опорный тетраэдр фуллерена двумя способами.

Рассмотрим ту часть фуллерена, которая при проецировании на тетраэдр принадлежит треугольнику ABC (рис.1а). Так как в остове высокосимметричных фуллеренов присутствует ровно двенадцать пентагонов (по теореме Эйлера для выпуклых многогранников), на один треугольник проецируется половина пентагона, поэтому пентагон (точнее его половина) будет располагаться вдоль одной из сторон рассматриваемого треугольника.

Рассмотрим грань тетраэдра. Одну грань тетраэдра составляют шесть треугольников ABC и на грань проецируются три пентагона, располагающиеся в силу симметрии в вершинах своеобразного треугольника, как показано на рис.2а (рис.2б будет описан в следующем пункте пособия). Пентагоны могут располагаться вершинами внутрь этого треугольника или вершинами наружу (ребрами внутрь). Это позволяет выделить две группы *топологических моделей тетраэдрических фуллеренов*, которые мы обозначим буквами *A* и *B* [31].

Между соседними пентагонами может располагаться несколько (от нуля до бесконечности) гексагонов (для любых двух смежных пентагонов в силу симметрии число гексагонов должно быть одинаковым). Для конфигурации *A* это может быть нуль гексагонов (обозначим как конфигурацию A_1), один гексагон (обозначим как конфигурацию A_2) и т.д.; для конфигурации *B* может быть один гексагон (конфигурация B_1), два гексагона (конфигурация B_2). Получаем последовательность конфигураций A_m или B_m , где m – количество гексагонов между соседними пентагонами (или $m-1$ гексагонов для конфигурации *A*).

Таким образом, мы ввели последовательности A_m и B_m , где индекс характеризует размер набора пентагонов и расстояние между пентагонами в нем. Индекс, равный единице, соответствует минимальному размеру набора.

Набор пентагонов может располагаться относительно грани базового тетраэдра двумя способами: пентагонами он может быть направлен в сторону вершин грани тетраэдра или в сторону середины ребра той же грани. Обозначим первый способ расположения как a , а второй – как b . Расстояние между соседними наборами на поверхности тетраэдра может быть различным – его мы будем задавать целым положительным индексом n при символе a или b . В итоге получаем символические формулы тетраэдрических фуллеренов $A_m a_n$, $A_m b_n$, $B_m a_n$ или $B_m b_n$ [31, 51].

Конфигурации $A_m a_n$ и $B_m a_n$ описывают одни и те же фуллерены (при инвертировании тетраэдра эти конфигурации переходят друг в друга), поэтому можно рассматривать только одну из них.

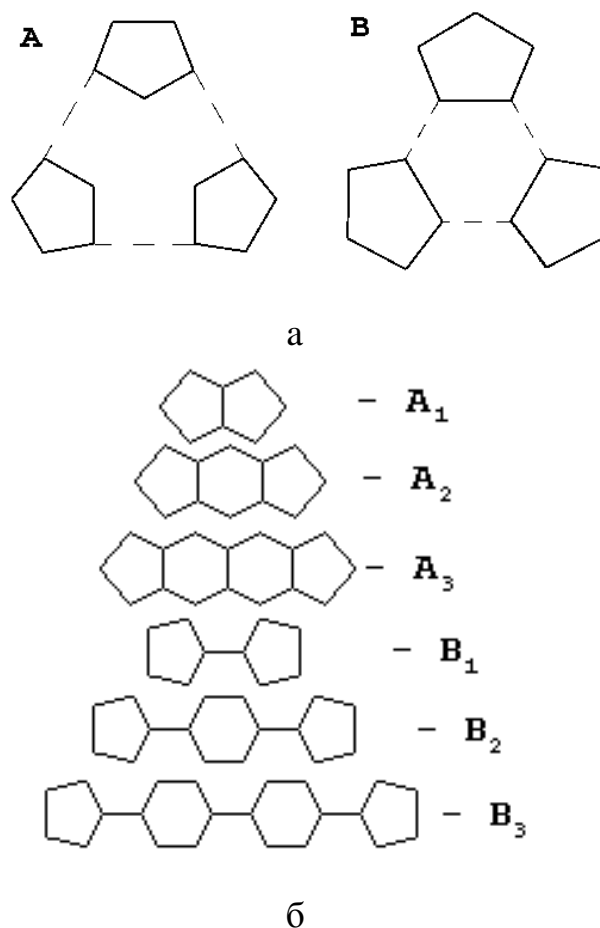


Рис.2. Конфигурации пентагонов для топологических моделей A и B : а) тетраэдрических фуллеренов; б) икосаэдрических фуллеренов

В итоге получаем три возможных типа тетраэдрических фуллеренов $A_m a_n$, $A_m b_n$ и $B_m b_n$ – три топологические модели. Относительно треугольника ABC конфигурации $A_m a_n$ соответствует положение половины пентагона вдоль ребра AC (рис.3), вершиной, обращенной в сторону A; для $B_m a_n$ пентагон расположен вдоль того же ребра, но ориентирован вершиной в сторону точки C; в фуллерене конфигурации $A_m b_n$ пентагон располагается вдоль ребра BC вершиной к C; в случае $B_m b_n$ половинка пентагона лежит вдоль ребра BC вершиной к B. Инвертирование базового тетраэдра приводит в треугольнике ABC к обмену между вершинами A и C. Таким образом, очевидна идентичность $A_m a_n$ и $B_m a_n$. Топологические модели фуллеренов тетраэдрической симметрии показаны на рис. 3.

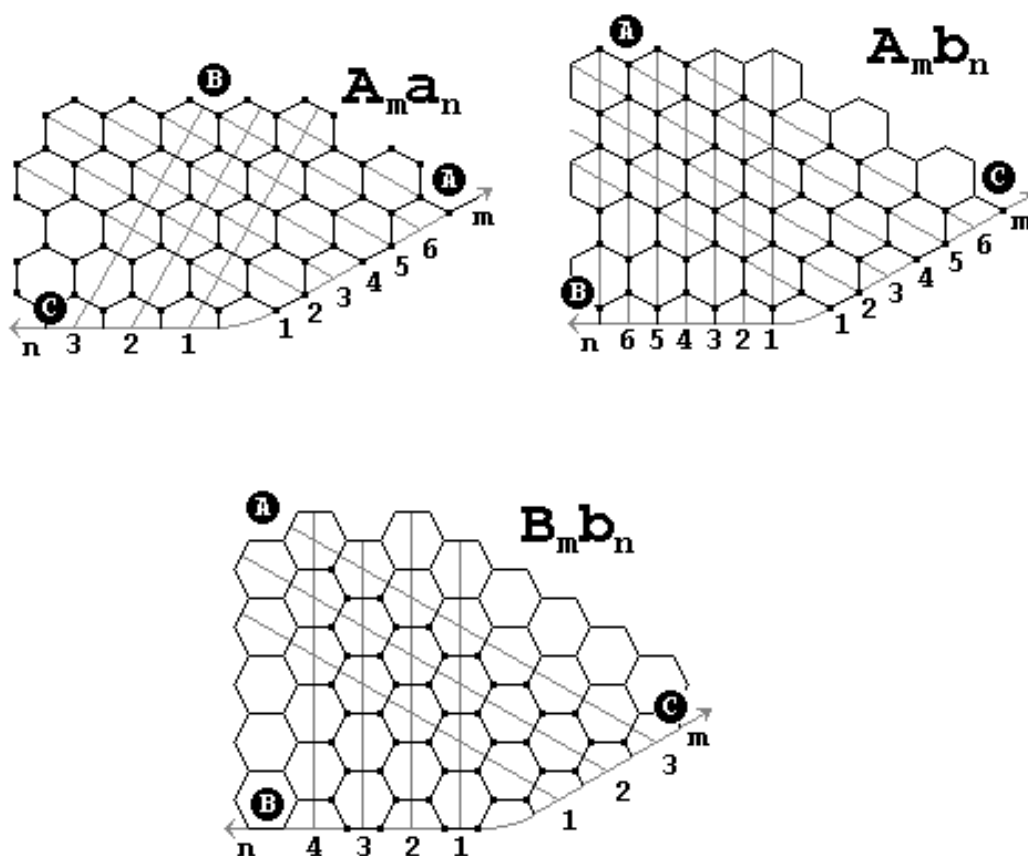


Рис.3. Топологические модели фуллеренов тетраэдрической симметрии, полученные проецированием фуллерена на треугольник ABC базового тетраэдра

Из рис.3 легко определить число атомов, необходимых для описания фуллерена и количество задающих параметров для каждой конфигурации. Для того, чтобы получить задающую часть интересующего фуллерена, необходимо в зависимости от типа конфигурации выбрать на рис.3 тот или иной треугольник ABC, ограниченный тонкими линиями, и заполнить поверхность тетраэдра пентагонами и гексагонами с помощью операций симметрии.

Легко определить число базисных атомов (которые необходимо задать для получения всего фуллерена) и различных связей. Для описания в пространстве положения атома, лежащего в вершине треугольника ABC, необходимо задать один параметр; для атома, лежащего на стороне треугольника ABC, необходимо задать два параметра; соответственно, для атома, лежащего внутри треугольника ABC и не привязанного к каким-либо осям или плоскостям симметрии, необходимо задание трех характерных параметров (длин связей).

Число атомов для фуллеренов типа $A_m a_n$ определяется следующим выражением:

$$N = 4(m^2 + 6mn + 3n^2) \quad (5)$$

К фуллеренам типа $A_m a_n$ относятся молекулы: $C_{40}(A_1 a_1)$, $C_{76}(A_2 a_1)$, $C_{100}(A_1 a_2)$, $C_{120}(A_3 a_1)$ и т.д.

При $m \gg n$ и $n \gg m$ форма кластеров близка к тетраэдру со скругленными вершинами (фуллерен C_{100} рис. 4а). Для $m \approx n$ форма фуллерена более напоминает сфероид (фуллерен C_{160} на рис. 4б). При других соотношениях между m и n внешняя форма будет промежуточной. Согласно правилу "изолированных пятиугольников" фуллерен может быть устойчивым, если входящие в него пентагоны не имеют общих ребер. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для фуллеренов при $m > 1$, это фуллерены C_{76} , C_{120} (рис.4в,г).

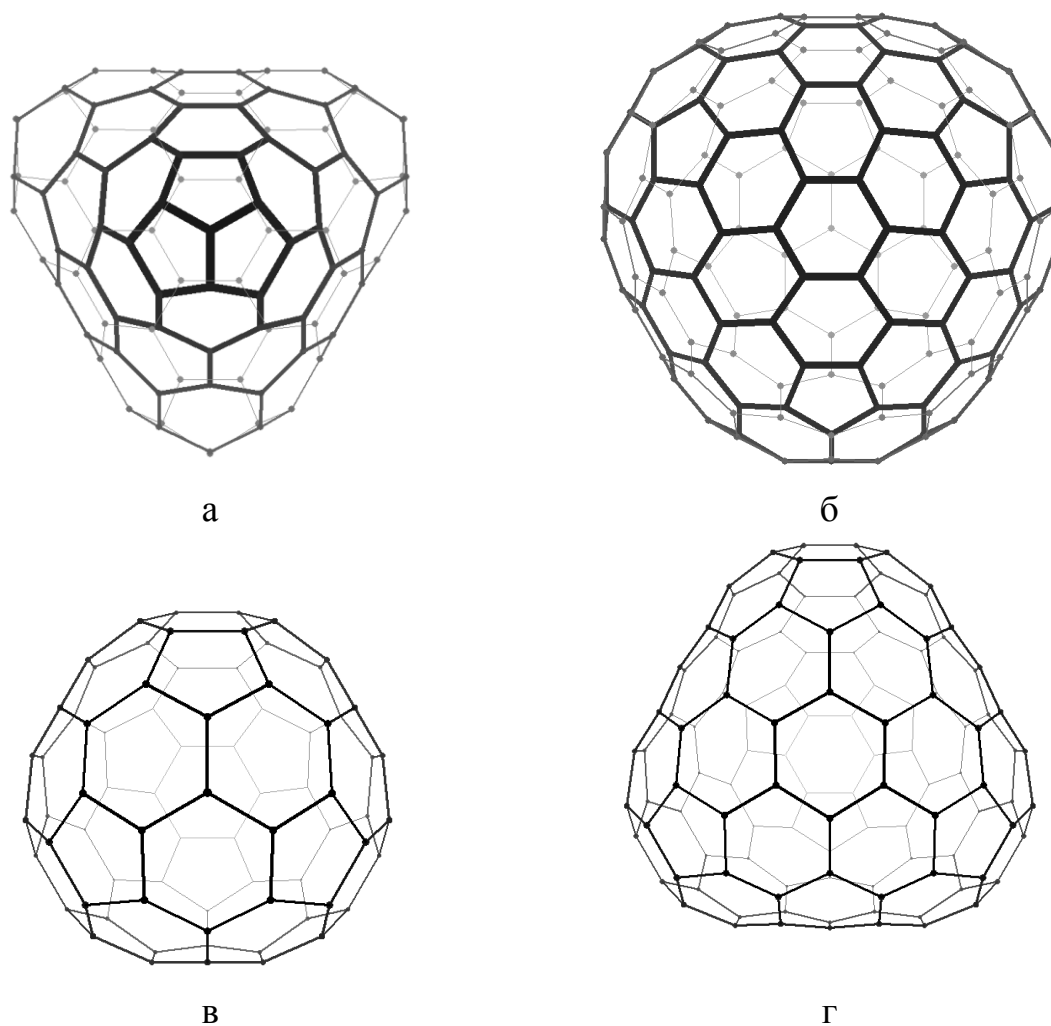


Рис. 4. Тетраэдрические фуллерены типов $A_m a_n$: C_{100} (а) – типа $A_1 a_2$, C_{160} (б), C_{76} (в) – типа $A_2 a_1$, C_{120} (г) – типа $A_3 a_1$

Для фуллеренов, относящихся к типу $A_m b_n$ число атомов определяется по формуле

$$N = 4(2m^2 + 4mn + n^2). \quad (6)$$

Это фуллерены $C_{28}(A_1 b_1)$, $C_{56}(A_1 b_2)$, $C_{68}(A_2 b_1)$, $C_{92}(A_1 b_3)$, $C_{112}(A_2 b_2)$ и т.д. При $m \gg n$ форма молекул более напоминает октаэдр (рис.5а). При $n \gg m$ форма фуллерена близка к тетраэдру. Для фуллеренов с $m \approx n$ форма близка к сфероиду, так как пентагоны в этом случае распределены приблизительно равномерно по всей поверхности фуллерена. Правило "изолированных пятиугольников" выполняется при $m > 1$ и $n > 1$ (C_{112} , рис.5б).

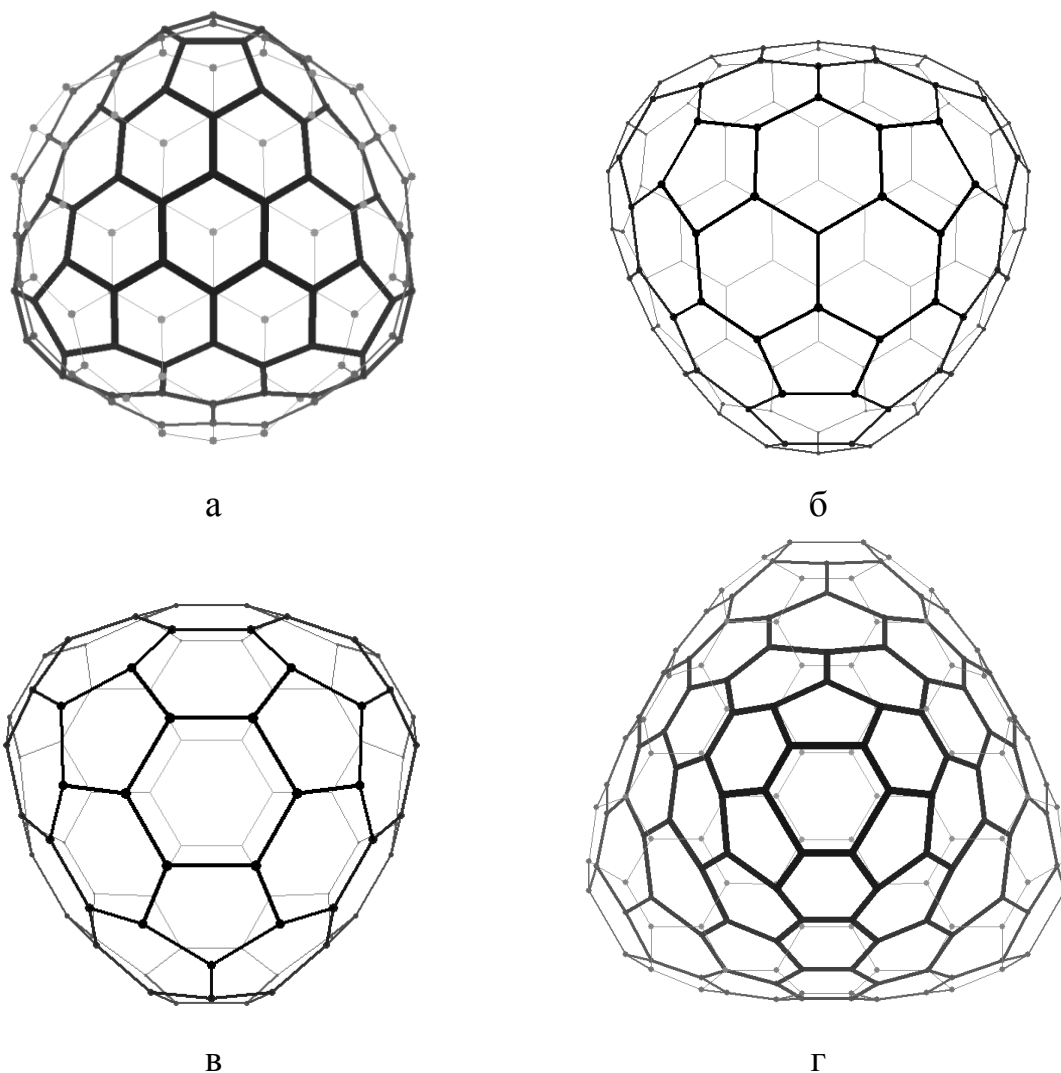


Рис. 5. Тетраэдрические фуллерены $A_m b_n$ и $B_m b_n$: C_{124} (а), C_{112} (б) – типа $A_2 b_2$, C_{84} (в) – типа $B_1 b_1$, C_{168} (г) – типа $B_1 b_2$

Число атомов фуллеренов конфигурации $B_m b_n$ описываются формулой

$$N = 12(2m^2 + 4mn + n^2). \quad (7)$$

Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для всех фуллеренов данной конфигурации. К ним относятся $C_{84}(B_1 b_1)$, $C_{168}(B_1 b_2)$, $C_{204}(B_2 b_1)$ и т.д. Их форма аналогична фуллеренам типа $A_m b_n$, но отличается большей сферичностью (рис.5 в, г). У фуллеренов группы симметрии тетраэдра заметно сходство с графитовым монослоем. Также на рис.3 хорошо видно, что проекция в треугольнике ABC является фрагментом графито-

вого слоя. Таким образом, фуллерен группы симметрии T_d представляют собой свернутый графитовый слой, деформированный в местах локализации пентагонов. В таблице 1 указано рассчитанное количество атомов для всех топологических моделей T_d .

Таблица 1

Топологические модели фуллеренов симметрии T_d и I_h

13	топологическая модель	1	2	3	4
1	$A_m a_n (T_d)$	40	100	184^1	292
	$A_m b_n (T_d)$	28	56	92	136
	$B_m b_n (T_d)$	84	168	276	408
2	$A_m a_n (T_d)$	76	160	268	400
	$A_m b_n (T_d)$	68	112	164	224
	$B_m b_n (T_d)$	204	336	492	672
3	$A_m a_n (T_d)$	120	228	360	516
	$A_m b_n (T_d)$	124	184^2	252	328
	$B_m b_n (T_d)$	372	552	756	984
4	$A_m a_n (T_d)$	172	304	460	640
	$A_m b_n (T_d)$	196	272	356	448
	$B_m b_n (T_d)$	558	816	1068	1344
5	$A_m a_n (T_d)$	232	388	568	772
	$A_m b_n (T_d)$	284	376	476	584
	$B_m b_n (T_d)$	852	1128	1428	1752
-	$A_n (I_h)$	20	80	180	320
-	$B_n (I_h)$	60	240	540	960

Таким образом, проведена классификация фуллеренов симметрии T_d ; выделены и построены три возможных *топологические модели* $A_m a_n$, $A_m b_n$ и $B_m b_n$, которые позволяют легко систематизировать тетраэдрические фуллерены и генерировать координаты фуллерена нужной конфигурации. Эти три модели охватывают все возможные тетраэдрические фуллерены симметрии T_d .

1.2. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ СИММТЕРИИ (I_h)

Под фуллерены икосаэдрической симметрии будем понимать фуллерены со структурой клетки I_h . В I_h -группу симметрии входят 6 осей симметрии пятого порядка, 10 осей третьего порядка, 15 осей второго порядка; 15 плоскостей симметрии и др. Всего – 120 элементов, включая тождественное преобразование [71]. Рассмотрим икосаэдр, многогранник, от которого получила свое название и группа симметрии. Он состоит из 20 граней (каждая представляет собой правильный треугольник), 12 вершин и 30 ребер. Наименьшей частью икосаэдра, которой с помощью операций симметрии задается весь икосаэдр, является прямоугольный треугольник ABC (рис.1б).

При различных преобразованиях симметрии точка, лежащая внутри треугольника ABC преобразуется в 120 точек; если точка лежит на стороне треугольника ABC – в 60 точек. Вершина A переходит в 12 соответствующих ей точек (они являются вершинами икосаэдра), вершина B – в 30 (середины ребер икосаэдра), вершина C – в 20 точек (вершины додекаэдра или центры граней икосаэдра).

Спроецируем фуллерен икосаэдрической группы симметрии на соответствующий ему икосаэдр. Можно утверждать, то для генерации координат фуллерена достаточно задать его часть, проецирующуюся в треугольник ABC. Так как поверхность икосаэдра разбивается на 120 таких треугольников, а количество пентагонов в фуллерене всего 12, то на один треугольник проецируется десятая часть пентагона. Разбить пятиугольник на

10 симметричных частей можно единственным способом, при котором центр пентагона проецируется только в вершину А, т.к. только в этом случае при преобразованиях симметрии он (центр пентагона) отобразится ровно в 12 точек, соответствующих 12 пентагонам, которые присутствуют в фуллерене с высокой симметрией. Соседние пентагоны могут располагаться в фуллерене двумя способами: они могут быть обращены друг к другу 1) гранями и 2) вершинами. Это позволяет нам ввести две *топологические модели икосаэдрических фуллеренов*: А и В (схемы топологических моделей А и В представлены на рис. 2б). Таким образом, получаем два ряда фуллеренов, обладающих икосаэдрической симметрией A_n и B_n . Конфигурация A_1 соответствует фуллерену C_{20} , $A_2 - C_{80}$, $B_1 - C_{60}$, $B_2 - C_{240}$. Внешняя форма икосаэдрических симметричных фуллеренов – сфероид с равномерно распределенными по его поверхности пятиугольниками (рис. 6).

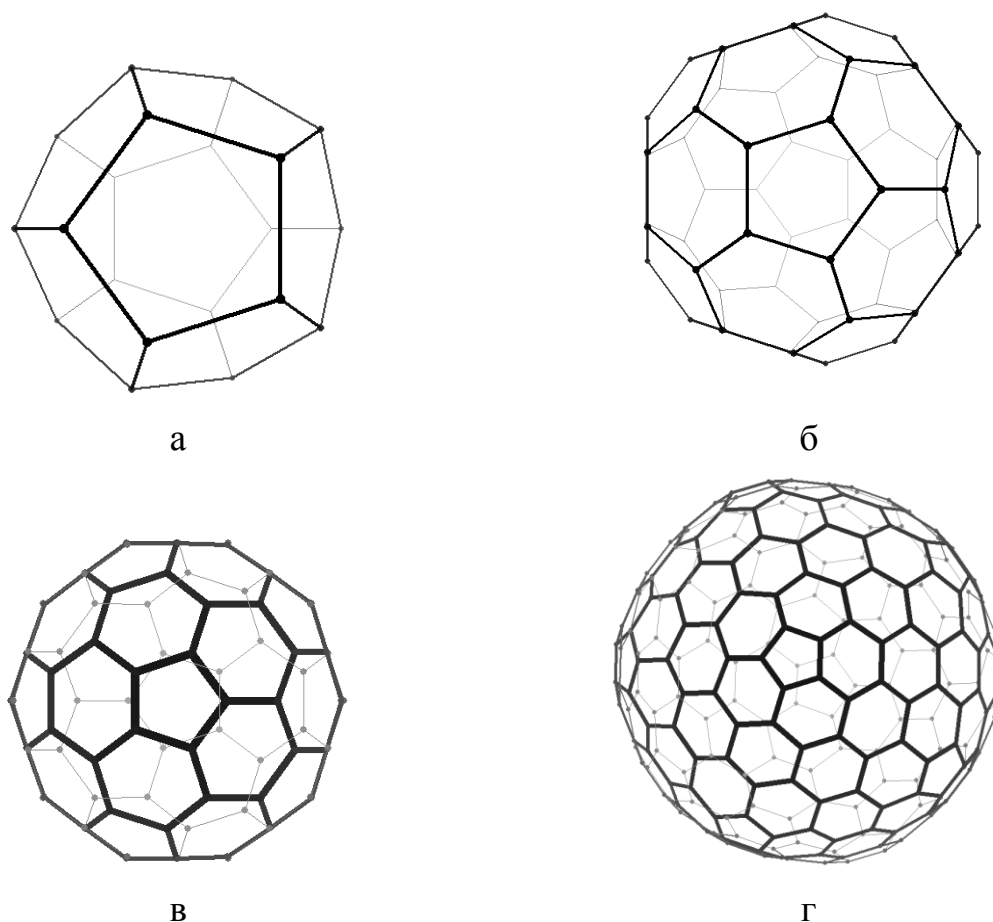


Рис. 6. Икосаэдрические фуллерены A_n и B_n : C_{20} (а) – типа A_1 , C_{60} (б) – типа B_1 , C_{80} (в) – типа A_2 , C_{240} (Г) – типа B_2

В общем случае при заполнении треугольника ABC получаем картину, представленную на рис. 7. Для того, чтобы получить генерирующий структурный элемент икосаэдра необходимо в зависимости от конфигурации (A или B) выбрать тот или иной треугольник ABC (на рис.7 он ограничен тонкими линиями) и заполнить поверхность икосаэдра, действуя на координаты атомов генерирующего структурного элемента операторами симметрии. По этим рисункам легко определить число задающих атомов (которые необходимо задать для получения всего фуллерена) и различных связей. Так, для $C_{60}(B_1)$ получаем, что его геометрия задается по одному атому, а каркас характеризуется двумя различными длинами связей, что согласуется с уже известными данными. Так же легко можно по фрагменту проекции (фрагменту, проецируемому на треугольник ABC) определить число атомов в фуллерене, принимая во внимание материал, изложенный в начале главы.

Для фуллеренов конфигурации A_n число атомов задается следующим выражением:

$$N = 20 n^2, \quad (8)$$

для конфигурации B_n –

$$N = 60 n^2. \quad (9)$$

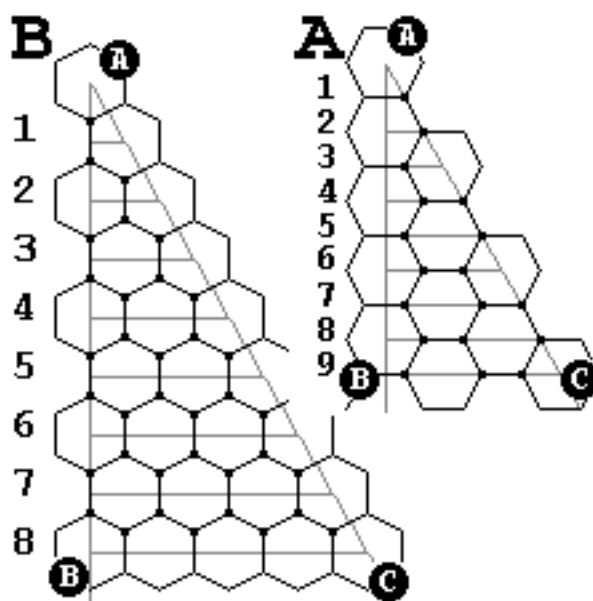


Рис.7. Топологические модели фуллеренов икосаэдрической симметрии

Правило "изолированных пятиугольников" выполняется для всех конфигураций, кроме $A_1(C_{20})$. На рис.7 также хорошо видно, что проекция в треугольнике ABC является фрагментом графитового слоя. Таким образом, фуллерены икосаэдрической группы симметрии I_h также представляют собой свернутый графитовый слой, деформированный в местах локализации пентагонов.

Таким образом, проведена классификация фуллеренов группы симметрии I_h ; выделены и построены две возможных *топологические модели* A_n и B_n , которые позволяют систематизировать все икосаэдрические фуллерены симметрии I_h и генерировать координаты фуллерена нужной конфигурации. В таблице 1 указано рассчитанное количество атомов фуллеренов I_h .

1.3. МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ (*базовая схема*), АДАПТИРОВАННЫЙ К ИЗУЧЕНИЮ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ (T_d) И ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ (I_h) ФУЛЛЕРЕНОВ

Адаптирование квантово-механической модели сильной связи, называемой здесь и далее *базовой схемой* [14, 36, 59, 60], к расчету электронной структуры высокосимметричных нанокластеров позволяет в несколько раз сократить время расчетов, т.к. приводит исходный гамильтониан к блочно-диагональному виду и, как следствие, понижает степень решаемого секулярного уравнения (исходное уравнение заменяется несколькими более низкого порядка).

Адаптирование *базовой схемы* происходит в несколько этапов [62]:

1) построение топологической модели фуллерена с выявлением количества независимых наборов атомов – *базисов* (атома одного базиса в результате преобразований симметрии переходят только друг в друга, никакими преобразованиями атомы разных базисов друг в друга не переводятся),

2) разложение электронного представления нанокластера по неприводимым представлениям,

3) формирование методом проекционных операторов матрицы \mathbf{C} , диагонализующей гамильтониан в результате преобразования матрицы Гамильтона \mathbf{H} по формуле:

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C} \quad (10)$$

4) решение уравнения (10) для отдельных блоков гамильтониана \mathbf{H} , полученных в результате приведения \mathbf{H} к блок-диагональному. Расчет элементов матрицы \mathbf{C} реализуется в программно-вычислительном комплексе (ПВК) RING [73].

Продемонстрируем применение адаптированной базовой схемы на примере расчета π -структуры тетраэдрического фуллерена C_{28} .

1) *Построение топологической модели фуллерена*

Топология фуллерена C_{28} отвечает типу A_1b_1 (п.1.1) с симметрией группы T_d . Атомы занимают три неэквивалентных положения в кластере, то есть образуют три базиса – три набора атомов, не переводящихся друг в друга никакими операциями симметрии. Один базис – T – представлен четырьмя атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра (они обозначены на рис.8а буквой T); второй – T_1 – двенадцатью атомами (рис.8а, T_1); третий – T_2 – двенадцатью атомами T (рис.8, T_2). Через каждый атом базиса T проходит ось C_3 , а через середины противоположных связей типа T_2 - T_2 проходит ось C_2 .

2) *Разложение π -электронного представления по неприводимым представлениям*

Электронные состояния разбиваются на одно-, двух- и трехкратно вырожденные орбитальные мультиплеты разной энергии, заполнение которых определяет спектр электронов. Степень вырождения задается размерностями неприводимых представлений A_1 , E , F_1 , F_2 группы тетраэдра T_d [72].

Приводимое 112-мерное электронное представление Γ_{el} стандартными методами теории групп раскладывается на неприводимые [72]:

$$\Gamma_{el} = 8A_1 + 2A_2 + 9E + 14F_1 + 14F_2. \quad (11)$$

При этом в основном состоянии фуллерена заполненными являются 56 уровней с наименьшей энергией.

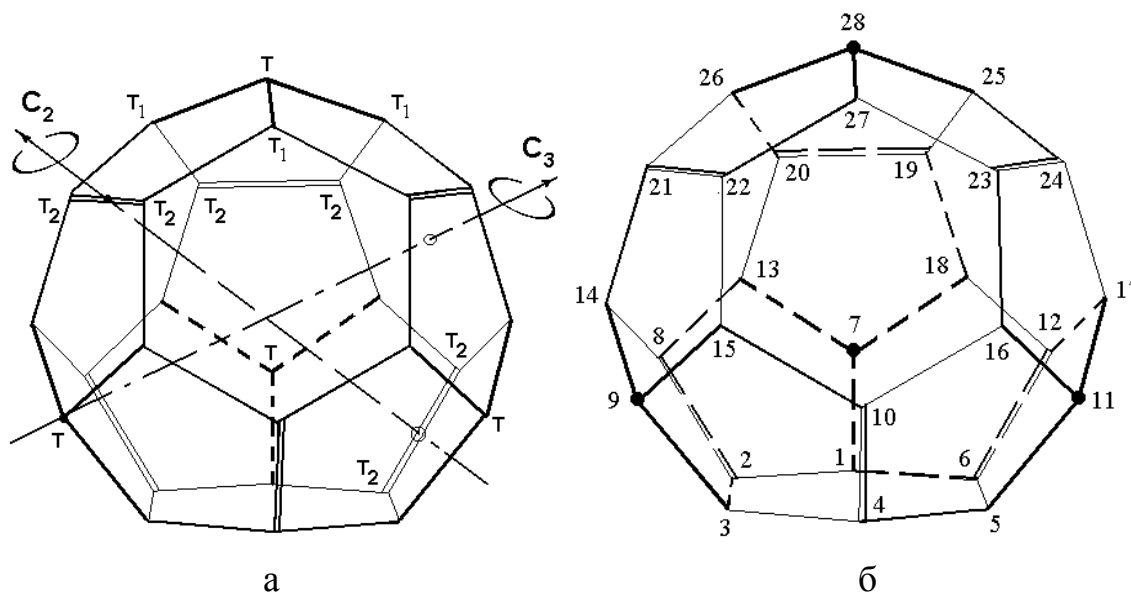


Рис.8. Фуллерен C₂₈: а) три атомных базиса T, T₁ и T₂; б) нумерация атомов

Аналогично можно записать разложение полного 28-мерного приводимого представления Γ_{el}^{π} на неприводимые в π -электронном приближении:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 3A_1 + 2E + 5F_1 + 2F_2. \quad (12)$$

В π -электронном приближении основное состояние молекулы C₂₈ в целом определяется заполнением 28-ю электронами 14 нижайших одно-электронных состояний. Каждому набору T, T₁, T₂ ставится в соответствие

базис из функций φ_k , представляющих собой $2p_z$ электронную орбиту атома из данного набора.

Разложение для представления $\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^T)$, образованного орбитами атомов $\{\varphi_7, \varphi_9, \varphi_{11}, \varphi_{28}\}$ набора T (нумерация атомов фуллерена приведена на рис.8б), имеет вид:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^T) = A_1 + F_1. \quad (13)$$

Для представлений $\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{T_1})$ с базисом $\{\varphi_1, \varphi_3, \varphi_5, \varphi_{13}, \varphi_{14}, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}, \varphi_{25}, \varphi_{26}, \varphi_{27}\}$ и $\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{T_2})$ с базисом $\{\varphi_2, \varphi_4, \varphi_6, \varphi_8, \varphi_{10}, \varphi_{12}, \varphi_{19}, \varphi_{20}, \varphi_{21}, \varphi_{22}, \varphi_{23}, \varphi_{24}\}$ получаем выражения:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{T_1}) = A_1 + E + 2F_1 + F_2, \quad (14)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{T_2}) = A_1 + E + 2F_1 + F_2. \quad (15)$$

Как следует из разложений (2.13) – (2.15), электронный спектр интересующей нас π -системы будет содержать 3 синглетных уровня, 2 дуплетных, 5 триплетных типа F_1 и 2 триплетных типа F_2 . Матрица \mathbf{H} может быть приведена к диагональному виду из четырех блоков, соответствующих неприводимым представлениям A_1, E, F_1, F_2 . Вместо одного уравнения 28-го порядка будет решаться четыре уравнения более низкого порядка.

3) *Формирование методом проекционных операторов матрицы \mathbf{C} , диагонализующей гамильтониан \mathbf{H}*

Методом проекционных операторов вычисляются весовые коэффициенты симметризованных молекулярных орбитальных функций ψ по формулам:

$$A_1: \begin{cases} \psi_T^{A_1} = \mathfrak{R}_T \sum_{i=1}^{24} \Gamma^{A_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^T) \rangle, \\ \psi_{T_1}^{A_1} = \mathfrak{R}_{T_1} \sum_{i=1}^{24} \Gamma^{A_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_1}) \rangle, \\ \psi_{T_2}^{A_1} = \mathfrak{R}_{T_2} \sum_{i=1}^{24} \Gamma^{A_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_2}) \rangle, \end{cases} \quad (16)$$

$$E: \begin{cases} \psi_{T_1}^{kE} = \mathfrak{R}_{T_1}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_{\kappa}^E(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_1}) \rangle, \quad k=1,2, \\ \psi_{T_2}^{kE} = \mathfrak{R}_{T_2}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_{\kappa}^E(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_2}) \rangle, \quad k=1,2, \end{cases} \quad (17)$$

$$F_1: \begin{cases} \psi_T^{kF_1} = \mathfrak{R}_T^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_k^{F_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^T) \rangle, \quad k=1,2,3, \\ \psi_{T_1}^{kF_1} = \mathfrak{R}_{T_1}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_k^{F_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_1}) \rangle, \quad k=1..6, \\ \psi_{T_2}^{kF_1} = \mathfrak{R}_{T_2}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_k^{F_1}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_2}) \rangle, \quad k=1..6, \end{cases} \quad (18)$$

$$F_2: \begin{cases} \psi_{T_1}^{kF_2} = \mathfrak{R}_{T_2}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_k^{F_2}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_1}) \rangle, \quad k=1,2,3, \\ \psi_{T_2}^{kF_2} = \mathfrak{R}_{T_2}^k \sum_{i=1}^{24} \Gamma_k^{F_2}(\hat{g}_i) |(\hat{g}_i \phi_1^{T_2}) \rangle, \quad k=1,2,3, \end{cases} \quad (19)$$

где $i=1..24$, \mathfrak{R} - множитель нормировки; $\Gamma_{\kappa}(\hat{g}_i)$ - оператор проектирования, соответствующий данному оператору симметрии \hat{g}_i ; $|(\hat{g}_i \phi_1^{T_2}) \rangle$ - атомная орбита, получающаяся при действии операции симметрии \hat{g}_i на

орбиту данного базиса T , T_1 , T_2 кластера. При получении молекулярных орбиталей оператор симметрии действует на одну атомную орбиту из данного базиса T , T_1 , T_2 , поэтому везде она имеет первый номер φ_1 .

Запишем нормированные функции для невырожденных π -состояний с учетом (2.13) – (2.15):

для атомов базиса T –

$$\psi_1(A_1) = \frac{1}{2}(\varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{28}), \quad (20)$$

для атомов базиса T_1 –

$$\psi_2(A_1) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_5 + \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{18} + \varphi_{25} + \varphi_{26} + \varphi_{27}), \quad (21)$$

для атомов базиса T_2 –

$$\psi_3(A_1) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{10} + \varphi_{12} + \varphi_{19} + \varphi_{20} + \varphi_{21} + \varphi_{22} + \varphi_{23} + \varphi_{24}). \quad (22)$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению E :

для атомов базиса T_1 –

$$\psi_1(E) = \frac{1}{2\sqrt{6}}(\varphi_1 - 2\varphi_3 + \varphi_5 - 2\varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} - 2\varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{18} - 2\varphi_{25} + \varphi_{26} + \varphi_{27}), \quad (23)$$

$$\psi_2(E) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_5 + \varphi_{14} - \varphi_{15} + \varphi_{17} - \varphi_{18} - \varphi_{26} + \varphi_{27}); \quad (24)$$

для атомов базиса T_2 –

$$\psi_3(E) = \frac{1}{2\sqrt{6}}(\varphi_2 + \varphi_4 - 2\varphi_6 + \varphi_8 + \varphi_{10} - 2\varphi_{12} + \varphi_{19} + \varphi_{20} - 2\varphi_{21} - 2\varphi_{22} + \varphi_{23} + \varphi_{24}), \quad (25)$$

$$\psi_4(E) = \frac{1}{2\sqrt{2}}(-\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_8 + \varphi_{10} + \varphi_{19} + \varphi_{20} - \varphi_{23} - \varphi_{24}). \quad (26)$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению F_1 :

для атомов базиса T –

$$\psi_1(F_1) = (-\varphi_7 - \varphi_9 + \varphi_{11} + \varphi_{28})/2, \quad (27)$$

$$\psi_2(F_1) = (-\varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{28})/2, \quad (28)$$

$$\psi_3(F_1) = (\varphi_7 - \varphi_9 + \varphi_{11} - \varphi_{28})/2, \quad (29)$$

для атомов базиса T_1 –

$$\psi_4(F_1) = (-\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_{13} - \varphi_{14} + \varphi_{16} + \varphi_{17} + \varphi_{25} + \varphi_{27})/\sqrt{8}, \quad (30)$$

$$\psi_5(F_1) = (\varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_{13} + \varphi_{15} + \varphi_{16} - \varphi_{18} - \varphi_{25} - \varphi_{26})/\sqrt{8}, \quad (31)$$

$$\psi_6(F_1) = (\varphi_1 + \varphi_5 - \varphi_{14} - \varphi_{15} + \varphi_{17} + \varphi_{18} - \varphi_{26} - \varphi_{27})/\sqrt{8}, \quad (32)$$

$$\psi_7(F_1) = (-\varphi_5 + \varphi_{15} + \varphi_{18} - \varphi_{26})/2, \quad (33)$$

$$\psi_8(F_1) = (\varphi_1 - \varphi_{14} - \varphi_{17} + \varphi_{27})/2, \quad (34)$$

$$\psi_9(F_1) = (\varphi_3 - \varphi_{13} - \varphi_{16} + \varphi_{25})/2, \quad (35)$$

для атомов базиса T_2 –

$$\psi_{10}(F_1) = (-\varphi_4 - \varphi_6 + \varphi_{10} + \varphi_{12} + \varphi_{19} - \varphi_{20} - \varphi_{21} + \varphi_{22})/\sqrt{8}, \quad (36)$$

$$\psi_{11}(F_1) = (\varphi_2 + \varphi_6 - \varphi_8 - \varphi_{12} - \varphi_{21} + \varphi_{22} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8}, \quad (37)$$

$$\psi_{12}(F_1) = (\varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_8 - \varphi_{10} + \varphi_{19} - \varphi_{20} - \varphi_{23} + \varphi_{24})/\sqrt{8}, \quad (38)$$

$$\psi_{13}(\mathbf{F}_1) = (-\varphi_2 - \varphi_8 + \varphi_{23} + \varphi_{24})/2, \quad (39)$$

$$\psi_{14}(\mathbf{F}_1) = (\varphi_4 + \varphi_{10} - \varphi_{19} - \varphi_{20})/2, \quad (40)$$

$$\psi_{15}(\mathbf{F}_1) = (\varphi_6 + \varphi_{12} - \varphi_{21} - \varphi_{22})/2. \quad (41)$$

Нормированные функции вырожденных π -состояний, соответствующих неприводимому представлению \mathbf{F}_2 :

для атомов базиса \mathbf{T}_1 –

$$\psi_1(\mathbf{F}_2) = (-\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_{13} - \varphi_{14} - \varphi_{16} + \varphi_{17} - \varphi_{25} + \varphi_{27})/\sqrt{8}, \quad (42)$$

$$\psi_2(\mathbf{F}_2) = (\varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_{13} - \varphi_{15} + \varphi_{16} + \varphi_{18} - \varphi_{25} + \varphi_{26})/\sqrt{8}, \quad (43)$$

$$\psi_3(\mathbf{F}_2) = (-\varphi_1 + \varphi_5 + \varphi_{14} - \varphi_{15} - \varphi_{17} + \varphi_{18} - \varphi_{26} + \varphi_{27})/\sqrt{8}, \quad (44)$$

для атомов базиса \mathbf{T}_2 –

$$\psi_4(\mathbf{F}_2) = (\varphi_2 - \varphi_6 - \varphi_8 + \varphi_{12} + \varphi_{21} - \varphi_{22} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8}, \quad (45)$$

$$\psi_5(\mathbf{F}_2) = (\varphi_4 - \varphi_6 - \varphi_{10} + \varphi_{12} - \varphi_{19} + \varphi_{20} - \varphi_{21} + \varphi_{22})/\sqrt{8}, \quad (46)$$

$$\psi_6(\mathbf{F}_2) = (-\varphi_2 + \varphi_4 + \varphi_8 - \varphi_{10} + \varphi_{19} - \varphi_{20} + \varphi_{23} - \varphi_{24})/\sqrt{8}. \quad (47)$$

Коэффициенты (2.20)-(2.47) функций φ_k составляют матрицу \mathbf{C} , диагонализующую гамильтониан \mathbf{H} .

4) Расчет собственных значений отдельных блоков гамильтониана \mathbf{H}

Решение алгебраической проблемы для каждого блока матрицы \mathbf{H} , на которые она разбивается после проведения преобразования (10), дает энер-

гетические уровни π -системы. Электронный спектр π -электронов приведен на рис.9. Анализ прямых произведений неприводимых произведений группы T_d позволил установить правила отбора для электрических дипольных переходов между π -электронными состояниями фуллерена C_{28} : разрешенными являются переходы $F_2 \leftrightarrow A_1$, $F_2 \leftrightarrow F_1$, $F_2 \leftrightarrow F_2$, $F_2 \leftrightarrow E$.

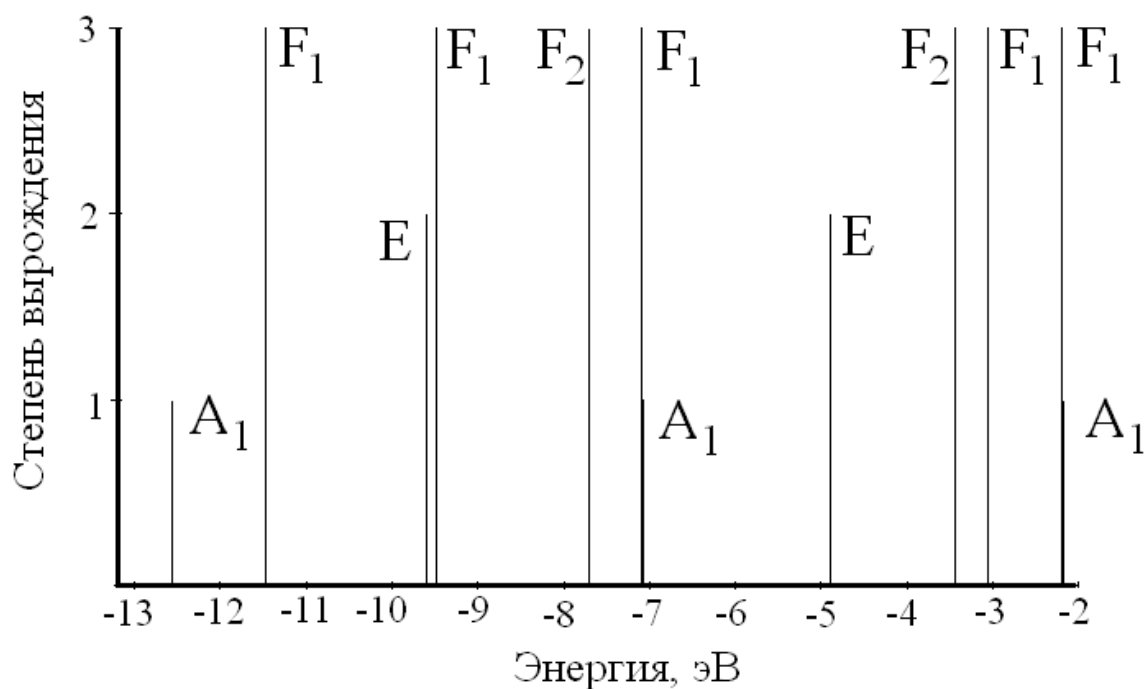


Рис. 9. Спектр π -электронной системы фуллерена C_{28}

1.4. ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ОДНОСЛОЙНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ РАЗЛИЧНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

С помощью адаптированной базовой схемы для ряда фуллеренов различных топологических моделей найдены равновесные конфигурации, рассчитаны атомная и электронная структуры; выделены наиболее стабильные нанокластеры.

В таблицах 2 и 3 приведены рассчитанные энергетические и геометрические параметры T_d – фуллеренов классов $A_m a_n$, $A_m b_n$ и $B_m b_n$ и I_h – фуллеренов классов A_n и B_n .

Таблица 2

Энергетические и метрические параметры T_d -фуллеренов $A_m a_n$ и $A_m b_n$

C_n	E_g , эВ	IP, эВ	E_{atom} , эВ/атом	E_b , эВ	$\frac{\Delta H_f^0(C_n),}{\text{ккал}} \cdot \frac{\text{моль} \cdot \text{атом}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$	Мин/макс. длина связи, Å	Макс. угол θ_p , градус
Класс тетраэдрических фуллеренов $A_m a_n$							
$C_{40} (A_1 a_1)$	1,57	6,88	-42,77	6,74	15,85	1,44/1,52	20,1
$C_{100} (A_1 a_2)$	1,24	6,90	-43,01	7,00	10,36	1,40/1,52	20,7
$C_{184}^1 (A_1 a_3)$	1,00	6,82	-43,12	7,09	7,83	1,41/1,47	21,9
$C_{76} (A_2 a_1)$	1,0	6,50	-43,05	7,01	9,53	1,39/1,47	12,1
$C_{160} (A_2 a_2)$	0,81	6,54	-43,12	7,09	8,00	1,40/1,46	10,5
$C_{268} (A_2 a_3)$	0,65	6,54	-43,04	7,00	9,68	1,40/1,55	13,5
$C_{120} (A_3 a_1)$	1,5	7,16	-43,12	7,09	7,70	1,39/1,46	12,7
$C_{228} (A_3 a_2)$	1,35	7,09	-43,18	7,15	6,47	1,38/1,47	10,0
$C_{172} (A_4 a_1)$	0,10	7,05	-42,91	6,88	12,74	1,39/1,46	12,7
Класс тетраэдрических фуллеренов $A_m b_n$							
$C_{28} (A_1 b_1)$	2,18	7,06	-42,57	6,54	20,54	1,44/1,52	20,7
$C_{56} (A_1 b_2)$	0,52	7,11	-42,86	6,83	13,84	1,43/1,48	22,3
$C_{68} (A_2 b_1)$	0,76	6,90	-42,95	6,92	11,71	1,42/1,49	16,4
$C_{112} (A_2 b_2)$	1,14	6,83	-43,09	7,06	8,58	1,41/1,47	11,9
$C_{164} (A_2 b_3)$	0,55	6,97	-43,00	6,96	10,91	1,40/1,70	17,3
$C_{224} (A_2 b_4)$	0,12	6,59	-43,17	7,14	6,67	1,40/1,47	11,8
$C_{124} (A_3 b_1)$	1,00	6,64	-43,08	7,05	8,75	1,39/1,50	17,4
$C_{184}^2 (A_3 b_2)$	0,72	6,49	-43,16	7,13	6,92	1,39/1,47	11,5
$C_{196} (A_4 b_1)$	0,87	6,64	-43,15	7,12	7,17	1,39/1,50	17,6

Таблица 3

Энергетические и метрические параметры T_d - фуллеренов класса $B_m b_n$ и I_h - фуллеренов класса A_n и B_n

C_n	E_g , эВ	IP, эВ	E_{atom} , эВ/атом	E_b , эВ	$\Delta H_f^0(C_n)$, ккал моль · атом	Мин/макс. длина связи, Å	Макс. угол θ_p , градус
Класс тетраэдрических фуллеренов $B_m b_n$							
$C_{84} (B_1 b_1)$	2,29	7,49	-43,06	7,20	10,02	1,38/1,47	12,7
$C_{168} (B_1 b_2)$	1,37	6,86	-42,61	6,58	19,57	1,38/2,01	14,3
$C_{204} (B_2 b_1)$	1,12	6,86	-43,01	7,08	9,67	1,40/1,46	10,3
Класс икосаэдрических фуллеренов A_n							
$C_{20} (A_1)$	3,52	6,39	-42,36	6,20	32,32	1,425	20,9
$C_{80} (A_2)$	2,20	6,72	-43,05	7,02	9,52	1,42/1,46	10,6
$C_{180} (A_3)$	1,45	7,33	-43,07	7,04	9,03	1,39/1,43	9,5
Класс икосаэдрических фуллеренов B_n							
$C_{60} (B_1)$	2,03	7,62	-43,02	7,00	10,03	1,40/1,49	11,6
$C_{240} (B_2)$	1,30	7,06	-43,20	7,17	6,00	1,40/1,47	10,6
$C_{540} (B_3)$	0,90	6,84	-43,20	7,17	5,97	1,40/1,47	10,6

Указаны значения E_g , IP , энергия на атом E_{atom} , энтальпия кластера $\Delta H_f^0(C_n)$, энергия связи E_b , величины минимальной и максимальной длин связей и наибольший угол пирамидализации θ_p . Энергия связи рассчитывается по формуле

$$E_b = E(C_1) - \frac{E(C_n)}{n}, \quad (48)$$

где n – число атомов в системе, $E(C_1)$ – энергия атома углерода в свободном состоянии, $E(C_n)$ – энергия n -атомной конфигурации.

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что все фуллерены имеют отличный от нуля угол пирамидализации. Это указывает на появление регибридизации электронных орбиталей в большей или меньшей степени у различных атомов. В случае для sp^2 гибридизации $\theta_p = 0^\circ$, а для sp^3 – $\theta_p \approx 21^\circ$. У фуллеренов θ_p будет принимать промежуточные значения от 0 до 21° , что указывает на степень гибридизации $2+\Delta$, которая обусловлена кривизной атомного остова фуллерена. Углы $\theta_p = 20^\circ \div 22^\circ$ свидетельствует о склонности к образованию химических связей атомов данного кластера с атомами других химических элементов и/или к образованию полимеров. Характерным значением θ_p физически стабильных фуллеренов является $\theta_p \leq 11,6^\circ$.

Анализируя параметры фуллеренов, относящихся к разным классам $A_m a_n$, $A_m b_n$ и $B_m b_n$, выявим наиболее стабильные фуллерены.

Характерными признаками стабильных фуллеренов примем:

- 1) низкая энтальпия ΔH_f^0 (≤ 10 ккал/моль·атом);
- 2) большая энергия связи (≥ 7 эВ);
- 3) небольшой угол пирамидализации $\leq 11,6^\circ$.

Известно, физически стабильным является фуллерен C_{60} , у которого пентагоны не имеют общих сторон, $\Delta H_f^0 = 10$ ккал/моль·атом, энергия связи 7 эВ, $\theta_p = 11,6^\circ$.

Среди тетраэдрических стабильными будут фуллерены класса $A_m a_2$ ($m > 1$), $A_m b_2$ ($m > 1$), а икосаэдрических – A_n ($n > 1$), B_n (n – любое положительное целое число). Таким образом, стабильные тетраэдрические фуллерены

характеризуются следующей ориентацией пентагонов: группы из трех несмежных пентагонов направлены вершинами к оси симметрии третьего порядка (расстояние до оси может быть любым) и при этом соседние группы должны быть разделены пятью гексагонами или одним, как показано на рис.10. Среди икосаэдрических фуллеренов все представители класса B_n являются стабильными. Действительно, именно фуллерены C_{60} , C_{240} , C_{540} были открыты одними из первых, легко синтезируются, в том числе в макроскопических объемах. Единым признаком стабильности икосаэдрических фуллеренов является *только изолированность пентагонов* и других особенностей топологии каркаса нет.

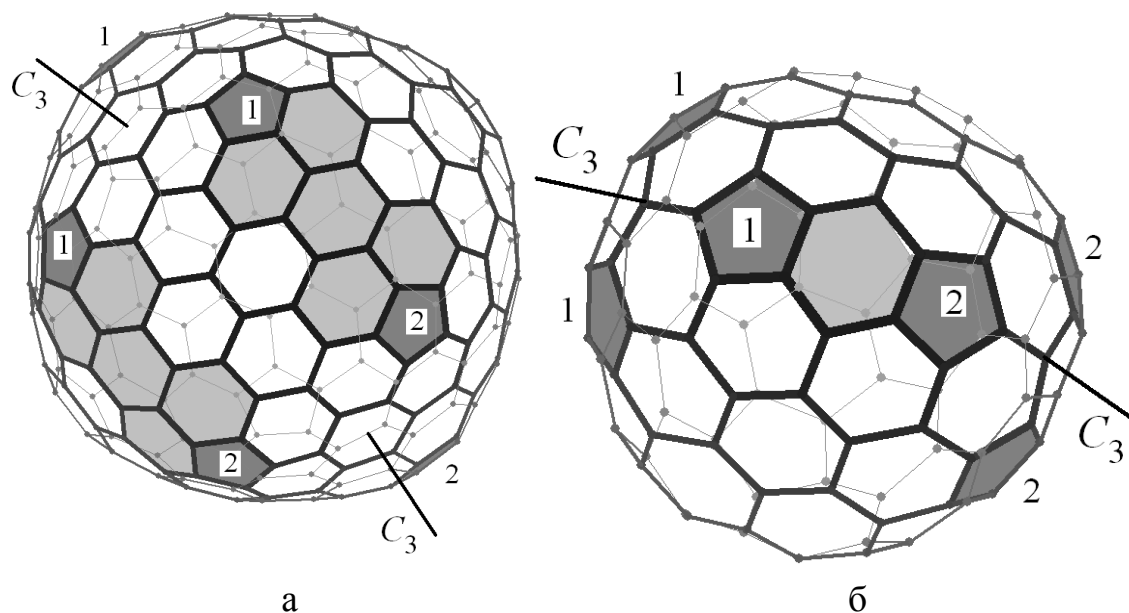


Рис.10. Топологические модели физически стабильных фуллеренов симметрии T_d (цифрами 1 и 2 отмечены разные группы пентагонов, сосредоточенных вблизи оси третьего порядка)

Итак, теоретическое исследование прогнозирует стабильность C_{60} , C_{80} , C_{112} , C_{160} , C_{168} , C_{184}^2 , C_{180} , C_{228} , C_{240} , C_{540} и т.д. Экспериментальные исследования уже подтвердили физическую стабильность C_{60} , C_{80} , C_{112} , C_{160} , C_{168} , C_{184} , C_{180} , C_{228} . Полное совпадение наших прогнозов с эмпирическими данными доказывает правильность классификации фуллеренов и формулировку признаков физической стабильности.

Выявим химически активные фуллерены. Признаком подобных нанокластеров является большая величина угла пирамидализации. Химически активными будут C_{28} , C_{40} , C_{56} , C_{68} , C_{100} , C_{124} , C_{136} , C_{184}^1 , C_{196} и др. – T_d -фуллерены классов A_1a_n , A_1b_n (n – любое положительное целое число), и фуллерен C_{20} (относительно симметрии этого миниатюрного фуллерена устойчивого мнения к настоящему моменту нет). Структура этих кластеров содержит смежные пентагоны.

1.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Проведенная классификация с помощью разработанных топологических моделей высокосимметричных фуллеренов и адаптированная базовая схема, позволившие нам выявить фуллерены равновесной конфигурации, дают основание для классификации двухслойных фуллеренов с тетра- и икосаэдрическими внешними оболочками. Будем различать два класса двухслойных фуллереновых нанокластеров: *центрированные* двухслойные фуллерены (центры масс оболочек совпадают) и двухслойные фуллерены с *нецентральный эффектом* (внутренний фуллерен смещен относительно центра масс внешнего). Деление на два класса обусловлено различающимися конфигурацией оболочек и, как следствие, физическими свойствами.

Центрированные двухслойные фуллерены

Модели двухслойных центрированных фуллеренов с Ван-дер-ваальсовым межоболочечным взаимодействием изучаются при помощи *базовой схемы*. Взаимодействие атомов, принадлежащих разным оболочкам, симулируется потенциалом Леннарда – Джонса. Энергия межоболо-

чечного взаимодействия вычисляется суммированием парных потенциалов:

$$E_{vdv} = \sum_{k=1}^{N_p} \frac{A}{\sigma^6} \left(\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(r_k / \sigma)^{12}} - \frac{1}{(r_k / \sigma)^6} \right), \quad (49)$$

где k – счетчик взаимодействующих пар атомов углерода, принадлежащих разным слоям наночастицы, r_k – расстояние между атомами k -ой пары, N_p – число пар (например, $N_p = 4800$ для нанокластера $C_{20}@C_{240}$), $\sigma = 1,42 \text{ \AA}$ – длина С-С связи; $y_0 = 2,7$ и $A = 24,3 \cdot 10^{-79} \text{ Дж} \cdot \text{м}^6$ – эмпирически подобранные параметры. Выражение под знаком суммы – потенциал Леннарда – Джонса, с помощью которого моделируется ван-дер-ваальсовое взаимодействие атомов разных слоев наночастицы.

Рассчитанные энергетические параметры двухслойных нанокластеров (энергия, приходящаяся на атом E_{atom} , энтальпия реакции $\Delta H_{\text{обр}}$ и энергия межслоевого взаимодействия), а также величина межслоевого зазора приведены в таблице 4. В качестве внешней оболочки выбираются только стабильные тетра- и икосаэдрические фуллерены.

О стабильности двухоболочечных фуллереновых нанокластеров будем судить по следующим признакам:

- 1) отрицательное значение энтальпии реакции, что соответствует экзотермичности реакции,
- 2) отрицательное значение Ван-дер-ваальсовой энергии (отрицательное значение этой энергии свидетельствует о притяжении слоев, положительно – об отталкивании и, соответственно, деформации клеток фуллеренов),
- 3) межслоевого зазор $\geq 3 \text{ \AA}$ (это величина отвечает расстоянию между слоями графита).

Таким образом, наиболее стабильными должны быть кластеры, у которых энтальпия реакции и Ван-дер-ваальсовая энергия по абсолютной величине наибольшие, а межслоевое расстояние $\geq 3 \text{ \AA}$. Самыми стабиль-

ными из представленных в таблице 2.4 являются центрированные нанокластеры $C_{240}@C_{540}$ и $C_{60}@C_{240}$, что подтверждается экспериментально.

Центральное позиционирование внутреннего фуллера исключает его диффузию в полости внешней оболочки и предопределяет ориентационное плавление.

Таблица 4

Энергетические и метрические параметры
двухоболочечных центрированных фуллеренов

$C_n @ C_m$	Расстояние между слоями, Å	E_{vdw} , эВ	E_{atom} ($C_n @ C_m$), эВ	$\Delta H_{обр}$, ккал/моль
$C_{240} @ C_{540}$	3,90	-11,403	-43,22	-265
$C_{60} @ C_{240}$	3,50	-4,571	-43,17	-108
$C_{28} @ C_{184}^2$	3,55	-2,317	-43,091	-92
$C_{28} @ C_{168}$	3,72	-2,111	-42,61	-68
$C_{20} @ C_{160}$	3,36	-1,814	-43,063	-116
$C_{28} @ C_{160}$	3,26	-1,574	-43,071	-86
$C_{20} @ C_{184}^2$	3,83	-1,547	-43,084	-35
$C_{20} @ C_{168}$	3,75	-1,451	-42,584	-33
$C_{80} @ C_{240}$	3,06	-1,266	-43,16	-21

Двухслойные фуллерены с нецентральной позицией

Эффект нецентральности позиционирования внутреннего фуллера по отношению к внешнему проявляется у кластеров с межслойным расстоянием более 3,5–4,0 Å. Выделим две группы двухслойных фуллеренов с

нецентральный эффект: с тетраэдрической внешней оболочкой и икосаэдрической.

Нанокластеры $C_m@C_n$ с тетраэдрической внешней оболочкой

В основном, соответствующем температуре $T=0K$, состоянии нанокластера $C_m@C_n$ с тетраэдрической внешней оболочкой фуллерен C_m позиционируется вблизи одной из четырех вершин базового тетраэдра (вершина А на рис.1а), составляющего основу каркаса фуллерена, то есть фуллерен C_m смещен от центра в направлении оси симметрии третьего порядка C_3 внешней оболочки. Этому положению C_m соответствует E_1 – энергия взаимодействия фуллереновых слоев наночастицы. Совокупность потенциальных ям с энергией E_1 представляет собой тетраэдр, в любой из вершин которого с равной вероятностью может находиться фуллерен C_m (рис.11).

Помимо четырех потенциальных ям с энергией E_1 существуют шесть идентичных потенциальных ям с большей энергией E_2 , расположенных вблизи середины ребра базового тетраэдра клетки фуллерена (в направлении оси второго порядка C_2 , рис.11б), и двадцать идентичных потенциальных ям с еще большей энергией E_3 ($E_3 > E_2 > E_1$), расположенных у центра грани базового тетраэдра (в отрицательном направлении оси C_3 , рис.11в). Энергии потенциальных ям E_k ($k=1, 2, 3$) определены в результате анализа рельефа поверхности энергии взаимодействия слоев наночастицы (48). В качестве примера на рис.12 приведены три ориентации фуллерена C_{28} в поле удерживающего потенциала фуллерена C_{228} , соответствующие энергиям E_1 , E_2 и E_3 взаимодействия слоев нанокластера $C_{28}@C_{228}$. Заметим, миниатюрные фуллерены C_{20} и C_{28} , инкапсулированные в большие кластеры, не "прилипают" к каркасу. Химическая связь C_{20} и C_{28} со стенками наблюдается в тонких трубках. Эти факты подтверждены расчетами с помощью альтернативных методов.

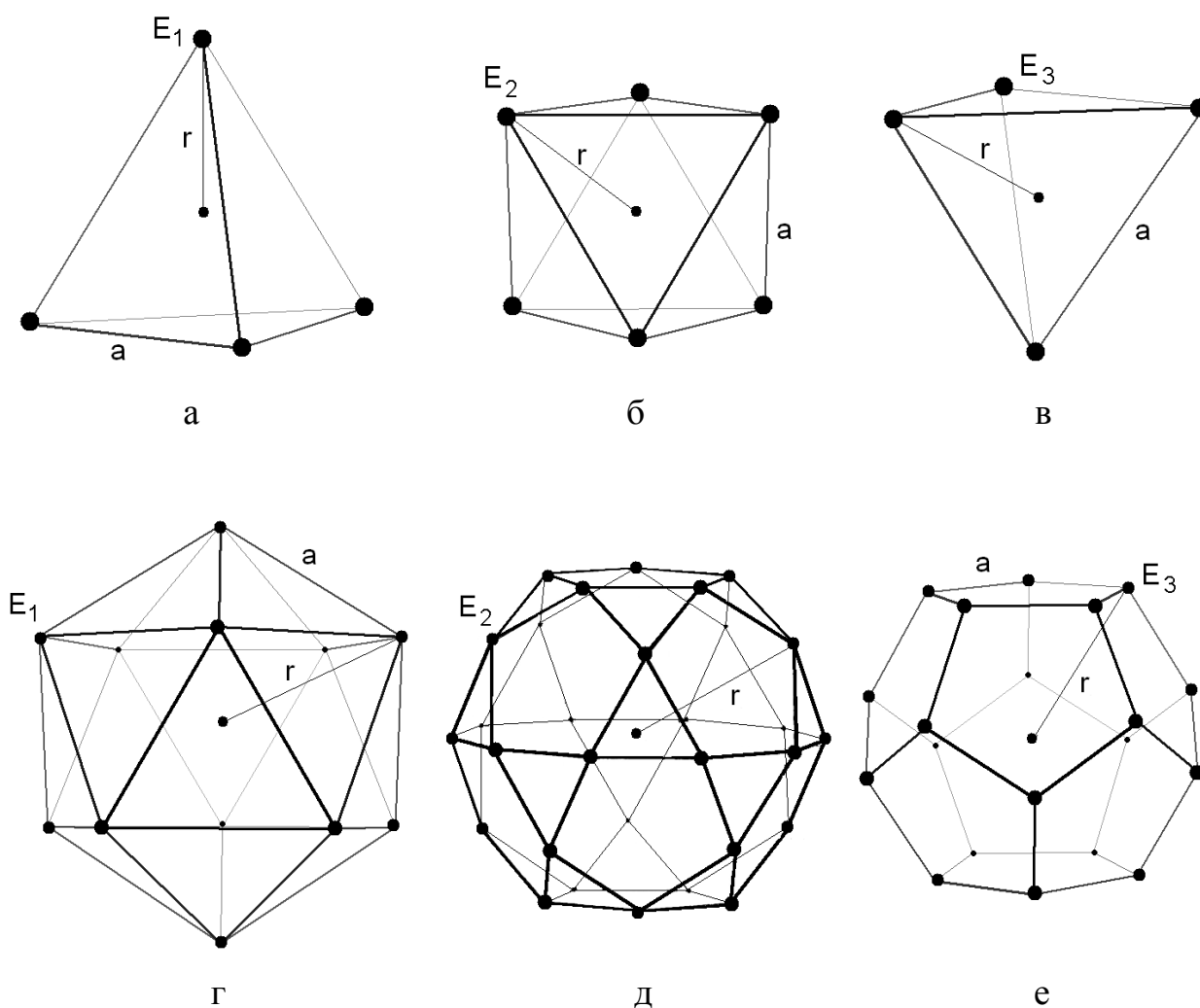


Рис.11. Топология многоямного потенциала взаимодействия $C_m @ C_n$: а) тетраэдр – при смещении C_m в направлении вершин, многогранник – при смещении в направлении середин ребер тетраэдра, в) тетраэдр – при смещении в направлении центров граней тетраэдра, г) икосаэдр – при смещении C_m в направлении вершин, д) роклар – при смещении в направлении середин ребер икосаэдра, е) пентагональный додекаэдр – при смещении в направлении центров граней икосаэдра.

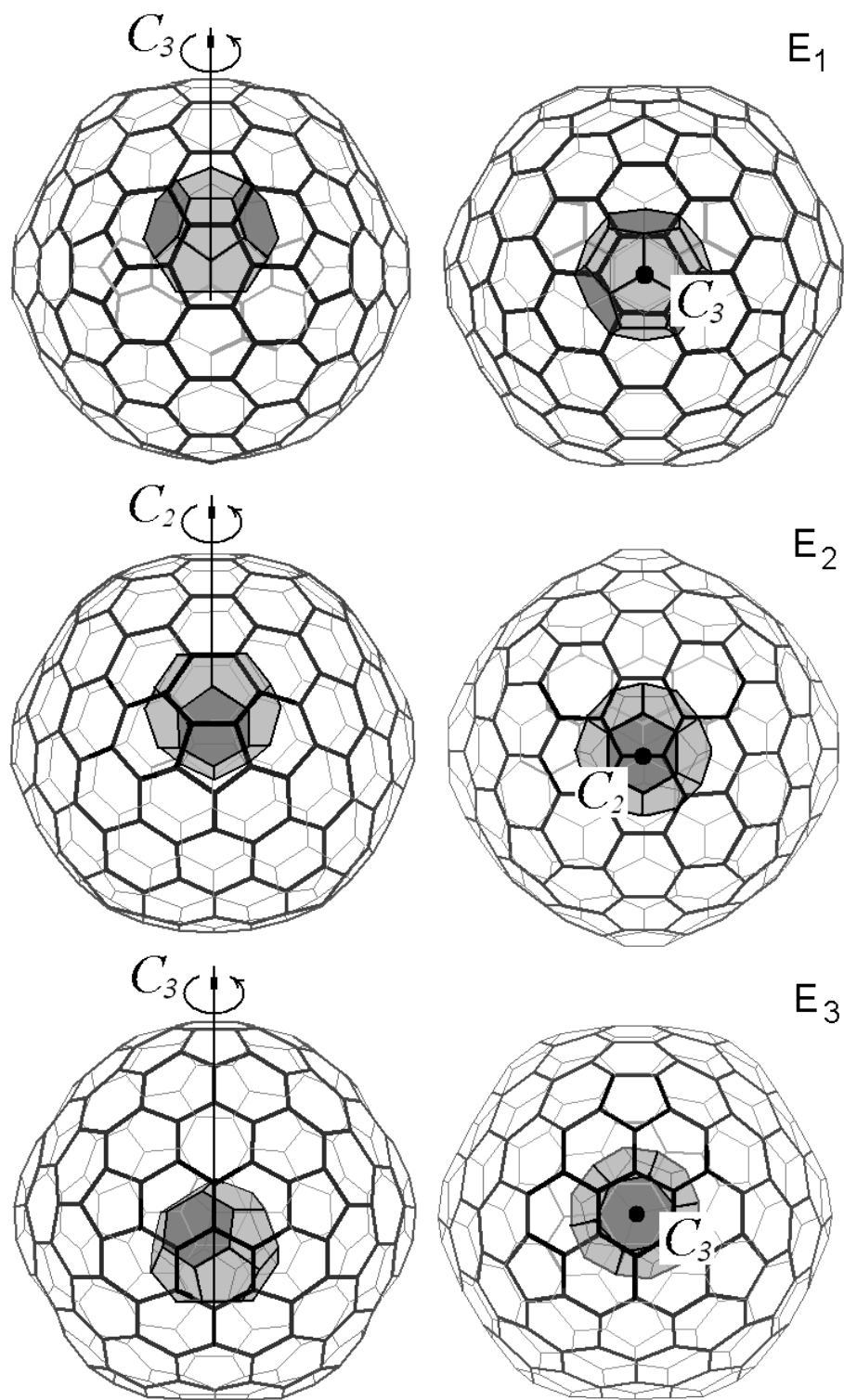


Рис. 12. Позиционирование C_{28} в поле удерживающего потенциала фуллера C_{228} , соответствующее энергиям E_1 , E_2 и E_3 взаимодействия слов нанокластера $C_{28}@C_{228}$

В таблице 4 для нанокластеров $C_m@C_n$ с тетраэдрической внешней оболочкой приведены энтальпия нанокластера, энтальпия образования, величина смещения центра масс C_m от центра C_n – r , длина стороны многогранника – a , значения энергии взаимодействия E_1 , E_2 и E_3 . Из приведенных данных следует, что синтезироваться будут нанокластеры $C_{28}@C_{228}$ и $C_{20}@C_{228}$, реакция $C_m + C_n \rightarrow C_m@C_n$ для которых наиболее выгодна энергетически. Из сравнения E_1 , E_2 и E_3 можно заключить, что с увеличением температуры внутренний объект кластера будет перескакивать между потенциальными ямами с энергиями E_1 и E_2 , а при дальнейшем увеличении температуры – между потенциальными ямами с энергиями E_1 , E_2 и E_3 .

Нанокластеры $C_m@C_n$ с икосаэдрической внешней оболочкой.

Основному состоянию состояния нанокластера $C_m@C_n$ с икосаэдрической внешней оболочкой отвечает позиционирование фуллерена C_m вблизи одной из двенадцати вершин базового икосаэдра (вершина А на рис.1б), составляющего основу каркаса фуллерена, то есть фуллерен C_m смещен от центра в направлении оси симметрии пятого порядка C_5 внешней оболочки.

Этой ориентации C_m соответствует энергия E_1 взаимодействия фуллереновых слоев нанокластера. Потенциальные ямы с энергией E_1 образуют икосаэдр, в любой из вершин которого с равной вероятностью может находиться фуллерен C_m (рис.11г). Тридцать потенциальных ям с большей энергией E_2 , расположенные вблизи середин ребер базового икосаэдра клетки фуллерена (в направлении оси второго порядка C_2 , рис.11д), образуют в пространстве роклар. Наконец, двадцать идентичных потенциальных ям с еще большей энергией E_3 ($E_3 > E_2 > E_1$), расположенных у центра грани базового икосаэдра (в направлении оси C_3 , рис.11е), образуют пентагональный додекаэдр. На рис.13 приведены три ориентации фуллерена C_{60} в поле удерживающего потенциала фуллерена C_{540} , соответствующие энергиям E_1 , E_2 и E_3 взаимодействия слоев нанокластера $C_{60}@C_{540}$.

Некоторые энергетические параметры $C_m@C_n(I_h)$ и характеристики топологии многоямного потенциала межслойного взаимодействия приведены в таблице 5: энтальпия нанокластера, энтальпия образования, величина смещения центра масс C_m от центра C_n – r , длина стороны многогран-

ника – а, значения энергии взаимодействия E_1 , E_2 и E_3 .

Таблица 4

Некоторые энергетические и геометрические параметры нанокластеров $C_m@C_n$ с тетраэдрической внешней оболочкой

Нанокластеры с нецентр. эффектом		$C_{28}@C_{228}$	$C_{20}@C_{228}$	$C_{20}@C_{184}$	$C_{20}@C_{224}$
$\Delta H_f^0, \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$		8,01	7,83	8,9	8,05
$\Delta H_{\text{обр}}, \text{ккал/моль}$ $C_m + C_n \rightarrow C_m@C_n$		-45,29	-45,30	-44,80	-30,70
Вершины	$r, \text{Å}$	1,24	1,74	0,17	1,67
	$a, \text{Å}$	2,03	2,84	0,29	2,74
	$E_1, \text{эВ}$	-1,679	-1,164	-1,524	-1,335
Центры ребер	$r, \text{Å}$	1,11	1,63	0,32	0,81
	$a, \text{Å}$	1,57	2,31	0,45	1,14
	$E_2, \text{эВ}$	-1,673	-1,132	-1,520	-1,196
Центры граней	$r, \text{Å}$	1,23	1,64	0,60	0,79
	$a, \text{Å}$	2,02	2,67	0,97	1,29
	$E_3, \text{эВ}$	-1,678	-1,154	-1,521	-1,194

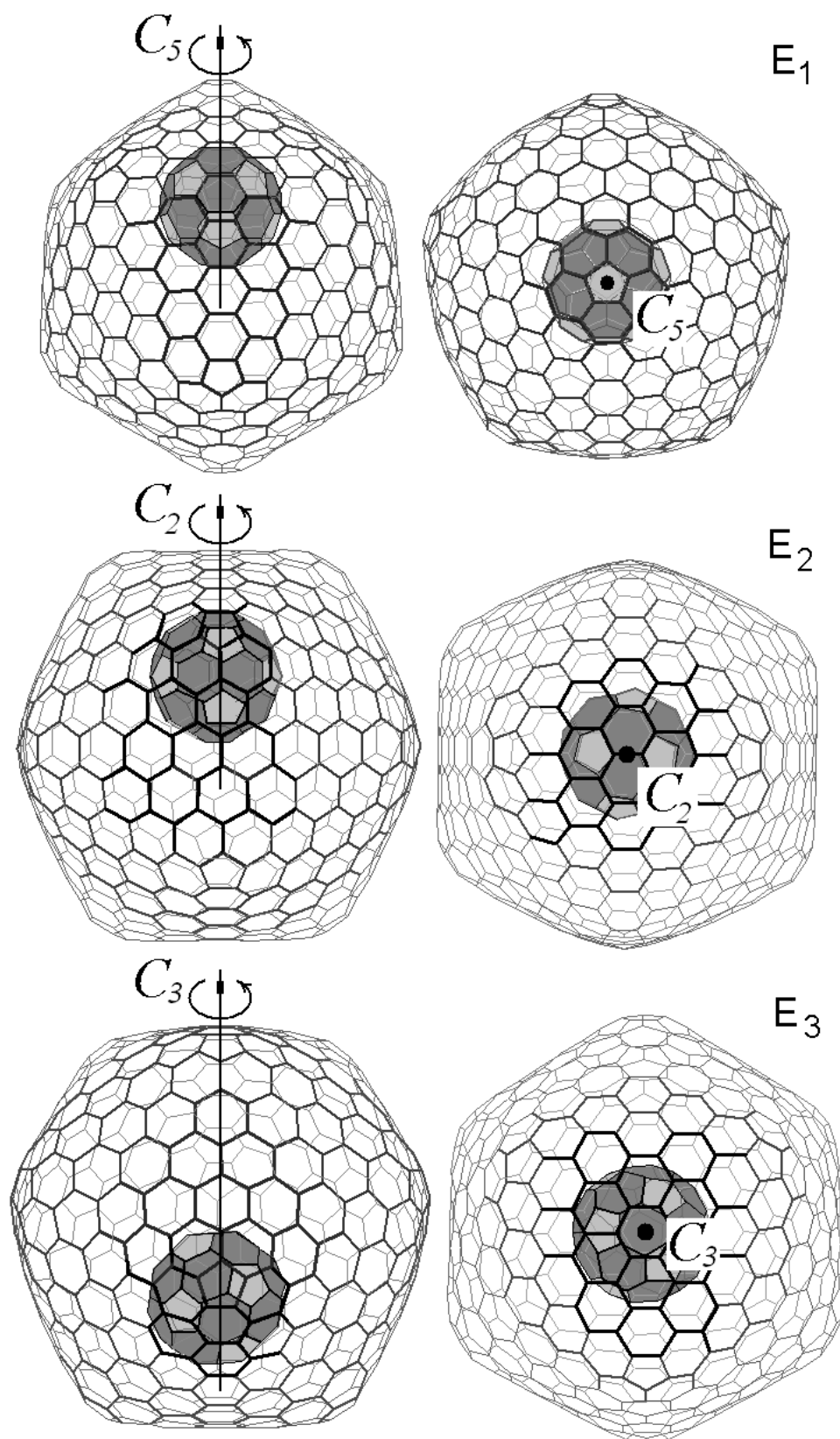


Рис. 13. Позиционирование C_{60} в поле удерживающего потенциала фуллерена C_{540} , соответствующее энергиям E_1 , E_2 и E_3 взаимодействия слоев нанокластера $C_{60}@C_{540}$

Таблица 5

Некоторые энергетические и геометрические параметры нанокластеров $C_m@C_n$ с икосаэдрической внешней оболочкой

Нанокластеры с нецентр. эффектом		$C_{20}@C_{180}$	$C_{20}@C_{240}$	$C_{20}@C_{540}$	$C_{60}@C_{540}$	$C_{80}@C_{540}$	$C_{180}@C_{540}$
ΔH , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{атом}}$		10,44	7,36	6,65	6,79	6,33	6,48
$\Delta H_{\text{обр}}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ $C_m + C_n \rightarrow C_m@C_n$		-40,29	-25,72	-12,33	-2,00	-71,78	-194,23
Вершины	r , Å	0,48	1,87	5,71	4,04	3,27	2,20
	a , Å	0,50	1,97	6,01	4,25	3,44	2,32
	E_1 , эВ	-1,734	-1,126	-0,869	-1,972	-2,569	-7,932
Центры ребер	r , Å	0,42	1,85	5,19	3,71	2,89	3,28
	E_2 , эВ	-1,700	-1,114	-0,665	-1,691	-2,288	-7,908
Центры граней	r , Å	0,42	1,84	5,00	3,67	2,97	3,14
	a , Å	0,30	1,311	3,57	2,62	2,12	2,24
	E_3 , эВ	-1,699	-1,113	-0,658	-1,643	-2,270	-7,907

Нанокластеры с нецентральным эффектом в отличие от централизованных фуллеренов будут отличаться скачковым плавлением, или диффузией внутреннего объекта. Частота перескока внутреннего фуллерена между потенциальными ямами E_1 , E_2 и E_3 определяется исключительно топологией поверхности энергии межслойного взаимодействия и температурой.

Проведенная систематизация многослойных фуллеренов позволяет предупредить топологию энергетической поверхности взаимодействия слоев, стабильность, химическую активность, термодинамические свойства и др.

Классификация монослойных фуллеренов позволяет описать свойства каждой из оболочек многослойного кластера, систематизация двухслойных фуллеренов полностью определяет взаимодействие слоев и позиционирование внутренней составляющей кластера по отношению к внешней оболочке.

Таким образом, дополнительного исследования и поиска признаков классификации многослойных фуллеренов с числом оболочек более трех не требуется. Кластер с любым числом слоев можно последовательно рассматривать как совокупность двухслойных и по аналогии с двухслойными можно судить о его свойствах.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ АКИРАЛЬНЫХ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Акиральными тубулярными нанокластерами являются те, геометрия каркаса которых не содержит винтовой оси. Как известно, к этому типу нанотрубок относятся *зигзаг* ($m,0$) и *кресло* (m,m). То есть, изначально среди всего разнообразия архитектуры тубулярных нанокластеров выделяются два класса, топология которых различается ориентацией гексагонов по отношению к оси симметрии трубки: бóльшая диагональ параллельна оси трубки (*зигзаг*) и перпендикулярна оси (*кресло*).

Как и для фуллеренов, для тубулярных кластеров можно указать на сильную связь физических свойств со строением и размерами. Например, электронные свойства и проводимость углеродных тубулярных нанокластеров (УТН) определяется углом киральности (см. рис. 8а), или числами киральности m и n : если разность $m-n$ кратна трем, то нанотрубка будет характеризоваться металлической проводимостью, во всех прочих случаях – полупроводниковой. Киральность, задающая в том числе диаметр d (кроме топологии каркаса), углеродных нанотрубок предопределяет стабильность, эмиссионные свойства (ионизационный потенциал, работу выхода) [9, 11, 17, 19, 20, 23, 33, 44, 48, 49, 66-70], упругость (модуль Юнга, коэффициент Пуассона, модуль кручения и др.), ширину запрещенной зо-

ны. Последняя задается для металлических нанотрубок соотношением:
 $E_g = 0,9/d$.

Тесная связь физических свойств углеродных тубулярных нанокластеров с размерами и строением атомного каркаса предопределяет необходимость классификации нанокластеров, выявления особенностей атомной и электронной структур каждого класса.

Таким образом, в данном пособии представлены решения следующих задач: классификация акиральных тубулярных бездефектных нанокластеров; выявление характерных электронных свойств для различных топологических моделей.

2.1. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АКИРАЛЬНЫХ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Среди акиральных тубулярных нанокластеров с точки зрения топологии атомного остова следует выделить два разных класса: *гексагональные*, каркас которых образован исключительно шестиугольниками и не содержит пятиугольников – так называемые открытые нанотрубки, и *пентагон-гексагональные* – закрытые трубки, у которых из-за наличия фуллереновых шапочек на концах в каркасе присутствуют пятиугольники.

Среди кластеров этого класса выделяются два подкласса, топология каркаса которых различается симметрией: D_{nh} или D_{nd} . Принадлежность тому или иному подклассу определяется числом атомов вдоль оси тубуса. Здесь введены для удобства следующие обозначения: $Z6$ и $Z5$ – тубулярные нанокластеры типа *зигзаг* гексагональные и пентагон-гексагональные, $A6$ и $A5$ – тубулярные нанокластеры типа *кресло* гексагональные и пентагон-гексагональные. Добавление индекса h или d характеризует группу точечной симметрии D_{nh} или D_{nd} , которой определяется геометрия каркаса.

К нанокластерам этого типа относятся $Z6h$, $Z6d$, $A6h$, $A6d$.

Нанокластеры типа зигзаг.

Группа симметрии тубулярного нанокластера определяется общим числом атомов N вдоль оси симметрии цилиндрической поверхности трубки или количеством окружностей каркаса, и числом атомов m , лежащих на окружности тубуса. При $N/2$ четном симметрия определяется группой D_{nh} , при $N/2$ нечетном – группой D_{nd} . Рассмотрены четыре возможные топологические модели каркаса, определяемые числом атомов N и параметром скручивания трубки m . Порядок группы n определяется числом атомов m на окружности, которое может быть четным и нечетным, потому будем различать топологические модели $Z6h_g$ и $Z6h_u$, $Z6d_g$ и $Z6d_u$. Индексы g и u означают четное (*gerade*) и нечетное (*ungerade*).

а) Класс $Z6h_g$: $N/2$ и m – четные числа ($m \geq 4$, $N \geq 4$).

На рис.14а (рис.14б будет описан ниже) представлена модель нанокластера $Z6h_g$ с числом $m=6$ и $N=8$. Изображенный нанокластер (6,0) насчитывает 48 атомов. Геометрия атомного остова определяется группой D_{6h} . На рисунке указаны несколько плоскостей симметрии и ось n -го порядка. Ось C_2 , как и зеркально-поворотные оси, совпадает с осью C_n , C_2' , и C_2'' , лежат на линиях пересечения плоскости σ_h с плоскостями σ_d и σ_v соответственно. Порядок группы определяется числом m и равен $4m$. Число атомов в подобной трубке равно $N \cdot m$.

Используя стандартную процедуру разложения электронного $8Mn$ -мерного приводимого представления на неприводимые, можно записать:

$$\Gamma_{el} = 3 \frac{N}{2} (A_{1g} + A_{2u}) + \frac{N}{2} (A_{1u} + A_{2g}) + 2 \frac{N}{2} (B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u}) + 4 \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{m/2-1} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (50)$$

Поскольку именно π -электронная система определяет многие свойства (оптические, химические и т.д.) нанотрубки, необходимо рассчитывать спектр π -электронов. Для Nm -мерного представления разложение записывается в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N}{2} (A_{1g} + A_{2u}) + \frac{N}{4} (B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u}) + \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{m/2-1} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (51)$$

Как видно из разложения, среди волновых функций электрона π -системы отсутствуют функции вида A_{2g} и A_{1u} , обладающие симметрией относительно оси n -го порядка.

В этом приближении основное состояние нанотрубки определяется заполнением $N \cdot m$ электронами $N \cdot m/2$ нижайших одноэлектронных состояний (одноэлектронное приближение).

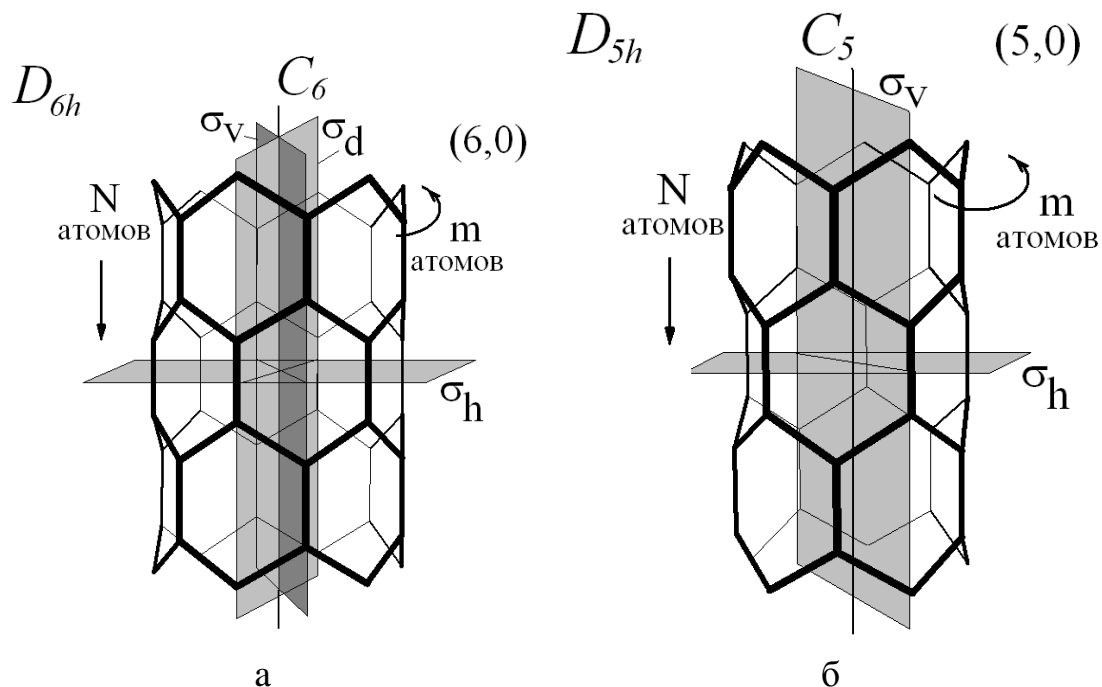


Рис. 14. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $Z6h_g$, б) класса $Z6h_u$

б) Класс $Z6h_u$: $N/2$ – четное число, m – нечетное число ($m \geq 5, N \geq 4$).

Отличие топологии каркаса данного класса от предыдущего заключается в особенности симметрии волновой функции электрона в нанотрубке. В геометрии решетки, образованной σ -электронами, отсутствуют диагональные плоскости σ_d , оси C_2'' , C_2' и операция инверсии. Порядок группы

и оси C_n определяется числом m . На рис.14б изображена структура модели нанокластера (5,0), насчитывающая 40 атомов и описываемая группой симметрии D_{5h} ($m=5$, $N=8$).

Разложение $4Nm$ -мерного приводимого представления на неприводимые записывается в виде:

$$\Gamma_{el} = 3 \frac{N}{2} (A_1' + A_2'') + \frac{N}{2} (A_1'' + A_2') + 4 \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_i' + E_i''). \quad (52)$$

Представление π -электронной системы записывается в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N}{2} (A_1' + A_2'') + \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_i' + E_i''). \quad (53)$$

в) Класс $Z6d_g$: $N/2$ – нечетное число, m – четное число ($m \geq 4$, $N \geq 6$).

Трубка $(m,0)$ с симметрией каркаса D_{nd} может быть получена из трубок на рис.15 при добавлении нечетного числа атомов вдоль оси C_n . В геометрии ее каркаса отсутствуют плоскости σ_v и σ_h , ось C_2'' . Порядок группы равен $4m$. Число атомов в подобной трубке равно Nm .

Разложение электронного $8Mn$ -мерного приводимого представления на неприводимые имеет вид:

$$\Gamma_{el} = 3 \frac{N}{2} (A_1 + B_2) + \frac{N}{2} (A_2 + B_1) + 4 \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{m-1} E_i. \quad (54)$$

Представление π -электронной системы записывается в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N}{2} (A_1 + B_2) + \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{m-1} E_i. \quad (55)$$

На рис.15а изображен каркас трубки класса $Z6d_g$ для $m=8$, $N=10$.

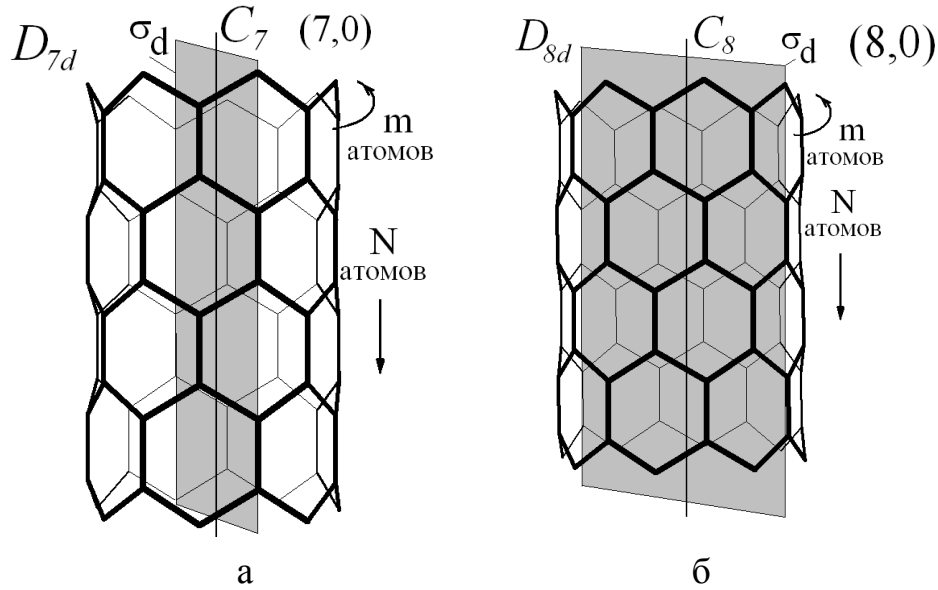


Рис. 15. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $Z6d_g$, б) класса $Z6d_u$

г) Класс $Z6d_u$: $N/2$ – нечетное и m – нечетные числа ($m \geq 4, N \geq 6$).

Отличительной чертой строения подобной нанотрубки является присутствие центра инверсии, а среди операций симметрии D_{nd} – операции инверсии. На рис.3.2б представлен каркас трубки класса $Z6d_u$ для $m=7, N=10$.

Электронное $4Nm$ -мерное приводимое представление раскладывается на неприводимые следующим образом:

$$\Gamma_{el} = 3 \frac{N}{2} (A_{1g} + A_{2u}) + \frac{N}{2} (A_{2g} + A_{1u}) + 4 \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (56)$$

Для Nm -мерного π -электронного представления разложение записывается в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N}{2} (A_{1g} + A_{2u}) + \frac{N}{2} \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (57)$$

Нанокластеры типа кресло.

Нанотрубки типа *кресло* также характеризуются одной из двух групп симметрии: D_{nd} или D_{nh} . Число m теперь задает не количество атомов на

окружности, а число гексагонов. При m четном среди молекулярных орбит будут и симметричные, и несимметричные относительно оси симметрии C_n , при m нечетном будут только симметричные. Общее число атомов N нанотрубки вдоль оси C_n как и для трубок типа *zigzag* определяет группу симметрии D_{nd} (N – четное) или D_{nh} (N – нечетное). Число атомов в нанотрубке равно $N \cdot m$.

Все возможные комбинации чисел m и N дают четыре топологические модели, которые подробно и рассматриваются ниже.

а) Класс $A6h_g$: N – нечетное число, m – четное ($m \geq 4, N \geq 3$).

Электронное $4Nm$ -мерное приводимое представление раскладывается на неприводимые следующим образом:

$$\Gamma_{el} = 2(N+1) (A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}) + 2(N-1) (A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}) + \\ + 4 \sum_{i=1}^{m/2-1} (N + (-1)^i) E_{ig} + 4 \sum_{i=1}^{m/2-1} (N + (-1)^{i+1}) E_{iu}; \quad (58)$$

π -электронное $2Nm$ -мерное представление раскладывается на неприводимые по формуле:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N+1}{2} (A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}) + \frac{N-1}{2} (A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}) + \\ + \sum_{i=1}^{m/2-1} (N + (-1)^i) E_{ig} + \sum_{i=1}^{m/2-1} (N + (-1)^{i+1}) E_{iu}. \quad (59)$$

Пример атомной клетки нанокластера этого класса приведен на рис.16а. Кластер насчитывает 56 атомов, $m=4, N = 7$.

б) Класс $A6h_u$: N, m – нечетные числа ($m \geq 3, N \geq 3$).

Топологическая модель нанокластера представлена на рис.16б. От предыдущего его отличает только нечетное число гексагонов на окружности. Однако это небольшое изменение сказывается на типах неприводимых представлений.

$$\Gamma_{el} = 2(N+1) (A'_1 + A'_2) + 2(N-1) (A''_1 + A''_2) +$$

$$+ 4 \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (N+1) E'_i + 4 \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (N-1) E''_i; \quad (60)$$

π -электронное $2Nm$ -мерное представление раскладывается на неприводимые по формуле:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N+1}{2} (A'_1 + A'_2) + \frac{N-1}{2} (A''_1 + A''_2) + \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (N+1) E'_i + \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (N-1) E''_i. \quad (61)$$

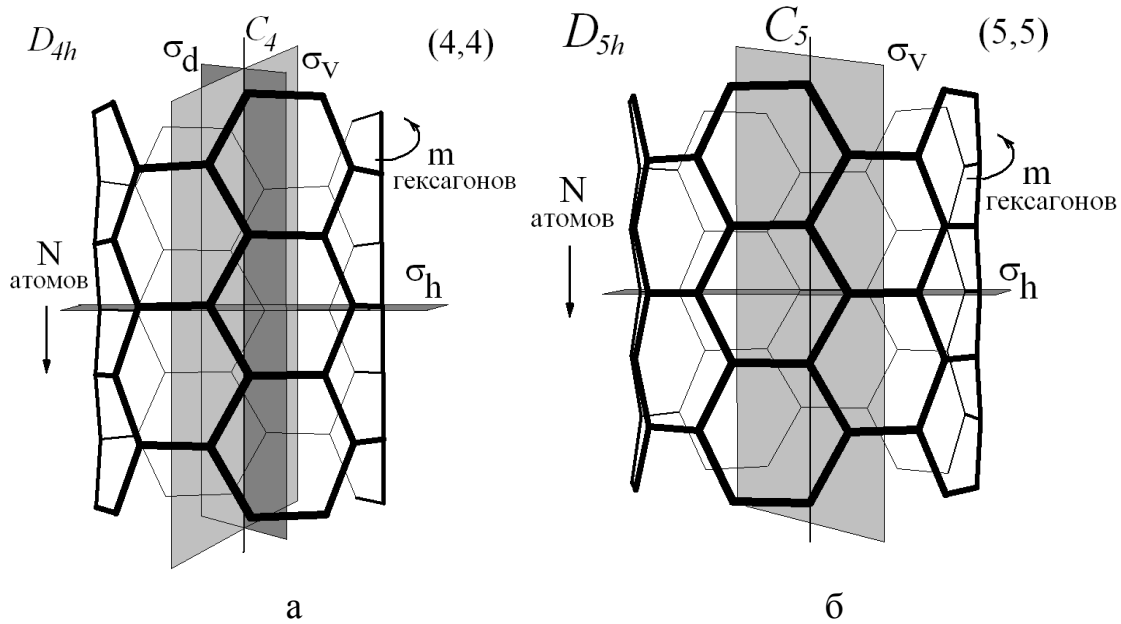


Рис. 16. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $A6h_g$, б) класса $A6h_u$

в) Класс $A6d_g$: N – четное число, m – четное число ($m \geq 4, N \geq 4$).

$$\Gamma_{el} = 4N (A_1 + A_2 + B_1 + B_2) + 8N \sum_{i=1}^{(m-1)} E_i. \quad (62)$$

π -электронное $2Nm$ -мерное представление раскладывается на неприводимые по формуле:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = N (A_1 + A_2 + B_1 + B_2) + 2N \sum_{i=1}^{(m-1)} E_i. \quad (63)$$

На рис.17а представлен каркас кластера класса $A6d_g$.

г) Класс $A6d_u$: N – четное и m – нечетные числа ($m \geq 3, N \geq 4$).

На рис.17б представлен каркас кластера класса $A6d_u$. Электронное $8Nm$ -мерное приводимое представление раскладывается на неприводимые следующим образом:

$$\Gamma_{el} = 2N (A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u}) + 4N \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (64)$$

π -электронное $2Nm$ -мерное представление раскладывается на неприводимые по формуле:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = \frac{N}{2} (A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u}) + N \sum_{i=1}^{(m-1)/2} (E_{ig} + E_{iu}). \quad (65)$$

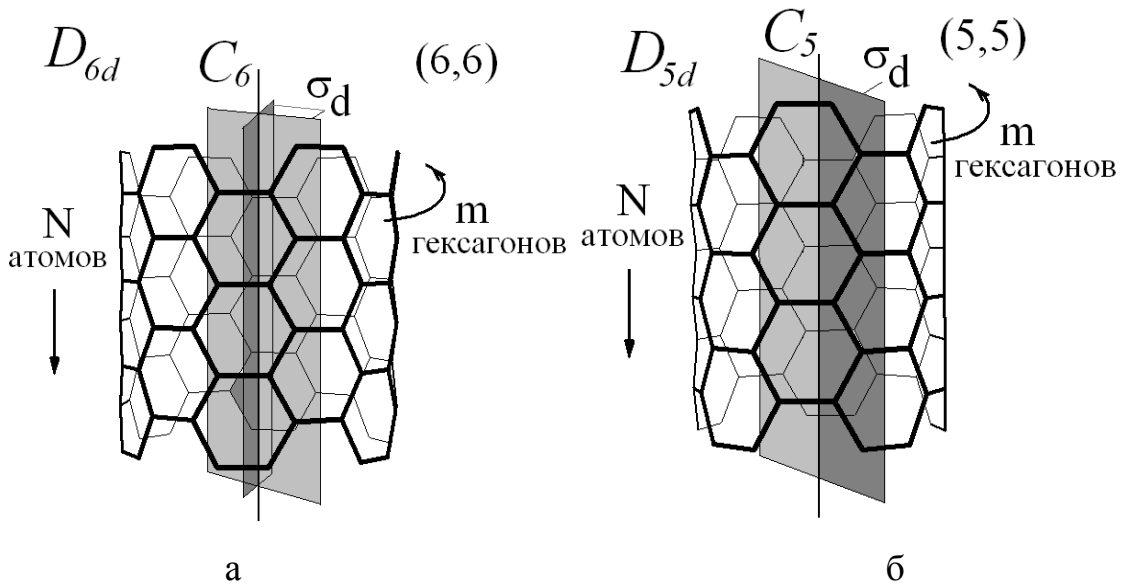


Рис.17. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $A6d_g$, б) класса $A6d_u$

2.2. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЕНТАГОН-ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АКИРАЛЬНЫХ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

В первую очередь определим, какие нанокластеры мы будем называть пентагон-гексагональными тубулярными нанокластерами, чтобы изначально отделить их от фуллеренов. Под пентагон-гексагональными УТН будем понимать нанокластеры, атомный каркас которых содержит следующие конструктивные элементы: две фуллереновые шапочки (каждая шапочка – фрагмент некоторого фуллерена, содержащий шесть пентагонов) и тубус – цилиндрическая поверхность из шестиугольников, насчитывающая несколько колец из гексагонов. Пентагоны, таким образом, являются структурными составляющими шапочки. Заметим, что каркас фуллерена не содержит тубус.

Пентагон-гексагональные УТН описываются топологическими моделями $Z5h$, $Z5d$, $A5h$, $A5d$.

Группа симметрии пентагон-гексагонального УТН определяется, в первую очередь, порядком m оси симметрии полигона на крышке фуллереновой шапочки и числом атомов N вдоль оси симметрии тубуса – цилиндрической части УТН. На рис.18 показана фуллереновая шапочка (половинка фуллерена C_{240}) и часть тубуса УТН типа $A5$. Хорошо видно, что в вершине шапочки расположен пентагон, что предопределяет для всех $A5$ -трубок с подобными крышечками группу симметрии D_{5h} или D_{5d} . Число атомов, расположенных на окружности тубуса, группу симметрии не определяет, в отличие от гексагональных УТН. На рисунке можно видеть также разделение каркаса на две части: шапочка из фрагмента фуллерена и тубус.

Остов физически стабильного фуллерена содержит пяти- и/или шести- и/или семи- и/или восьмиугольники. При этом гепта- и октагоны образуются в атомном каркасе в результате Стоун-Вейлс изомеризации. Поэтому список групп симметрии, задающих геометрию пентагон-гексагональных УТН, ограничивается восемью (с учетом h и d). Среди классов $Z5h$, $Z5d$, $A5h$, $A5d$ топологических моделей пентагон-гексагональных УТН следует различать $Z5h_g$ и $Z5h_u$, $Z5d_g$ и $Z5d_u$, $A5h_g$ и $A5h_u$, $A5d_g$ и $A5d_u$.

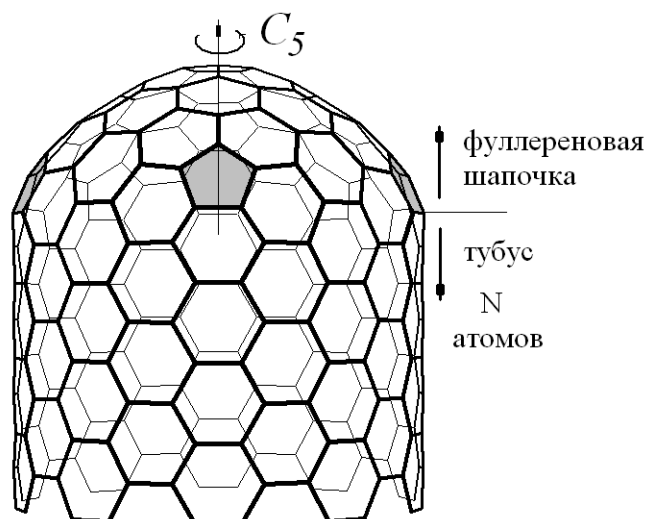


Рис.18. Фрагмент пентагон-гексагональной нанотрубки с фуллереновой шапочкой, представленной половинкой фуллерена C_{240}

Нанокластеры с тубусом типа зигзаг.

При $N/2$ четном симметрия определяется группой D_{nh} , при $N/2$ нечетном – группой D_{nd} .

а) Класс $Z5h_g$: $N/2$ и m – четные числа ($m = 6, 8, N \geq 4$).

На рис.19а (рис. 19б будет описан ниже) представлена модель нанокластера $Z5h_g$ с числом $m=6$ и $N=12$. Нанокластер насчитывает 84 атома, фуллереновая шапочка представлена фрагментом фуллерена C_{36} , тубус – трубкой (6,0). Геометрия атомного остова определяется группой D_{6h} . На рисунке показаны несколько плоскостей симметрии и ось шестого порядка. Ось C_2 , как и зеркально-поворотные оси, совпадает с осью C_n , а оси C_2' и C_2'' , лежат на линиях пересечения плоскости σ_h с плоскостями симметрии σ_d и σ_v . Порядок группы определяется числом m и равен $4m$. Число атомов в подобной трубке равно Nm .

В отличие от гексагональных УТН унифицировать процесс разложения приводимого электронного представления на неприводимые невозможно, из-за наличие фуллереновых шапочек, число атомов в которых может варьироваться, как следствие морфологического разнообразия фуллеренов.

Рассмотрим общие принципы процедуры построения электронного представления.

- 1) Выделение числа независимых базисов атомных орбиталей (атомные орбитали одного базиса никакими операциями симметрии не переводятся в орбитали другого базиса).
- 2) Построение электронного представления для каждого базиса.
- 3) Построение электронного представления наноструктуры по результатам пункта предыдущего этапа.

Осуществим процедуру построения π -электронного представления для нанокластера C_{84} .

- 1) Число независимых базисов атомных орбиталей складывается из половины общего количества окружностей с атомами в наноструктуре. Тубус содержит $N/2$ окружностей, крышечка представляет окружность с атомами и M окружностей расположены между тубусом и крышечкой. В результате число базисов G можно задать в виде суммы:

$$G = N/2 + M + 1. \quad (66)$$

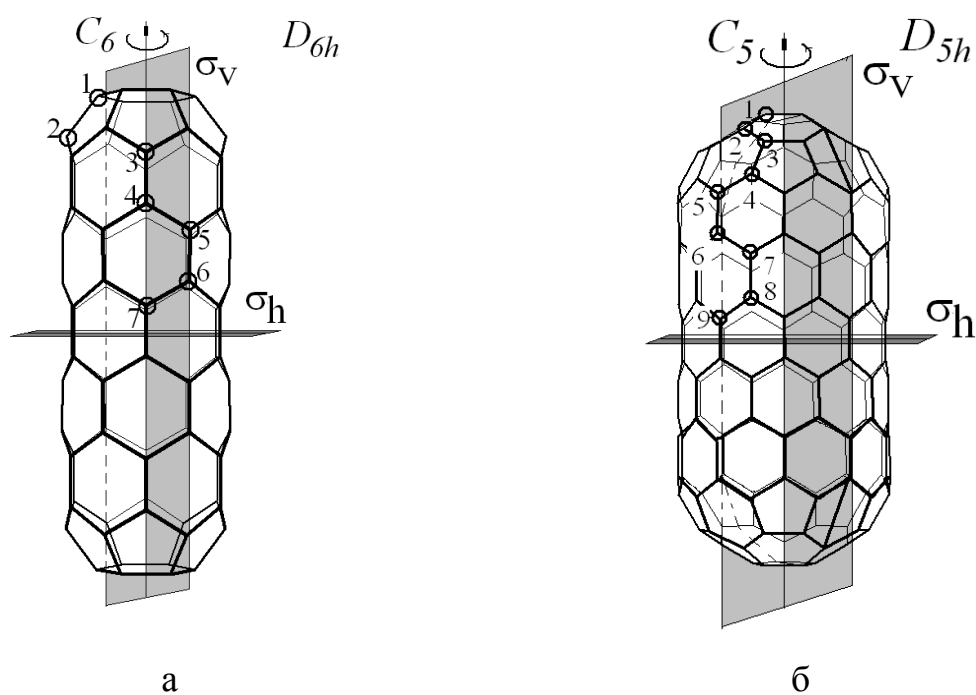


Рис.19. Топологические модели нанокластеров: а) класса $Z5h_g$, б) класса $Z5h_u$

У нанокластера C_{84} насчитывается семь базисов, так как $N/2=6$, а $M=0$.

2) Первый базис (шесть атомов крышечки) и другие базисы φ^i ($i = 1..6$) отмечены кружками на 19а, соответствующие π -электронные представления имеют вид:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^1) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (67)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^2) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (68)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^3) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (69)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^4) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (70)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^5) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (71)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^6) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}, \quad (72)$$

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^7) = A_{1g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}. \quad (73)$$

В итоге, можно записать π -электронное представление нанокластера:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 7(A_{1g} + A_{2u}) + 3(B_{1g} + B_{2u}) + 4(B_{1u} + B_{2g}) + 7(E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}). \quad (74)$$

б) Класс $Z5h_u$: $N/2$ – четное число, m – нечетное число ($m = 5, 7, N \geq 6$).

Отличие топологии каркаса данного класса от предыдущего заключается в особенности симметрии волновой функции электрона в нанотрубке. В геометрии решетки, образованной σ -электронами, вертикальных плос-

костей симметрии меньше из-за отсутствия диагональных плоскостей σ_d . Отсутствуют также горизонтальные оси симметрии C_2'' , C_2' и операция инверсии. Порядок группы симметрии и оси C_n симметрии определяется числом m . На рис.19б изображена структура модели нанокластера $Z5h_u$, тубус которой образован трубкой (10,0), насчитывающая 160 атомов и описываемая группой симметрии D_{5h} ($m = 5$, $N = 12$).

Разложение π -электронного представления нанокластера проводим по описанной выше схеме.

1) Число базисов $G = 9$.

2) π -электронные представления базисов φ^i ($i = 1..9$), представленных на рис.3.6б (базисы атомных орбиталей отмечены кружками). У базисов №1 и №2 π -электронные представления записываются одинаково в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{1,2}) = A_1' + A_2'' + E_1' + E_2' + E_2'' + E_2'''. \quad (75)$$

Совпадают π -электронные представления базисов 3, 4, 7 и 8:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{3,4,7,8}) = A_1' + A_1'' + A_2' + A_2'' + 2E_1' + 2E_2' + 2E_2'' + 2E_2'''; \quad (76)$$

и базисов 5, 6, 9

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{5,6,9}) = 2A_1' + 2A_2'' + 2E_1' + 2E_2' + 2E_2'' + 2E_2'''. \quad (77)$$

В итоге, π -электронное представление нанокластера C_{80} записывается в следующем виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 12A_1' + 4A_1'' + 4A_2' + 12A_2'' + 16E_1' + 16E_2' + 16E_2'' + 16E_2'''. \quad (78)$$

в) Класс $Z5d_g$: $N/2$ – нечетное число, m – четное число ($m \geq 6$, 8 , $N \geq 6$).

Трубка $(m,0)$ с симметрией каркаса D_{nd} и фрагмент фуллерена с шести- или восьмиугольником на крышечке с обеих сторон трубки образуют нанокластер типа $Z5d_g$. Примером такого нанокластера служит структура с числом $m = 6$, и $N/2 = 9$. В геометрии его каркаса наличествуют плоскости σ_d , помимо осей симметрии. Порядок группы равен $4m$. Атомный каркас такой структуры показан на рис.20а.

Разложение π -электронного представления нанокластера проводим по той же выше схеме.

1) $G = 10$.

2) Представленный нанокластер является одним из немногих, у которых для всех базисов атомных орбиталей π -электронные представления одинаковы:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_1 + B_2 + \sum_{i=1}^5 E_i. \quad (79)$$

В итоге, π -электронное представление нанокластера записывается так:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 10A_1 + 10B_2 + 10 \sum_{i=1}^5 E_i. \quad (80)$$

г) Класс $Z5d_u$: $N/2$ – нечетное и m – нечетные числа ($m = 5, 7, N \geq 6$).

На рис.20б приведен пример нанокластера с подобной структурой. Это закрытая трубка C_{450} симметрии D_{5d} , у которой $m = 5$, $N = 22$. Рассмотрим ее электронное строение.

1) $G = 17$.

2) Среди 17 базисов выделяются 3 группы с идентичными разложениями приводимого электронного представления на неприводимые. Первая группа включает базисы 1, 2, 5 и характеризуется

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_{1g} + A_{2u} + \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (81)$$

Вторая группа включает базисы с номерами 3, 4, 6 и имеет представления:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_{1g} + A_{2u} + A_{2g} + A_{1u} + 2 \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (82)$$

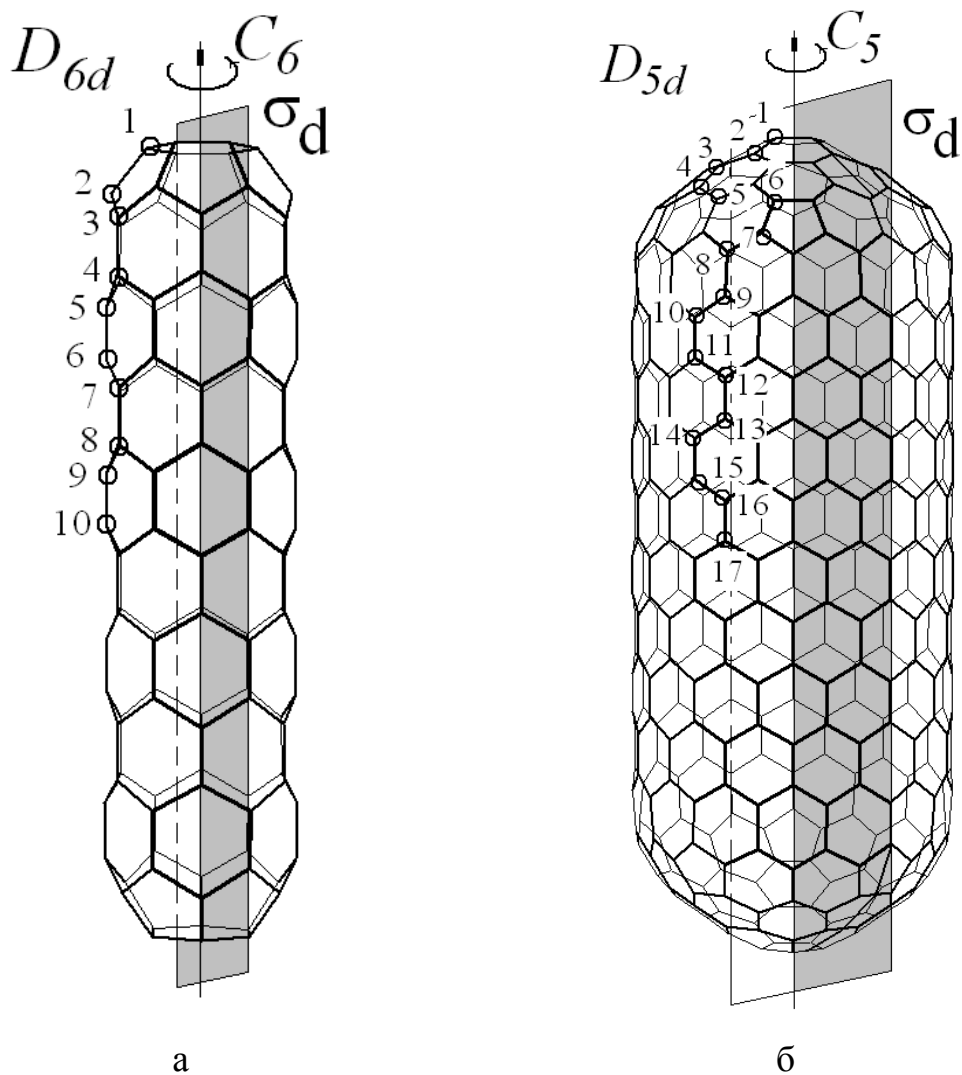


Рис. 20. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $Z5d_g$, б) класса $Z5d_u$

Третья группа образована базисами 7-17,

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 2(A_{1g} + A_{2u}) + A_{2g} + A_{1u} + 3 \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (83)$$

π – электронное представление нанокластера имеет вид:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 28A_{1g} + 28A_{2u} + 14A_{2g} + 14A_{1u} + 42 \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (84)$$

Нанокластеры типа кресло.

Атомный каркас нанотрубочек типа $A5h_g$, $A5h_u$, $A5d_u$, $A5d_u$ образован тубусом типа *кресло* и двумя фуллереновыми шапочками. В отличие от нанокластеров типа *зигзаг* группу симметрии определяет число N вместо $N/2$: N нечетное – группа симметрии D_{nh} , N четное – группа симметрии D_{nd} . Порядок оси симметрии C_n определяется числом атомов полигона на крышечке m . Таким образом следует выделить четыре разных класса *кресельных* нанотрубок:

- класс $A5h_g$ при N нечетном, m четном ($m = 6, 8$),
- класс $A5h_u$ при N нечетном, m нечетном ($m = 5, 7$),
- класс $A5d_g$ при N четном, m четном ($m = 6, 8$),
- класс $A5d_u$ при N четном, m нечетном ($m = 5, 7$).

Поскольку геометрия атомного остова определяется, как и у нанокластеров типа *зигзаг*, двумя группами симметрии: D_{nd} или D_{nh} , то ограничимся рассмотрением двух типов трубок $A5h_u$ и $A5d_u$.

Нанокластер типа $A5h_u$.

На рис.21а изображен УТН симметрии D_{5h} с числами $m = 5$, $N = 9$. Количество атомов равно ста десяти. Построим π –электронное представление.

Нанокластер класса $A5h_u$.

На рис.21а изображен УТН симметрии D_{5h} с числами $m = 5$, $N = 9$. Количество атомов – 110. Построим π –электронное представление.

1) $G = 7$.

2) У базисов 1 и 2 π –электронные представления записываются одинаково в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{1,2}) = A_1' + A_2'' + E_1' + E_2' + E_2'' + E_2'' . \quad (85)$$

Для остальных базисов π –электронные представления выглядят следующим образом:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{3-7}) = A_1' + A_1'' + A_2' + A_2'' + 2E_1' + 2E_2' + 2E_2'' + 2E_2'' . \quad (86)$$

Для π -электронной системы нанокластера можно записать:

$$\Gamma_{el}^{\pi} = 7A_1' + 5A_1'' + 5A_2' + 7A_2'' + 12E_1' + 12E_2' + 12E_2'' + 12E_2'' . \quad (87)$$

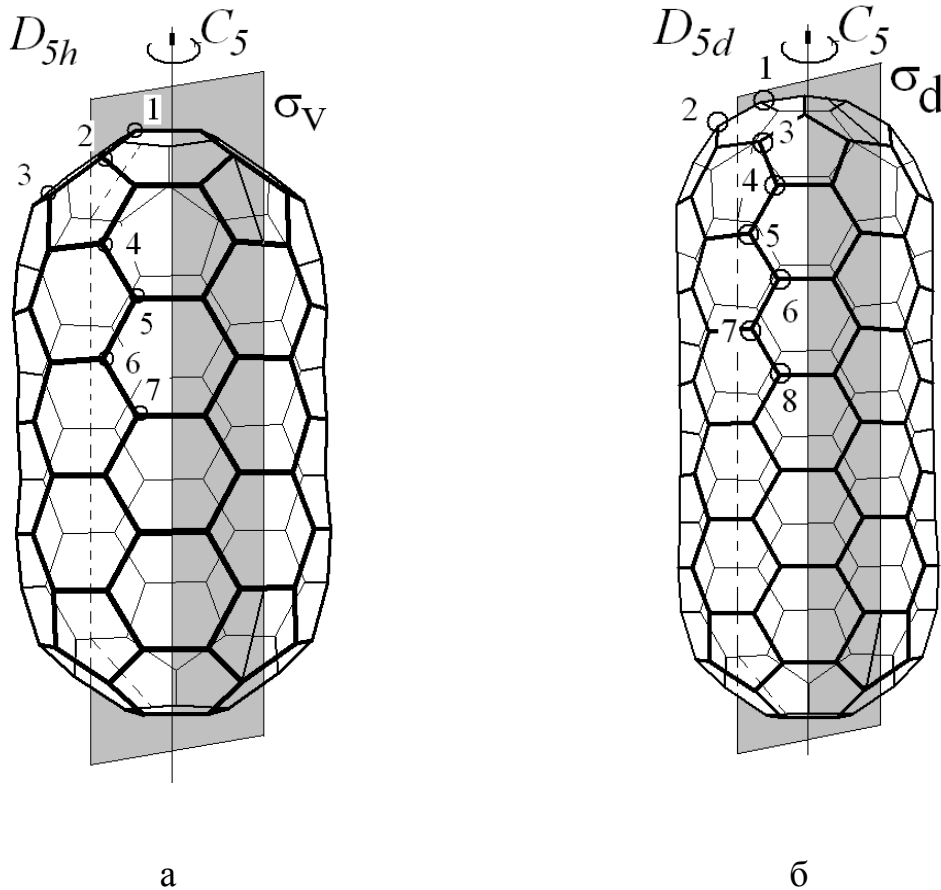


Рис.21. Топологические модели тубулярных нанокластеров: а) класса $A5h_u$, б) класса $A5d_u$

Нанокластер типа $A5d_u$.

На рис.3.8б изображен УТН симметрии D_{5d} с числами $m = 5$, $N = 12$. Количество атомов 120. Рассмотрим π -электронное представление.

1) $G = 8$.

2) У базисов 1 и 2 π -электронные представления записываются одинаково в виде:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{1,2}) = A_{1g} + A_{2u} + \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (88)$$

Для остальных базисов π – электронные представления выглядят следующим образом:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{3-8}) = A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + A_{2u} + 2 \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (89)$$

Для π – электронной системы нанокластера можно записать:

$$\Gamma_{el}^{\pi}(\varphi^{3-8}) = 8A_{1g} + 6A_{1u} + 6A_{2g} + 8A_{2u} + 14 \sum_{i=1}^2 (E_{ig} + E_{iu}). \quad (90)$$

2.3. ХАРАКТЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АКИРАЛЬНЫХ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

С помощью *базовой схемы* для ряда углеродных тубулярных нанокластеров различных топологических моделей найдены равновесные конфигурации, рассчитаны атомная и электронная структуры.

Наименьший диаметр рассматриваемых трубок – 4,05 Å (3,3), наибольший – 18,80 Å (24,0). Длина исследуемых трубок менялась от 0,5 до 24 нм. Расчет геометрических параметров каркаса и электронной структуры кластеров большей длины требует, с одной стороны, больших затрат машинного времени, а с другой – не дает дополнительной информации о свойствах нанокластера. Характер зависимости свойств нанокластера от длины выявляется, по нашим расчетам, уже при отношении длины к диаметру $L/d = 6-10$ нм. Изучение атомного каркаса и электронной структуры кластеров большего диаметра также не представляет особого интереса, поскольку длинные трубки большого диаметра по свойствам приближаются к графиту и, к тому же, отличаются радиальной деформацией вследствие взаимодействия с подложкой.

Гексагональные нанокластеры типа *кресло*

Среди большого числа трубок типа *кресло* исследованы самые тонкие трубочки. Наименьший диаметр составил $4,05 \text{ \AA}$ (3,3), наибольший – $19,00 \text{ \AA}$ (14,14). К настоящему моменту доказано, что трубки субнанометрового диаметра, такие как миниатюрные трубки (3,3), (4,4) и др., стабильны и термически устойчивы, а потому изучение их свойств представляет особый интерес (ранее подобные наноструктуры не исследовались, поскольку трубки диаметром менее одного нанометра считались метастабильными). Длина исследуемых трубок менялась от $0,23$ до 24 нм.

В таблице 6 приведены некоторые геометрические параметры каркаса и энергетические характеристики нанокластеров (3,3), (4,4), (5,5) и (6,6) различных топологических моделей.

Каждому кластеру соответствует свой набор значений геометрических параметров гексагонов атомной решетки, вычисленных минимизацией полной энергии кластера. Общими свойствами для всех нанокластеров являются: 1) уменьшение потенциала ионизации с ростом длины, 2) сужение энергетической щели электронного спектра с увеличением длины.

Отметим также, что с увеличением длины и диаметра энергия на связь, энтальпия и энергия на атом уменьшаются. Характер уменьшения энергии кластера, приходящейся на атом, можно видеть на рис. 22.

Отличительной особенностью тубулярных нанокластеров типа *кресло* является осцилляция двух энергетических характеристик – потенциала ионизации и энергетической щели электронного спектра, при увеличении длины нанотрубки. Эта особенность была обнаружена нами в ходе исследования эмиссионных свойств коротких нанотрубок при помощи *базовой схемы*. Позже аналогичные результаты были получены другими методами: с помощью альтернативной параметризации модели сильной связи и методом *ab initio*.

Таблица 6

Параметры нанокластеров типа $A6d_u$ и $A6h_u$, $A6d_g$ и $A6h_g$

Кол-во атомов	Длина, Å	E_{atom} , эВ/атом	$\Delta H_{f(C_n)}^0$, ккал моль · атом	E_b , эВ	I_P , эВ	E_g , эВ
нанокластер (3,3) $d = 4,10$ Å						
30 ($A6h_u$)	4,78	-42,30	26,85	6,26	6,74	0,76
48 ($A6d_u$)	8,50	-42,52	21,59	6,49	6,57	0,49
66 ($A6h_u$)	12,20	-42,64	19,00	6,60	6,49	0,35
84 ($A6d_u$)	15,90	-42,70	17,47	6,67	6,46	0,31
102 ($A6h_u$)	19,59	-42,75	16,47	6,71	6,43	0,36
120 ($A6d_u$)	23,28	-42,78	15,77	6,74	6,41	0,29
156 ($A6d_u$)	30,67	-42,82	14,84	6,78	6,34	0,27
540 ($A6d_u$)	101,91	-43,05	22,08	6,47	6,13	0,05
нанокластер (4,4) $d = 5,52$ Å						
96 ($A6d_g$)	13,4	-42,80	15,16	6,77	6,27	0,24
168 ($A6h_g$)	24,5	-42,94	12,13	6,90	6,20	0,16
192 ($A6d_g$)	28,209	-42,96	11,62	6,92	6,18	0,11
216 ($A6h_g$)	31,902	-42,97	11,22	6,94	6,16	0,06
664 ($A6h_g$)	100,9	-43,07	9,02	7,04	6,10	0,04
нанокластер (5,5) $d = 6,84$ Å						
50 ($A6h_u$)	4,88	-42,39	24,67	6,36	6,30	0,20
80 ($A6h_u$)	8,55	-42,70	17,55	6,67	6,26	0,15
140 ($A6d_u$)	15,88	-42,91	12,72	6,88	6,18	0,43
170 ($A6h_u$)	19,55	-42,96	11,57	6,93	6,15	0,05
390 ($A6h_u$)	46,42	-43,09	10,52	7,87	6,15	0,01
нанокластер (6,6) $d = 8,36$ Å						
96 ($A6d_g$)	8,51	-42,75	16,37	6,72	6,36	0,45
168 ($A6d_g$)	15,92	-42,95	11,76	6,92	6,25	0,28
252 ($A6h_g$)	24,50	-43,04	9,64	7,01	6,18	0,25

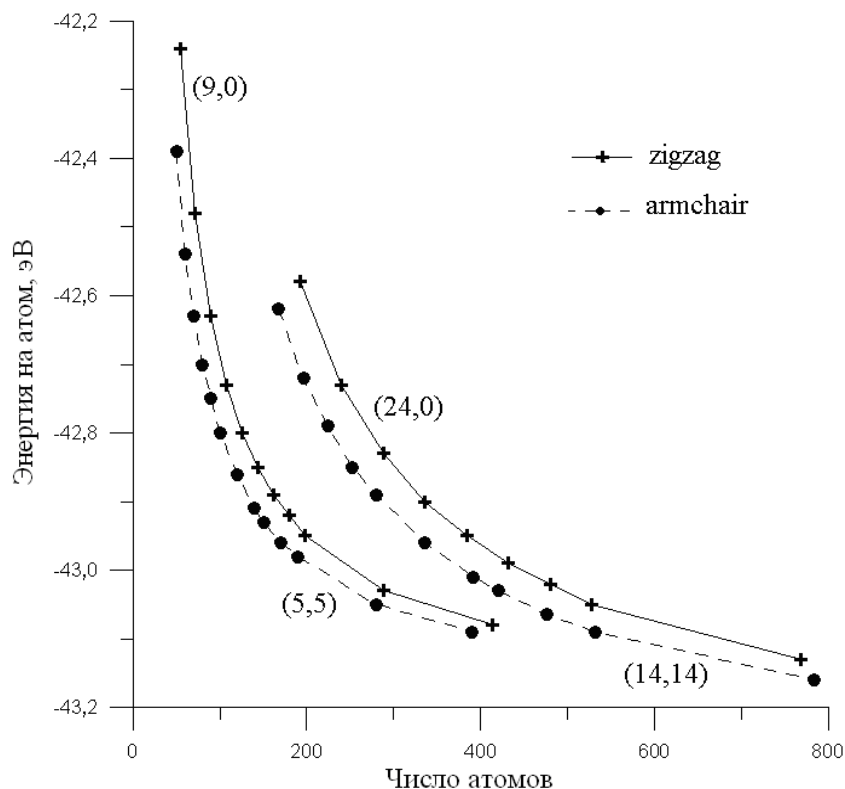
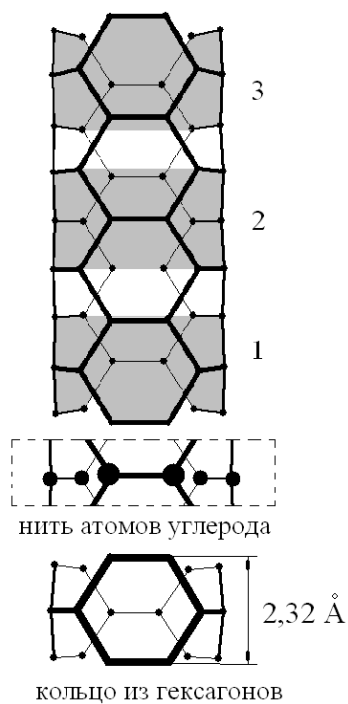


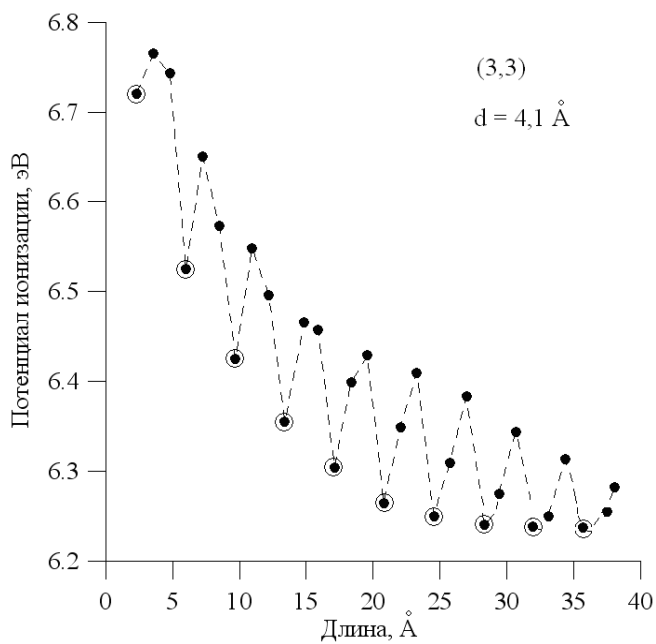
Рис. 22. Изменение энергии, приходящейся на атом нанокластера, с увеличением числа атомов в каркасе

На рис. 23 изображены зависимости IP нанокластеров (3,3) и (12,12) от длины каркаса. Наименьшим по числу атомов стабильным кластером является структура, представляющая собой кольцо из гексагонов. Далее кольцо наращивается *нитями* из атомов углерода, как показано на рис. 23а, 23в. При этом уменьшение потенциала ионизации с ростом длины каркаса носит осциллирующий характер (зависимость отмечена пунктирной прямой на рис. 23б, 23г). Заметим, что осциллировала и уменьшающаяся величина энергетической щели НОМО-LUMO.

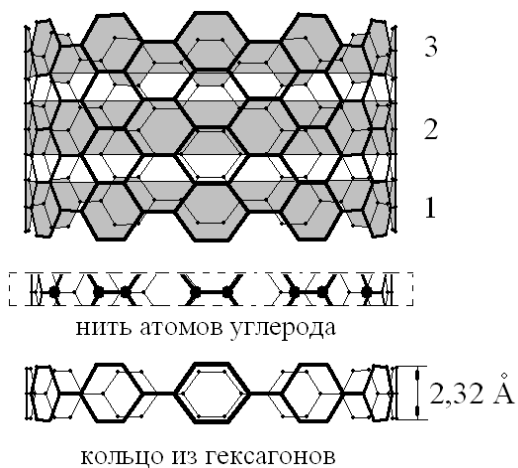
В случае наращивания каркаса присоединением к исходному кольцу из гексагонов (секции 1 на рис. 23а, 23в) целых фрагментов 2, 3 и т.д. – таких же колец, потенциал ионизации монотонно убывает с ростом длины (точки взяты в кружки на рис. 23б, 23г). То есть минимумы потенциала ионизации отвечают нанокластерам, содержащим целое число гексагоновых колец – секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 23.



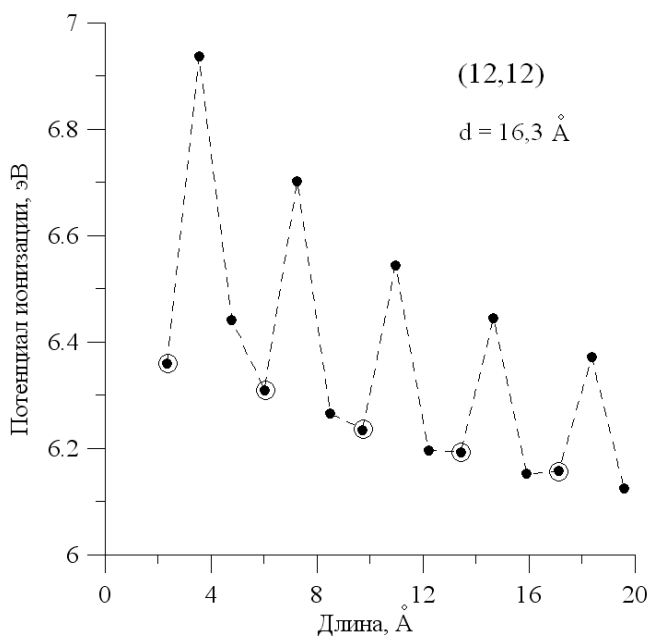
а



б



в



г

Рис. 23. Изменение потенциала ионизации нанокластера *кресло* с длиной (при фиксированном диаметре): а) кластер (3,3), б) кластер (12,12). Длина увеличивается присоединением нитей из атомов углерода (пунктир-

ная линия) или кольцами из шестиугольников (точки отмечены кружками). Причины осцилляции потенциала ионизации дискутировались в. Устойчивого мнения к настоящему моменту не выработано. Можно в общих чертах заключить, что причиной, по всей видимости, является особый характер распределения плотности электронного заряда молекулярных орбиталей, соответствующих НОМО- и ЛУМО-уровням, что приводит к явлению неравномерного распределения заряда по атомам вдоль оси трубки: наибольший отрицательный заряд наблюдается на концах трубки. Особо отметим, что максимум плотности электронного заряда наблюдается на концах кластера, содержащего целое число секций, подобных 1, 2, 3 на рис. 23.

Изучение электронной структуры кластеров показало, что распределение электронной плотности МО, соответствующей НОМО-уровню, отличается у всех кластеров с минимальным *IP избытком* заряда на краевых атомах (2-3% от общего заряда МО). У кластеров с максимальным значением *IP избыток* заряда приходится на атомы середины каркаса: 2-3,5 % от общего заряда МО. В итоге, можно предположить, что УТН, содержащие целое число секций (подобных 1, 2, 3 на рис. 23а,в), будут более стабильными по сравнению с другими УТН.

Явление осциллирующего уменьшения потенциала ионизации кластера с увеличением его размера наблюдалось ранее для металлических кластеров и экспериментально, и в результате численного моделирования, хотя объяснения природы этого явления не давалось.

Однако, в данной работе автор не ставит перед собой цель выявить причину осцилляции потенциала ионизации. Для успешного применения нанокластеров в электронных приборах, в частности в устройствах нано- и микроэлектроники необходимо найти структуры с лучшими эмиссионными свойствами, т.е. наименьшим потенциалом ионизации.

По результатам проведенной систематизации тубулярных нанокластеров такие нанокластеры выявлены. Наименьшим потенциалом ионизации характеризуются нанокластеры (m,m) топологических моделей $A6d_u$, $A6h_u$, $A6d_g$, $A6h_g$ с химической формулой C_{6km} (k – натуральное число).

Мы установили признак топологии тубулярных нанокластеров диаметра d с наименьшим потенциалом ионизации. Выясним, как меняется потенциал ионизации с увеличением диаметра при фиксированном отношении длины к диаметру. Для этого из ряда кластеров (m,m) выбраны те, для которых $L/d = 1,2-1,5$ и $3,8-4,0$. На рис.3.24а (рис.3.24б будет обсуждаться в следующем пункте пособия) приведены графики зависимостей потенциала ионизации трубок C_{6km} от диаметра. Они демонстрируют уменьшение величины IP с увеличением диаметра.

На основе полученных результатов можно заключить, что среди тубулярных нанокластеров типа *кресло* пониженным потенциалом ионизации обладают как тонкие, так и широкие: отношение L/d должно быть равным 10 и более. В итоге пониженным потенциалом ионизации среди нанокластеров (m,m) топологических моделей $A6d_u$, $A6h_u$, $A6d_g$, $A6h_g$ обладают кластеры C_{6km} (k – натуральное число) при выполнении условия $k=8m$. Общим свойством для всех является нулевой дипольный момент.

Гексагональные некиральные тубулярные нанокластеры *зигзаг*

Среди большого числа трубок типа *зигзаг* здесь представлены результаты исследования тонких УТН и кластеров среднего диаметра: от $(4,0)$ диаметром $3,34 \text{ \AA}$ до $(24,0)$ – $18,80 \text{ \AA}$. Диапазон изменения диаметра и длины (от $0,23$ до 24 нм) трубок отвечает представленным выше трубкам типа *кресло*. Экспериментальное и теоретическое изучение, показало, что миниатюрные трубки *зигзаг*, несмотря на малый диаметр $\sim 0,4 \text{ нм}$, ведут себя стабильно. Некоторые теоретические расчеты обнаружили у этих трубок свойства, резко отличающиеся от ожидаемых. Так, например, по расчетам, нанокластер $(4,0)$, содержащий 64 атома, будет характеризоваться металлическими свойствами вместо полупроводниковых, согласно числу m его киральности. Устоявшегося мнения о свойствах миниатюрных малоатомных тубулярных нанокластеров к настоящему моменту нет, поэтому они привлекают к себе все большее внимание.

В таблице 7 приведены некоторые геометрические и энергетические параметры кластеров (9,0) и (6,0) диаметрами 7,20 Å и 4,84 Å топологических моделей $Z6d_u$ и $Z6h_u$, $Z6d_g$ и $Z6h_g$: длина, энтальпия, энергия на атом E_{atom} , IP, E_g , энергия связи E_b . Каждому УТН соответствует свой набор значений N_1, N_2, N_3 , вычисленных минимизацией полной энергии кластера.

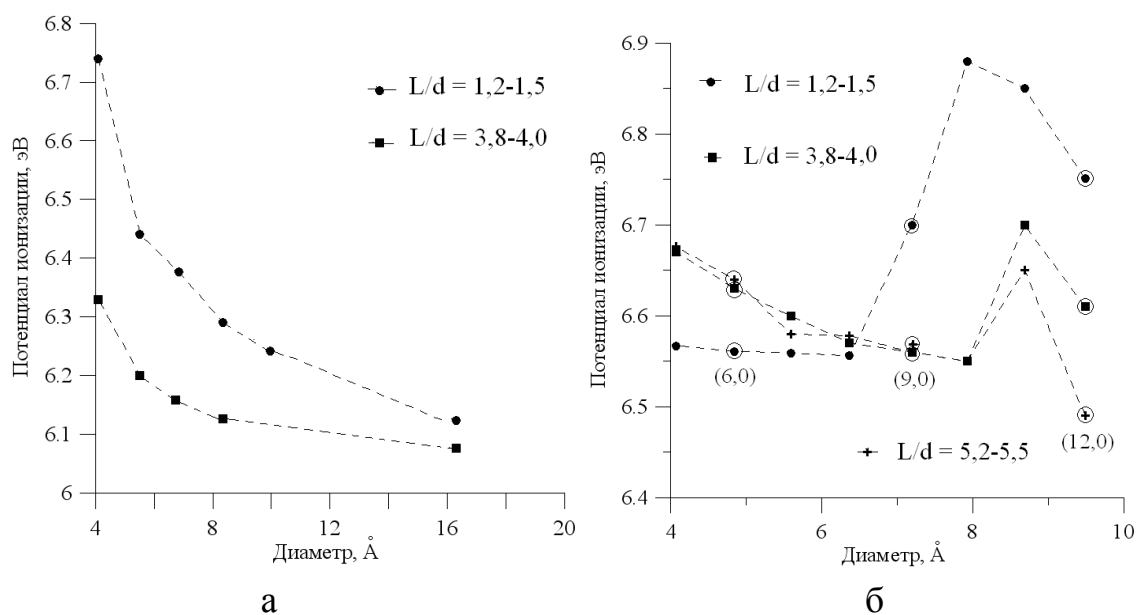


Рис.24. Зависимость потенциала ионизации от диаметра: а) тубулярных нанокластеров типа *кресло*, б) тубулярных нанокластеров типа *зигзаг*

Как видно из данных таблицы 7, независимо от типа топологической модели энергия на атом и энтальпия монотонно убывают с увеличением длины кластера. Характер убывания энергии на атом E_{atom} демонстрирует рис.22, на котором приведены кривые изменения E_{atom} с увеличением длины для кластеров (9,0) и (24,0). Оба кластера не имеют постоянного диаметра вдоль оси цилиндра: изменение диаметра составляет 0,2 % и 0,1 %, соответственно. Угол пирамидализации меняется у кластера (9,0) – от 5,84° (в середине каркаса) до 5,89° (в приконцевой области), у кластера (24,0) – от 2,16° до 2,18°. Гибридизацию электронных облаков каркаса можно оценить как $sp^{2,13}$.

Таблица 7

Параметры нанокластеров моделей $Z6d_u$ и $Z6h_u$, $Z6d_g$ и $Z6h_g$

Кол-во атомов	Длина, Å	E_{atom} , эВ/атом	$\Delta H_{f(C_n)}^0$, ккал моль · атом	E_b , эВ	I_P , эВ	E_g , эВ
кластер (9,0) $d = 7,20$ Å						
36 ($Z6h_u$)	2,51	-42,37	25,11	6,34	7,03	1,91
54 ($Z6d_u$)	4,94	-42,24	28,13	6,24	6,94	0,34
72 ($Z6h_u$)	7,03	-42,48	22,60	6,44	6,77	0,25
90 ($Z6d_u$)	9,15	-42,63	19,6	6,6	6,68	0,11
108 ($Z6h_u$)	11,26	-42,73	16,92	6,69	6,56	0,00
126 ($Z6d_u$)	13,38	-42,80	15,25	6,77	6,56	0,01
144 ($Z6h_u$)	15,50	-42,85	14,09	6,81	6,56	0,00
162 ($Z6d_u$)	17,61	-42,89	13,18	6,86	6,56	0,00
180 ($Z6h_u$)	19,72	-42,92	12,49	6,89	6,56	0,00
198 ($Z6d_u$)	21,84	-42,95	11,80	6,92	6,56	0,00
288 ($Z6h_u$)	32,42	-43,03	9,96	6,70	6,56	0,00
414 ($Z6d_u$)	46,63	-43,08	8,81	7,05	6,56	0,00
кластер (6,0) $d = 4,84$ Å						
24 ($Z6h_g$)	2,73	-42,13	30,59	6,1	6,23	0,25
36 ($Z6d_g$)	4,85	-42,11	31,1	6,08	6,61	0,15
48 ($Z6h_g$)	6,99	-42,34	25,90	6,30	6,56	0,01
60 ($Z6d_g$)	9,18	-42,48	22,65	6,45	6,62	0,08
72 ($Z6h_g$)	11,31	-42,58	20,37	6,54	6,62	0,17
84 ($Z6d_g$)	13,43	-42,65	18,77	6,61	6,63	0,24
96 ($Z6h_g$)	15,55	-42,70	15,57	6,67	6,63	0,28
108 ($Z6d_g$)	17,68	-42,74	16,65	6,70	6,63	0,32
120 ($Z6h_g$)	19,80	-42,77	15,92	6,74	6,63	0,35
252 ($Z6d_g$)	43,21	-42,92	12,49	6,89	6,57	0,28
264 ($Z6h_u$)	45,33	-42,93	12,35	6,89	6,55	0,26

Неоднозначно выглядит картина изменения величины IP . На рис.24б хорошо видно, что с увеличением диаметра трубки при фиксированном отношении L/d уменьшение величины IP сменяется и возрастанием, затем снова IP убывает (кружками на рисунке отмечены УТН с числом m , кратным трем). Данные рис.24б существенно дополняют признаки нанокластеров типа *zigzag* с пониженным потенциалом ионизации, позволяя среди уже упомянутых трубок $(m,0)$ с числом m кратным трем выделить кластеры с характерным параметром $L/d \geq 10$. На рис.25 показаны зависимости величины IP от длины атомного остова для кластеров $(4,0)$, $(8,0)$, $(6,0)$, $(9,0)$. Длина увеличивается присоединением нитей из атомов углерода. На рис.25а – данные для кластеров с числом m кратным трем (и, соответственно, с металлическими свойствами), на рис.25б – для трубок с полупроводниковыми свойствами. Из приведенных выше данных видно, что пониженным потенциалом ионизации обладают трубки $(m,0)$, где m кратно трем. Заметим, что способ наращивания каркаса УТН типа *zigzag* не определяет характер изменения IP с увеличением длины. Можно заключить, что среди кластеров $(m,0)$ пониженным значением потенциала ионизации будут характеризоваться те, у которых параметр m кратен трем, а длина и диаметр удовлетворяют неравенству $L/d \geq 10$. У всех, без исключения, УТН Z6 дипольный момент отсутствует.

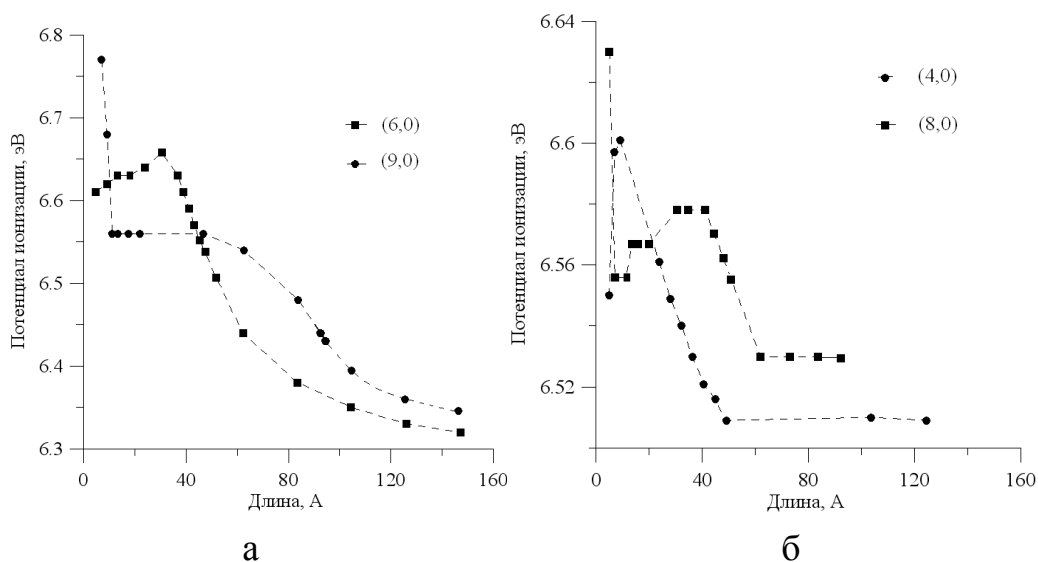


Рис. 25. Изменение потенциала ионизации (при фиксированном диаметре): а) кластеры $(6,0)$ и $(9,0)$, б) кластеры $(4,0)$ и $(8,0)$

2.4. ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЕНТАГОН-ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ АКИРАЛЬНЫХ ТУБУЛЯРНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

С помощью *базовой схемы* для ряда пентагон-гексагональных УТН различных топологических моделей найдены равновесные конфигурации, рассчитаны атомная и электронная структуры.

Наименьший диаметр рассматриваемых трубок – 4,84 Å (6,0). Длина исследуемых трубок менялась от 0,6 до 2,5 нм, диаметр – в пределах 4,5-14 нм. Как и в случае гексагональных УТН, рассматривать пентагон-гексагональные трубки большого диаметра ≥ 20 нм также не представляет особого интереса: длинные трубки большого диаметра по свойствам приближаются к графиту и подвержены радиальной деформации из-за взаимодействия с подложкой. На рис.26 представлены зависимости энергии, приходящейся на атом, от длины для кластеров типов Z5 и A5. Для обоих типов УТН с ростом числа атомов в каркасе энергия, приходящаяся на один атом, уменьшается. Это качество присуще как пентагон-гексагональным УТН, так и гексагональным. Из сравнения графиков, представленных на рис.22 и 26, видно, что по энергии пентагон-гексагональные УТН более стабильны, чем гексагональные. К тому же, с увеличением диаметра трубки становятся все более и более стабильными, что хорошо видно из графиков рис.26. В расчете геометрических параметров каркаса и электронной структуры кластеров применялись методы теории групп точечной симметрии.

Пентагон-гексагональные нанокластеры с тубусом типа *кресло*

Среди большого разнообразия пентагон-гексагональных трубок с тубусом типа *кресло* исследованы наиболее тонкие трубочки. Наименьший диаметр составил 6,92 Å (4,4), наибольший – 13,70 Å (14,14). Длина исследуемых трубок менялась от 0,7 до 2,4 нм.

Для УТН типа A6 было показано, что с наращиванием каркаса потенциал ионизации уменьшается: монотонно при послойном наращивании и с осцилляциями при наращиваниями нитями из атомов углерода (рис.23).

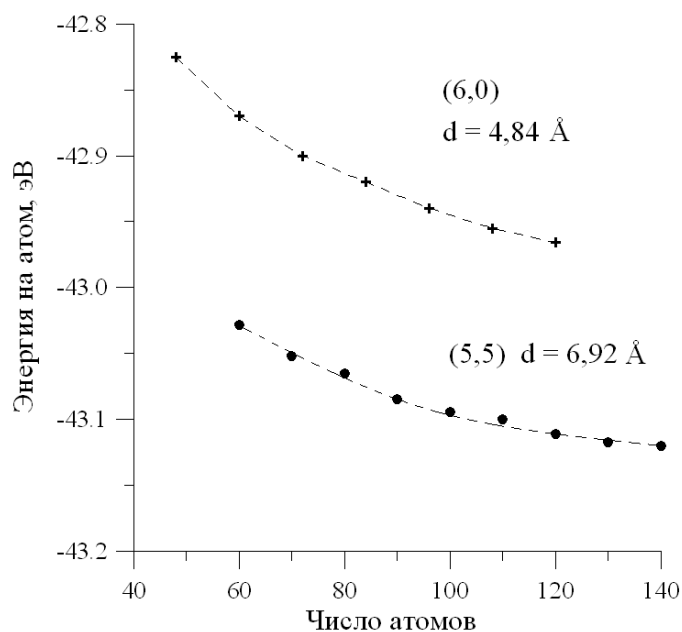


Рис.26. Изменение энергии, приходящейся на атом пентагон-гексагонального нанокластера, с увеличением числа атомов в каркасе

Такой же сложный характер зависимости потенциала ионизации от длины каркаса УТН наблюдается и у кластеров типа *A5*. Только под наращиванием каркаса понимается теперь удлинение тубуса (при неизменно сохраняющихся фуллереновых шапочках на концах). Техника удлинения прежняя, как показано на рис.23а и в – *послойно* и *нитями*. На рис.27 представлена зависимость потенциала ионизации от длины: кружками отмечены точки, соответствующие *IP* нанокластеров с послойным увеличением длины каркаса тубуса. Хорошо видно, что потенциал ионизации УТН *A5* осциллирует с шагом три, как и УТН *A6*.

Осциллирующее уменьшение с ростом длины каркаса наблюдается и для энергетической щели. Причем, величина щели с ростом длины стремится к нулю, что согласуется с данными для трубок типа *кресло*, обладающих металлической проводимостью.

Можно сказать, что осциллирующий характер изменения потенциала ионизации с увеличением длины каркаса присущ УТН типа *кресло*, независимо от присутствия/наличия фуллереновых шапочек на концах. Причиной является неравномерное распределение электронной плотности по длине каркаса. На рис.28 представлены два нанокластера типа *A5*: C_{80} и C_{90} .

IP первого кластера соответствует локальному минимуму, второго – максимуму. Из данных рисунка хорошо видно, что у кластера с пониженным IP плотность электронного заряда на концах меньше. Это характерно и для гексагональных и для пентагон-гексагональных УТН.

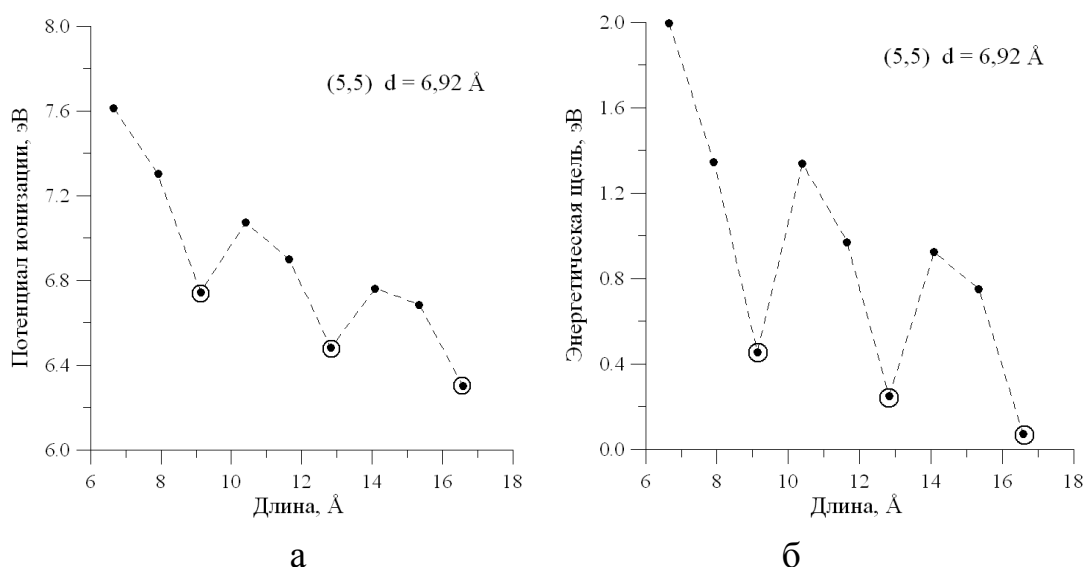


Рис. 27. Изменение энергетических характеристик нанокластера типа *кресло* (5,5) с увеличением длины: а) изменение потенциала ионизации, б) изменение энергетической щели. Пунктирная линия: длина каркаса увеличивается присоединением нитей из атомов углерода; точки в кружках: наращивание кольцами из шестиугольников

В таблице 8 приведены некоторые геометрические параметры каркаса нанокластера *A5* с тубусом типа (5,5). Энтальпия нанокластера равна 7,89 ккал/моль·атом, энергия связи – 7,09 эВ. В таблице указаны пятнадцать длин связей, семь радиусов и координаты окружностей с атомами. Таблицу сопровождает рис.29. Из приведенных данных следует, что атомный каркас характеризуется нерегулярностью вдоль оси симметрии тубуса. Заметные колебания диаметра наблюдаются в области фуллереновых шапочек: по сравнению со средним диаметром 3,31 Å они составляют 4,5-13,6 %. В тубусе отклонение от среднего незначительны: 3,6 %. Характерной особенностью для УТН типа *A5* и *A6* является нулевой дипольный момент.

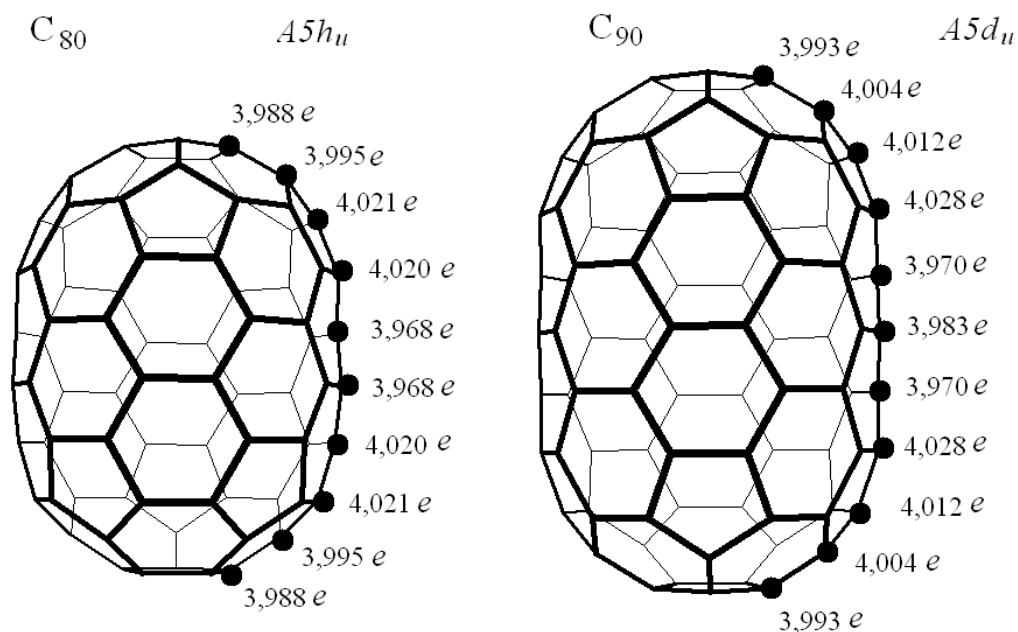


Рис.28. Распределение заряда валентных электронов по атомам вдоль оси симметрии тубуса у нанокластеров C₈₀ и C₉₀ (e – абсолютная величина заряда электрона)

Таблица 8

Геометрические и энергетические параметры нанокластеров топологической модели A5 с тубусом (5,5)

№ п/п	Длины связей r , Å	Радиусы $d/2$, Å	Координата z , Å
1.	1,24	2,86	0,74
2.	1,40	3,03	1,52
3.	1,45	3,46	2,77
4.	1,39	3,51	3,98
5.	1,45	3,46	5,21
6.	1,44	3,43	6,44
7.	1,44	3,43	7,68
8.	1,41	3,43	8,91
9.	1,43	3,43	10,14
10.	1,42	3,43	11,38
11.	1,44	3,43	12,60
12.	1,42	3,43	13,81
13.	1,43	3,43	15,07
14.	1,42	3,43	15,85
15.	1,43	3,43	L = 16,59

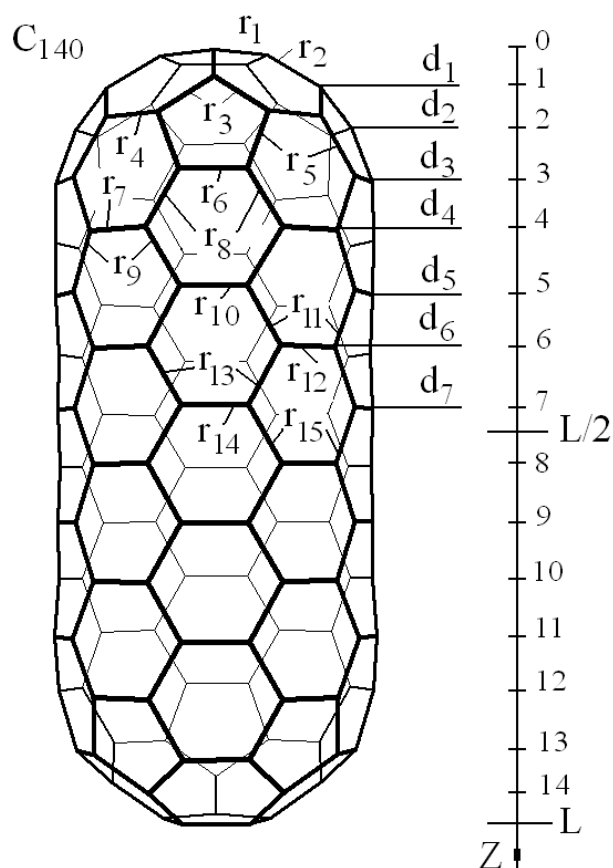


Рис.29. Каркас нанокластера C_{140} с тубусом типа (5,5)

Пентагон-гексагональные нанокластеры с тубусом типа *зигзаг*

Диапазон исследованных пентагон-гексагональных нанокластеров с тубусом типа *зигзаг* характеризуется диаметром $4,8 \text{ \AA} - 11,60 \text{ \AA}$.

В таблице 3.4 приведены некоторые геометрические и энергетические параметры одного из подобных УТН – кластера (6,0), диаметр тубуса которого равен $4,84 \text{ \AA}$. В таблице указаны семь длин связей, пять радиусов и координаты окружностей с атомами. Таблицу сопровождает рис.30.

На рис.31 демонстрируется изменение потенциала ионизации и энергетической щели УТН (6,0) типа Z5 при наращивании тубуса УТН (*нити*). В целом, можно сказать, что оба этих энергетических параметра уменьшаются с удлинением тубуса. Энергетическая щель стремится к нулевому значению, что отвечает известным сведениям о трубках (m,0) с числом m, кратным трем.

Таблица 9

Параметры нанокластеров топологической модели $Z5$ с тубусом (6,0)

№ п/п	Длины связей r , Å	Радиусы $d/2$, Å	Координата z , Å
1.	1,42	2,30	1,18
2.	1,47	2,45	1,90
3.	1,43	2,47	3,33
4.	1,43	2,43	4,01
5.	1,44	2,41	5,44
6.	1,43	2,41	6,14
7.	1,44	2,41	7,57
8.	1,43	2,41	8,26
9.	1,43	2,41	9,68
10.	1,43	2,41	10,40
11.	1,43	2,41	$L = 11,58$

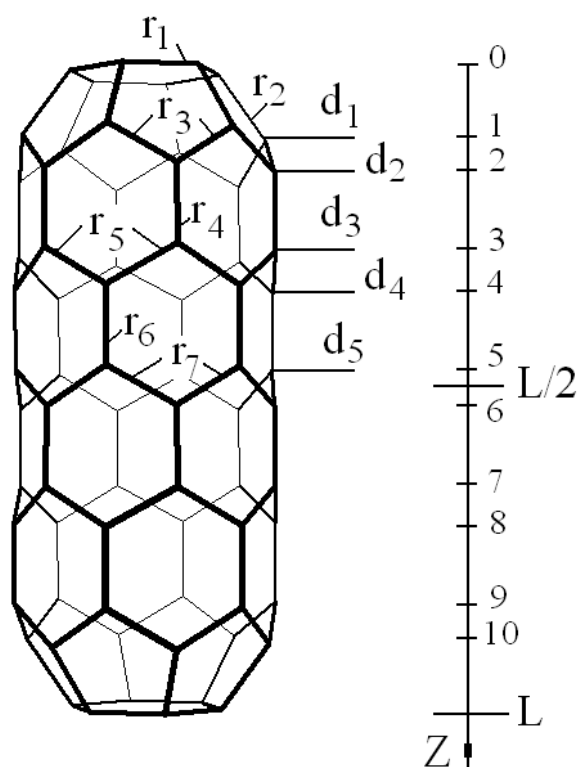


Рис.30. Каркас нанокластера C_{72} с тубусом типа (6,0)

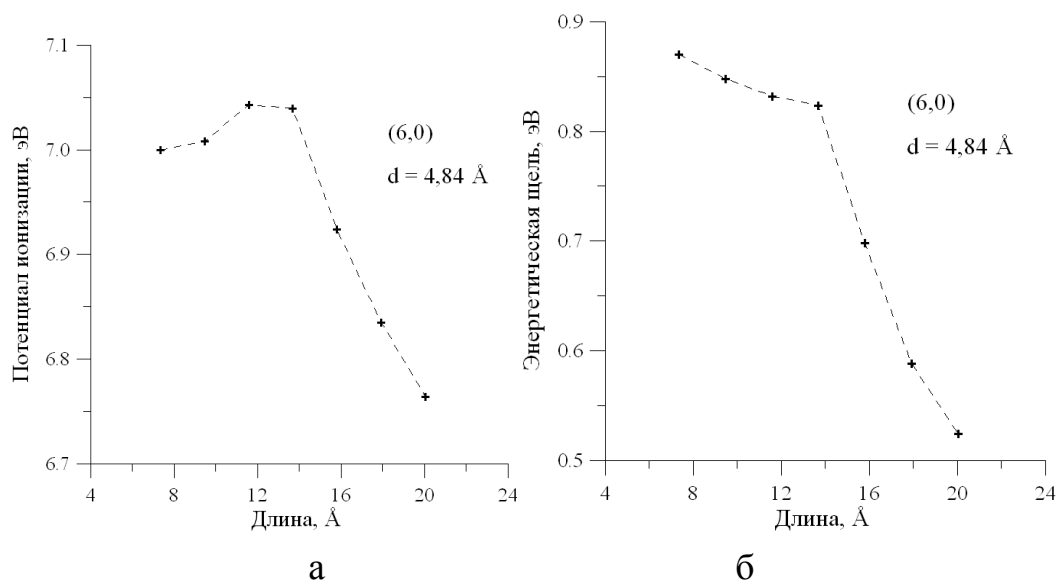


Рис. 31. Изменение энергетических характеристик нанокластера типа *зигзаг* (6,0) с увеличением длины: а) изменение потенциала ионизации, б) изменение энергетической щели. Длина каркаса увеличивается присоединением нитей из атомов углерода

2. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И НАНОТРУБОК В ЭЛЕКТРОННЫХ НАНОУСТРОЙСТВА

Создание композита УНТ-Si позволяет повысить емкость батареи. Добавление УНТ в литийсодержащие электродные материалы позволяет повысить ток заряда и разряда батареи. Формирование токоприемников на основе УНТ позволяет создавать гибкие аккумуляторные батареи. Все это возможно стало за счет применения в качестве проводников углеродных нанотрубок. На рис.32 приведены фотографии, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) композитов на основе углеродных нанотрубок и меди [75]. Композиты созданы в НПК «Технологический центр».

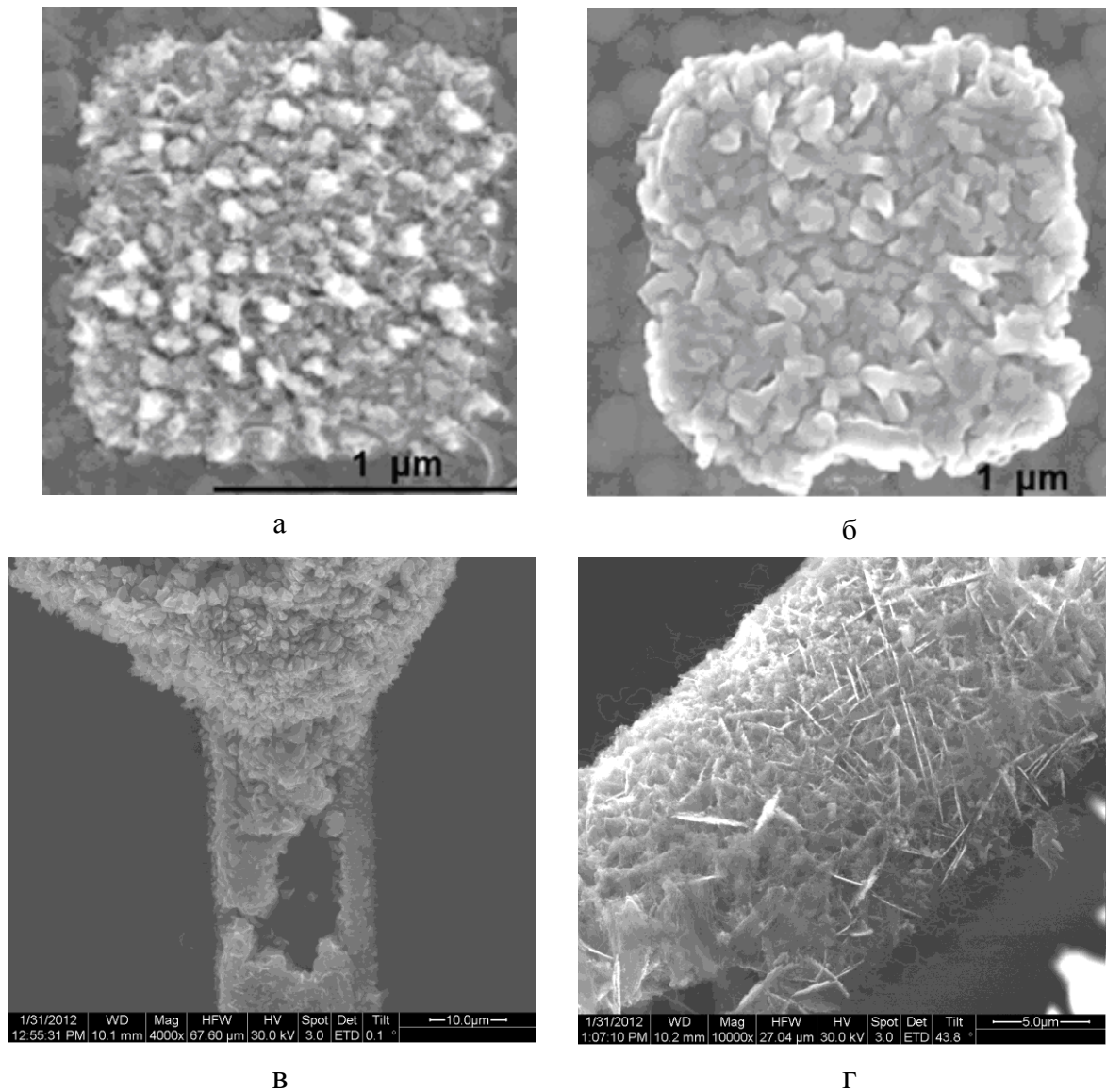


Рис. 32. Композиты на основе УНТ для создания проводников [75]

Углеродные нанотрубки служат сегодня и для создания антенны на их основе. На рис.33а приведены схематические чертежи процесса измерения излучения микрополосковой прямоугольной антенны. Следующий рисунок (рис.33б) демонстрирует диаграммы излучения в плоскости x-z микрополосковой прямоугольной антенны размером $5 \times 2 \text{ см}^2$ с (кружки) и без (квадраты) УНТ массива, измеренного при трех частотах: (1) 0,8 ГГц, (2) 1,0 ГГц, и (3) 1,5 ГГц.

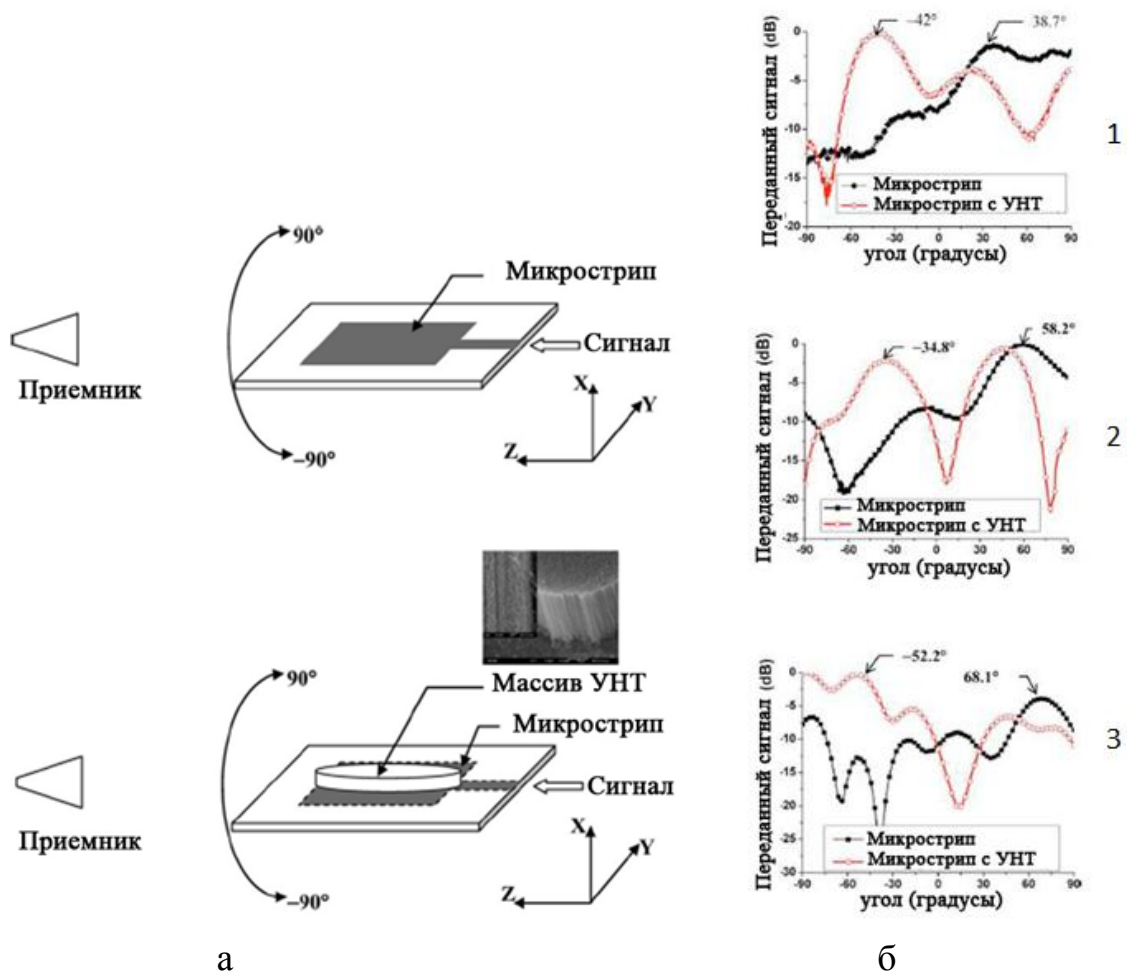


Рис.33. Антенна на УНТ [76]

Как мы увидели на предыдущем примере применения УНТ, композиты являются перспективным материалов в электронных устройствах. Другим подобным примером является анодный материал на основе соединения УНТ/кремний. Рис.34 показывает схематичное расположение трубок в подобной пленке и анодный материал. Подобный материал уже применяется в новом поколении литиевых батарей и аккумуляторов [77]. Рис.34а показывает композитную пленку, ее строение, до и после процесса разрядки-зарядки, рис.б, в. – РЭМ-изображения композитной пленки. Фотографии демонстрируют структуру пленки и четко показывают конфигурацию нанотрубок в ней.

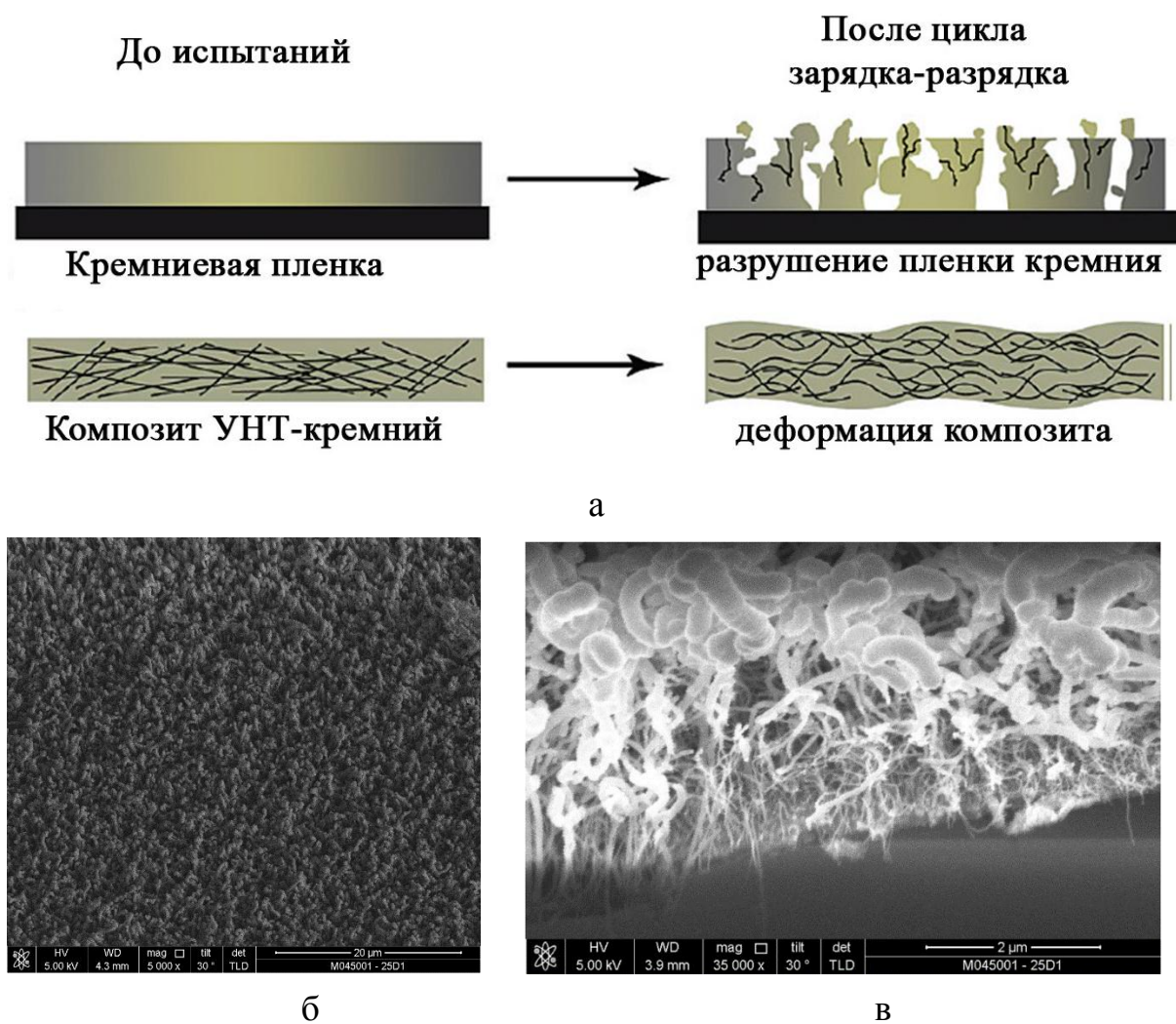
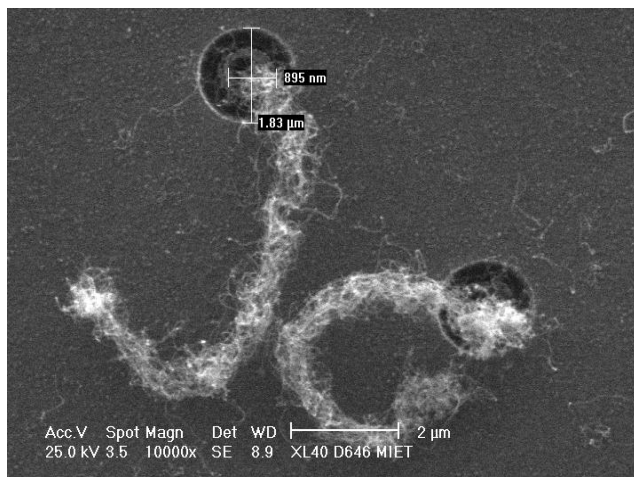
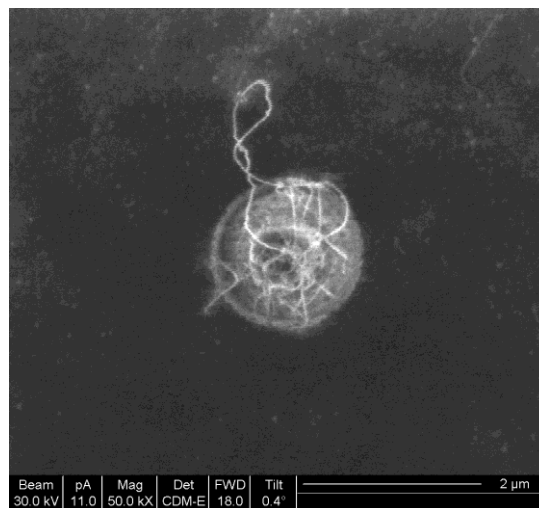


Рис.34. Анодный материал для литиевых батарей [77]

Как мы увидели на этих рисунках, нанотрубки могут принимать любые конфигурационные положения в композите. Это свойства уже применяется в решении задач 3D-сборки. Обеспечивается это контролем над синтезом нанотрубок, как демонстрируется на рис.35. На нем приведены РЭМ изображения УНТ выращенных в контактных окнах на установке УНТ-3: (а) длительность синтеза 10 мин, (б) длительность синтеза 2 мин (НПК «Технологический центр»).



а



б

Рис.35. Синтез УНТ: а) длительность синтеза 10 мин, б) 2 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии проведены принципы классификации фуллеренов и углеродных нанотрубок. Наглядно продемонстрировано как можно провести классификацию. Проведена классификация многослойных фуллеренов с высокосимметричными I_h - и T_d -оболочками. В качестве классификационных признаков, в отличие от общепринятого способа соотнесения их к той или иной группе симметрии, использованы закономерности в ориентации пентагонов относительно друг друга, осей и плоскостей симметрии, количестве и расположении гексагонов, позиционировании оболочек по отношению к центру масс нанообъекта. Выделены следующие классы T_d - и I_h -однослойных фуллеренов:

– три класса T_d -фуллеренов: $A_m a_n$, $A_k b_n$ и $B_k b_n$, которые отличаются ориентацией троек пятиугольников относительно вершины, середины ребра и центра грани базового тетраэдра клетки T_d -фуллерена. Числа m и k ($m=0,1,2,\dots$, $k=1,2,3,\dots$) задают количество гексагонов вблизи вершины тетраэдра; n – количество гексагонов, разделяющих соседние тройки пентагонов.

– два класса I_h -фуллеренов A_n и B_n , которые различаются ориентацией пентагонов друг относительно друга ($n=1,2,3,\dots$).

Все двухслойные фуллерены делятся на два класса: 1) фуллерены, у которых центры масс оболочек совпадают (центрированные фуллерены); 2) фуллерены, у которых центр масс внутреннего объекта смещен по отношению к центру масс внешнего (фуллерены с нецентральной эффектом). Центральное позиционирование внутреннего фуллерена исключает его диффузию внутри внешней оболочки и предопределяет ориентационное плавление. У нанокластеров с нецентральной эффектом возможна диффузия внутреннего объекта. Предложенная классификация одно- и двухслойных фуллеренов предопределяет конфигурацию и свойства кластеров с числом слоев, большим двух: кластер с любым числом слоев можно последовательно рассматривать как совокупность двухслойных и по аналогии с двухслойными можно судить о его свойствах. Разработана

методика выявления топологических моделей стабильных фуллеренов. С помощью нее выявлены характерные признаки топологических моделей стабильных фуллеренов и установлены *новые физические закономерности* для углеродных нанокластеров:

– стабильными T_d -фуллеренами являются такие, в каркасе которых группы из трех несмежных пентагонов направлены вершинами к оси симметрии третьего порядка (расстояние до оси может быть любым) и при этом соседние группы разделены одним или пятью гексагонами;

– все I_h -фуллерены с изолированными пентагонами стабильны и других признаков стабильности у них нет.

Предложенные автором *классификации* I_h - и T_d -фуллеренов и многослойных фуллеренов с I_h - и T_d -оболочками являются исчерпывающими и позволяют построить модели всех стабильных нанокластеров этих видов.

Также в пособии приведена классификация акиральных однослойных тубулярных бездефектных нанокластеров. Выделены два класса: *гексагональные* (каркас образован гексагонами из атомов углерода) – трубки с открытыми концами, и *пентагон-гексагональные* (в каркасе присутствуют пентагоны) – закрытые фуллереновыми колпачками. Для каждого типа нанотрубок определены четыре класса Zh , Zd , Ah , Ad – трубки *зигзаг* (Z) и трубки *кресло* (A) с симметрией D_{nh} (Zh , Ah) и D_{nd} (Zd , Ad). Принадлежность тому или иному подклассу определяется числом атомов вдоль оси тубуса. В каждом классе выделены два подкласса: с четным и нечетным числом атомов, принадлежащих одной окружности.

На основе предложенной классификации установлены *новые физические закономерности* для УТН:

– потенциал ионизации УТН типов *кресло* и *зигзаг* с увеличением длины L каркаса (при фиксированном диаметре d) убывает, стремясь к некоторому значению;

– характер убывания потенциала ионизации УТН типа *кресло* зависит от способа удлинения каркаса: в случае наращивания кольцами из гек-

сагонов IP уменьшается монотонно, при наращивании "нитями" – скачкообразно. Минимумы IP соответствуют УТН, каркас которых представляет собой набор колец из гексагонов.

В результате анализа установленных физических закономерностей выявлен новый *физический эффект* и получены *новые физические знания*:

– однослойным УТН типа *кресло* присущ *эффект осцилляции потенциала ионизации* на фоне его убывания с увеличением длины атомного каркаса путем добавления "нитей" из атомов углерода. Устойчивого мнения о его физической природе к настоящему моменту нет. Вполне допустимо, что эффект обусловлен финитностью УТН и заметным влиянием открытых краев на распределение плотности электронного заряда по атомам;

– УТН C_{6km} (k – натуральное число) типа *кресло* (m,m) обладают пониженным потенциалом ионизации в группе акиральных бездефектных однослойных тубулярных нанокластеров одинаковой длины; с увеличением k (увеличением длины атомного каркаса) потенциал ионизации убывает, асимптотически приближаясь к своему значению при $L/d \geq 10$ (L – длина, d – диаметр), что соответствует $k=8m$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov, V.V. Shunaev Moving of Fullerene Between Potential Wells in the External Icosahedral Shell // J. Comput. Chem. 2014. 35(17):1270-7.
2. O.E. Glukhova, G.V. Savostyanov, M.M. Slepchenkov A new approach to dynamical determination of the active zone in the framework of the hybrid model (quantum mechanics/ molecular mechanics) // Procedia Materials Science. 2014. Vol. 6. P. 256–264.
3. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Влияние деформации прогиба на атомное и электронное строение графеновой наночастицы // Физика твердого тела 2014. Том 56. Выпуск 9. С.1857-1862.
4. О.Е.Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков Терагерцовый наноизлучатель на основе нанотрубки с инкапсулированными фуллеренами // Нано- и микросистемная техника. 2014. № 10. С. 3-7
5. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, И.С. Нефедов, М.М. Слепченков Наноизлучатель гига- и терагерцового диапазонов на основе углеродного наностручка: численное моделирование // Письма в ЖЭТФ, том 99, вып.6, с.398-402.
6. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, Г.В. Савостьянов Влияние топологии на механические свойства углеродных наноторов: прогностическое моделирование // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Математика. Механика. Информатика. 2014. Т. 14. № 4-1. С. 448-455.
7. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, А.Н. Савин, К.А. Гребенюк, М.М. Слепченков, А.С. Колесникова, А.А. Фадеев, Д.С. Шмыгин Методы повышения эмиссионной способности углеродных нанотрубок // Известия СГУ. Новая серия. Серия «Физика». 2014. Том 14. Вып. 2. С. 18-22.
8. О.Е. Глухова, А.В. Доль, А.С. Колесникова, В.В. Шунаев Новый подход к исследованию механических свойств многослойного графена с

- помощью метода конечных элементов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 73-77.
9. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Stability of the thin partitioned carbon nanotubes // Journal of Molecular Modeling 2013. Volume 19. Issue 10. P. 4369-4375.
 10. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, И.С. Нефедов, И.Н. Салий, М.М. Слепченков, Г.В. Савостьянов Углеродная нанотрубка как излучающий элемент терагерцевой антенны: математическое моделирование // Антенны. 2013. №7. С. 66-70.
 11. 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. DOI 10.1007/s00894-012-1641-7.
 12. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Эмиссионные свойства бамбукоподобных нанотрубок, допированных калием // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 5. С. 2-5.
 13. О.Е. Глухова, И.Г. Торгашов, Г.В. Торгашов, В.Б. Байбурин, З.И. Буянова, А.И. Жбанов, Н.И. Сеницын Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластерных пленок, легированных элементами IV группы // Гетеромагнитная микроэлектроника. 2013. № 14. С. 24-33.
 14. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, Г.В. Савостьянов Методика определения областей, требующих квантового описания в рамках гибридного метода (квантовая механика/молекулярная механика) // Вестник СГУ 2013, т. 13, вып. 4, ч. 1. С. 59-66.
 15. О.Е. Глухова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Прогнозирование поведения фуллерена C₆₀ внутри икосаэдрической внешней оболочки C₅₄₀ на основе анализа топологии структуры и рельефа энергетической поверхности взаимодействия фуллеренов

- // Ведомости БелГУ. Серия: математика, физика. 2013. №26 (169). вып. 33, стр.78-86.
16. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, И.Н. Салий, М.М. Слепченков Теоретическое исследование стабильности композита на основе углеродной нанотрубки и рутила Вестник СамГУ — Естественнонаучная серия. 2013. № 9/1(110). С. 102-111.
 17. Olga E. Glukhova, Igor N. Saliy, Anna S. Kolesnikova, Elena L. Kossovich, Michael M. Slepchenkov Carbon nanotube+graphene quantum dots complex for biomedical applications // Proc. of SPIE. 2013. Vol. 8596. Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications V 859612.
 18. Olga E. Glukhova, Igor S. Nefedov, Anna S. Kolesnikova, Michael M. Slepchenkov, Oleg A. Terentev, Vladislav V. Shunaev Development of the terahertz emitter model based on nanopeapod in terms of biomedical applications // Proc. of SPIE. 2013. Vol. 8596. Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications V 859611.
 19. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Mechanical and emission properties of thinnest stable bamboolike nanotubes // Journal of Physics: Conference Series 393 (2012) 012027.
 20. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Эмиссионные свойства бамбукоподобных тубулярных наноэмиттеров // Нано- и микросистемная техника. — 2012. — № 10. С. 39 - 41.
 21. 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. Issue 11. Pages 3335-3344.
 22. О.Е. Глухова, В.В. Шунаев Исследование прочности на разрыв моно- и бислойного графена // Нано- и микросистемная техника. — 2012. — № 7. С. 25 - 29.

23. O.E. Glukhova, A.S. Kolesnikova and I.V. Kirillova Investigation of the Effect of Bending on the Polymerization of Fullerenes Inside Carbon Nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2012, 20:4-7, 391-394.
24. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова, Е.Л. Коссович Исследование взаимодействия компонент композита "Углеродная нанотрубка - графен" // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. Т. 15. № 4. С. 32–36.
25. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Стабильность тонких углеродных бамбукоподобных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 2. С. 2-6.
26. О.Е. Глухова, Р.Ю. Жничков, М.М. Слепченков Программный комплекс для наноэлектроники // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 1. С. 5-11.
27. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, И.Н. Салий, А.С. Колесникова, Е.Л. Коссович, М.М. Слепченков, А.Н. Савин, Д.С. Шмыгин Теоретические методы исследования наноструктур // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. 2012. №9 (100) С. 106-117.
28. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, М.М. Слепченков, В.В. Шунаев Теоретическое исследование свойств деформированных графеновых наноструктур // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. 2012. Т. 12. Сер. Математика. Механика. Информатика, вып. 4. С. 66-71.
29. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Полимеризация фуллеренов в углеродной нанотрубке в процессе ее изгиба // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 8. – С. 10-14.
30. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков Теоретическое исследование распределения локальных напряжений графеновой наноленты // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 7. – С. 2-4.

31. Olga E. Glukhova Dimerization of miniature C₂₀ and C₂₈ fullerenes in nanoautoclave // Journal of Molecular Modeling, Volume 17, Issue 3 (2011), Page 573-576.
32. O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, I.N. Saliy, A.S. Kolesnikova, M.M. Slepchenkov Design of graphene nanoparticle undergoing axial compression: quantum study // Proc. of SPIE Vol. 7910. 7 pp.
33. O.E. Glukhova, I.V. Kirillova, I.N. Saliy, M.M. Slepchenkov Single-fullerene manipulation inside a carbon nanotube // Proc. of SPIE Vol. 7911 – 2011.
34. О.Е. Глухова, И.В. Кириллова, Р.Ю. Жничков, М.М. Слепченков, И.А. Хватов Прочностные свойства 1D- и 2D-размерных углеродных структур как наноматериала для космических технологий // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. - 2011. Т.5. №1. С 5-38.
35. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент // Физика твердого тела. – 2011. Т.53. В.9. С. 1850-1855.
36. О.Е. Глухова, М.М. Слепченков Электронные и упругие свойства графана – нового материал электроники: квантово-химическое и эмпирическое исследования // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 8. – С. 22-24.
37. О.Е. Глухова, Г.В. Торгашов, З.И. Буянова, А.С. Колесникова Синтезирование бамбукоподобных углеродных нанотрубок и теоретическое изучение свойств // Физика твердого тела. 2010. № 6. С.1240-1244.
38. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова Углеродные нанотрубки в однородном электрическом поле // Нелинейный мир. 2009. № 6. Т.7. С. 478-479.
39. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, О.А. Терентьев Теоретическое исследование упругости бамбукоподобных нанотрубок // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2009. Т.12. № 1. С.80-84.

40. О.Е. Глухова Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели// Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2009. Т.12. № 1. С.69-75
41. О.Е. Глухова Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника, 2009. № 1. С.19-22.
42. О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, М.М. Слепченков, Г.В. Торгашов, А.В. Стрельцов, И.Г. Торгашов, М.В. Самарский Кольцевой ток и свойства углеродных наноструктур // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области: материалы 2-й Всероссийской научно-технической конференции, г. Волгоград 17-18 дек. 2009 г. Издательство ВолГУ, 2009.- 548 с. С. 161-166. ISBN 978-5-9669-0670-2.
43. О.Е. Глухова, Н.И. Синицын, Г.В. Торгашов, О.А. Терентьев, З.И. Буянова, М.М. Слепченков Новые наноструктуры для устройств наноэлектроники // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды VII международной российско-казахстанско-японской научной конференции, – 2009. – Издательство МГИУ. – С.393 - 402.
44. О.Е. Глухова Тонкие углеродные тубулярные нанокластеры в однородном электростатическом поле // Нано- и микросистемная техника, 2008. № 7. С.8-12
45. О.Е. Глухова, И.Н. Салий Фуллереновый нанотермодатчик// Нано- и микросистемная техника, 2008. № 5. С.64-68
46. О.Е. Глухова, В.П. Мещанов, И.Н. Салий, О.А.Терентьев Нерегулярные нанотрубные углеродные структуры как наностержни прямолинейной ориентации // Нано- и микросистемная техника, 2008. № 3. С.2-5

47. О.Е. Глухова, Г.В. Торгашов, З.И. Буянова Синтез и исследование свойств бамбукоподобных углеродных нанотрубок // Нано- и микро-системная техника. – 2008. – № 10. – С. 5-11.
48. O.E. Glukhova, O.A. Terentev Theoretical research of influence of an electric field on issue ability carbon bamboo nanotube / Processing 16th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". – Vladivostok. Russia, 2008.– P. 100-101.
49. O.E. Glukhova, G.V. Torgashov, Z.I. Buyanova Synthesis of bamboo-like carbon nanotubes and the theoretical simulation of their physical properties // Russian Journal of Mathematical Physics. 2008. V.15. №3. P.413-415
50. О.Е. Глухова Теоретическое исследование строения наночастицы C₆₀@C₄₅₀ и относительного движения инкапсулированной молекулы C₆₀ // Журнал структурной химии. 2007. том 48, № 5, С.149-154.
51. О.Е. Глухова Атомная и электронная структуры свободного и инкапсулированного в замкнутую углеродную нанотрубку фуллерена C₂₈ // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Том 10. № 2. С.65-70.
52. О.Е. Глухова Функциональные наноустройства на основе наночастицы C₆₀@C₄₅₀ // Нано- и микросистемная техника, 2007. № 3. С.52-57.
53. О.Е. Глухова, О.А. Терентьев Теоретическое исследование электронных и механических свойств C-N однослойных нанотрубок // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Том 10. № 4. С. 4-7.
54. О.Е. Глухова, В.П. Мещанов, И.Н. Салий Наноавтоклав на основе гибридного углеродного соединения // Нано- и микросистемная техника, 2007. № 10. С.52-57.
55. О.Е. Глухова, В.П. Мещанов, И.Н.Салий Функциональные наноустройства на базе углеродных гибридных соединений // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2007. Том 10. № 2. С.71-75.

56. О.Е. Глухова, Н.И. Сеницын, Г.В. Торгашов, О.А. Терентьев, З.И. Буянова Углеродные нанотрубки с дефектами как элементы электронных устройств // Электромагнитные волны и электронные системы. 2007, Т. 12, № 10, С. 57-60.
57. О.Е. Глухова, Н.И. Сеницын, Г.В. Торгашов, З.И. Буянова, И.Г.Торгашов Изучение влияния геометрических параметров на эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с металлической проводимостью // Нанотехника. 2007. № 1 (9), С. 3-7.
58. О.Е. Глухова, О.А. Терентьев Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела, 2006, Том 48, Вып.7, С.1329-1335.
59. О.Е. Глухова, О.А.Терентьев Изучение физических свойств углеродных нанотрубок по их квантовой модели // Вестник ННГУ. Математическое моделирование и оптимальное управление. Изд-во Нижегородского ун-та. 2006. Вып. 3 (32). С.64-75.
60. О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, О.А.Терентьев Изучение физических свойств углеродных нанотрубок по их квантовой модели // Вестник ННГУ. Математическое моделирование и оптимальное управление. Изд-во Нижегородского ун-та. 2006. Вып. 2 (32). С.37-46.
61. О.Е. Глухова, А.И. Жбанов, А.Г. Резков Исследование вращения внутренней оболочки наночастицы C₂₀@C₈₀ //Физика твердого тела, 2005, Вып.2. С.376-382.
62. О.Е. Глухова, А.А. Дружинин, А.И. Жбанов, А.Г. Резков Структура фуллеренов высоких групп симметрии // Журнал структурной химии. 2005. Том 46, № 3. С.514-520.
63. О.Е. Глухова, Ю.В. Гуляев, Н.И. Сеницын и др. Исследование возможностей построения новых вакуумных индикаторов и дисплеев на осно-

- ве углеродных нанотрубных и нанокластерных автокатодов // Радиотехника. № 4, 2005. С.35-40.
64. О.Е. Глухова, О.В. Орлова, О.А. Терентьев Влияние геометрических параметров на потенциал ионизации углеродной нанотрубки armchair // Межвузовский научный сборник "Вопросы прикладной физики" (ISSN 0868-6238). Изд-во СГУ, № 12, 2005, Саратов. С. 108-111.
 65. О.Е. Глухова, А.И. Жбанов Равновесное состояние нанокластеров C₆₀, C₇₀, C₇₂ и локальные дефекты молекулярного остова // Физика твердого тела, 2003, том 45, вып.1, С.180-186.
 66. О.Е. Glukhova, A.I.Zhbanov, G.V.Torgashov et al. Effect on the Field Emission of Carbon Nanotube Films // Applied Surface Science, 2003. V.215 (Issue 1-4) 15 June. P.149-159
 67. О.Е. Глухова, Н.И.Синицын, Ю.В.Гуляев, Г.В.Торгашов Полевая эмиссия из углеродных нанотрубок // Известия вузов "ПНД", т.8, №1, 2000, С. 52-61.
 68. О.Е. Глухова, А.И.Жбанов, Н.И.Синицын, Г.В.Торгашов Численный расчет тока матричных автоэмиссионных катодов// Радиотехника и электроника. 1999. Том 44, №4, с.493-498.
 69. О.Е. Glukhova, N.I. Sinitsyn, Yu.V. Gulyaev et al. Thin films consisting of carbon nanotubes as a new material for emission electronics // Applied Surface Science, 1997. V.11. P.145-150.
 70. О.Е. Glukhova, N.I. Sinitsyn, Yu.V. Gulyaev et al. Work function estimate for electrons emitted from nanotube carbon cluster films // J. Vac. Sci. Technol. B 15(2), Mart/Apr 1997. P. 422-424.
 71. О.Е. Glukhova, Yu.V. Gulyaev, N.I. Sinitsyn, Sh.T. Mevlyut, G.V. Torgashov, I.G. Torgashov, A.I. Zhbanov INFLUENCE OF CARBON NANOCUSTER DEFECTS ON CARBON FILM FIELD EMISSION // SPIE - International Society for Optical Engineering. 1997. P. 523-526.

72. Хохштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. – М.: Мир, 1968.– 384 с.
73. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2010612881 "Программа для моделирования наноструктур (Ring)";
74. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ №2014610217 "Многопроцессорный программно-информационный комплекс моделирования молекулярных систем для супер-ЭВМ «KVAZAR»";
75. Chai Y., Zhang K., Zhang M., Chan P. C. H., Yuen M. M. F. Carbon Nanotube/Copper Composites for Via Filling and Thermal Management // Electronic Components and Technology Conference 2007. P. 1224-1229.
76. Zhu Q., Liu W., Zhang H., Xin H. Experimental study of microwave radiation of carbon nanotube arrays // Appl. Phys. Lett. 2009 Vol. 95 P.083119-1 – 083119-3.
77. Cui L.-F. and et. Al. Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries // AcsNano. 2010. Vol.4, No 7. P. 3671–3678