

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Тучин Андрей Витальевич

**РАЗМЕРНАЯ МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И  
ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В  
УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
Доктор физико-математических наук,  
профессор Е.Н. Бормонтов

Воронеж 2014

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР</b> .....	10
1.1.    Строение, свойства и классификация углеродных нанотрубок .....	10
1.2.    Особенности электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок малого диаметра .....	16
1.3.    Способы модификации электронной структуры и свойств нанотрубок .....	18
1.4.    Применение нанотрубок.....	21
1.5.    Размерные эффекты в ультракоротких нанотрубках малого диаметра .....	27
1.6.    Методы получения ультракоротких нанотрубок.....	31
Цель и задачи.....	35
<b>ГЛАВА 2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК</b> .....	37
2.1.    Метод теории функционала плотности .....	38
2.2.    Квантово-химические базисы .....	45
2.3.    Программный комплекс Gaussian09.....	48
2.4.    Детали расчетов электронной структуры ультракоротких нанотрубок .....	49
2.5.    Характеризация основного состояния фуллера $C_{60}$ .....	52
Краткие выводы к главе 2 .....	55
<b>ГЛАВА 3. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАКОРОТКИХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ (5, 5)</b> .....	56

3.1. Геометрическое строение ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) .....	56
3.2. Электронная структура синглетного состояния ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5).....	58
3.3. Электронная структура триплетного состояния ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5).....	64
3.4. Электронная структура ультракороткой нанотрубки с хиральностью (0,9) .....	68
3.5. Распределение электронной плотности граничных орбиталей ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок с хиральностью (5, 5) и (0,9) .....	69
3.6. Перераспределение заряда в закрытых ультракоротких одностенных углеродных нанотрубках с хиральностью (5, 5) .....	71
Краткие выводы к главе 3 .....	74

## **ГЛАВА 4. ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В УЛЬТРАКОРОТКИХ НАНОТРУБКАХ..... 75**

5.1. Поляризация фуллерена $C_{60}$ и ориентационная деформация углеродного скелета .....	75
5.2. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене $C_{60}$ .....	77
5.3. Перестройка электронной структуры одностенной ультракороткой углеродной нанотрубки (5, 5) в сильном электрическом поле.....	81
5.3.1. Поляризация .....	81
5.3.2. Эффект Штарка .....	82
5.4. Вибрационный эффект Штарка .....	85
5.4.1. Вибрационный эффект Штарка в фуллерене $C_{60}$ .....	85
5.4.2. Вибрационный эффект Штарка в фуллерене $C_{70}$ .....	92

Краткие выводы к главе 4 .....	95
<b>ГЛАВА 5. ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ УЛЬТРАКОРОТКИХ НАНОТРУБОК .....</b>	<b>97</b>
5.1.    Функциональные свойства семейства ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) .....	98
5.2.    Реакционная способность ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) .....	114
5.2.1.    Функционализация ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) водородом и фтором .....	114
5.2.2.    Агрегация ультракоротких нанотрубок (5, 5) .....	115
5.2.3.    Синтез и исследование композита наноразмерный SiO <sub>2</sub> /углеродная нанотрубка .....	118
5.2.4.    Синтез и исследование композита клиноптилолит / углеродная нанотрубка .....	125
Краткие выводы к главе 5 .....	132
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>133</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>135</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений .....</b>	<b>153</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. База данных фундаментальных параметров ультракороткой закрытой углеродной нанотрубки (5, 5) .....</b>	<b>154</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ИК– спектр фуллерена C<sub>60</sub> в электрическом поле .....</b>	<b>157</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ИК– спектр фуллерена C<sub>70</sub> в электрическом поле .....</b>	<b>160</b>

## Введение

### Актуальность темы исследования

Перспективы применения одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в наноэлектронике предполагает использование нанотрубок длиной несколько нанометров – ультракороткие ОУНТ (ук-ОУНТ). В настоящее время достигнуты значительные успехи в области синтеза ук-ОУНТ с контролируемой хиральностью и длиной 5-80 нм [1–3]. С точки зрения практического применения большой интерес вызывает их системная характеристика, включающая данные об электронной структуре, фундаментальных параметрах и функциональных свойствах, сведения о которых неполны и неоднозначны.

При переходе от бесконечных (1D) к ук-ОУНТ существенным становится квантово-размерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки и отсутствие трансляционной симметрии. При теоретическом исследовании размерной перестройки электронной структуры ук-ОУНТ адекватным является молекулярный подход, с использованием которого Rochefort et al. в конце 90-х г.г. установил немонотонную зависимость ширины запрещенной зоны ук-ОУНТ ( $E_g$ ) от длины [4].

Среди известных способов управления свойствами полупроводниковых ук-ОУНТ, воздействие электрических полей для наноэлектроники является наиболее перспективным. Малые размеры и высокая степень кривизны поверхности ук-ОУНТ определяют наличие сильных локальных электрических полей ( $\sim 2$  В/Å) и возникновение эффекта Штарка [5–7]. Исследование эффекта Штарка открывает новые возможности управления функциональными свойствами полупроводниковых ук-ОУНТ.

Размерные и полевые изменения электронной структуры и фундаментальных параметров являются предпосылкой расширения и появления новых функциональных свойств (спиновые, автоэмиссионные, оптические, зарядовые, реакционные) ук-ОУНТ [3, 5].

Материалы диссертации использованы в научной работе по гранту РФФИ №14-02-31315 мол\_а “Модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ограниченных по длине одностенных углеродных нанотрубках сверхмалого диаметра”, руководителем которого является автор и в проекте FP7-IRSES-295260 “ECONANOSORB” при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского союза. Работа поддержана Федеральной целевой программой «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», госконтракт 14.574.21.0112.

**Цель работы** – исследование влияния перестройки электронной структуры на фундаментальные параметры и функциональные свойства ультракоротких одностенных полупроводниковых углеродных нанотрубок в основном и возбужденных сильным электрическим полем состояниях.

**Для этого решались следующие задачи:**

1. Исследование влияния длины в интервале 0.7–6.1 нм на электронную структуру и фундаментальные параметры ук-ОУНТ (5, 5).
2. Исследование эффекта Штарка в ук-ОУНТ (5, 5) в интервале 0.7–3.5 нм.
3. Исследование влияния длины и напряженности электрического поля на функциональные свойства семейства ук-ОУНТ (5, 5).
4. Разработка концепции базы данных для идентификации ук-ОУНТ методами ИК- и Рамановской спектроскопии и туннельной микроскопии.
5. Разработка алгоритмов квантово-химических расчетов и выбор численных схем для решения поставленных задач.

**Научная новизна**

1. Расширена система параметров характеристики семейства ук-ОУНТ (5, 5), содержащая индексы хиральности, симметрию и число кольцевых сегментов  $i$  атомов углерода образующих остов нанотрубки.

2. Обнаружено влияние кратности числа кольцевых сегментов ( $i=3m, 3m+1, 3m+2, m=0, 1, 2, \dots$ ) атомов углерода ук-ОУНТ (5, 5) на полевою модуляцию электронной структуры и фундаментальных параметров в сильном электрическом поле.

3. Обнаружено возбуждение сильным электрическим полем 9 и 6 неактивных колебательных мод в ИК- спектре закрытых ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i=0, 1$ .

4. Впервые проведена характеристика семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в основном и возбужденных электрическим полем состояниях.

5. Для ук-ОУНТ (5, 5) обнаружены спинзависимые размерные осцилляции фундаментальных параметров в интервале длин от 0.7–2.2 нм.

6. Обнаружен эффект образования высокотемпературных нанофаз (карбид кремния) при комнатной температуре, обусловленный локальной топологической хемоактивностью атомов углерода закрытых ОУНТ.

### **Теоретическая и практическая ценность**

Результаты численного моделирования электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) с учетом квантово-размерных ограничений электронов вдоль оси нанотрубки позволили провести их характеристику и классификацию. Размерная и полевая модуляция фундаментальных параметров позволяет выделить ук-ОУНТ в новый класс полупроводниковых материалов с расширенными функциональными свойствами.

Разработанная база данных характеристики и идентификации семейства ук-ОУНТ (5, 5) в основном и возбужденных электрическим полем состояниях необходима при разработке элементной базы наноэлектроники: спинтроника, автотомиссионная, молекулярная и органическая электроника.

Теоретические и экспериментальные результаты холодного синтеза карбида кремния являются основой для разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий синтеза высокотемпературных нанофаз.

**Обоснованность научных положений и выводов** обеспечена: использованием хорошо апробированных теоретических методов квантовохимических расчетов и программных комплексов для их реализации; соответствием результатов расчетов опубликованным экспериментальным и теоретическим данным об электронном строении ОУНТ и фуллеренов.

### **Положения и результаты, выносимые на защиту**

1. Закономерность размерной модуляции фундаментальных параметров семейства кресельных открытых и закрытых полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) заключающаяся в осцилляции потенциала ионизации, сродства к электрону, работы выхода, энергетического зазора между граничными орбиталями в интервале длин 0.7–6.1 нм.

2. Полифункциональность ук-ОУНТ (автоэмиссионные, спиновые, оптические свойства), обусловленная квантово-размерным ограничением электронов вдоль оси нанотрубки.

3. Наличие области пространственного заряда (шириной  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ ) и локализованного сильного электрического поля в закрытых нанотрубках, обусловлено перераспределением электронной плотности в интерфейсе на границе шапка/остов ОУНТ.

4. Размерный эффект Штарка в семействе ук-ОУНТ (5, 5) приводящий к перестройке электронной структуры и полевой модуляции фундаментальных параметров.

5. База данных характеристики и идентификации семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5), включающая фундаментальные параметры и функциональные свойства в основном и возбужденных электрическим полем состояниях.

**Апробация результатов.** Основные положения и результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XI, XII, XIV международной научно-технической конференции “Кибернетика и высокие технологии XXI века” (г. Воронеж, Россия, 2010, 2011, 2013 г. г.),



III Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Наноматериалы” (г. Рязань, Россия, 2010 г.), 12 и 15 молодежной конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, Россия, 2010 г., 2013 г.), XI Всероссийской конференции “Структурные основы модификации материалов (МНТ-XI)” (г. Обнинск, Россия, 2011 г.), международной научно-технической конференция “Нанотехнологии – 2012” (г. Таганрог, Россия, 2012 г.), международной молодежной конференции “Компьютерное моделирование новых материалов” (г. Москва, Россия, 2012 г.), 3 и 4 международной научно-технической конференции “Технологии микро- и наноэлектроники в микро- и наносистемной технике” (г. Зеленоград, Россия, 2012-2014 г. г.), V Всероссийской конференции по наноматериалам “НАНО2013” (г. Звенигород, Россия, 2013 г.), 19<sup>th</sup> International Conference on Nanoscience and Technology “ICN+T 2013” (г. Париж, Франция, 2013 г.), International Conference on Chemical Engineering and Material Science “CEMS’14” (г. Венеция, Италия, 2014 г.), 1<sup>st</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint-Petersburg OPEN 2014” (г. Санкт-Петербург, Россия, 2014 г.), XII International Conference on Nanostructured Materials “NANO2014” (г. Москва, Россия, 2014 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 11 статей в научных журналах из списка ВАК.

**Личный вклад автора** заключается в подготовке и проведении расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо при его непосредственном участии. Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве с научным руководителем профессором, доктором физико-математических наук Борمونтовым Е.Н., доцентом, кандидатом химических наук Битюцкой Л.А. и аспирантом Жукалиным Д.А.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 179 наименований. Общий объем диссертации составляет 166 страницы, включая 59 рисунков и 14 таблиц.

# ГЛАВА 1

## АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1. Структура, свойства и классификация углеродных нанотрубок

Бездефектная одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) представляет собой свернутую в цилиндр графеновую ленту. Угол ориентации графеновой ленты относительно оси нанотрубки определяет ее хиральность и задается индексами  $n$  и  $m$ . Индексы хиральности указывают координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графенового листка должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат (рис.1.1.) [8].

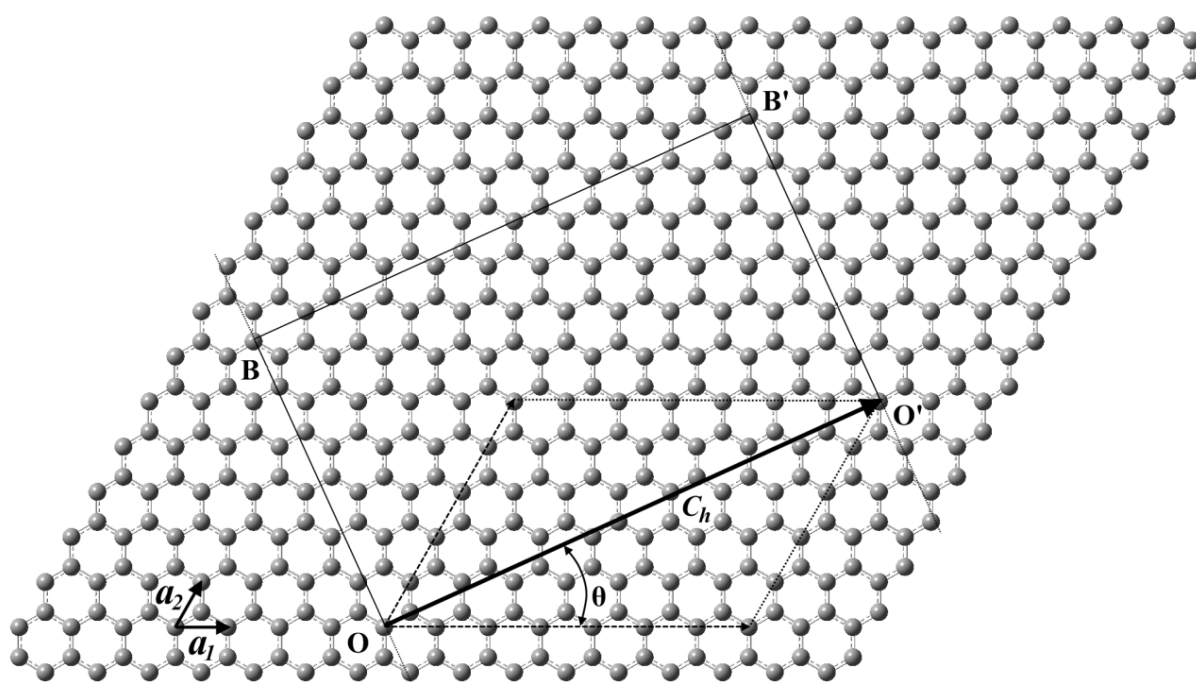


Рис. 1.1. Построение структурной модели нанотрубки (7, 5). Нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графеновую ленту с замыканием сторон  $OB$  и  $O'B'$  и формированием окружности из хирального вектора  $C_h = na_1 + ma_2$ .

В зависимости от конкретной схемы сворачивания графеновой ленты, нанотрубки могут быть металлами, полуметаллами либо полупроводниками [9, 10]. По внешнему виду поперечного среза, ОУНТ делят на кресельные ( $n=m$ ), зигзагообразные ( $n=0$  или  $m=0$ ) и хиральные ( $n \neq m$ ) ОУНТ (рис. 1.2) [9–11].

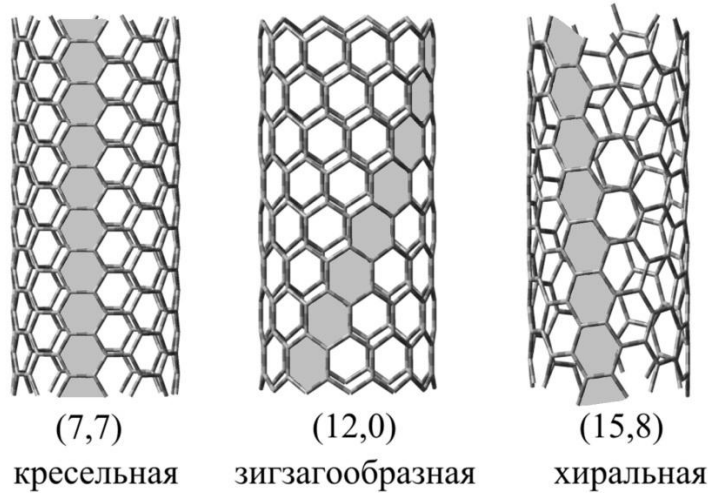


Рис. 1.2. Одностенные углеродные нанотрубки с различными индексами хиральности.

Индексы хиральности ( $n, m$ ) однозначно определяют структуру нанотрубки, а именно:

1. Хиральный вектор  $\mathbf{C}_h$ , который представляется линейной комбинацией базисных векторов  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

2. Диаметр  $d$  нанотрубки

$$d = \frac{a_{c-c}\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

где  $a_{c-c} = 1.42 \text{ \AA}$  – расстояние между соседними атомами углерода в графитовой плоскости.

3. Хиральный угол  $\theta$

$$\theta = \arctg\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (1.3)$$

Для кресельных и зигзагообразных ОУНТ хиральный угол  $\theta=30^\circ$  и  $0^\circ$  соответственно, для хиральных нанотрубок  $0<|\theta|<30^\circ$ .

Элементарная ячейка графена содержит два атома углерода и задается двумя базисными векторами  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$  (рис. 1.3а). В соответствии с приближением плоской элементарной ячейки, три из четырех валентных электронов каждого атома углерода расположены на  $sp^2$ -гибридизованных орбиталях и участвуют в образовании ковалентных  $\sigma$ - связей с тремя соседними атомами. Негибридизованные  $p_z$ - орбитали углерода формируют более слабые делокализованные  $\pi$ -связи, расположенные в плоскости графенового листа. Энергетические уровни, относящиеся к  $\sigma$ - связям, располагаются на большом расстоянии от уровня Ферми, поэтому они не влияют на электронные свойства графена ( $\pi$ - электронное приближение). В случае если интеграл перекрытия равен нулю, то аналитическое выражение для закона дисперсии графенового листа имеет следующий вид [11]:

$$E_{Gr}^\pm(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (1.4)$$

где параметр решетки графенового слоя  $a = \sqrt{3} a_{C-C}$ ,  $\gamma_0$ - интеграл переноса, волновые векторы  $k_x$  и  $k_y$  меняются непрерывно в пределах гексагональной зоны Бриллюэна (рис. 1.3); знаки “+” и “-” соответствуют антисвязывающей  $\pi^*$ - и связывающей  $\pi$ - зонам графена.

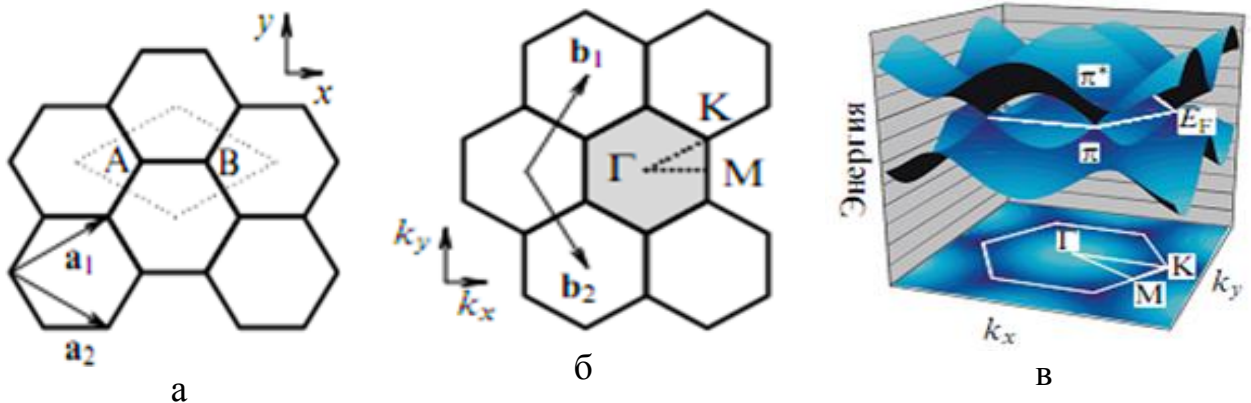


Рис. 1.3. Элементарная ячейка (обозначена пунктиром) (а) и первая зона Бриллюэна (выделена серым цветом) (б) графена; (в) схема энергетической диа-

граммы графенового листа в первой зоне Бриллюэна [11].

В графене дно зоны проводимости касается потолка валентной зоны в точках  $K$  первой зоны Бриллюэна (рис. 1.3в), поэтому графен является полуметаллом. Для перехода от электронной структуры графена к электронной структуре нанотрубки, необходимо заменить волновые векторы  $k_x$  и  $k_y$  новыми, один из которых ориентирован вдоль оси ОУНТ и, в приближении бесконечно длинной нанотрубки, непрерывно меняется в одномерной зоне Бриллюэна, а второй вектор – перпендикулярен ему (совпадает по направлению с вектором хиральности  $C_h$ ) и принимает дискретные значения. Граничные периодические условия задаются хиральным вектором  $C_h$

$$C_h \mathbf{k} = 2\pi q, \quad (1.5)$$

где  $q = 0, 1, 2, \dots$

Выражение для закона дисперсии в одномерном случае принимает вид [11]:

$$E_{CNT}^{\pm}(k) = E_{Gr}^{\pm} \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad (1.6)$$

где

$$\mathbf{K}_1 = 2 \frac{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2}{N_C N_R}, \quad \mathbf{K}_2 = 2 \frac{m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2}{N_C}, \quad (1.7)$$

$N_C$  – число атомов углерода в элементарной ячейке ОУНТ,  $N_C = [4(n^2 + nm + m^2)/N_R]$ ,

$N_R$  – наибольший общий делитель  $(2m+n)$  и  $(2n+m)$ ,  $\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right)$  и

$\mathbf{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right)$  – векторы обратной решетки графенового листка,  $k$  – одномерный

волновой вектор, направленный вдоль оси ОУНТ ( $-\pi/T < k < \pi/T$ ,  $\mu = 1 \dots N$ ),  $T$  – длина трансляционного вектора.

Щель между валентной зоной и зоной проводимости будет отсутствовать, если

$$n - m = 3q, \quad (1.8)$$

где  $q = 0, 1, \dots$  [9, 12, 13].

При выполнении соотношения для индексов хиральности (1.8), волновые векторы пересекают точки  $K$  первой зоны Бриллюэна (рис. 1.4).

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых УНТ

$$E_g = 2|\gamma_0| \frac{a_{c-c}}{d}. \quad (1.9)$$

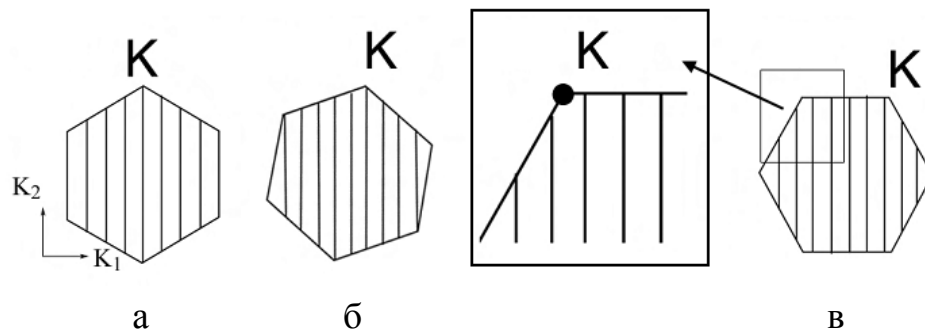


Рис. 1.4. Первая зона Бриллюэна кресельной (5, 5) (а), хиральной (7, 1) (б) и зигзагообразной (0, 8) (в) нанотрубок. Волновой вектор  $\mathbf{K}_2$  непрерывен,  $\mathbf{K}_1$  – принимает дискретные значения.

Плотность электронных состояний ОУНТ определяется по формуле:

$$D(E) = \frac{T}{\pi N_C} \sum_{\pm} \sum_{g=1}^N \int \left| \frac{dE_{CNT}^{\pm}(k)}{dk} \right|^{-1} \delta(E_{CNT}^{\pm}(k) - E) dE. \quad (1.10)$$

На рис. 1.5. представлена зонная структура и плотность электронных состояний металлической ОУНТ (5, 5) и полупроводниковой (0, 10). В последнем случае плотность состояний вблизи уровня Ферми падает до нуля. Плотность состояний ОУНТ содержит характерные для одномерных систем пики – сингулярности Ван-Хова.

Нанотрубки бывают открытыми и закрытыми. В закрытых нанотрубках торцы покрыты шапками, составленными из шестиугольников и пятиугольников (рис. 1.6). Наличие шапок на концах УНТ позволяет рассматривать нанотрубки

как предельный случай фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

В зависимости от числа свернутых графеновых слоев УНТ делят на одностенные и многостенные, представляющие собой вставленные одна в другую ОУНТ разного диаметра.

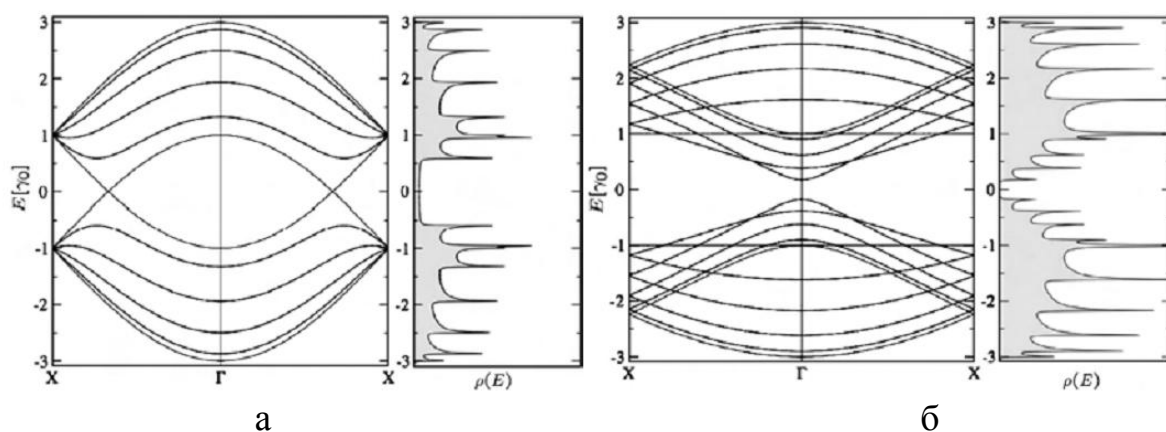


Рис. 1.5. Зонная структура и плотность состояний одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) (а) и (0, 10) (б).

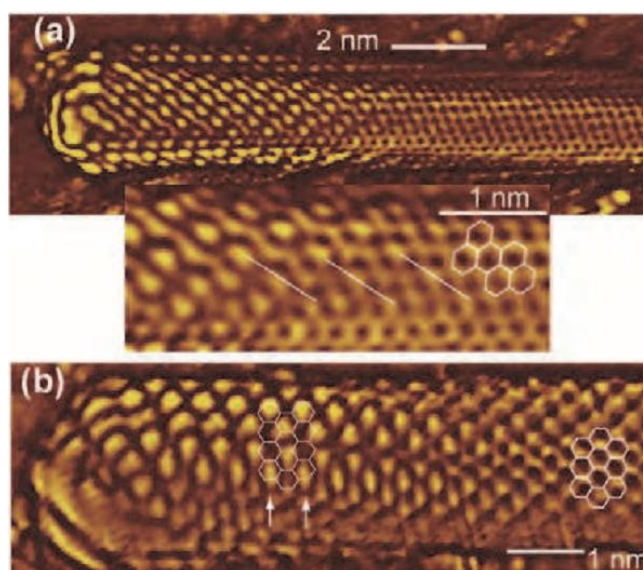


Рис. 1.6. Сканирующая туннельная микроскопия углеродных нанотрубок с хиральностью (28, -13) (а) и (15, -1) (б) [14].

В настоящее время разработано множество методов синтеза УНТ: дуговой разряд, осаждение из газовой фазы, лазерное испарение графитовой подложки [9, 15, 16]. В процессе синтеза УНТ образуются структуры различной формы



“осьминог”, “рыбья кость”, X- и Y- образные структуры, конусовидные структуры, бамбукоподобные нанотрубки, трубки-матрешки и рулонные [9, 17].

## 1.2. Особенности электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок малого диаметра

Экспериментальные прецизионные исследования структуры ОУНТ затруднены, что частично связано с неприменимостью таких методов исследования, как дифракция низкоэнергетических электронов (low-energy electron diffraction – LEED) или дифракция отраженных высокоэнергетических электронов (reflection high-energy electron diffraction – RHEED). Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) является важным инструментом исследования атомной и электронной структуры нанотрубок. СТМ- исследования нанотрубок диаметром  $d > 2.0$  нм подтвердили деление на полупроводниковые и металлические в соответствии с формулой (1.8) [18–20]. Экспериментальные исследования ОУНТ малого диаметра показали, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  ОУНТ (0, 9), (0, 12) и (0, 15) равна 80, 42 и 29 мэВ [20], что противоречит расчетам, проведенным методом сильной связи. Дальнейшие теоретические исследования особенностей электронной структуры ОУНТ сверхмалого диаметра, с привлечением более точных квантово-химических методов, подтвердили экспериментальные результаты. Ширина запрещенной зоны ОУНТ (0, 9), (0, 12) и (0, 15), рассчитанная методом теории функционала плотности составила 140, 70 и 40 мэВ [21], методом присоединенных цилиндрических волн – 101, 82 и 25 мэВ [22]. Таким образом, теоретически и экспериментально была показана неприменимость приближения плоской элементарной ячейки при описании электронной структуры ОУНТ малого диаметра. Появление запрещенной зоны связывают с эффектами кривизны, приводящей к перекрытию  $p_z$ - и  $sp^2$ - орбиталей [23].

Для объяснения возникновения ненулевой ширины запрещенной зоны в ОУНТ сверхмалого диаметра Ouyang et al. [20] разработали модель “сдвига точки Ферми” (Fermi-point shifting). Согласно модели, точки Ферми смещаются от-

носителем исходных точек  $K_B$  (рис. 1.7). В зигзагообразных нанотрубках точки  $K_B$  смещаются параллельно хиральному вектору и перестают пересекать разрешенные состояния волнового вектора  $k$  (рис. 1.7а), что приводит к появлению небольшой запрещенной зоны

$$E_g^c = \gamma_0 \frac{3a_{c-c}^2}{16R^2}. \quad (1.11)$$

В кресельных ОУНТ точки  $K_B$  смещаются параллельно оси нанотрубки (рис. 1.7б), поэтому ее металлические свойства сохраняются.

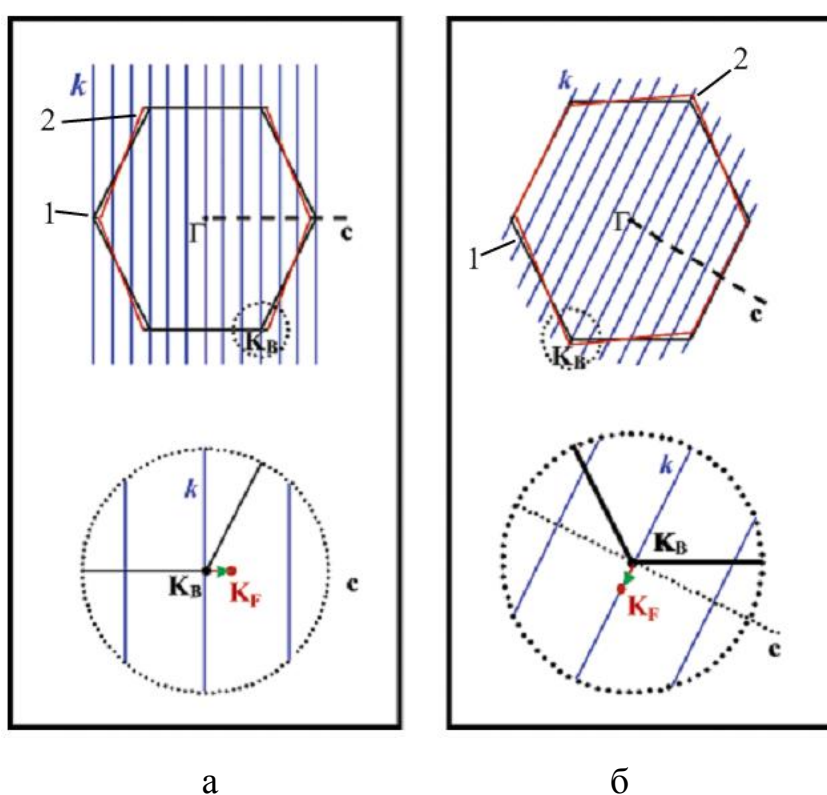


Рис. 1.7. Зона Бриллюэна зигзагообразной (а) и кресельной (б) углеродной нанотрубки в приближении плоской элементарной ячейки (1) и с учетом кривизны поверхности (2).

Систематические теоретические исследования методом DFT в приближении LSDA семейства бесконечных ОУНТ малого диаметра представлены в серии работ Ганина А.А. и др. [21, 24–26]. Авторами показано, что зигзагообразные нанотрубки с индексами хиральности  $n > 9$  можно разделить на три группы:  $n = 3k$ ,  $3k + 1$  и  $3k + 2$  ( $k = 3, 4, 5, \dots$ ) с минимальной, промежуточной и максимальной шири-

ной запрещенной зоны. Для ОУНТ с индексом хиральности  $n=3k$  ширина запрещенной зоны находится в интервале 20-140 мэВ (рис. 1.8а) [26], что согласуется с моделью Ouyang et al. (1.11). Для кресельных ОУНТ диаметром  $d<2$  нм ширина запрещенной зоны  $E_g=0\div 30$  мэВ (рис. 1.8б).

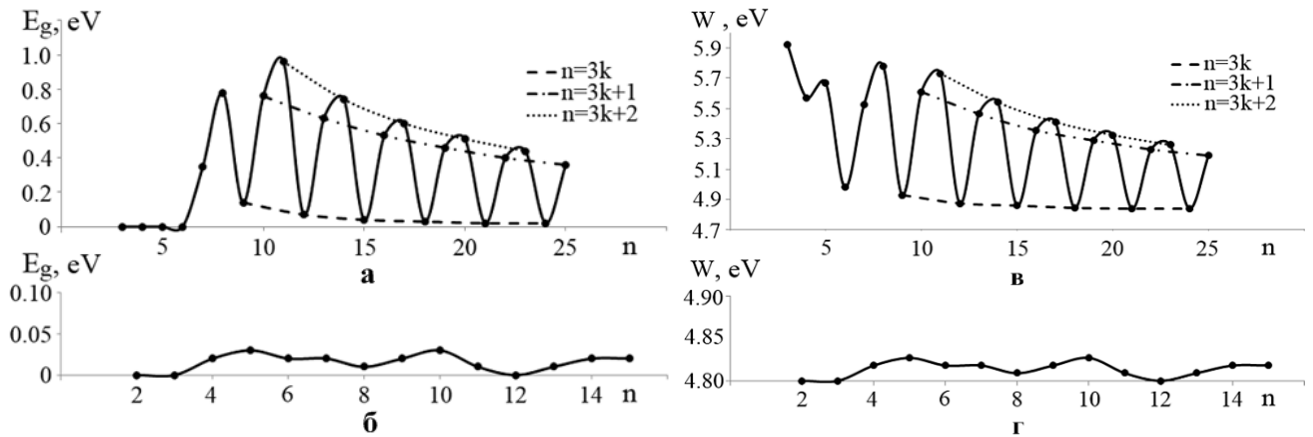


Рис. 1.8. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  (а, б) и работы выхода электронов  $W$  (в, г) от индекса хиральности зигзагообразной (а, в) и кресельной (б, г) бесконечной ОУНТ [26].

Работа выхода  $W$  зигзагообразных ОУНТ с индексом хиральности  $n=3k$  (за исключением  $n=3$  и  $n=6$ ) близка к работе выхода графита  $W_{graph}=4.8$  эВ, для ОУНТ с  $n=3k+1$  и  $3k+2$  работа выхода осциллирует по индексу  $n$  (рис. 1.8в). Работа выхода кресельных нанотрубок с  $n<25$  нм почти не зависит от диаметра (рис. 1.8г). Также было показано, что в области малых диаметров ширина запрещенной зоны  $E_g\sim 1/d^2$ , а не  $\sim 1/d$ , как получено методом сильной связи [27]. Кресельные ОУНТ (0, 3), (0, 4), (0, 5) и (0,6) имеют нулевую ширину запрещенной зоны, что объясняется вырождением зонной структуры.

### 1.3. Способы модификации электронной структуры и свойств нанотрубок

Существует несколько подходов используемых для модификации электронной структуры и свойств нанотрубок [11]:

1. Химическая модификация поверхности УНТ функциональными группами (фторирование, присоединение органических молекул, радикалов и т.д. [9, 28, 29]). Преимущественно используется для повышения растворимости и изменения электронной структуры нанотрубок.

2. Модификация внешней поверхности с помощью молекул без формирования химических связей ("мягкая эпитаксия" полимеров, взаимодействие с ДНК [30–32]). Позволяет синтезировать гибридные и композитные материалы с сохранением исходных свойств нанотрубки.

3. Замещение атомов углеродного скелета [33, 34]. Подбор легирующей примеси и ее концентрации позволяет направленно модифицировать электронную структуру нанотрубок.

4. Интеркалирование пучков нанотрубок (щелочные металлы, молекулы брома, йода [35, 36]). В зависимости от внедряемых в полости между нанотрубками атомами уровень Ферми повышается либо понижается.

5. Заполнение внутренних каналов УНТ атомами, молекулами, химическими соединениями [11, 37–40].

Перечисленные подходы модификации электронной структуры нанотрубок связаны с химическим либо Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием с атомами или молекулами. С точки зрения практического применения, например, создания устройств органической электроники, важно определить способы управления электронной структурой нанотрубок электромагнитным полем [41]. Высокая кривизна поверхности ОУНТ и большое аспектное отношение ( $L/d$ ) определяют наличие локальных сильных электрических полей, например, в процессе синтеза в плазме дугового разряда (локальная напряженность  $E \sim 1 \text{ В/Å}$  [42]) и в автоэмиссионных устройствах ( $E \sim 2.8 \text{ В/Å}$  [5]).

Первые теоретические исследования электронной структуры ОУНТ в электрическом поле выполнены Lou et al. [42] в середине 90-х г. г. Авторами показана высокая поляризация открытой нанотрубки в поле напряженностью до  $1 \text{ В/Å}$ , обусловленная большой долей  $\pi$ - электронов. Обнаружен эффект стабили-

зации ОУНТ в электрическом поле. В работе Глуховой [43] модифицированным методом сильной связи исследованы открытые ук-ОУНТ (3,3), (4,4) и (5, 5) длиной от 1 до 10 нм в сильном электрическом поле. Обнаружена ориентационная деформация углеродного скелета  $\sim 0.3\%$  под действием пондеромоторных сил в поле напряженностью  $E=0.03 \text{ В/Å}$ .

В сильном электрическом поле энергетические уровни смещаются вследствие эффекта Штарка, что приводит к полевой модуляции фундаментальных параметров УНТ. Важным параметром нанотрубок является работа выхода электронов  $W$ . Глухова [43] показала уменьшение в электрическом поле работы выхода электронов открытых ук-ОУНТ (3,3), (4,4) и (5, 5) на 3-3.5 % в поле напряженностью 0.6-1.0  $\text{В/Å}$  (Рис. 1.9а).

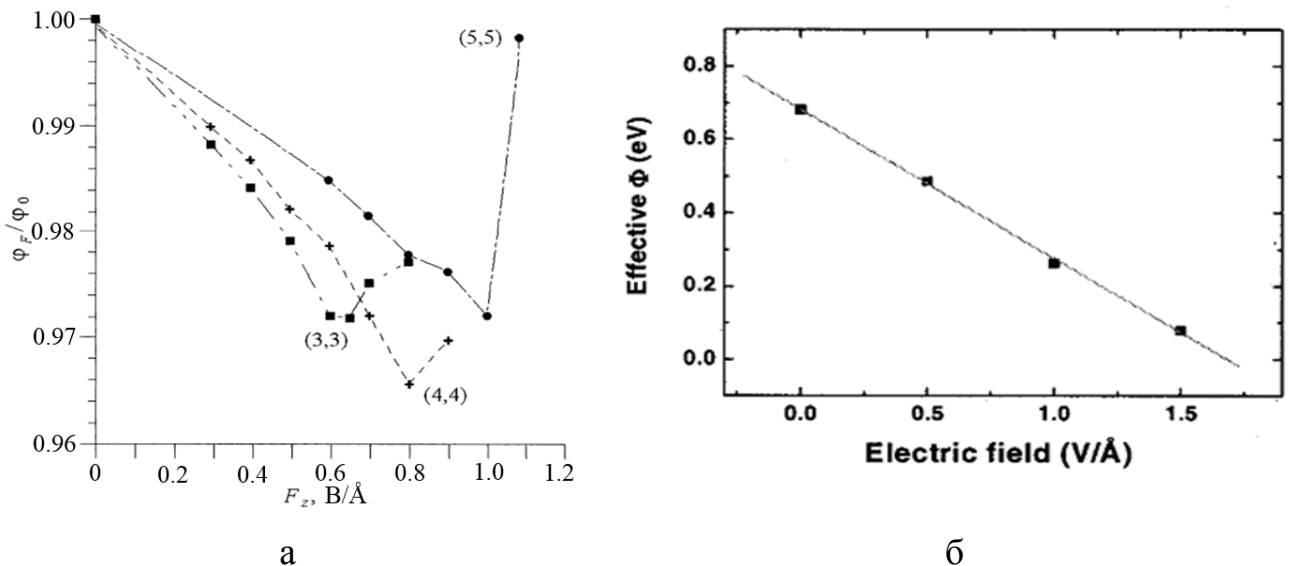


Рис. 1.9. Зависимость относительной работы выхода электронов  $\varphi_F/\varphi_0$  ( $\varphi_0$  – работы выхода вне поля,  $\varphi_F$  – работа выхода в поле напряженностью  $F$ ) открытых ук-ОУНТ (3, 3), (4,4) и (5, 5) от напряженности электрического поля [43]. Зависимость эффективной работа выхода закрытой ук-ОУНТ (5, 5) от напряженности электрического поля [44].

Kim et al. [44] исследовали ук-ОУНТ (5, 5) и (0, 9) покрытые с одной стороны шапкой (половина фуллерена  $\text{C}_{60}$ ), второй конец пассивировался водородом. Число кольцевых сегментов атомов углерода между шапкой и кольцом ато-

мов водорода равнялось пяти. Подтверждена стабилизация ОУНТ в электрическом поле, обнаруженная Lou et al. [42]. Установлено линейное уменьшение эффективной работы выхода электронов с 0.7 до 0.1 эВ в интервале напряженностей электрического поля 0–1.5 В/Å (рис. 1.9б).

Комплексы фуллерен/полимер широко применяются в органической электронике. Сильные акцепторные свойства фуллерена C<sub>60</sub> и почти сферическая структура позволяют формировать объемный гетеропереход в полимерах, что используется для создания солнечных преобразователей. При этом происходят структурные изменения и перераспределение электронной плотности между донором и акцептором. Изменение локального электрического окружения находит отражение в интенсивности и положении колебательных мод ИК– спектра молекул и наночастиц [45–47]. Смещение колебательных мод в электрическом поле (вибрационный эффект Штарка) позволяет определить локальную напряженность поля, вызвавшую перестройку спектра. Gearba et al. [48] на основе вибрационного эффекта Штарка экспериментально определил, что локальные электрические поля в смеси поли-3-гексилтиофен (РЗНТ): метиловый эфир фенил-C<sub>61</sub>-масляной кислоты (РСВМ) достигают напряженности  $E \sim 0.02$  В/Å. К сожалению, в литературе приводятся данные о смещении частот ИК– спектра функциональных групп и небольших молекул (ацетон, монооксид углерода, глицин и т.д.) [46, 47]. Поэтому исследование перестройки вибрационного спектра в фуллеренах является актуальной задачей.

#### **1.4. Применение нанотрубок**

Области применения УНТ обширны и включают в себя: наноэлектронику, сенсорику, оптоэлектронику, спинтронику, автоэмиссионную и органическую электронику, наноэлектромеханические системы, энергетику, медицину, создание новых композитных и гибридных материалов с расширенными функциональными свойствами [3, 5, 9, 11, 20, 29–31, 35, 36, 40, 41, 49–62].

Сети из УНТ могут использоваться для создания тонкопленочных транзисторов, которые могут позволить изготовить легкие и гибкие дисплеи. С этой целью разрабатываются новые низкотемпературные методы синтеза УНТ, т.к. стандартный метод осаждения из газовой фазы неприменим для пластиковых подложек из-за высокой температура процесса  $T \sim 700-900$  °С. Timmermans et al. в работе [55] использовали метод осаждения из газовой фазы с “плавающим” катализатором, где УНТ синтезировались в газовой фазе над охлаждаемой подложкой.

УНТ перспективны для создания водородных топливных ячеек из-за высокой удельной поверхности. Для трубок малого диаметра водород сорбируется на внешней поверхности нанотрубки, для УНТ большого диаметра возможна сорбция на внутренней поверхности [61]. Квантово-химическое моделирование, проведенное Богдановой и др. [60] показало, что при наводороживании УНТ деформируется тем сильнее, чем больше степень ее покрытия (за исключением 100% покрытия). Авторами установлено, что сорбция сопровождается тремя конкурирующими процессами: регибридизацией орбиталей от  $sp^2$ - подобной к  $sp^3$  (уменьшающей энергию адсорбции), ростом энергии растяжения (увеличивающей энергию адсорбции), отталкиванием атомов водорода (увеличивающих энергию адсорбции). Деформация углеродного скелета, сопровождающаяся переходом от цилиндрической к призматической конфигурации, наблюдается также при фторировании УНТ [28, 63].

Большое аспектное отношение (отношение длины нанотрубки к ее диаметру), малый радиус и относительно небольшая работа выхода определяют малую пороговую напряженность поля автоэмиссии электронов из УНТ. Поэтому теоретические и экспериментальные исследования УНТ в качестве автоэмиссионных катодов обширны [9, 35, 36, 50, 57, 64, 62, 65]. Для снижения работы выхода электронов используют добавки щелочных и щелочноземельных металлов, например, Cs [35, 36]. Еще одним способом повышения эмиссионной способности катодов на основе УНТ является оптимизация геометрии его рабочего тела

[66]. Gautier et al. [50] с этой целью выращивали многостенные УНТ, длиной  $\sim 2.8$  мкм, на поверхности кремниевых пирамид, полученных жидкостным анизотропным травлением Si (100). При аспектном отношении пирамиды 0.6 пороговая напряженность поля составила 1.95 В/мкм, что в 1.8 раза меньше, чем для УНТ выращенных на ровной поверхности кремния (рис. 1.10).

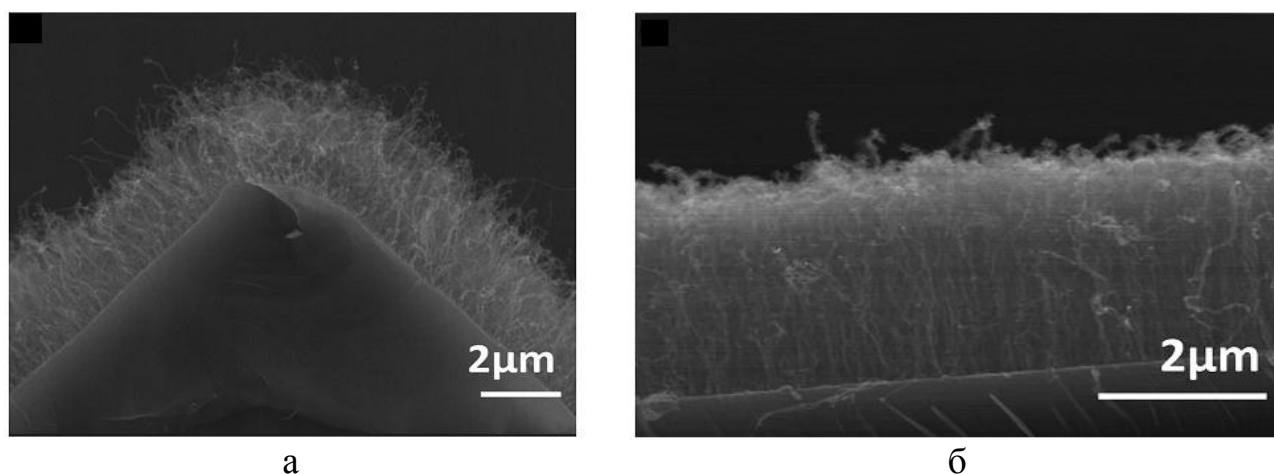


Рис. 1.10. Сканирующая электронная микроскопия нанотрубок, выращенных на поверхности пирамиды с аспектным отношением 0.6 (а) и на плоской поверхности Si(100) [50].

Развитие портативной техники требует создания дешевых и высокоэффективных аккумуляторов электроэнергии. Типичный коммерческий литий-ионный аккумулятор состоит из графитового анода, безводного электролита и катода из  $\text{LiCoO}_2$ . В процессе заряда ионы  $\text{Li}^+$  экстрагируются из катода в электролит и интеркалируют анод. Углеродные нанотрубки и композитные материалы на их основе активно исследуются в качестве материала анода [67]. Наиболее перспективным является композит Si/УНТ, т.к. теоретическая емкость кремния при комнатной температуре составляет 3579 мАч/г (одна из самых высоких среди всех известных материалов). Нанотрубки используются для решения проблемы структурной нестабильности кремния в процессе интеркаляции ионами  $\text{Li}^+$  и сохранения электрического контакта [51]. Ведутся разработки по созданию гибких литий-ионных анодов на основе Si/ОУНТ [49] (рис. 1.11). Другим направлением применения композитов Si/УНТ являются сенсоры [68].



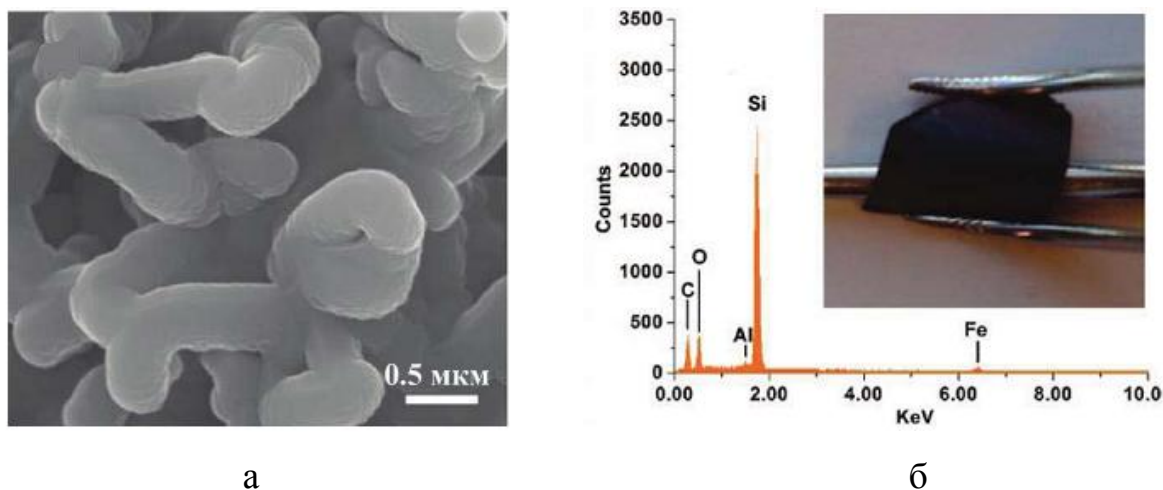


Рис. 1.11. Сканирующая электронная микроскопия (а) и элементный анализ (б) композита Si/УНТ. Во вставке (б) представлена фотография композитной бумаги [49].

УНТ и композиты полимер/УНТ активно исследуются для создания материалов космических аппаратов [69–71]. Основным требованием является стойкость к воздействию холодной плазмы ионосферы Земли (энергия частиц  $\sim 0.1$  эВ) и горячей магнитосферной плазмы (энергия частиц  $\sim 10^2$ - $10^5$  эВ), приводящих к химическому взаимодействию и распылению атомарным кислородом. Методом DFT обнаружен эффект удлинения межатомных связей, приводящий к общей деформации УНТ, вплоть до “расстегивания” (unzipping) нанотрубок [72].

Для создания высокочувствительных сенсоров состава газа требуются материалы с высокоразвитой поверхностью. Одним из таких материалов является цеолит – гидратированный природный или синтетический пористый кристалл, состоящий из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  [73]. Композиты цеолит/УНТ можно отнести к материалам с расширенными функциональными свойствами, т.к. допирование нанотрубками увеличивает их каталитическую активность и сорбционную емкость [56, 58, 74]. Исследование композитов цеолит (клиноптилолит)/УНТ, разработка и изготовление на их основе сенсоров токсикантов (формальдегид, аммиак) являются задачами международного проекта FP7-IRSES-295260 “ECONANOSORB” выполняемых при поддержке акций Марии Кюри седьмой

рамочной программы Европейского союза. В пятой главе описан метод синтеза композита клиноптилолит/УНТ, представлены результаты исследования его морфологии и функциональных свойств.

УНТ большого диаметра ( $d > 100$  нм) используются для создания межсоединений и осуществления теплоотвода в интегральных микросхемах с 3D интеграцией, в качестве армирующей добавки, т.е. используются пассивные свойства нанотрубок – низкое электросопротивление, высокая теплопроводность, прочность и химическая инертность. Высокая кривизна поверхности УНТ диаметром менее 100 нм определяет ряд специфических свойств, в первую очередь, повышенную реакционную способность. Известен эффект кристаллизации кристаллических полимеров (полипропилен, полиэтилен, нейлон и др.) на поверхности одностенных и многостенных УНТ диаметром 0.8-1.3 нм и 5-30 нм (так называемая “мягкая эпитаксия”) с формированием гибридной периодической “shish-kebab” структуры [30, 31] (рис. 1.12).

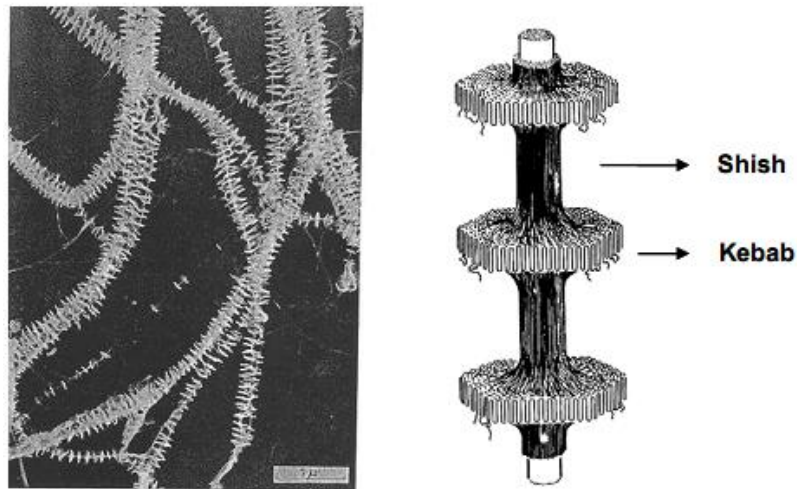


Рис. 1.12. Электронная микроскопия и схема shish-kebab структуры композита полиэтилен/УНТ [30].

Для синтеза композитов и гибридных материалов необходимо учитывать соразмерность компонентов. Например, экспериментально подтверждена агрегация по фрактальному типу без синтеза новых фаз при взаимодействии УНТ с крупными ( $\sim 0.2$  мкм) частицами  $\text{SiO}_2$  [75] и синтез стержневых структур при

взаимодействии УНТ с наноразмерным  $\text{SiO}_2$  (~7нм) [58].

Ультракороткие ОУНТ (ук-ОУНТ) в последние годы активно исследуются с целью создания гибридных материалов и мембран. Liu et al. [3] синтезировали гибридный липидный бислой/ук-ОУНТ. Толщина бислоя ~5 нм, для обеспечения соразмерности в работе использованы ук-ОУНТ длиной 5-10 нм. Авторами показана чувствительность гибридной мембраны к 5-гидроксиметилцитозину (5hmC) в цепочке ДНК. Donkor et al. [76] обнаружили спонтанное проникновение ук-ОУНТ длиной ~30нм через ядерную мембрану клеток, что позволит осуществлять локальную доставку лекарств. Дальнейшее развитие технологий синтеза гибридных материалов на основе ук-ОУНТ и методов съема информации позволит управлять ионным, атомным и молекулярным обменом в нанопористых системах, контролировать массу потока вещества через поры на молекулярном уровне, проводить секвенирование биополимеров [3].

Эндоэдральные комплексы гадолиния в ук-ОУНТ (ГОУНТ) являются хорошим контрастирующим агентом для магнито-резонансной терапии (МРТ) [77, 78]. Коэффициент релаксационной эффективности у ук-ГОУНТ в 40 – 100 раз выше, чем у используемых в медицине контрастирующих агентов. Показана возможность внедрения астатина-211 (радиоактивный элемент) в ук-ГОУНТ с сохранением стабильности комплекса, что позволяет одновременно проводить МРТ– диагностику и локальную лучевую терапию [77].

Island et al. [79] изготовили транзисторы на основе ук-ОУНТ длиной от ~3 нм до нескольких десятков нм и диаметром  $d=1.2\pm 0.4$  нм. Для изготовления транзистора использовалась сильно легированная пластина кремния (выполняющая роль затвора) с толщиной оксида  $\text{SiO}_2$  300 нм. На поверхность пластины напылялось золото толщиной 40 нм. Электроннолучевой литографией создавался мостик длиной 1 мкм и шириной 300 нм (рис. 1.13а). На мостик укладывали нанотрубку. Далее мостик контролируемо разрушался за счет электромиграции при температуре  $T\approx 4.2$  К и давлении  $10^{-6}$  Торр. Токи во включенном и выключенном состояниях транзисторов отличались более чем в 100 раз.

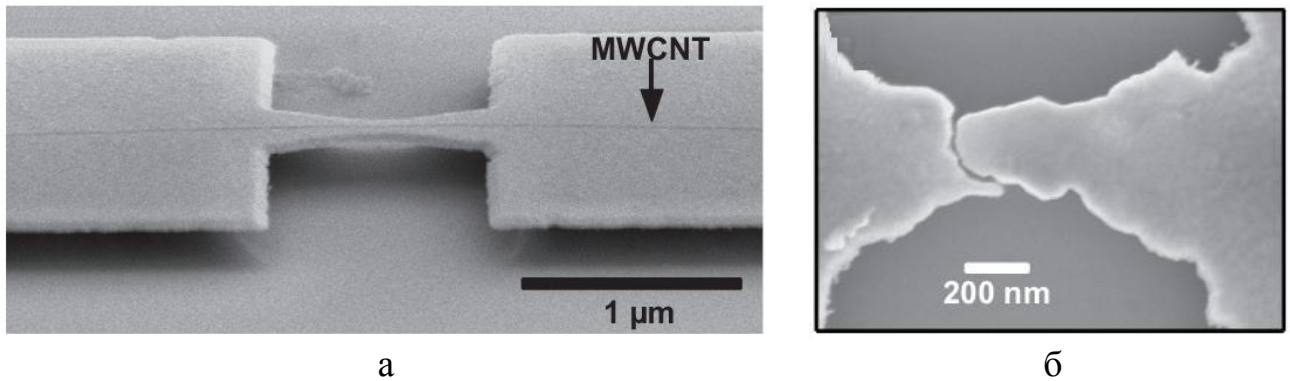


Рис. 1.13. Сканирующая электронная микроскопия мостика до (а) (много-стенная нанотрубка MWCNT представлена для наглядности) и после (б) электромиграционного разрушения.

Pascale-Namri et al. [5] экспериментально исследовали кулоновскую блокаду и автоэмиссионные свойства ук-ОУНТ длиной  $\sim 10$  нм. Рассчитанная яркость катода составила  $V_r = 9 \cdot 10^{11}$  А/(стр·м<sup>2</sup>·В), что в 100 раз превышает полученные ранее достижения. Поэтому ук-ОУНТ являются перспективными материалами автоэмиссионной электроники, а также могут использоваться в качестве катодов электронных микроскопов.

Таким образом, ультракороткие ОУНТ представляют особый класс углеродных материалов, который имеет большой потенциал практического применения в нанoeлектронике, биомедицине, органической и автоэмиссионной электронике, а также для создания гибридных и композитных материалов с расширенными функциональными свойствами. Создание новых приборов на основе ук-ОУНТ предполагает знание их электронного строения. Первые теоретические исследования в данной области были выполнены в конце 90-х г.г.

### 1.5. Размерные эффекты в ультракоротких нанотрубках малого диаметра

В ряде работ [4, 26, 43, 80–83] теоретически показано, что уменьшение длины до  $L < 10$  нм вызывает качественные изменения электронной структуры и

фундаментальных параметров ОУНТ, таких как энергетический зазор  $E_{LH}$  между низшей свободной (lowest unoccupied molecular orbital - *LUMO*) и высшей занятой молекулярной орбиталью (highest occupied molecular orbital - *HOMO*), потенциал ионизации (*IP*) и сродство к электрону (*EA*). Часто в литературе при характеристике ук-ОУНТ вместо зазора  $E_{LH}$  используется термин запрещенная зона ( $E_g$ ) [4, 82].

Rocheffort et. al в работе [4] исследовали электронную структуру открытой кресельной ОУНТ (6, 6) длиной  $L < 2.4$  нм четырьмя независимыми методами: Хартри-Фока, DFT, полуэмпирическим методом MNDO-PM3 и расширенным методом Хюккеля. Авторами показано, что кресельная ук-ОУНТ является полупроводниковой. В свою очередь, бесконечная открытая ОУНТ (6, 6), согласно формуле (1.8), должна иметь нулевую ширину запрещенной зоны [9–13]. В работе впервые введено деление кресельных ук-ОУНТ на три типа с числом кольцевых сегментов атомов углерода  $i=3k, 3k+1$  и  $3k+2$  ( $k=0, 1, 2, \dots$ ), имеющих промежуточную, максимальную и минимальную ширину запрещенной зоны. Размерные эффекты проявились в осциллирующей зависимости  $E_g(L)$  (рис. 1.14а).

Wang et. al в работе [82] полуэмпирическим методом PM3 для семейства кресельных нанотрубок малого диаметра подтвердили осциллирующую зависимость  $E_g(L)$  открытых кресельных ук-ОУНТ. Установлено монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны открытых зигзагообразных ук-ОУНТ в зависимости от длины. Buonocore et al. теоретически исследовали сродство к электрону *EA*, потенциал ионизации *IP* и электроотрицательность открытых ОУНТ (5, 5) и (7, 0) длиной  $L < 2.63$  нм. *Ab-initio* расчеты выполнены с использованием обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) и корреляционного функционала PBE (Perdew, Burke и Ernzerhof) [80]. Установлена осциллирующая зависимость перечисленных параметров от длины открытой кресельной ук-ОУНТ, при этом амплитуда осцилляций электроотрицательности в несколько раз меньше, чем амплитуда осцилляций *IP* и *EA* (рис. 1.14б). Показана монотонная зависимость фундаментальных параметров зигзагообразной ОУНТ (0, 7) от длины.

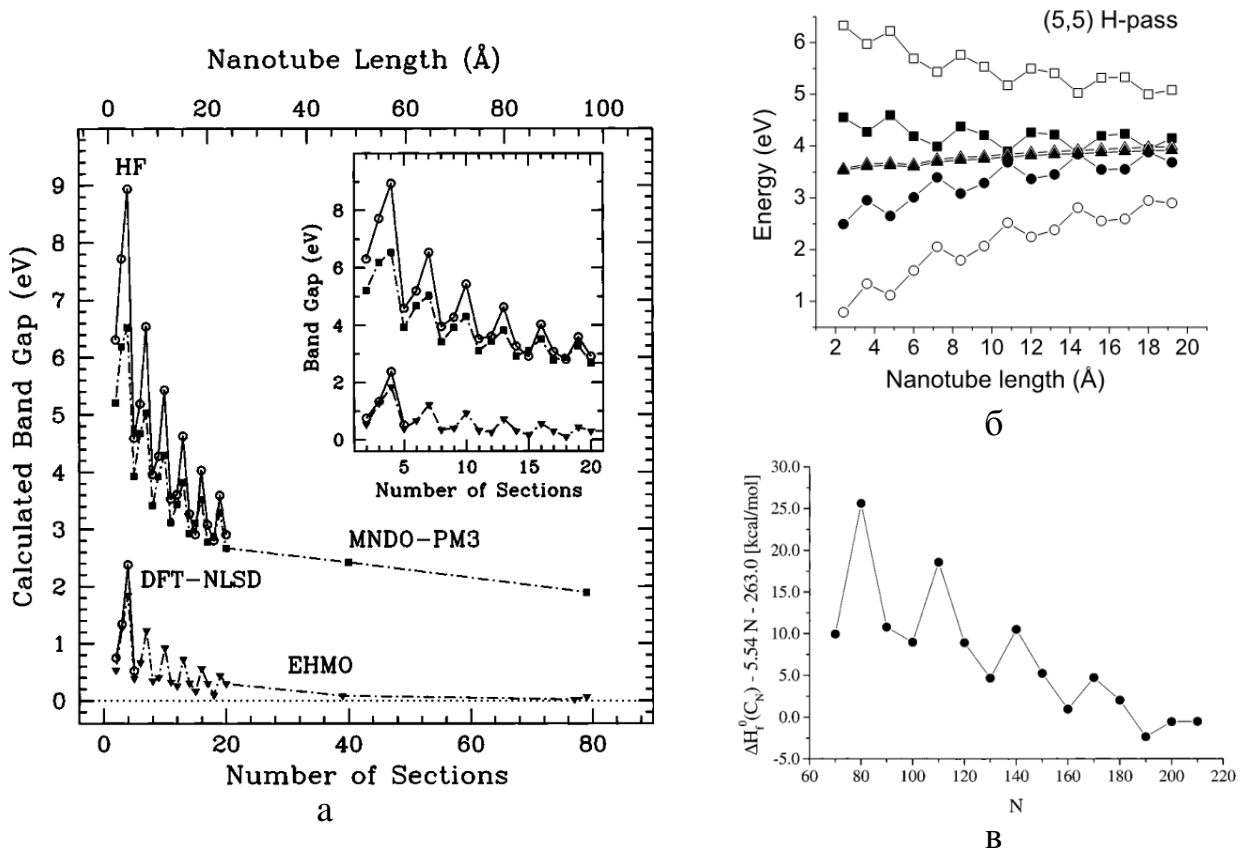


Рис. 1.14. а – зависимость ширины запрещенной зоны от числа сегментов открытой ОУНТ (6, 6), рассчитанной методом Хартри-Фока (HF), расширенным методом Хюккеля (EHMO), полуэмпирическим методом MNDO-PM3, теорией функционала плотности DFT-NLSD [4], б – зависимость потенциала ионизации ( $\square$ ), сродства к электрону ( $\circ$ ) и электроотрицательности ( $\Delta$ ) открытой нанотрубки (5, 5) от длины, незакрашенные символы соответствуют расчетам по разности полных энергий нейтрального и заряженных состояний нанотрубки, покрашенные символы – расчетам по теореме Купманса [80], в – зависимость стандартной энтальпии образования закрытой нанотрубки (5, 5) от числа атомов  $N$  [83].

Cioslowski et al. методом теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP в базисе 6-311\*G исследовали электронную структуру закрытой ук-ОУНТ (5, 5) симметрии  $D_{5h}$ ,  $D_{5d}$  и нанотрубки (0, 9) симметрии  $D_{3h}$ ,  $D_{3d}$  и  $D_3$  длиной  $L < 2.5$  нм [83]. Обнаружена осцилляция стандартной энтальпии образования кресельной нанотрубки (5, 5) от длины (рис. 1.4в). Показано, что зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  кресельной

ук-ОУНТ не зависит от ее симметрии и определяется числом кольцевых сегментов атомов углерода образующих остов трубки. Установлена чувствительность фундаментальных параметров к симметрии зигзагообразной ОУНТ (0, 9).

Venema et al. [84] с помощью сканирующей туннельной микроскопии кресельных ук-ОУНТ длиной 30 нм обнаружили периодические осцилляции дифференциальной проводимости вдоль оси нанотрубки с периодом, превышающим период решетки, что авторы связывают с периодическими локализованными электронными состояниями. Позже Liu et al. [85] теоретически установили Хюккелевскую локализацию  $\pi$ -электронов в ук-ОУНТ (рис. 1.15), приводящую к увеличению ширины запрещенной зоны нанотрубок с числом кольцевых сегментов атомов углерода  $i=3k+1$ .

Для графенового листка или бесконечной нанотрубки три связывающих состояния  $\pi$ -электрона эквивалентны и находятся в резонансе. В ук-ОУНТ граничные атомы могут зафиксировать одно из резонансных состояний. Например, если первый ряд атомов углерода на рис.1.15 заменить водородом, то во втором ряду между атомами образуется двойная связь. Состояние с локализованными двойными связями стабилизируется, если число рядов атомов углерода в нанотрубке  $i=3k+1$ . Ультракороткие ОУНТ с числом рядов  $i=3k$  и  $3k+2$  имеют относительно маленькую запрещенную зону из-за отсутствия локализованных состояний [85]. Следует отметить, что представленная модель не позволяет объяснить различия в ширине запрещенной зоны кресельных ук-ОУНТ с числом кольцевых сегментов  $i=3k$  и  $3k+2$ , установленную в работах [4, 82, 83].

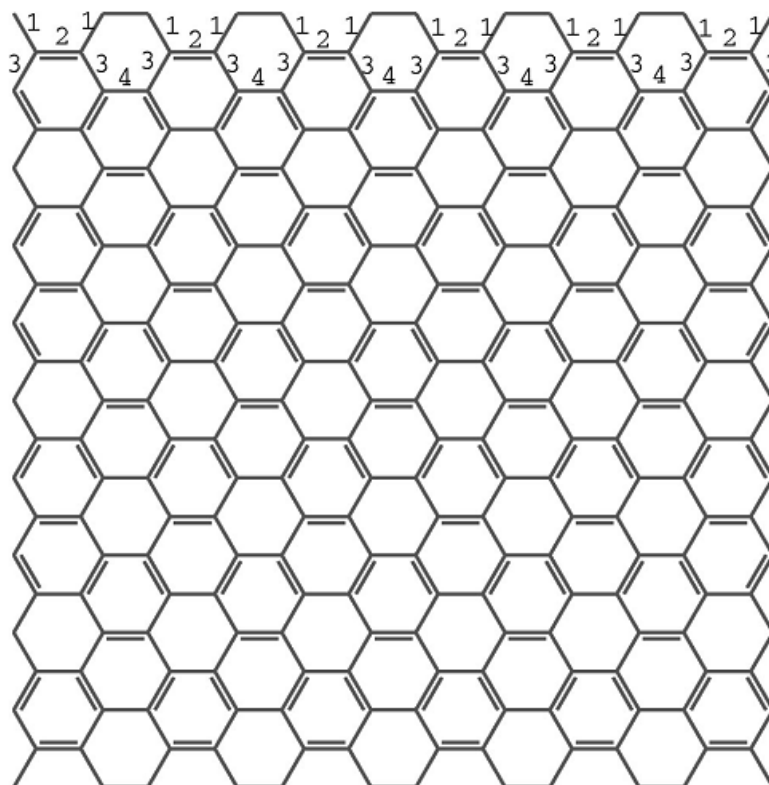


Рис. 1.15. Возможное распределение двойных связей в графеновом листке. Связи пронумерованы сверху вниз [85].

### 1.6. Методы получения ультракоротких нанотрубок

В большинстве случаев синтез ультракоротких нанотрубок предполагает химическую либо иную обработку нанотрубок полученных методами дугового разряда, химического осаждения из газовой фазы, сворачиванием графена,  $\text{NiP}_{\text{CO}}$  – процесс или лазерной абляции графитовой подложки. Последний из перечисленных методов позволил впервые в 1985г., за 6 лет до открытия нанотрубок, синтезировать фуллерен  $\text{C}_{60}$  [86]. Открытие нового класса углеродных материалов – фуллеренов привело к поиску эффективных методов синтеза. Одним из таких методов является электродуговой, заключающийся в термическом испарении графитовых электродов в плазме дугового разряда. Процесс происходит в камере, заполненной инертным газом под давлением  $\sim 500$  Торр. Типичные па-



параметры синтеза: напряжение между электродами ~15-25 В, плотность тока ~ 100А/см<sup>2</sup>, расстояние между электродами ~1-2 мм [9]. К 1991г. электродуговой метод широко применялся для получения фуллеренов. Iijima [87] впервые обнаружил, что в продуктах синтеза содержатся многослойные нанотрубки. Распределения нанотрубок по длине, диаметру и хиральности зависят от условий горения дуги. После очистки нанотрубок средний диаметр составляет 20 нм, длина ~1 мкм. Для получения более длинных нанотрубок используют катализаторы [8], например, редкоземельные металлы и их оксиды, позволяющие синтезировать ОУНТ длиной десятки и даже сотни мкм. Применение в качестве катализатора сплавов металлов, таких как Co-Ni, Co-Pt, Ni-Y, значительно увеличивает концентрацию ОУНТ в продуктах горения плазмы и увеличивает их чистоту.

Химическое осаждение из газовой фазы является одним из эффективных способов синтеза УНТ. Метод основан на термическом распаде углеводородов (чаще всего ацетилена) над частицами катализатора (Co, Fe, сплавом Co-Mo) при температуре ~700 °С. На конце нанотрубок часто остаются частицы катализаторов, возможно заполнение катализатором части внутреннего канала УНТ [38]. В зависимости от размера катализатора выделяют “верхний” и “нижний” рост. В первом случае расплавленная частица катализатора (размером больше 5нм) находится на вершине растущей многостенной нанотрубки, во втором случае частица катализатора (размером менее 5нм) не меняет своего положения на подложке и находится в основании растущей нанотрубки с малым числом слоев [88].

В последние годы HiP<sub>CO</sub> (high pressure carbon monoxide process) – синтез ОУНТ широко используется. В основе лежит реакция:



В роли катализатора используется пентакарбонил (Fe(CO)<sub>5</sub>). Метод позволяет получать большой выход ОУНТ (>90%) с высокой чистотой (отсутствует аморфный углерод) и средним диаметром  $d \sim 0.8$  нм [89].

Для прецизионного укорачивания нанотрубок используют резку зондом сканирующего туннельного микроскопа, подавая на него импульс положительного напряжения  $\sim 5\text{В}$  [84]. Достоинством метода является точный контроль длины продуктов резки и высокая воспроизводимость. К основным недостаткам следует отнести низкую производительность.

Ashcroft et al. [90] предварительно фторировали ОУНТ в потоке газовой смеси 1%  $\text{F}_2$  и  $\text{He}$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Фторированные УНТ имели стехиометрию  $\text{CF}_x$  ( $x \leq 0.2$ ). Далее следовал отжиг в атмосфере  $\text{Ar}$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. для удаления летучего фтор-углерода и химической резки нанотрубок. Затем ук-ОУНТ помещались в ультразвуковую ванну с  $\text{HCl}$  и обрабатывались 30 мин для удаления катализатора. В результате авторы получили пучки ук-ОУНТ со средней длиной  $\sim 40$  нм, содержание остаточного катализатора составило менее 1.5%.

Широкое распространение получил метод жидкостного травления нанотрубок. На первом этапе проводится удаление катализатора. С этой целью Price et al. [91] нагревали УНТ до  $225^\circ\text{C}$  во влажной атмосфере, при этом аморфный углерод и малые фуллерены окисляются, металлический катализатор покрывается углеродной пленкой. Далее УНТ загружали в экстрактор Сокслета, в качестве растворителя использовали  $\text{HCl}$ . Затем нанотрубки фильтровались в фильтровочной воронке с поликарбонатной мембраной (размер пор  $0.45$  мкм) и промывались водным раствором бикарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ , с последующей сушкой при комнатной температуре. Травление очищенных нанотрубок проводилось в смеси кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . После фильтрации поликарбонатной мембраной, готовилась суспензия из УНТ, метанола и этилового эфира, с последующей вакуумной фильтрацией. Наведение суспензии и фильтрация ук-ОУНТ повторялась многократно до достижения нейтрального показателя рН среды. Методом атомно-силовой микроскопии авторами показано, что средняя длина ук-ОУНТ составила 98, 34 и 33 нм при температуре травления  $30$ ,  $40$  и  $65^\circ\text{C}$  соответственно.

Liu et al. [3] предварительно очищенные нанотрубки добавляли в смесь кислот  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  (3:1), с последующим ультразвуковым диспергированием в течение 48 ч при 35-40 °С. Затем суспензию разбавляли водой и нейтрализовали щелочью NaOH. Относительно длинные УНТ ( $L > 300$  нм) отфильтровывались мембраной с размерами пор ~100 нм (PTFE, Millipore). Инфильтрат центрифугировался в течение 40 мин, далее следовала отмывка. Цикл центрифугирование/отмывка повторялся 3 раза. Авторам удалось получить ук-УОНТ длиной 5-10 нм.

Более простой метод использовали Donkor et al. [76], обработка сводилась к 10 минутному ультразвуковому диспергированию УНТ в азотной кислоте с последующим кипячением при 150°C в течение 20-44 часов. Для фильтрации УНТ использовалась мембрана Track-Etch с размером пор 100 нм (Whatman). Отмывка УНТ проводилась деионизованной водой с контролем показателя рН среды. В зависимости от времени травления 32 или 44 часа, длина ук-ОУНТ составила  $50 \pm 23$  нм и  $30 \pm 13$  нм.

Жидкостное травление является перспективным для массового получения ук-ОУНТ, однако на настоящий момент нерешенными остаются задачи с большим разбросом по длине конечных продуктов (например, 43-46% в работе Donkor et al. [76]). В свою очередь, при травлении происходит функционализация УНТ. Соответствующей химической обработкой функционализированных ук-ОУНТ можно достичь высокой растворимости в воде [91], что открывает новые возможности синтеза гибридных и композитных материалов на основе ук-УОНТ и расширяет области их практического применения [92, 93].

Kato et al. [1] методом плазмохимического газофазного осаждения синтезировали ОУНТ длиной менее 100 нм с узким распределением по хиральности, преимущественно (7, 6) и (8, 4). Прецизионный контроль времени роста позволяет контролировать длину ук-ОУНТ. Sanches-Valencia et al. [2] использовали фрагмент закрытой ук-ОУНТ (6, 6) на поверхности Pt (111) как затравку для выращивания бездефектных ОУНТ контролируемой длины, вплоть до нескольких

сотен нм, и одной хиральности. Выращенные по предложенной авторами методике ОУНТ могут найти применение для создания фотодетекторов, фотопреобразователей, полевых транзисторов и сенсоров.

### **Цель и задачи**

Ультракороткие ОУНТ являются особым классом углеродных наноматериалов, имеющих высокий потенциал практического применения в наноэлектронике, сенсорике, автоэмиссионной электронике, для синтеза композитных и гибридных наноматериалов с расширенными функциональными свойствами. Имеющиеся на данный момент сведения об электронной структуре, фундаментальных параметрах и функциональных свойствах ук-ОУНТ неполны, поэтому их системная характеристика является актуальной задачей. Малые размеры и высокая степень кривизны поверхности ук-ОУНТ и фуллеренов определяют наличие сильных локальных электрических полей ( $\sim 2\text{В}/\text{Å}$ ) приводящих к расщеплению и смещению энергетических уровней вследствие эффекта Штарка, а также перестройке колебательного спектра вследствие вибрационного эффекта Штарка. Теоретическое исследование перестройки электронной структуры и модуляции фундаментальных параметров ук-ОУНТ в сильном электрическом поле открывает возможность управления их свойствами ук-ОУНТ.

**Цель работы** – исследование влияния перестройки электронной структуры на фундаментальные параметры и функциональные свойства ультракоротких одностенных полупроводниковых углеродных нанотрубок в основном и возбужденных сильным электрическим полем состояниях.

#### **Для этого решались следующие задачи:**

1. Исследование влияния длины в интервале 0.7–6.1 нм на электронную структуру и фундаментальные параметры ук-ОУНТ (5, 5).
2. Исследование эффекта Штарка в ук-ОУНТ (5, 5) в интервале 0.7–3.5 нм.

3. Исследование влияния длины и напряженности электрического поля на функциональные свойства семейства ук-ОУНТ (5, 5).
4. Разработка концепции базы данных для идентификации ук-ОУНТ методами ИК- и Рамановской спектроскопии и туннельной микроскопии.
5. Разработка алгоритмов квантово-химических расчетов и выбор численных схем для решения поставленных задач.

## ГЛАВА 2

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК

Прогресс и развитие вычислительной техники и программного обеспечения сделали методы квантовой химии одними из наиболее важных инструментов химических и физико-химических исследований. Компьютерное моделирование структуры и свойств веществ не только дополняет экспериментальные методы исследования, но и во многих случаях дает принципиально новую информацию необходимую при разработке наноструктурных материалов и устройств, особенно функциональных [94, 95]. Электронное строение нанотрубок первоначально было предсказано с помощью метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО), в основном, с использованием простого  $\pi$ - электронного приближения [8, 10–13, 96]. Теоретические исследования инициировали экспериментальное изучение свойств нанотрубок [18–20], разработку различных прикладных систем на основе нанотрубок, а позднее и развитие более точных теоретических моделей. Это, возможно, самый первый яркий успех молекулярной квантовой химии в решении задач материаловедения [9]. На данный момент при исследовании электронной структуры углеродных нанотрубок широкое применение получили метод сильной связи [41, 97], присоединенных цилиндрических волн [22, 98–100], теория функционала плотности [26, 80, 101, 102], полуэмпирические методы [28, 82].

Метод моделирования и квантово-химический базис должны удовлетворять двум требованиям: соответствие экспериментальным данным с требуемой точностью и достаточная экономичность расчетов [103]. В полуэмпирических методах вводятся упрощения в запись матричного элемента оператора Хартри-Фока [104]. Для компенсации вносимой ошибки вводят эмпирические параметры – характеристики атомов и межатомных взаимодействий, определяемые экспе-

риментально для нескольких эталонных соединений [9]. Существенное упрощение достигается за счет разделения электронов на внутренние (остовные) и валентные (участвующие в образовании химической связи между атомами).

В неэмпирических методах проводится строгое решение всех интегралов межэлектронного взаимодействия с учетом всех электронов молекулы. Метод Хартри-Фока является одним из эффективных методов решения задач квантовой химии [103]. Сведение многочастичной задачи к одночастичной достигается путем замены взаимодействия электрона с его окружением взаимодействием с неким усредненным полем [105, 106]. Метод самосогласованного поля достаточно трудоемок при выполнении численных расчетов из-за сложности вычисления обменных слагаемых. При численном решении уравнения Шредингера систем с большим числом частиц возникают сложности, связанные с невозможностью вычисления волновой функции с достаточной точностью и записью волновой функции в цифровом виде в память компьютера. Данные проблемы не могут быть решены посредством увеличения точности расчета или расширения памяти, так как в их основе лежит экспоненциальный рост ошибок или памяти [94, 107]. Выход по преодолению экспоненциальной стенки был найден в работах Вальтера Кона с сотрудниками при разработке теории функционала плотности, за что в 1998г. он был удостоен Нобелевской премией по химии 1998г [108].

## 2.1. Метод теории функционала плотности

Теория функционала плотности (англ. density functional theory, DFT) — один из наиболее мощных, широко используемых и универсальных методов расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии [95]. Согласно приближению Борна-Оппенгеймера ядра атомов фиксированы и создают статическое внешнее поле, в котором находятся электроны. Для таких систем, содержащих  $N$  электронов, уравнение Шредингера может быть записано в виде:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = E \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.1)$$

где первое слагаемое – кинетическая энергия ( $T$ ), второе – потенциальная энергия ( $V_{ext}$ ), третье – электрон-электронное взаимодействие ( $U$ ),  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ , где  $\mathbf{r}$  – пространственные,  $\sigma$  – спиновые координаты электронов. Наиболее часто  $V_{ext}$  – электростатический потенциал, создаваемый ядрами

$$\sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) = \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}, \quad (2.2)$$

где  $Z_k$  – атомный номер ядра  $k$  в точке  $\mathbf{R}_k$ . Однако потенциал может включать различные возмущения.

Типичным квантово-химическим приближением для решения уравнения (2.1) является задание внешнего потенциала, расчет волновой функции и уточнение потенциала. Плотность частиц определяется как:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\sigma_1 \int d\mathbf{x}_2 \int d\mathbf{x}_3 \dots \int d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.3)$$

Согласно теоремам Хоэнберга-Кона уравнение (2.3) может быть решено для основного состояния системы. Полученная электронная плотность основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$  может использоваться для нахождения волновой функции основного состояния  $\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ . Это означает, что  $\Psi_0$ , наряду с другими характеристиками основного состояния системы, является функционалом  $n_0$

$$\Psi_0 = \Psi[n_0](\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.4)$$

В основе метода лежит лемма и вариационный принцип Хоэнберга—Кона [94, 108].

**Лемма Хоэнберга—Кона** [94]. Электронная плотность  $n_0(\mathbf{r})$  основного состояния системы взаимодействующих электронов, движущихся в некотором внешнем потенциале  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , однозначно определяет этот потенциал. Это означает, что Гамильтониан полностью определен за исключением аддитивной константы к энергии. Следовательно, волновая функция основного состояния сис-



темы может быть определена из плотности основного состояния  $n_0$ . Тогда ожидаемое значение любой величины  $O_0$  равно

$$O_0 = O[n_0] = \langle \Psi[n_0] | \hat{O} | \Psi[n_0] \rangle. \quad (2.5)$$

**Вариационный принцип Хоэнберга-Кона** [94]. Энергия электронной подсистемы  $E[n]$ , как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния, достигающийся при равенстве пробной электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  плотности  $n_0(\mathbf{r})$  основного состояния. Энергия основного состояния  $E_{V_{ext}}[n_0]$  определяется путем варьирования, при этом справедливо следующее неравенство:

$$E_{V_{ext}}[n_0] \leq E_{V_{ext}}[n'], \quad (2.6)$$

где  $n_0$  плотность основного состояния при  $V_{ext}$ ,  $n'$  - другая плотность.

Теоремы Хоэнберга-Кона не дают описания того как получить плотность основного состояния системы. Подход Кона-Шема заключается в замене многочастичной задачи в уравнении (2.1) на независимые одночастичные. В частности, они предположили, что исходная плотность взаимодействующей системы может быть представлена в виде суммы плотностей невзаимодействующей системы и обменно-корреляционного функционала плотности. Независимые одночастичные уравнения для невзаимодействующей системы могут быть точно определены численными методами. Точность метода ограничена только приближением, выбранным для обменно-корреляционного функционала. Далее опишем приближение Кона-Шема, которое сделало теорию функционала плотности наиболее общим методом для расчета электронной структуры атомов, молекул и твердых тел. В следующих уравнениях используются единицы Хартри:  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ .

Удобно разложить функционал кинетической энергии взаимодействующих электронов  $T[n]$  на кинетическую энергию невзаимодействующих электронов и остаток, описывающий корреляцию:

$$T[n] = T_S[n] + T_C[n]. \quad (2.7)$$

Слагаемое  $T_S[n]$  как функционал плотности частиц  $n$  неизвестно, однако оно может быть выражено через одночастичные орбитали  $\phi_i(\mathbf{x})$  невзаимодействующей системы с плотностью  $n$ :

$$T_S[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^N \int d\mathbf{x} \phi_i^*(\mathbf{x}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{x}). \quad (2.8)$$

Для системы с четным числом электронов плотность исходной многочастичной системы может быть записана через орбитали:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2. \quad (2.9)$$

Таким образом, все  $\phi_i(\mathbf{x})$  являются функционалами плотности  $n$ , а поскольку  $T_S$  является явным орбитальным функционалом, то он является явным функционалом плотности  $T_S[n] = T_S[\phi_i[n]]$ . Полное число электронов в системе  $N$  также является функционалом плотности

$$N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Кулоновская энергия электронной плотности, известная как энергия Хартри, определяется как:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \int V_C(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

Энергия внешнего потенциала может быть записана как функционал плотности

$$\int n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.12)$$

В приближении Кона-Шема функционал энергии взаимодействующей системы записывается в форме:

$$\begin{aligned} E_{KS}[n] &= T[n] + U[n] + V[n], \\ E_{KS}[n] &= T_S[\phi_i[n]] + U_H[n] + E_{XC}[n] + V_{ext}[n], \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int n(\mathbf{r}) \left[ V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_C(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{XC}[n],$$

где  $E_{XC}$  включает разницу энергий  $T-T_s$  (т.е.  $T_C$ ), а также и  $U-U_H$ . Обменно-корреляционная энергия  $E_{XC}$  часто представляется в виде суммы  $E_{XC}=E_X+E_C$ , где энергия  $E_X$  обусловлена принципом запрета Паули (обменная энергия), корреляционная энергия  $E_C$  описывает кулоновское электрон-электронное отталкивание. Функционал  $E_{XC}$  включает все многоэлектронные эффекты. Если они известны, то точное значение энергии и плотности основного состояния многоэлектронной системы может быть определено из решения уравнения Кона-Шема для невзаимодействующих частиц.

Применяя вариационный принцип (2.6) для энергии Кона-Шема и используя ограничения (2.10) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n} \left[ E_{KS} - \mu \left( \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\delta T_s}{\delta n} + V_C(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) &= \mu, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где  $\mu$  – химический потенциал.

Эффективный Гамильтониан системы невзаимодействующих частиц, движущихся во внешнем потенциале  $V_{KS}$ , подбирается таким образом, что полная плотность системы такая же, как для реальной системы взаимодействующих электронов

$$V_{KS}(\mathbf{x}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{x}), \quad (2.15)$$

где

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}. \quad (2.16)$$

Тогда

$$H_{KS}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{x}). \quad (2.17)$$

Получаем уравнение Кона-Шема, подобное уравнению Шредингера

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)\phi_i(\mathbf{x}) = 0, \quad (2.18)$$

где  $\varepsilon_i$  – собственные значения оператора  $H_{KS}$ , орбитали  $\phi_i$ , удовлетворяющие уравнению (2.18), минимизируют энергию Кона-Шема.

Получаем орбитали, которые воспроизводят плотность исходной взаимодействующей системы и полную энергию  $E_{KS}$ . Внешний потенциал и соответствующая ему плотность частиц определяются самосогласованным решением уравнения невзаимодействующих частиц. На практике обычно выбирают пробную  $n(\mathbf{r})$ , рассчитывают  $V_{KS}(\mathbf{x})$ , затем решают уравнение (2.18) для орбитали  $\phi_i$ . По орбиталам уточняют новую плотность и процесс повторяется до достижения критерия сходимости.

Если функционал  $E_{XC}[n]$  известен, то точная плотность основного состояния может быть определена. Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов [108]. Наибольшее распространение получило приближение локальной плотности, согласно которому функционал, вычисляемый в некоторой точке пространства, зависит только от плотности в этой точке

$$E_{XC}^{LDA}(n) = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(n)d\mathbf{r}, \quad (2.19)$$

где  $\varepsilon_{XC}(n)$  в точке  $\mathbf{r}$  зависит только от электронной плотности в этой же точке  $n(\mathbf{r})$ . Обменная составляющая обменно-корреляционной энергии в приближении LDA определяется формулой Дирака [94]:

$$E_{XC}^{LDA}(n) = -C_X \int n^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(n) = -C_X n^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

$$C_X = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}.$$

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) является непосредственным обобщением приближения локальной плотности, учитывающим спин

электрона. Если плотности электронов со спинами  $\alpha$  и  $\beta$  не равны, то обменная энергия в приближении LSDA вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LSDA}(n) &= \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n_\alpha, n_\beta) d\mathbf{r}, \\ E_{XC}^{LSDA}(n_\alpha, n_\beta) &= -2^{1/3} C_X \int (n_\alpha^{4/3}(\mathbf{r}) + n_\beta^{4/3}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \\ \varepsilon_{XC}^{LSDA}(n) &= -2^{1/3} C_X (n_\alpha^{1/3}(\mathbf{r}) + n_\beta^{1/3}(\mathbf{r})). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Обобщенная градиентная аппроксимация (GGA) учитывает градиент плотности в точке рассмотрения

$$E_{XC}^{GGA}(n_\alpha, n_\beta) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta) d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Использование этого приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния молекул. Существуют и более точные приближения, которые в значительной степени позволяют решить проблему вычисления функционала обменно-корреляционной энергии. В расчётах электронной структуры нанотрубок широкое распространение получил обменный функционал BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr), являющийся комбинацией локального обменного функционала с градиентной коррекцией Becke и корреляционным функционалом Yang-Parr-Lee. Еще более широко применяется функционал B3LYP (Becke, 3 параметра, Lee-Yang-Parr) [109, 110], включающий локальный и градиентный функционалы, локальную и градиентную обменную и корреляционную коррекцию, а также обменную энергию, рассчитанную точно с помощью метода Хартри-Фока

$$E_{XC} = (1 - a_0) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{LSDA} + a_C \Delta E_C^{PW91}, \quad (2.23)$$

где  $\Delta E_X^{B88}$  градиентная коррекция Becke к обменному функционалу [111],  $\Delta E_C^{PW91}$  - градиентная коррекция Perdew-Wang к корреляционному функционалу [112],  $a_0=0.2$ ,  $a_X=0.72$ ,  $a_C=0.81$  [110].

## 2.2. Квантово-химические базисы

Из-за более низкой симметрии многоатомных систем расчет орбиталей более трудоемок в сравнении с атомными [9]. Поэтому используются дальнейшие приближения, заключающиеся в разложении искомым орбиталей по базисным функциям  $\chi_i$  [94, 107]

$$\psi_\mu = \sum_{i=1}^n a_{\mu,i} \chi_i, \quad \mu = 1, 2, \dots, n, \quad (2.24)$$

где  $n$  – общее число базисных функций,  $a_{\mu i}$  – коэффициенты, определяющие вклад базисной функции  $\chi_i$  в собственную функцию  $\psi_\mu$ .

Задача определения орбиталей многоатомной системы сводится к расчету коэффициентов  $a_{\mu i}$  разложения (2.24). Будем считать, что базисные функции  $\chi_i$  всюду непрерывны и дифференцируемы. Тогда, используя вариационный принцип Релея-Ритца, получим, так называемое, секулярное уравнение для расчета  $a_{\mu i}$  и энергии  $E$  орбиталей:

$$\det \begin{vmatrix} \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle & \langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_1 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_n \rangle \\ \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle & \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_2 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_n \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \chi_n | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_1 \rangle & \langle \chi_n | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_2 \rangle & \dots & \langle \chi_n | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_n | \chi_n \rangle \end{vmatrix} = 0, \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} a_{\mu 1}(\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle) + a_{\mu 2}(\langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle) + \dots + a_{\mu n}(\langle \chi_1 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_1 | \chi_n \rangle) &= 0, \\ a_{\mu 1}(\langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_1 \rangle) + a_{\mu 2}(\langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle) + \dots + a_{\mu n}(\langle \chi_2 | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_2 | \chi_n \rangle) &= 0, \\ \dots & \dots \\ a_{\mu 1}(\langle \chi_n | H | \chi_1 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_1 \rangle) + a_{\mu 2}(\langle \chi_n | H | \chi_2 \rangle - E \langle \chi_n | \chi_2 \rangle) + \dots + a_{\mu n}(\langle \chi_n | H | \chi_n \rangle - E \langle \chi_n | \chi_n \rangle) &= 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Здесь  $\langle \chi_i | H | \chi_j \rangle$  – матричные элементы оператора Хартри-Фока, а  $\langle \chi_i | \chi_j \rangle$  – интегралы перекрывания:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle &= \int \chi_i H \chi_j dv, \\ \langle \chi_i | \chi_j \rangle &= \int \chi_i \chi_j dv. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Из линейных однородных уравнений (2.26) могут быть определены значения коэффициентов  $a_{\mu i}$ .

В квантовом описании стационарных состояний очень велика роль правильного определения базисных волновых функций, поскольку в этом случае во внимание принимаются не все решения уравнения Шредингера, а только, так называемые, физически значимые [113], базисный набор определяет, насколько точно разложение аппроксимирует молекулярную орбиталь. Ряд разложения по базисным функциям должен достаточно быстро сходиться, т.е. малое число атомных орбиталей должно аппроксимировать молекулярную орбиталь с требуемой точностью.

Широкое применение получили следующие наборы базисных функций: плоские волны ( $\sim e^{ikr}$ ), слэтеровские орбитали ( $\sim e^{-\beta r}$ ), гауссовы орбитали ( $\sim e^{-\beta r^2}$ ). Базис плоских волн хорошо подходит для расчета периодических систем, может использоваться для расчета аморфных тел и/или конечных систем, таких как атомные кластеры или структуры с дефектами. Квантово-химические расчеты с использованием слэтеровских функций в качестве базисных орбиталей являются достаточно сложными и трудоемкими. Для упрощения расчетов Бойс предложил использовать базисные функции гауссова типа

$$\chi_{nlm}^G(\alpha, r) = \left( \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{(4\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n-1)!!} \right)^{\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (2.28)$$

где  $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$  – нормированные вещественные гармоники

$$Y_{lm}(\Theta, \varphi) = \left[ \frac{2l+1}{2\pi\delta_m} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \Theta) \begin{cases} \cos m\varphi (m > 0) \\ \sin m\varphi (m < 0) \end{cases} \quad (2.29)$$

$P_l^{|m|}(\cos \Theta)$  – присоединенные полиномы Лежандра

$$P_l^{m|}(\cos \Theta) = \frac{1}{2^l l!} \left[ 1 - (\cos \Theta)^2 \right]^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{(d \cos \Theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \Theta - 1)^l \quad (2.30)$$

$\delta_m=2$  при  $m=0$  и равно 1 в остальных случаях.

Ниже приведены гауссовы функции, использующиеся для аппроксимации атомных орбиталей  $s$ -,  $p_x$ -,  $d_{xx}$ - и  $d_{xy}$ - симметрии

$$\begin{aligned} \chi_s(\alpha, r) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2), \\ \chi_x(\alpha, r) &= \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} x \exp(-\alpha r^2), \\ \chi_{xx}(\alpha, r) &= \left( \frac{2048\alpha^7}{9\pi^3} \right)^{1/4} x^2 \exp(-\alpha r^2), \\ \chi_{xy}(\alpha, r) &= \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Квадратичная зависимость от  $r$  аргумента экспоненты гауссовых функций, в отличие от слэтеровских функций, позволяет представлять произведения функций в многоцентровых интегралах, центрированных в разных точках, в виде линейной комбинации одиночных гауссовых функций, что приводит к упрощению численных расчетов [104].

Одним из первых широко используемых базисов был базис STO-3G, в котором волновая функция раскладывается по трем атомным базисным функциям гауссового типа. На компактную и диффузную составляющие разделены валентные орбитали в валентно-расщепленных базисных наборах, при этом коэффициенты каждой из орбиталей можно варьировать независимо. В общем виде схема валентно-расщепленного базиса записывается как  $m$ - $np$ G, где  $m$ – число гауссовых функций, заменяющих каждую внутреннюю атомную орбиталь,  $n$  и  $p$ – число гауссовых функций с разными значениями экспонент, аппроксимирующих валентные атомные орбитали [94].

Для улучшения описания молекулярных орбиталей на больших расстояниях от ядра часто используют базисные наборы с включением поляризационных



функций, т.е. дополнительных волновых функций с бóльшим на единицу орбитальным квантовым числом, чем последние заполненные атомные орбитали. Одними из наиболее широко используемых поляризационных базисных наборов являются наборы 6-31G\* и 6-31G\*\*, где звездочка обозначает добавление поляризационных *d*-функций к *p*-элементам (или *f*-функций к *d*-элементам). Вторая звездочка обозначает добавление поляризационных *p*-функций к 1*s*-орбиталам атомов водорода [113].

### 2.3. Программный комплекс Gaussian09

Для изучения электронной структуры как основных, так и возбужденных состояний молекул (часто короткоживущих), применяется квантово-механическое моделирование в специальных программных комплексах. Одним из самых распространенных программных пакетов является Gaussian09. Широкий спектр реализуемых в программном пакете квантово-химических методов расчетов позволяет определять геометрическую структуру, электронную строение, колебательные спектры, спектры магнитного ядерного резонанса, пути химических реакций и разнообразные свойства молекул, кластеров как в основном, так и возбужденных состояниях [94, 114].

К основным возможностям пакета относятся:

1. Моделирование электронных структур больших молекул, таких как протеины и биологические соединения.
2. Моделирование периодических систем, таких как полимеры и кристаллы, посредством использования периодических граничных условий.
3. Моделирование очень широкого диапазона спектров и спектроскопических свойств молекул.

Список квантово-химических методов расчета включает следующие методы:

- а) полуэмпирические методы: CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3;
- б) неэмпирические методы самосогласованного поля: RHF, UHF, ROHF;
- в) методы, учитывающие корреляцию: теория возмущений Меллера-Плесета до 5-го порядка включительно; теория связанных кластеров; CASCSF; GVB-PP.
- г) теория функционала плотности.

Программы серии Gaussian с момента своего возникновения (первая версия вышла в 1970г.) отличались высокой степенью эффективности. Методология моделирования, используемая в пакетах Gaussian, была отмечена Нобелевской Премией в области химии 1998 года [107, 108].

Широкое распространение среди методов моделирования электронной структуры фуллеренов и нанотрубок получил метод теории функционала плотности DFT [80, 83, 115], который реализуется в Gaussian09.

#### **2.4. Детали расчетов электронной структуры ультракоротких нанотрубок**

Выбор квантово-химического метода расчета для решения той или иной задачи решается в прямой зависимости от характера последней [103]. Для решения поставленных в диссертации задач необходимо использование разных квантово-химических методов и приближений. Так, исследование размерной модуляции электронной структуры ультракороткой кресельной ОУНТ (5, 5) и зигзагообразной (0, 9) проводилось полуэмпирическим методом AM1 (Austin Model) [103], методом DFT с обменно-корреляционным функционалом LSDA [116, 117] и B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [110] в базисах 3-21\*G и 6-31G соответственно. Для исследования полевой модуляции электронной структуры полуэмпирические методы неприменимы. Формализм теории функционала плотности позволяет определить полную энергию и плотность основного состояния системы в

электрическом внешнем поле добавлением в функционал энергии члена, зависящего от поля [118]:

$$E_{tot} = E_{LSDA}(n) + E \int d^3n(\mathbf{r}) \varepsilon n \quad (2.32)$$

где  $E_{LSDA}$  – полная энергия системы в отсутствии внешнего электрического поля,  $E$  – величина электрического поля,  $\varepsilon$  – единичный вектор поляризации.

Вибрационный спектр рассчитывался методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G. В таблице 2.1 представлено соответствие между типами расчетов и используемыми квантово-химическими методами. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian09 [114, 119] в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

Таблица 2.1.

Соответствие типов расчетов и используемых квантово-химических методов.

Тип расчета/метод	AM1	DFT/LSDA, базис 3-21*G	DFT/B3LYP, базис 6-31G
Размерная модуляция электронной структуры ук-ОУНТ	+	+	+
Зарядовые свойства ук-ОУНТ	+	+	+
Полевая модуляция электронной структуры ук-ОУНТ		+	
Взаимодействие ук-ОУНТ с Н, F, SiO <sub>2</sub>		+	
Триплетные состояния ук-ОУНТ			+
Вибрационный спектр фуллерена C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub>			+

Стабильность нанотрубок оценивалась по расчетам приведенной энергии связи  $E_b$ :

$$E_b = \frac{NE_{tot}(C) - E_{tot}(C_N)}{N}, \quad (2.33)$$

где  $E_{tot}(C)$ - полная энергия атома углерода,  $E_{tot}(C_N)$  – полная энергия нанотрубки с числом атомов  $N$ .

Существует два способа определения потенциала ионизации и сродства к электрону [80]:

1. по теореме Купманса  $IP = E_{vac} - E_{HOMO}$ ,  $EA = E_{vac} - E_{LUMO}$ , где  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  – энергии электронов на LUMO и HOMO орбиталях,  $E_{vac}$  – энергия покоящегося электрона в вакууме принята за ноль (рис. 2.1);

2.  $IP = E_{tot}(q=-1) - E_{tot}(q=0)$ ,  $EA = E_{tot}(q=0) - E_{tot}(q=+1)$ , где  $E_{tot}(q=0)$ ,  $E_{tot}(q=+1)$ ,  $E_{tot}(q=-1)$  – полные энергии основного состояния нанотрубки с зарядом  $q$ .

Вуопосоре et al. [80] показали, что работа выхода электронов ук-ОУНТ, определяемая как  $W = (IP + EA)/2$ , почти не зависит от способа расчета потенциала ионизации и сродства к электрону. Поэтому в настоящей работе потенциал ионизации  $IP$  и сродство к электрону  $EA$  определялись первым способом, поскольку он требует меньше вычислительных затрат.

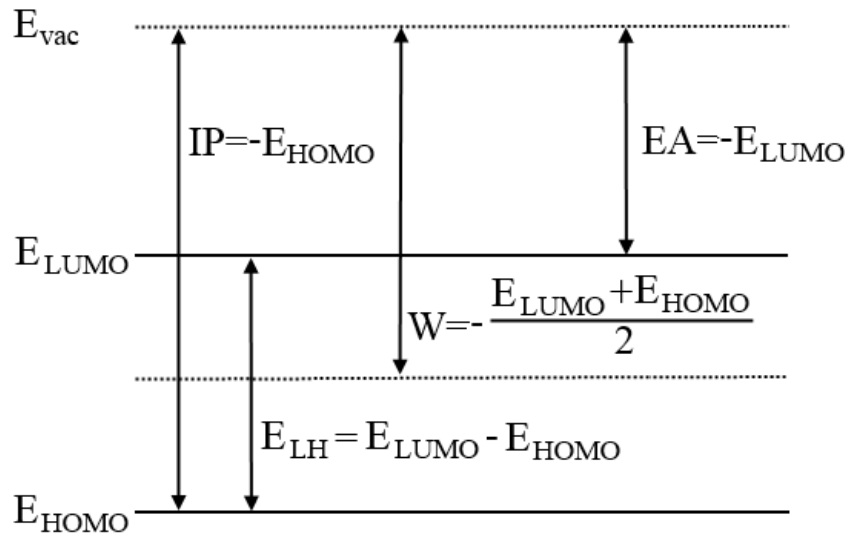


Рис. 2.1. Схема расчета потенциала ионизации  $IP$ , сродства к электрону  $EA$ , работы выхода  $W$  и энергетического зазора между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями  $E_{LH}$ . Энергия невзаимодействующего электрона с нанотрубкой  $E_{vac}$  взята за ноль.

Энергетический зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  равен разности между энергиями  $E_{LUMO}$  и  $E_{HOMO}$  (рис. 2.1).

В качестве тестового объекта для исследования адекватности квантово-химических методов для расчета электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) выбран фуллерен  $C_{60}$  хорошо изученный экспериментально и теоретически, т.к. шапки закрытой ук-ОУНТ (5, 5) представляют собой две половины фуллерена  $C_{60}$ .

## 2.5. Характеризация основного состояния фуллерена $C_{60}$

При синтезе фуллеренов в дуговом разряде или при лазерной абляции графитовой подложки из 1812 возможных изомеров  $C_{60}$  в большинстве случаев синтезируются фуллерены с симметрией  $I_h$  (рис. 2.2). Данный изомер имеет 60 вершин и 90 граней, 10 осей третьего порядка  $C_3$ , проходящих через 20 граней, представляющих собой неправильные шестиугольники, 6 осей пятого порядка  $C_5$ , проходящих через 12 противоположно лежащих правильных пятиугольников, 30 осей второго порядка  $C_2$ , проходящих через противоположно лежащие шестьдесят ребер шестиугольник–шестиугольник [9, 122, 123].

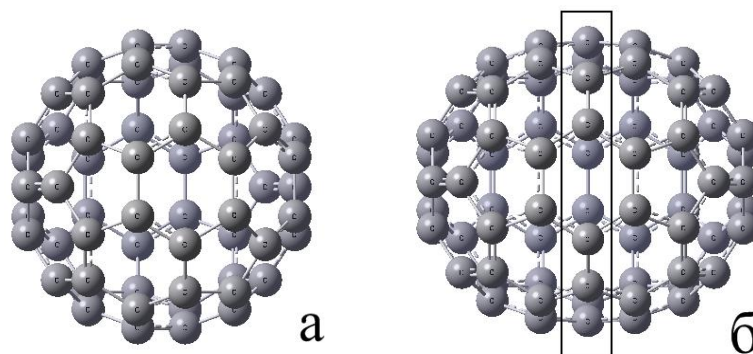


Рис. 2.2. Структура фуллерена  $C_{60}$  (а) и  $C_{70}$  (б).

В соответствии с простой и общепринятой моделью Хюккеля [124], икозаэдрическую симметрию молекулы заменяют сферической. В таком случае из 240 валентных электронов 180 расположено на  $\sigma$ - связях. На 30  $\pi$ - орбиталях расположено 60 электронов. Уровни с орбитальным квантовым числом  $l=0, 1, 2,$

3 и 4 принимают 2, 6, 10, 14 и 18 электронов. Оставшиеся 10 электронов заполняют уровень с числом  $l=5$  [121].

В икосаэдрической симметрии уровень с орбитальным квантовым числом  $l=5$  расщепляется на неприводимые представления  $H_u + T_{1u} + T_{2u}$ , кратности вырождения соответствующих энергетических уровней 5, 3 и 3. В нейтральной молекуле нижний уровень  $h_u$  полностью заполнен электронами и формирует высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO). Уровень  $t_{1u}$  формирует низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO),  $t_{2u}$  – (LUMO+1) (рис. 2.3).

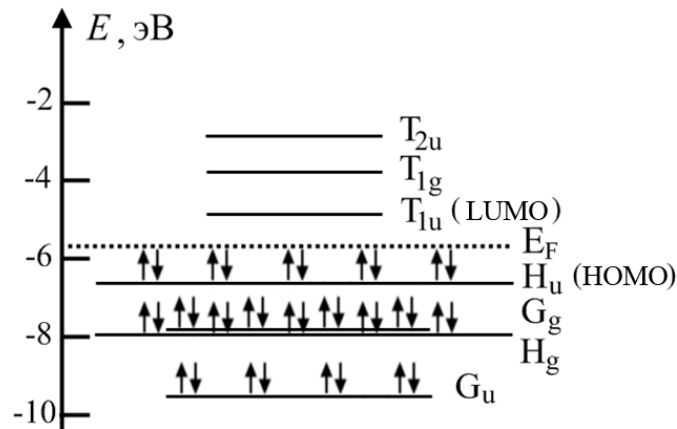


Рис. 2.3. Электронная структура возле уровня Ферми фуллерена  $C_{60}$  в основном состоянии.

В таблице 2.2 приведены результаты расчетов методами AM1, DFT/LSDA в базисе 3-21\*G и DFT/B3LYP в базисе 6-31G геометрических параметров и электронной структуры фуллерена  $C_{60}$  в сравнении с литературными данными [122, 125–142].

Полуэмпирический метод AM1 завышает длину одинарной связи  $R_{C-C}$  и занижает длину двойной связи  $R_{C=C}$ . Рассчитанные методом DFT с использованием гибридного функционала длины связей  $R_{C-C}=1.456 \text{ \AA}$  и  $R_{C=C}=1.401 \text{ \AA}$  согласуются с экспериментальными данными [126, 127] лучше, чем вычисленные в приближении LSDA. Энергетический зазор  $E_{LH}$  существенно (на 47.9-74.8%) завышен методом DFT/B3LYP и согласуется с литературными данными (относи-

тельное отклонение 3.4-14.2%) при использовании приближения LSDA. Полуэмпирический метод AM1 переоценивает зазор  $E_{LH}$  в 4.2-4.8 раза.

Таблица 2.2.

Результаты расчета длин одинарной  $R_{C-C}$  и двойной  $R_{C=C}$  связей, потенциала ионизации  $IP$ , сродства к электрону  $EA$ , работы выхода  $W$ , энергетического зазора между граничными орбиталями  $E_{LH}$  фуллерена  $C_{60}$  в сравнении с литературными данными,  $|\delta|$ - относительное отклонение от литературных данных.

	$R_{C-C}$ , Å	$R_{C=C}$ , Å	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$W$ , эВ	$E_{LH}$ , эВ
Литературные данные	1.45-1.456 [121, 122, 125-127	1.39-1.401 [121, 122, 125-127	7.50-7.62 [128-132]	2.65-2.70 [133-136]	4.3-7.61 [137-139]	1.6-1.891 [125, 140- 142]
AM1	1.464	1.385	9.640	2.945	6.292	6.694
$ \delta ^{AM1}$ , %	0.6-1.0	0.4-1.1	26.5-28.5	9.1-11.1	17.3-38.9	254.0-318.4
DFT/LSDA	1.450	1.388	6.687	4.860	5.773	1.827
$ \delta ^{LSDA}$ , %	0-0.4	0.1-0.9	10.8-12.2	80.0-83.4	24.1-27.4	3.4-14.2
DFT/B3LYP	1.459	1.398	5.982	3.186	4.584	2.796
$ \delta ^{B3LYP}$ , %	0.2-0.6	0.2-0.6	20.2-21.5	18.0-20.2	1.2-39.8	47.9-74.8

Существенное различие (на 9.1-83.4%) литературных данных и расчетных значений потенциала ионизации и сродства к электрону обусловлено использованием упрощенного подхода их вычисления по теореме Купманса, не учитывающего эффектов реорганизации электронной и ядерной конфигураций при изменении числа электронов [103]. Подобное несоответствие отмечено в работе Cioslowski et al. [83]. Авторами предложено использовать разность между расчетными значениями потенциала ионизации  $IP(C_{60})$ , сродства к электрону  $EA(C_{60})$  и их усредненными экспериментальными значениями как корректирующие слагаемые потенциала ионизации и сродства к электрону закрытых ук-ОУНТ (5, 5). Усредненные на основании работ [128-136] значения потенциала ионизации и сродства к электрону фуллерена  $C_{60}$  равны 7.560 эВ и 2.675 эВ. Со-

ответствующие корректирующие слагаемые  $\Delta IP^{AM1} = -2.080$  эВ,  $\Delta IP^{LSDA} = 0.873$  эВ,  $\Delta IP^{B3LYP} = 1.578$  эВ,  $\Delta EA^{AM1} = -0.270$  эВ,  $\Delta EA^{LSDA} = -2.185$  эВ,  $\Delta EA^{B3LYP} = -0.511$  эВ. Литературные данные о работе выхода электронов фуллерена  $C_{60}$  существенно разнятся:  $W = 4.3$  эВ [137],  $5.77$  эВ [138],  $7.61$  эВ [43]. Поэтому в настоящей работе предлагается рассчитывать скорректированную работу выхода электронов закрытых ук-ОУНТ (5, 5) как  $W' = (IP' + EA')/2$ , где скорректированный потенциал ионизации и сродство к электрону равны:  $IP' = IP + \Delta IP$ ,  $EA' = EA + \Delta EA$ .

### Краткие выводы к главе 2

Метод сильной связи, присоединенных цилиндрических волн, теория функционала плотности, их модификации широко применяются для исследования электронной структуры бесконечных УНТ. При переходе от бесконечных (1D) к ультракоротким ОУНТ существенным становится квантово-размерное ограничение электронов вдоль оси нанотрубки и отсутствие трансляционной симметрии. При теоретическом исследовании размерной перестройки электронной структуры ук-ОУНТ адекватным является молекулярный подход. В качестве тестового объекта выбран фуллерен  $C_{60}$  (предельный случай ук-ОУНТ (5, 5) при числе сегментов  $i=0$ ), хорошо изученный теоретически и экспериментально. По результатам сравнения рассчитанных методом DFT (обменно-корреляционный функционал B3LYP и LSDA) и AM1 значений потенциала ионизации и сродства к электрону фуллерена  $C_{60}$  с усредненными литературными данными введены корректирующие слагаемые для фундаментальных параметров ук-ОУНТ (5, 5).

Формализм теории функционала плотности позволяет рассчитывать электронную структуру многоэлектронных систем во внешнем потенциале, поэтому исследования полевой модуляции электронной структуры ук-ОУНТ и перестройки вибрационного спектра фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  проводились методом DFT.



## ГЛАВА 3

### РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАКОРОТКИХ ОДНО- СТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ (5, 5)

Глава посвящена исследованию размерной зависимости электронной структуры и фундаментальных параметров (зазор между граничными орбиталями, работа выхода электронов, потенциал ионизации, сродство к электрону) массива открытых и закрытых ук-ОУНТ (5, 5) в состояниях с различной спиновой мультиплетностью.

#### 3.1. Геометрическое строение ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5)

Стехиометрическая формула закрытой ук-ОУНТ (5, 5) –  $C_{60+10i}$ . Базовыми элементами такой структуры являются остов с ограниченным числом кольцевых сегментов и шапки, представляющие собой две половины фуллерена  $C_{60}$  рассеянного перпендикулярно оси пятого порядка [26, 83] (рис. 3.1). Расстояние между сегментами  $l = a \cdot \cos \alpha$  и составляет 1.23 Å (где  $a = 1.42$  Å – длина связи,  $\alpha = 30^\circ$  – угол между связью и осью нанотрубки). При увеличении числа сегментов происходит поворот фуллереновых шапок относительно друг друга на угол  $\pi/5$ . Закрытая ук-ОУНТ при нечетном числе сегментов  $i$  имеет  $D_{5h}$ , при четном –  $D_{5d}$  симметрии. Таким образом, число сегментов  $i$  определяет симметрию, длину и число атомов ук-ОУНТ (5, 5) и совместно с индексами хиральности образует полную систему параметров характеризующих геометрическое строение нанотрубки.

Для оптимизированных нанотрубок в интервале длин  $L = 0.71 \div 3.5$  нм (при расчете методом DFT) и  $L = 0.71 \div 6.1$  нм (при расчете методом AM1) (рис. 3.2) рассчитывались потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхо-

да  $W$  и энергетический зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  в зависимости от числа сегментов  $i$ , в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.1.

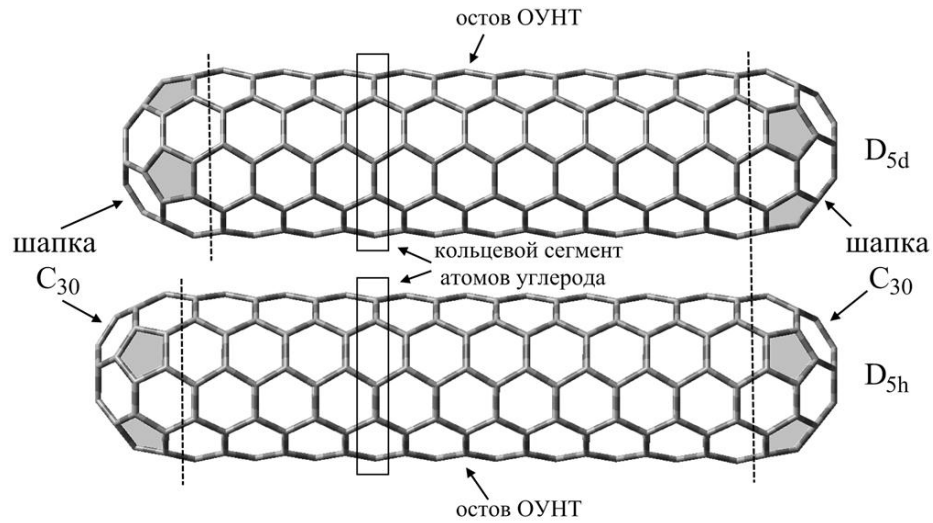


Рис. 3.1. Структура закрытых одностенных ук-ОУНТ (5, 5) симметрии  $D_{5d}$  и  $D_{5h}$  на примере  $C_{240}$  (вверху) и  $C_{250}$  (внизу).

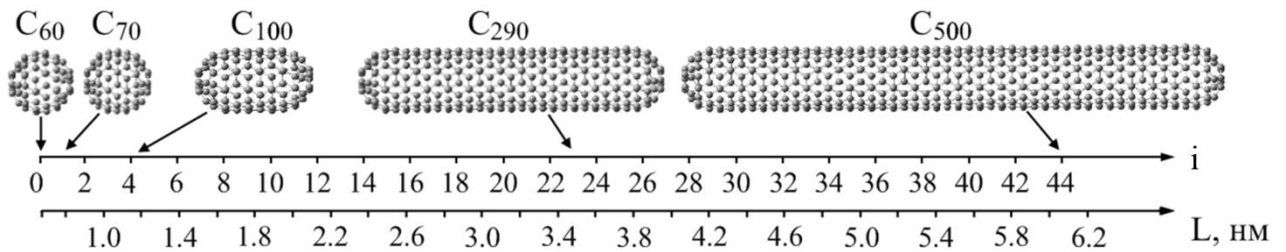


Рис. 3.2. Шкала соответствия числа сегментов  $i$  и длины  $L$  исследуемых закрытых ОУНТ (5, 5).

В предельном случае при числе сегментов  $i=0$  ук-ОУНТ (5, 5) представляют собой фуллерен  $C_{60}$ , хорошо изученный экспериментально и теоретически [9, 120, 121]. Поэтому тестирование квантово-химических методов проводилось путем сравнения рассчитанных значений фундаментальных параметров фуллерена  $C_{60}$  с литературными данными.

### 3.2. Электронная структура синглетного состояния ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5)

В соответствии с расчетами, выполненными методом сильной связи, бесконечные открытые кресельные ОУНТ имеет нулевую запрещенную зону [9–13]. Высокая степень кривизны поверхности нанотрубок диаметром  $d < 2$  нм приводит к гибридизации  $\sigma^-$ ,  $\sigma^{*-}$ ,  $\pi^-$  и  $\pi^{*-}$  орбиталей, что определяет наличие ненулевой ширины запрещенной зоны  $E_g$  и подтверждено экспериментально [18, 20]. В таблице 1, таблице 2 и таблице 3 приложения 1 представлены результаты расчетов потенциала ионизации  $IP$ , сродства к электрону  $EA$ , работы выхода  $W$ , их скорректированных в соответствии с предыдущим пунктом значений,  $IP'$ ,  $EA'$ ,  $W'$ , а также  $E_{LH}$  закрытой ук-ОУНТ (5, 5) в синглетном состоянии в интервале длин  $L = 0.71 \div 3.5$  нм, рассчитанные методами AM1, DFT/LSDA и DFT/B3LYP.

Зависимости зазора между граничными орбиталями  $E_{LH}$  от числа сегментов  $i$ , рассчитанные тремя методами, немонотонные, с выраженными осцилляциями. Во всем исследуемом интервале длин, вследствие квантово-размерных ограничений и влияния шапок,  $E_{LH}$  значительно превышает ширину запрещенной зоны бесконечной ОУНТ (5, 5)  $E_g \approx 30$  мэВ [21, 26]. Открытые и закрытые кресельные ук-ОУНТ представляют собой три типа нанотрубок с числом сегментов  $i$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$  и  $3m+2$  (где  $m=0, 1, 2, \dots$ ), имеющих промежуточный, максимальный и минимальный зазор  $E_{LH}$  [4, 26, 83]. Аналогичное деление введено для графеновых нанолент [4, 143–145]. Энергетическая щель  $E_{LH}$  фуллерепа  $C_{60}$ , вычисленная методом DFT в приближении LSDA в базисе 3-21\*G, хорошо согласуются с литературными данными (таблица 2 приложения 1), поэтому на рис. 3.3 представлены зависимости зазора  $E_{LH}(i)$  трех типов нанотрубок рассчитанные данным методом.

Энергетический зазор  $E_{LH}$  нанотрубок первых двух типов монотонно уменьшается с ростом числа сегментов  $i$ . Зазор  $E_{LH}$  ук-ОУНТ ( $3m+2$ ) типа монотонно уменьшается при числе  $i=2, 5$ . Начиная с  $i=8$  энергетический зазор почти

не зависит от длины, что приводит к смене соотношений зазоров  $E_{LH}$  между тремя типами ук-ОУНТ. В интервале  $i=0\div 23$  справедливы следующие неравенства:

$$E_{LH}(3m) > E_{LH}(3m+1) > E_{LH}(3m+2) \quad (i=0\div 2),$$

$$E_{LH}(3m+1) > E_{LH}(3m) > E_{LH}(3m+2) \quad (i=3\div 14),$$

$$E_{LH}(3m+1) > E_{LH}(3m+2) > E_{LH}(3m) \quad (i=15\div 23).$$

Аналогичные неравенства получены при расчетах зазора  $E_{LH}$  ук-ОУНТ (5, 5) методом DFT/B3LYP (таблица 3 приложения 1). Для полуэмпирического метода AM1 в интервале  $i=3\div 14$   $E_{LH}(3m) > E_{LH}(3m+1)$ , при  $i=15\div 23$   $E_{LH}(3m) > E_{LH}(3m+2)$ .

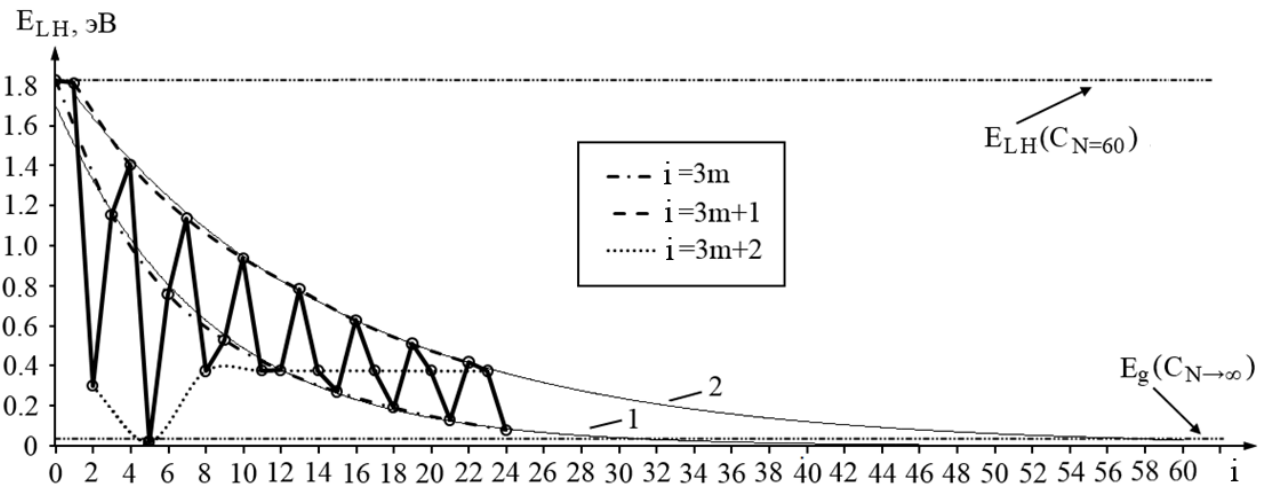


Рис. 3.3. Энергетический зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ультракороткой закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) с числом сегментов  $i$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$  и  $3m+2$  (где  $m=0, 1, 2, \dots$ ), рассчитанный методом DFT/LSDA. (1) и (2) – экстраполяции зазора  $E_{LH}$  трубок  $(3m)$  и  $(3m+1)$  типа, соответствующие уравнениям  $E_{LH}(i=3m)=1.8845e^{-0.069i}$  и  $E_{LH}(i=3m+1)=1.7102e^{-0.125i}$ . Энергетический зазор фуллерена  $C_{60}$   $E_{LH}(C_{N=60})=1.827$  эВ, запрещенная зона бесконечной нанотрубки (5, 5)  $E_g(C_{N\rightarrow\infty})=0.03$  эВ [21, 26].

В ряде работ [4, 82, 83] представлены оценки длин нанотрубок, при которых происходит переход в состояние с нулевой запрещенной зоной, типичное значение длины  $L\sim 10$  нм. В настоящей работе, на основе данных представлен-

ных в таблице 2 приложения 1, проведена оценка длин ОУНТ ( $3m$ ) и ( $3m+1$ ) типа, при которых зазор  $E_{LH}$  равен ширине запрещенной зоне бесконечной ОУНТ (5, 5)  $E_g=30$  мэВ, соответствующие длины  $L$  равны 4.7 и 8.0 нм (рис. 3.3).

Зависимости потенциала ионизации и сродства к электрону ук-ОУНТ (5, 5) от длины осциллирующие. Несмотря на отличие скорректированных значений потенциала ионизации  $IP'$  и сродства к электрону  $EA'$  рассчитанных методами AM1, DFT/LSDA и DFT/B3LYP, скорректированные работы выхода электронов близки, разность между ними не превышает 0.1 эВ в интервале длин  $L=0.7\div 3.5$  нм. Поскольку зависимости скорректированных значений  $IP'(i)$  и  $EA'(i)$  осциллируют в противофазе, амплитуда осцилляций работы выхода  $W(i)$  в несколько раз меньше. Работа выхода ук-ОУНТ при числе сегментов  $i\geq 6$  меньше чем у графита  $W_{graph}=4.8$  эВ [43] (рис. 3.4). Данный результат согласуется с работой Zhao et al. [139], в которой показано, что работа выхода ОУНТ диаметром 0.5-2.0 нм находится в интервале 4.6-5.5 эВ, в работе отмечено, что у кресельных нанотрубок она меньше, чем у зигзагообразных. По расчетам Wuoposcore et al. [80] работа выхода бесконечной ОУНТ (5, 5)  $W=4.39$  эВ.

С целью исследования влияния шапок на электронную структуру ук-ОУНТ (5, 5) проведены расчеты зазора между граничными орбиталями и работы выхода электронов нанотрубок без, с одной и двумя шапками. Ненасыщенные связи пассивировались водородом. Поскольку зависимости работы выхода электронов, рассчитанные разными методами, качественно совпадают (рис.3.4), представленные ниже расчеты выполнены полуэмпирическим методом AM1. Обнаружено качественное различие зависимости работы выхода  $W(i)$  закрытой и открытой ук-ОУНТ, а именно: монотонное уменьшение с 6.293 до 5.725 эВ для нанотрубки с двумя шапками и увеличение с 4.899 до 5.412 эВ и с 5.168 до 5.566 эВ для открытой ук-ОУНТ и с одной шапкой (рис. 3.5). Работы выходов  $W(i=43)$  закрытой и открытой нанотрубок расположены симметрично относительно работы выхода электронов ОУНТ с одной шапкой (на 0.15 эВ выше и ниже соответственно).

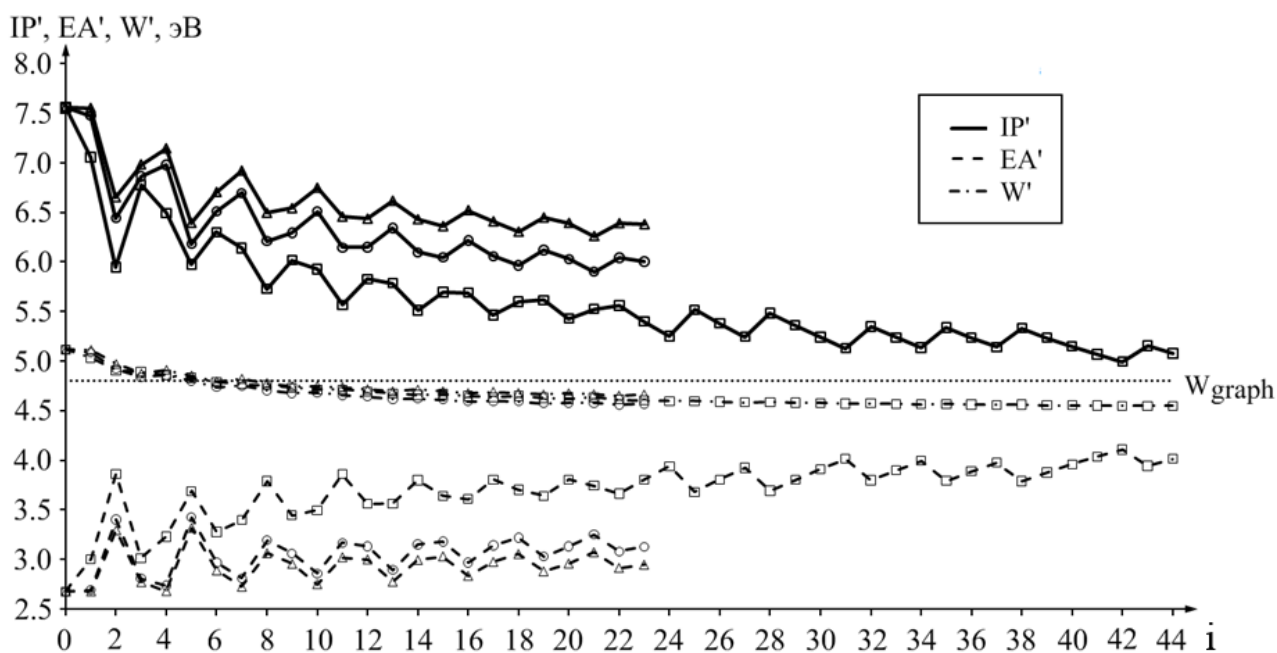


Рис. 3.4. Корректированный потенциал ионизации  $IP'$ , сродство к электрону  $EA'$ , работа выхода  $W'$  ультракороткой закрытой ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$ , рассчитанные методом DFT/B3LYP ( $\circ$ ), DFT/LSDA ( $\Delta$ ) и AM1 ( $\square$ ). Точечной линией показана работа выхода электронов графита  $W_{graph}=4.8$  эВ.

Известно, что одним из способов изменения работы выхода углеродных нанотрубок является добавление примесей [35, 138, 146]. Шапки закрытой нанотрубки можно рассматривать как электроотрицательные, кольца водорода как электроположительные примеси, увеличивающие и понижающие работу выхода  $W$  остова нанотрубки. При уменьшении длины открытой ук-ОУНТ резкое падение сродства к электрону с 2.709 эВ ( $i=10$ ) до 0.292 эВ ( $i=1$ ) определяет уменьшение работы выхода электронов, изменение сродства к электрону  $EA$  закрытой нанотрубки почти в пять раз меньше и составляет 0.493 эВ (рис. 3.5). Размерная зависимость сродства к электрону  $EA(i)$  ук-ОУНТ понятна, если учесть, что при числе сегментов  $i=1$  закрытая ук-ОУНТ (5, 5) представляет собой фуллерен  $C_{60}$  с сильными акцепторными свойствами, открытая нанотрубка может рассматриваться как пять молекул этилена, обладающих низким и даже отрицательным сродством к электрону.

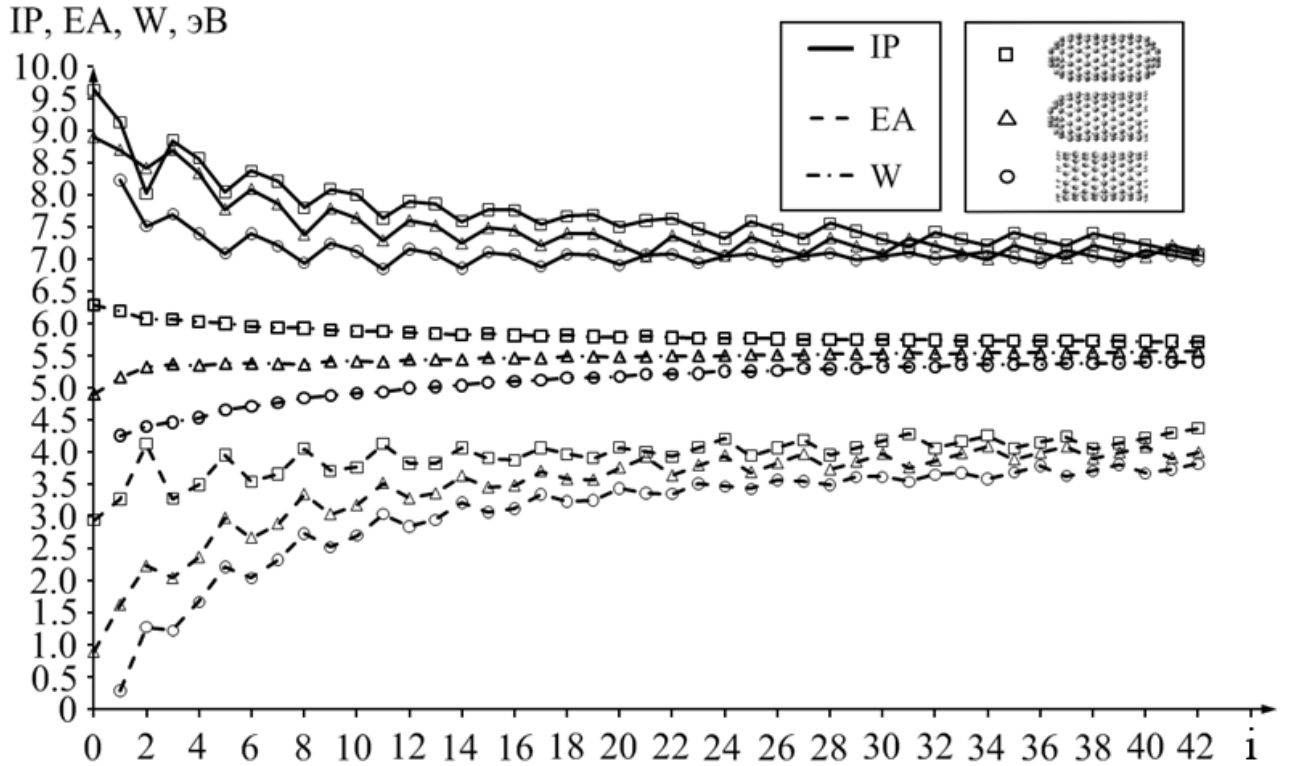


Рис. 3.5. Работа выхода электронов  $W$ , потенциал ионизации  $IP$ , средство к электрону  $EA$  в зависимости от числа сегментов  $i$  ультракороткой ОУНТ (5, 5) без ( $\circ$ ), с одной ( $\Delta$ ) и двумя ( $\square$ ) шапками.

Зависимости зазора  $E_{LH}$  ук-ОУНТ (5, 5) без, с одной и двумя шапками представлены на рис. 3.6. При малом числе сегментов  $i$ , зависимость зазора  $E_{LH}$  открытой ОУНТ более крутая, чем закрытой. Открытая ук-ОУНТ (5, 5) представляет собой свернутую графеновую наноленту, при этом дополнительный вклад в  $E_{LH}$  вносят эффекты кривизны. Son et al. в работе [143] получили аналитические выражения зависимости запрещенной зоны от числа сегментов  $E_g^{GNR}$  трех типов графеновых нанолент (graphene nanoribbon) с числом рядов атомов углерода  $i$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$ ,  $3m+2$

$$E_{LUMO-HOMO}^{GNR}(3m) = \Delta_{3m}^0 - \frac{8\delta t}{3m+1} \sin^2 \frac{m\pi}{3m+1},$$

$$E_{LUMO-HOMO}^{GNR}(3m+1) = \Delta_{3m+1}^0 + \frac{8\delta t}{3m+2} \sin^2 \frac{(m+1)\pi}{3m+2},$$
(3.1)

$$E_{LUMO-HOMO}^{GNR}(3m+2) = \Delta_{3m+2}^0 + \frac{2|\delta|t}{m+1},$$

где параметры  $t=2.7$  эВ,  $\delta=0.12$ ,  $\Delta_{3m}^0 = t \left[ 4 \cos \frac{m\pi}{3m+1} - 2 \right]$ ,  $\Delta_{3m+1}^0 = t \left[ 2 - 4 \cos \frac{(m+1)\pi}{3m+2} \right]$ .

Амплитуда осцилляций зазора  $E_{LH}$  нанотрубок и графеновых нанолент близки. Следовательно, как и для графеновых нанолент, зависимость зазора  $E_{LH}$  нанотрубок определяется, в первую очередь количеством сегментов  $i$ . С ростом диаметра ук-ОУНТ зазор  $E_{LH}(i)$  будет приближаться к зависимости для графеновых нанолент из-за уменьшения радиуса кривизны поверхности и перекрытия  $p_z$ -орбиталей с  $sp^2$ -гибридизованными орбиталями.

Приведенная энергия связи  $E_b$  ук-ОУНТ (5, 5) увеличивается ростом числа сегментов  $i$  сначала быстро ( $i \leq 8$ ), испытывая небольшие затухающие осцилляции, затем ее рост замедляется и становится монотонным (рис. 3.7а).

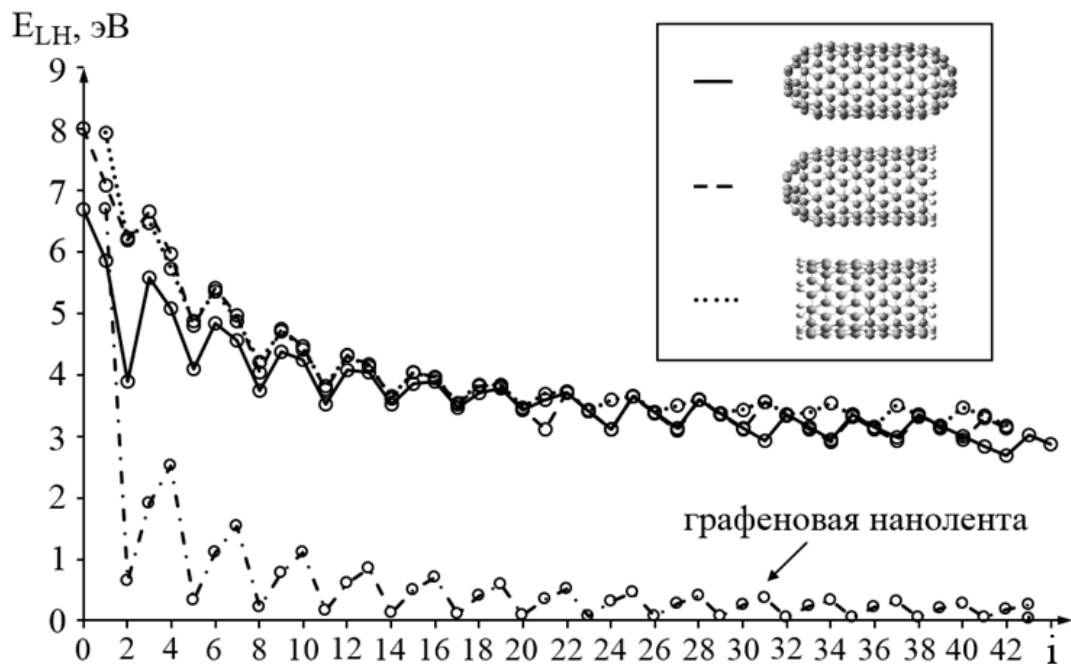


Рис. 3.6. Энергетический зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ультракороткой ОУНТ (5, 5) без, с одной и двумя шапками. Штрих-пунктирной линией показана зависимость запрещенной зоны графеновой наноленты, рассчитанная по формуле (3.1).



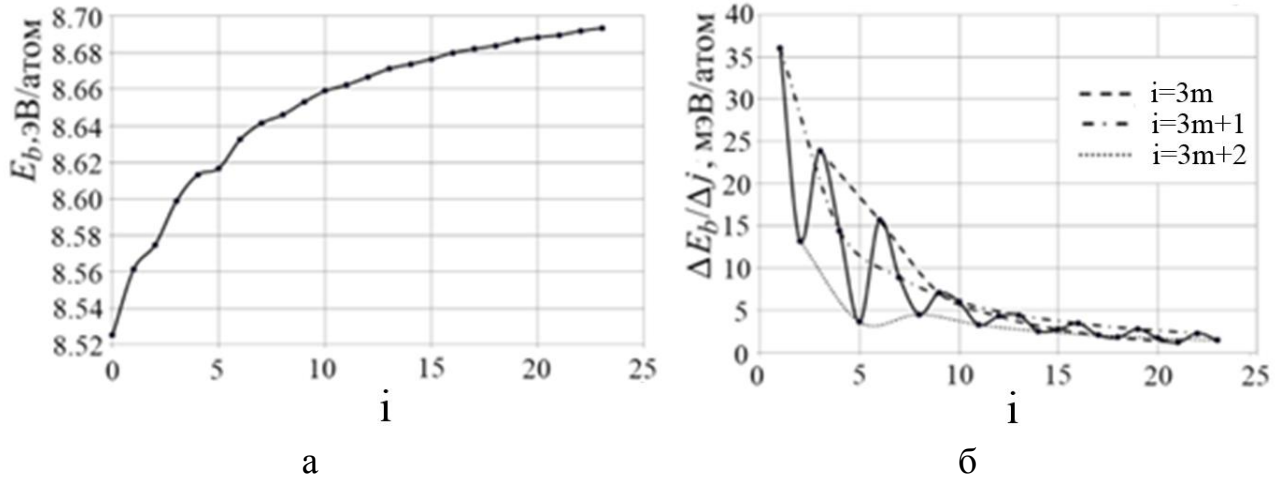


Рис. 3.7. Приведенная энергия связи  $E_b$  (а) и производная приведенной энергии по числу сегментов ( $\Delta E_b/\Delta i$ ) (б) ультракороткой закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5), рассчитанные методом DFT/LSDA/3-21\*G.

Ярко выраженные осцилляции видны в зависимости производной приведенной энергии связи по числу сегментов  $\Delta E_b/\Delta i$  ук-ОУНТ (рис. 3.7б). Зависимость производной  $\Delta E_b/\Delta i$  ук-ОУНТ ( $3m+2$ ) типа коррелирует с размерными зависимостями фундаментальных параметров  $E_{LH}(i)$ ,  $IP(i)$  и  $EA(i)$ .

### 3.3. Электронная структура триплетного состояния ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5)

На рис. 3.8 представлены зависимости зазора  $E_{LH}$  от числа сегментов  $i$  закрытой ук-ОУНТ (5, 5) в триплетном и синглетном состояниях. Рассчитанная методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G энергия триплетного состояния фуллерена  $C_{60}$   $\Delta=1.978$  эВ, превышает значение 1.7 эВ, полученное Haufler et al. [147]. При полном электронном спине нанотрубки  $S=1$ , число электронов со спином «вверх» на два больше, чем «вниз», спинзависимые зазоры  $E_{LH}$  обозначены  $E_{LH}^{\uparrow}$  и  $E_{LH}^{\downarrow}$  соответственно (см. вставку на рис. 3.8). В предыдущем пункте было показано, что для синглетных состояний трех типов ук-ОУНТ (5, 5) выполняется неравенство  $E_{LH}(i=3m+1) > E_{LH}(i=3m) > E_{LH}(i=3m+2)$ . Однако, на рис. 3.8 видно,

что в триплетном состоянии нанотрубки  $(3m+2)$  типа имеют максимальный,  $(3m+1)$  – минимальный зазоры между граничными орбиталями.

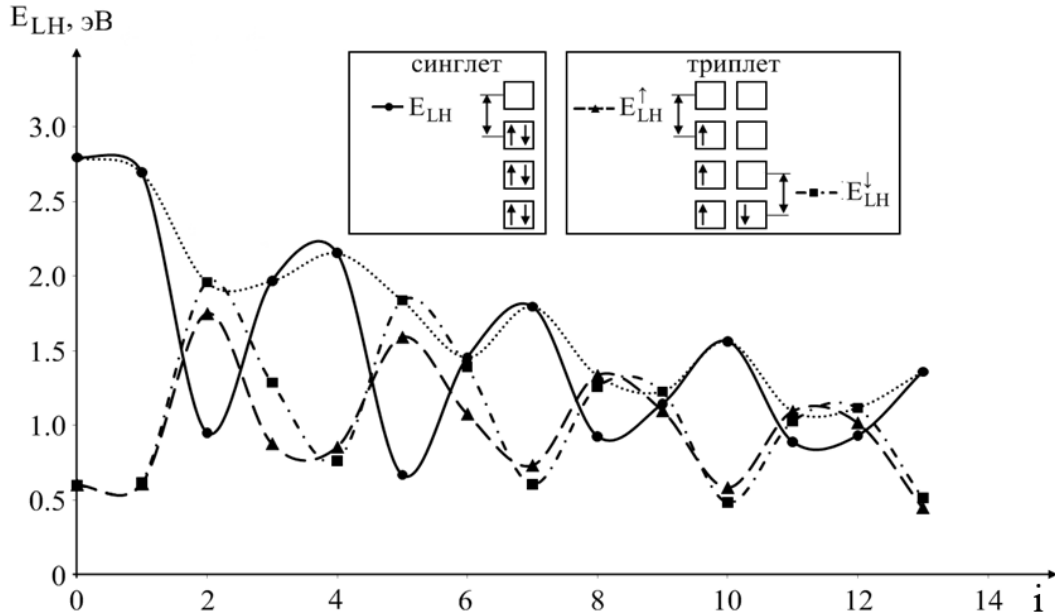


Рис. 3.8. Энергетический зазор  $E_{LH}$  синглетного и спинзависимые зазоры  $E_{LH}^{\uparrow}$ ,  $E_{LH}^{\downarrow}$  триплетного состояния ультракороткой ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$ . Точечной линией отмечена зависимость максимального зазора между граничными орбиталями среди двух спиновых состояний нанотрубки.

Зазор между граничными орбиталями используется для оценки стабильности молекулярных систем. Из результатов, представленных на рис. 3.8 следует, что зазор  $E_{LH}$  трубок  $(3m+2)$  типа в триплетном состоянии больше, чем в синглетном. Следовательно, для данного типа трубок основным является состояние с незамкнутой электронной оболочкой. Действительно, в 1991 г. Fowler et al. [148–150] получили правила, в соответствии с которыми кластеры углерода имеют замкнутые электронные оболочки. Согласно правилам, среди изомеров кластеров углерода  $C_n$  с  $n=60+6k$  ( $k \geq 1$ ) и кластеров  $C_n$ , имеющих ось симметрии пятого порядка с  $n=70+30k$  или  $n=84+36k$  ( $k \geq 0$ ), найдется, по крайней мере, один изомер с замкнутой электронной оболочкой. К первой группе кластеров относятся ОУНТ (5, 5)  $(3m)$  типа, ко второй группе – нанотрубки  $(3m+1)$  типа, к третьей

группе кластеров при  $k=5j+1$ , где  $j=0, 1, 2\dots$  также относятся ОУНТ ( $3m$ ) типа. Закрытые ОУНТ ( $3m+2$ ) типа не подчиняются перечисленным правилам и должны иметь незамкнутую электронную оболочку, что подтверждается результатами, представленными на рис. 3.8.

С целью исследования энергетических характеристик переходов синглет-триплет рассчитаны размерные зависимости полной энергии закрытой ук-ОУНТ (5, 5) в обоих спиновых состояниях. Обнаружено, что разность полных энергий  $\Delta$  ОУНТ (5, 5) в синглетном и триплетном состояниях положительна в исследуемом интервале длин (рис. 3.9), что указывает на основное состояние с замкнутой электронной оболочкой трех типов нанотрубок и противоречит работам Fowler et al. [148, 149]. Минимальное значение  $\Delta$  имеют трубки ( $3m+2$ ) типа. Из рис. 3.7 видно, что переходы синглет-триплет ОУНТ ( $3m$ ) и ( $3m+1$ ) типа лежат в видимом и ближнем ИК-диапазонах, для ОУНТ ( $3m+2$ ) типа переходы находятся в среднем и дальнем ИК. С ростом длины ук-ОУНТ разности полных энергий  $\Delta$  трех типов трубок сближаются по величине.

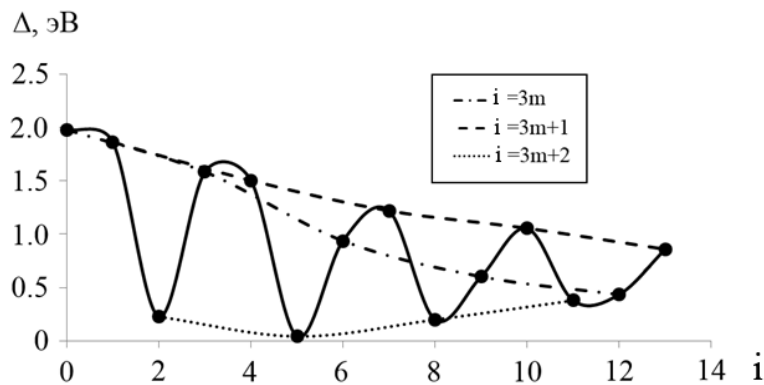


Рис. 3.9. Разность полных энергий триплетного и синглетного состояний закрытой ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) в зависимости от числа сегментов  $i$ .

Переход в триплетное состояние сопровождается возникновением ненулевого спинового магнитного момента  $\mu \approx 2.83 \mu_B$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора), обусловленного неспаренными электронами. В интервале числа сегментов  $i=0-13$  эф-

фактивный магнитный момент, приходящийся на атом углерода, уменьшается с 0.047 до 0.015  $\mu_B/C$ .

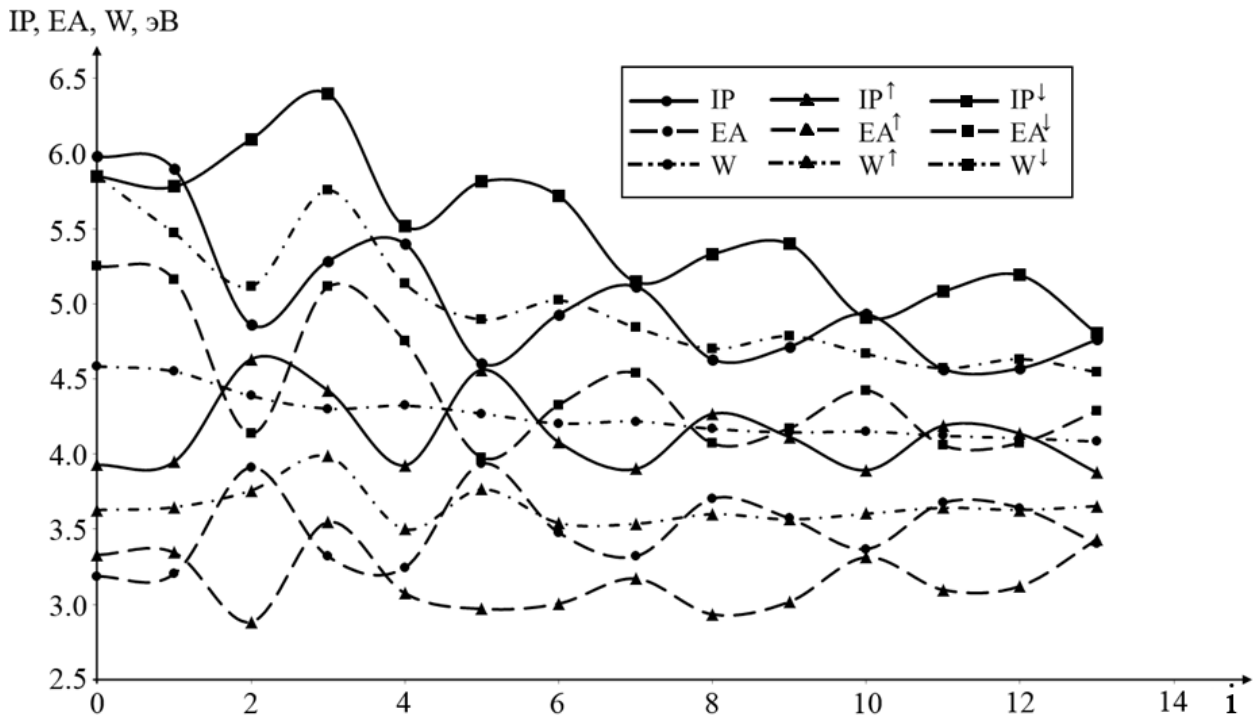


Рис. 3.10. Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$  синглетного и спинзависимые  $IP^\uparrow$ ,  $EA^\uparrow$ ,  $W^\uparrow$ ,  $IP^\downarrow$ ,  $EA^\downarrow$ ,  $W^\downarrow$  триплетного состояния ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) с числом сегментов  $i$ .

Осциллирующие зависимости потенциала ионизации  $IP$  и сродства к электрону  $EA$  ук-ОУНТ (5, 5) в синглетном и триплетном состояниях находятся в противофазе (рис. 3.10). При нулевом полном электронном спине потенциал ионизации уменьшается с 5.982 до 4.763 эВ, сродство к электрону колеблется в интервале 3.186–3.405 эВ, при спине  $S=1$   $IP^\uparrow=3.928$ – $3.877$  эВ,  $EA^\uparrow=3.330$ – $3.432$  эВ,  $IP^\downarrow=5.849$ – $4.802$  эВ,  $EA^\downarrow=5.253$ – $4.288$  эВ. Работа выхода электронов в синглетном состоянии лежит между значениями  $W^\downarrow$  и  $W^\uparrow$ , зависимости которых от длины заметно модулированы. Для ук-ОУНТ  $(3m+2)$  типа близки по значению потенциал ионизации и сродство к электрону  $IP$  и  $IP^\uparrow$ ,  $EA$  и  $EA^\uparrow$ , для нанотрубок  $(3m+1)$  типа близки  $IP$  и  $IP^\downarrow$ ,  $EA$  и  $EA^\downarrow$ .

### 3.4. Электронная структура ультракороткой нанотрубки с хиральностью (0,9)

Индексы хиральности определяют электронное строение бесконечных. На рис. 3.11 представлены расчетные зависимости энергетического зазора  $E_{LH}$ , потенциала ионизации, сродства к электрону, приведенной энергии связи и ее производной по длине закрытой зигзагообразной ук-ОУНТ (0, 9). Фундаментальные параметры изменяются монотонно. Энергия низшей свободной молекулярной орбитали  $E_{LUMO}$  (энергия высшей занятой молекулярной орбитали  $E_{HOMO}$ ) нанотрубок  $D_{3h}$  и  $D_{3d}$  симметрии больше (меньше), чем у ук-ОУНТ  $D_3$  симметрии, поэтому зазор  $E_{LH}$  последней меньше. С ростом числа сегментов  $i$  сродство к электрону нанотрубок  $D_{3h}$  и  $D_{3d}$  симметрии увеличивается, а  $D_3$  уменьшается.

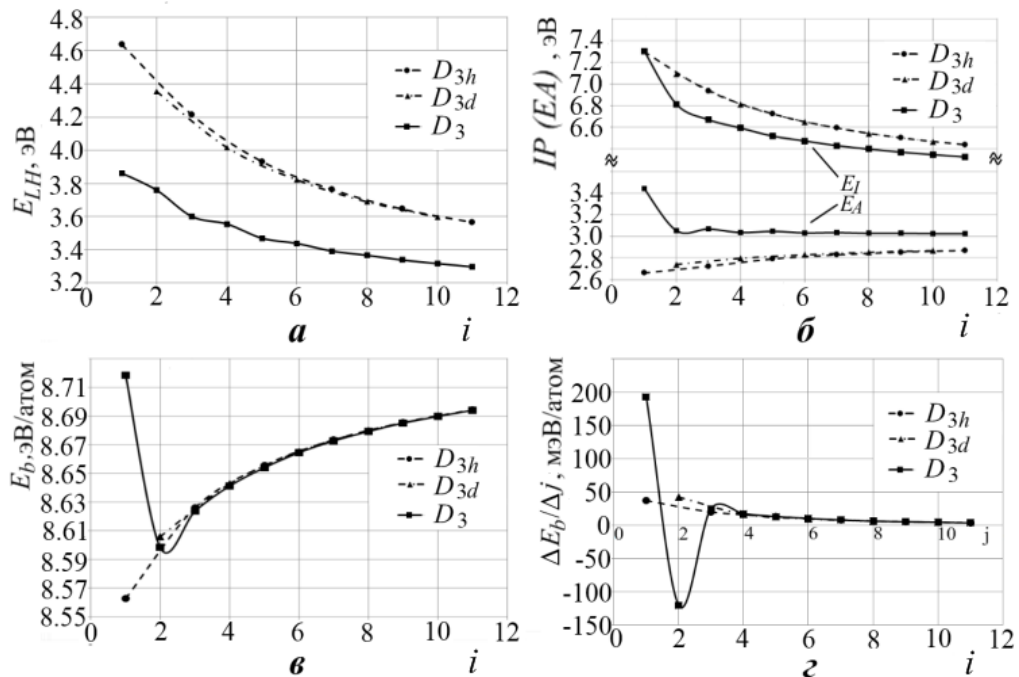


Рис. 3.11. Электронная структура и стабильность закрытой ультракороткой зигзагообразной ОУНТ (0, 9) в зависимости от числа сегментов  $i$ : а – зазор между граничными орбиталями ( $E_{LH}$ ); б – потенциал ионизации ( $IP$ ) и сродство к электрону ( $EA$ ); в – приведенная энергия связи ( $E_b$ ); г - производная приведенной энергии по числу сегментов ( $\Delta E_b/\Delta i$ ).

Во всем исследуемом интервале числа сегментов  $i$  нанотрубки  $D_{3h}$  и  $D_{3d}$  симметрии стабильнее ук-ОУНТ  $D_3$  симметрии. Исключением является нанотрубка  $C_{78}$  (рис. 3.11в, рис. 3.11г). Данный результат подтверждается расчетами стандартной энтальпии образования ук-ОУНТ (0, 9) выполненными в работе [83].

### 3.5. Распределение электронной плотности граничных орбиталей ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок с хиральностью (5, 5) и (0,9)

Распределение электронной плотности дает наглядное представление о механизмах молекулярных перестроек в ук-ОУНТ. На рис. 3.12 представлена визуализация распределения электронной плотности граничных орбиталей закрытых ук-ОУНТ (5, 5) и (0, 9) с числом сегментов  $i \geq 1$ . Сначала рассмотрим нанотрубку (5, 5). Два сегмента в экваториальной области  $C_{60+20}$  дестабилизируют НОМО относительно НОМО  $C_{60+10}$ . LUMO является связывающей вдоль оси нанотрубки. Следовательно, энергия НОМО увеличивается, а LUMO уменьшается в сравнении с энергиями граничных орбиталей ук-ОУНТ  $C_{60+10}$ . Поэтому энергетический зазор  $E_{LH} C_{60+20}$  меньше, чем  $E_{LH} C_{60+10}$ . НОМО  $C_{60+30}$ , подобно LUMO  $C_{60+20}$ , является связывающей вдоль оси нанотрубки. LUMO  $C_{60+30}$  – разрыхляющая вдоль оси ук-ОУНТ. Поэтому  $E_{LH} C_{60+30}$  больше, чем  $E_{LH} C_{60+20}$ .

$C_{60+10}$ ,  $C_{60+20}$  и  $C_{60+30}$  являются первыми представителями ук-ОУНТ  $(3m+1)$ ,  $(3m+2)$  и  $3m$  групп и имеют максимальный, минимальный и промежуточный зазор  $E_{LH}$ , что соответствует рис. 3.3. Нанотрубка  $C_{60+40}$  является вторым представителем  $(3m+1)$  типа. Распределение электронной плотности для нее подобно  $C_{60+10}$ , за исключением дополнительной электронной плотности в экваториальной области. Данная добавка немного дестабилизирует НОМО и стабилизирует LUMO относительно  $C_{60+40}$ , поэтому зазоры  $E_{LH}$  трех типов трубок уменьшаются по мере увеличения длины.

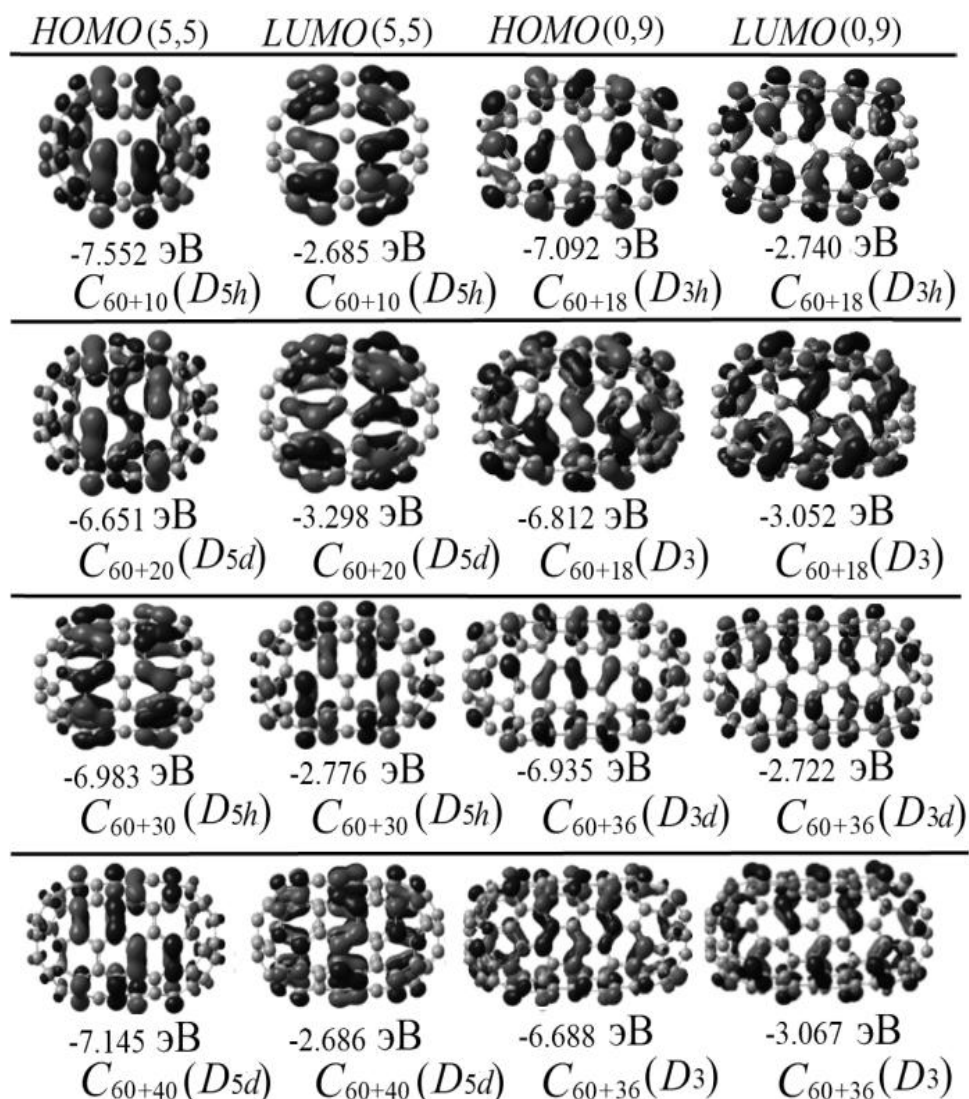


Рис. 3.12. Распределение электронной плотности и энергии высших занятых (НОМО) и низших свободных (LUMO) молекулярных орбиталей ультракоротких закрытых одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) (симметрии  $D_{5h}$  и  $D_{5d}$ ) и (0, 9) (симметрии  $D_{3h}$ ,  $D_{3d}$  и  $D_3$ ).

Распределение электронной плотности LUMO и НОМО ОУНТ (0, 9) определяется в первую очередь симметрией (рис. 3.12). Увеличение числа сегментов дестабилизирует НОМО вдоль оси нанотрубки, поэтому происходит монотонное уменьшение зазора  $E_{LH}$  по мере увеличения длины нанотрубки.

### 3.6. Перераспределение заряда в закрытых ультракоротких одностенных углеродных нанотрубках с хиральностью (5, 5)

Закрытая ук-ОУНТ (5, 5) при числе сегментов  $i=0$  представляет собой фуллерен  $C_{60}$ , в котором все атомы углерода эквивалентны, расположены на вершинах усеченного икосаэдра и имеют нулевой заряд. Добавление кольцевых сегментов в экваториальную область фуллерена понижает его симметрию, что определяет существование неэквивалентных атомов. Исследование зарядовых свойств закрытой ук-ОУНТ (5, 5) показало, что наличие пентагонов в шапке трубки приводит к смещению электронной плотности с остова в направлении шапки, поэтому атомы сегмента шапки имеют избыточный отрицательный заряд  $Q_{eff} = -0.041 \div -0.039$  а.у. (а.у. – атомные единицы), при числе сегментов  $i \geq 6$ . Атомы сегмента остова нанотрубки заряжены положительно  $Q_{eff} = 0.035 \div 0.038$  а.у. Граничные стороны пентагонов и гексагонов ориентированы перпендикулярно оси трубки, что определяет локализацию заряда в пределах двух кольцевых сегментов атомов углерода (рис. 3.13) и высокую локальную напряженность электрического поля между ними  $\sim 10^8$  В/см.

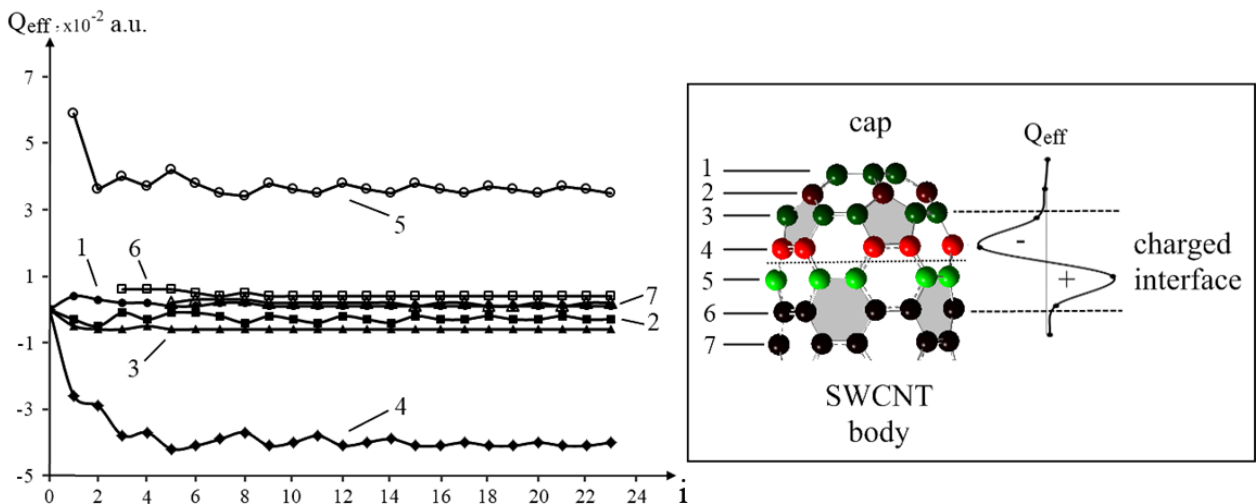


Рис. 3.13. Эффективный заряд атомов углерода  $Q_{eff}$  закрытой ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) в зависимости от числа сегментов  $i$ . Серым цветом выделены пентагоны шапки и гексагоны остова трубки, стороны которых формируют границу шапка/остов ОУНТ.



Следует отметить почти двукратное увеличение эффективного заряда атомов сегмента остова при числе сегментов  $i=1$  (кривая 5 на рис. 3.13), что объясняется смещением электронной плотности от одного сегмента в направлении двух шапок нанотрубки. Начиная с числа сегментов  $i=6$  заметна затухающая осциллирующая зависимость эффективного заряда ук-ОУНТ от числа сегментом  $i$ . Модули зарядов атомов углерода сегмента шапки и остова нанотрубок  $3m$ ,  $(3m+1)$  и  $(3m+2)$  типа ( $m=3, 4, 5\dots$ ) имеют максимальные, промежуточные и минимальные эффективные заряды  $Q_{eff}$  соответственно, что коррелирует со значениями фундаментальных параметров трех типов ук-ОУНТ (рис. 3.3, рис. 3.4). Аналогично зависимости фундаментальных параметров от длины, заряд атомов углерода сегментов почти не зависит от симметрии нанотрубок, однако влияние симметрии проявляется в размерной зависимости дипольного момента  $D$  ук-ОУНТ (5, 5) (рис. 3.14). Дипольный момент ОУНТ  $D_{5d}$  симметрии почти не зависит от длины и меньше в 4-16 раз соответствующего значения нанотрубок  $D_{5h}$  симметрии.

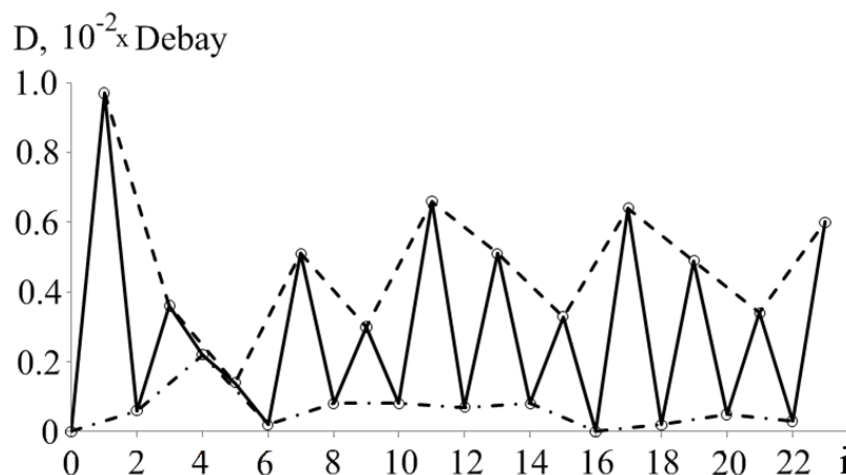


Рис. 3.14. Зависимость дипольного момента закрытой ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) от числа сегментов  $i$  (сплошная линия). Пунктирной и штрих-пунктирной линиями выделены зависимости для трубок  $D_{5h}$  и  $D_{5d}$  симметрии.

Распределение электростатического потенциала укор-ОУНТ неоднородно (рис. 3.15). Отрицательные значения потенциала локализованы на пентагонах шапок, сопряженных с остовом трубки.

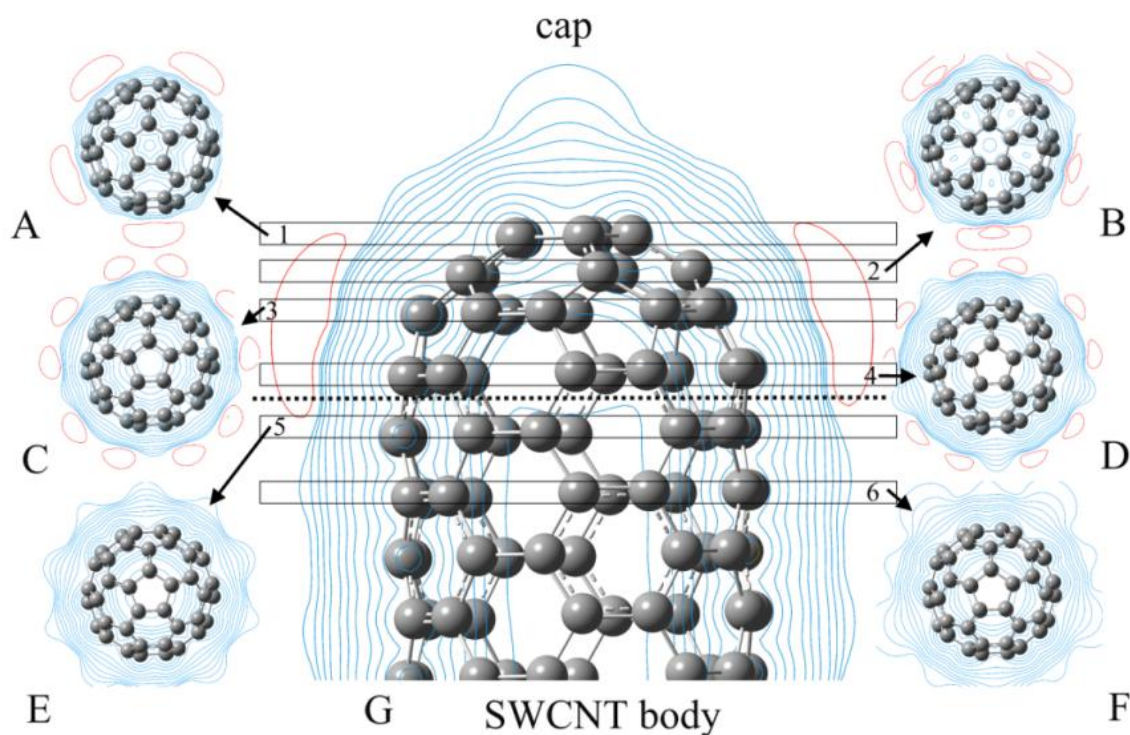


Рис. 3.15. Распределение электростатического потенциала закрытой ультракороткой углеродной нанотрубки (5, 5) перпендикулярно (A-F) и параллельно (G) ее оси. Отрицательный потенциал локализован в пределах первых четырех сегментов.

Подобное распределение электростатического потенциала для фуллерена  $C_{90}$  описано Yang et al. [151]. Авторы показали теоретически и экспериментально, что взаимодействие центральных цилиндрических областей фуллерена  $C_{90}$ , имеющих положительный электростатический потенциал, с центральной частью молекулы  $[Ni(oep)]$  ( $oep=2,3,7,8,12,13,17,18$ - octaethylporphyrin dianion), обладающей отрицательным потенциалом, приводит к упорядочению в структуре кристалла  $D_{5h}(1)-C_{90} \cdot Ni(oep)$ .

### Краткие выводы к главе 3

Исследование электронной структуры открытых, закрытых и открыто-закрытых ук-ОУНТ показало, что число сегментов независимо от ориентации и наличия шапок является ключевым параметром характеризующим геометрию, перестройку электронной структуры и модуляцию фундаментальных параметров массива открытых и закрытых ук-ОУНТ (5, 5). Особенности перестройки электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) определяют размерную, с периодом три сегмента, осцилляцию фундаментальных параметров: зазора между граничными орбиталями  $E_{LH}$  (с 1.827 эВ до 0.080 эВ), потенциала ионизации  $IP$  (с 7.560 до 6.219 эВ), сродства к электрону  $EA$  (с 2.675 до 3.081 эВ), работы выхода электронов  $W$  (5.118 до 4.650 эВ) в интервале числа сегментов  $i=0-24$ . Три типа нанотрубок с числом сегментов  $i=3m+1$ ,  $3m+2$  и  $3m$  имеют максимальный, минимальный и промежуточный зазор  $E_{LH}$ . Введен размерный критерий для ук-ОУНТ (5, 5), в соответствии с которым  $E_{LH}(i)=E_g$ , где ширина запрещенной зоны бесконечной ОУНТ (5, 5)  $E_g=30$  мэВ. Экстраполяцией зависимости  $E_{LH}(i)$  определены характеристические длины: 0.7–4.7 нм для ОУНТ  $3m$  типа и 0.7–8.0 нм – для  $(3m+1)$  типа. Для ОУНТ  $(3m+2)$  обнаружена особенность, заключающаяся в постоянстве зазора  $E_{LH}\approx 0.38$  эВ в интервале числа сегментов  $i=8-24$ .

Обнаружена инверсия зависимости зазора  $E_{LH}$  от длины для триплетного состояния, относительно синглетного: ОУНТ  $(3m+1)$ ,  $(3m+2)$  и  $3m$  типа имеют минимальный, максимальный и промежуточный зазор  $E_{LH}$ .

Отклонение рассчитанной работы выхода для трех расчетных методов составляет менее 2%, что позволяет применять полуэмпирический метод AM1 для расчета работы выхода ук-ОУНТ (5, 5) на большем интервале длин.

Закономерные размерные осцилляции фундаментальных параметров, ненулевой зазор между граничными орбиталями позволяют классифицировать массив ук-ОУНТ (5, 5) как новое семейство полупроводниковых наноматериалов.

## ГЛАВА 4

# ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ В УЛЬТРАКОРОТКИХ НАНОТРУБКАХ

Представлены результаты теоретического исследования перестройки электронной структуры массива полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) и фуллерена  $C_{60}$  в электрическом поле напряженностью  $E$  до  $1\text{В}/\text{Å}$ . Охарактеризована полевая модуляция фундаментальных параметров и перестройка вибрационного спектра ук-ОУНТ (5, 5).

### 5.1. Поляризация фуллерена $C_{60}$ и ориентационная деформация углеродного скелета

Оптимизация геометрии фуллерена  $C_{60}$  в интервале напряженностей электрического поля  $E$  от 0 до  $0.5 \cdot \text{В}/\text{Å}$  проводилась методом DFT LSDA в базисе 3-21\*G. Анализ электронной заселенности по Малликену показал, что электрическое поле вызывает перераспределение заряда и поляризацию молекулы. На рис. 4.1а представлен диполь, противоположно заряженные полюса которого разделены почти нейтральной экваториальной областью. Впервые подобное перераспределение заряда для углеродных наноматериалов в сильных электрических полях  $\sim 1 \text{ В}/\text{Å}$  наблюдали Lou et al. [42]. Индуцированный дипольный момент прямо пропорционален напряженности поля в интервале от 0 до  $0.5 \text{ В}/\text{Å}$  и не зависит от ориентации молекулы в поле (рис. 4.1б), что обусловлено высокой поляризуемостью молекулы из-за большой доли  $\pi$ - электронов.

Фуллерен  $C_{60}$  обладает иерархичной электронной структурой. Каждая из 180 занятых молекулярных орбиталей (МО) обладает определенной симметрией. В качестве примера на рис. 4.2(а-в). представлены визуализированные 105-я ( $\sigma$ -электронная подсистема), 121-я и 171-я МО ( $\pi$ -электронная подсистема) и соот-

ветствующие им энергии. На рис. 4.2(г-е) представлены МО, возбужденные внешним электрическим полем.

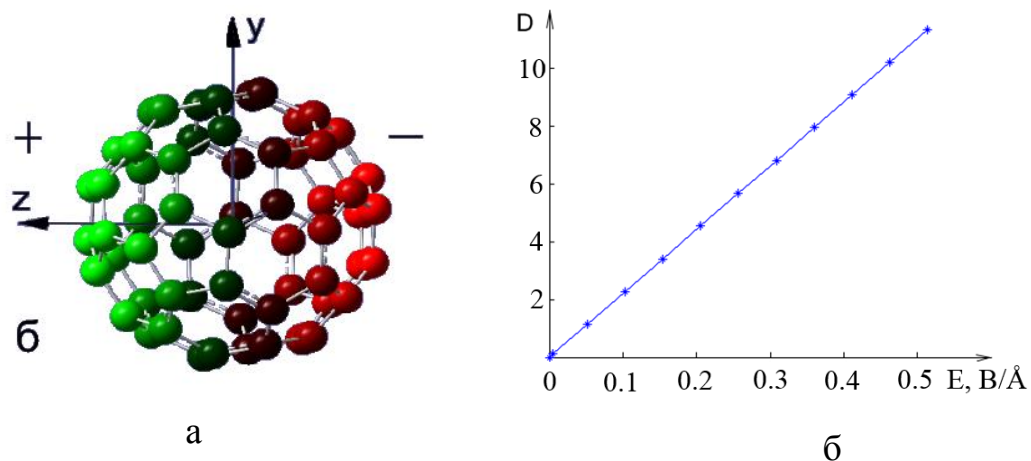


Рис. 4.1. Перераспределение заряда (а) и зависимость дипольного момента  $D$  (б) фуллерена  $C_{60}$  в электрическом поле напряженностью  $E=0-0.5$  В/Å.

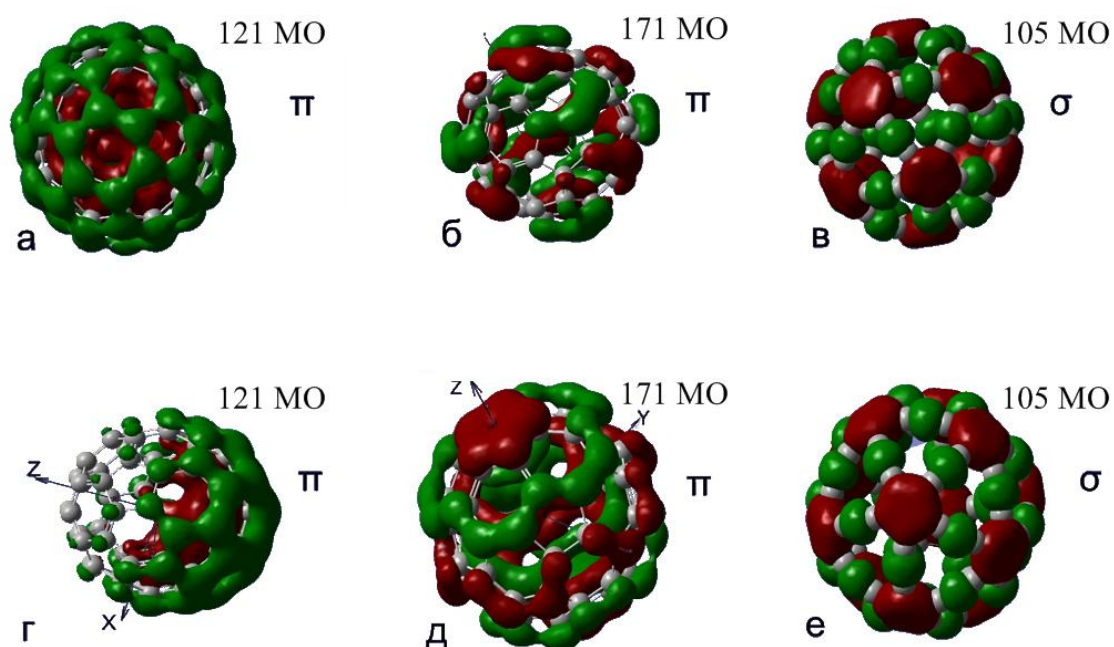


Рис. 4.2. Визуализация МО фуллерена основного состояния (а-в) и в сильном электрическом поле напряженностью  $E=0.5$  В/Å. (г-е).

Электрическое поле, вызывающее перераспределение электронной плотности, не только нарушает симметрии отдельных МО (рис. 4.2а, рис. 4.2г), но и приводит к самоорганизации некоторых  $\pi$ -электронных МО. В невозбужденном состоянии фуллерена 171-я МО представляет собой  $\pi$ -электронные локальные области, каждая из которых образована тремя  $p_z$ -атомными орбиталями соседних атомов углерода (рис. 4.2в). При наложении поля напряженностью  $E=0.5$  В/Å происходит переориентация  $\pi$ -электронных областей и объединение параллельно экваториальной области, для 171-й МО возникает ось симметрии пятого порядка, параллельная направлению поля.

Из полученных данных следует, что электрическое поле существенно изменяет  $\pi$ -электронную подсистему. В это же время,  $\sigma$ -подсистема в электрическом поле стабильна, что обуславливает электрическую и термическую стабильность молекул  $C_{60}$ .

## 5.2. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене $C_{60}$

На рис. 4.3 представлены результаты расчетов расщепления  $h_u$  и  $t_{1u}$  – уровней нейтрального фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от напряженности электрического поля  $E$ , при трех ориентациях молекулы:  $E//C_{2v}$ ,  $E//C_{3v}$  и  $E//C_{5v}$ . Граничные орбитали вырождены при  $E < 0.01$  В/Å, независимо от направления поля. Увеличение напряженности поля приводит к существенным изменениям в электронной структуре фуллерена  $C_{60}$  вследствие эффекта Штарка.

Расщепление  $h_u$  – уровней существенно зависит от ориентации молекулы в поле. Полное снятие вырождения происходит при  $E//C_{2v}$ . При напряженности поля  $E=1$  В/Å уровни смещены вверх по энергии на 18, 65, 138, 169 и 200 мэВ (рис. 4.3а). Поле  $E//C_{3v}$  расщепляет  $h_u$  – уровень на три уровня, смещенных по энергии вверх на 35, 120 и 190 мэВ (при напряженности  $E=1$  В/Å) относительно основного состояния (рис. 4.3в). Расщепление  $t_{1u}$  – уровня почти не зависит от ориентации молекулы в поле (рис. 4.3г).

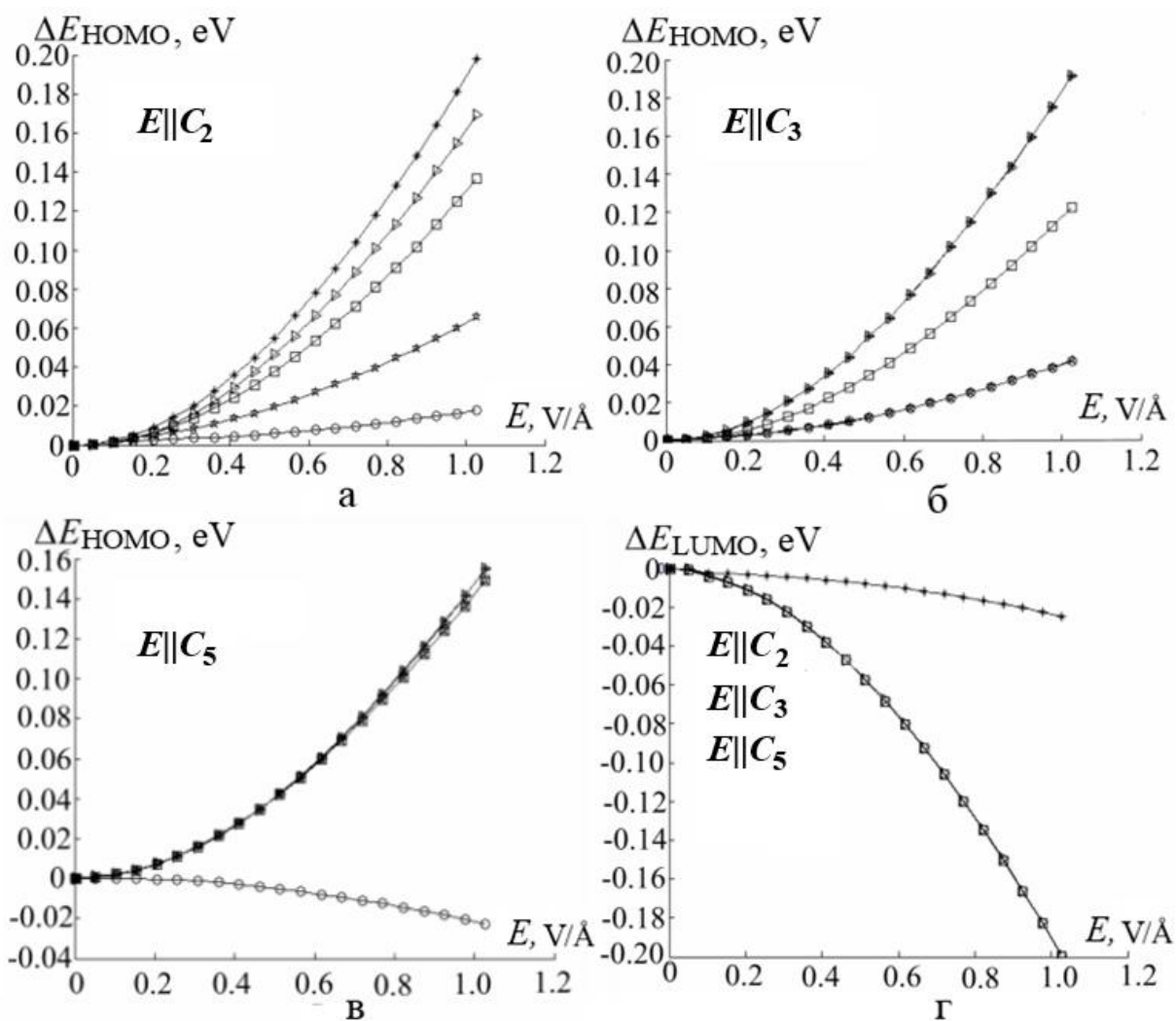


Рис. 4.3. Расщепление высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) относительно основного состояния нейтрального фуллерена  $C_{60}$  в интервале напряженностей электрического поля  $E=0-1$  В/Å при трех симметричных ориентациях молекулы:  $E||C_{2v}$  (а),  $E||C_{3v}$  (б) и  $E||C_{5v}$  (в). Расщепление нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) (г).

В работе [7] показано, что в поле  $E||C_{5v}$   $h_u-$  уровень расщепляется на два. Однако из расчетов, учитывающих деформацию фуллерена в поле, следует, что происходит расщепление на три уровня. Два близко расположенных энергетических уровня смещены вверх на 142 и 150 мэВ, один уровень – вниз на 22 мэВ при  $E=1$  В/Å. Квадратичное сближение граничных орбиталей уменьшает энергетический зазор между ними и работу выхода электронов (рис. 4.4).

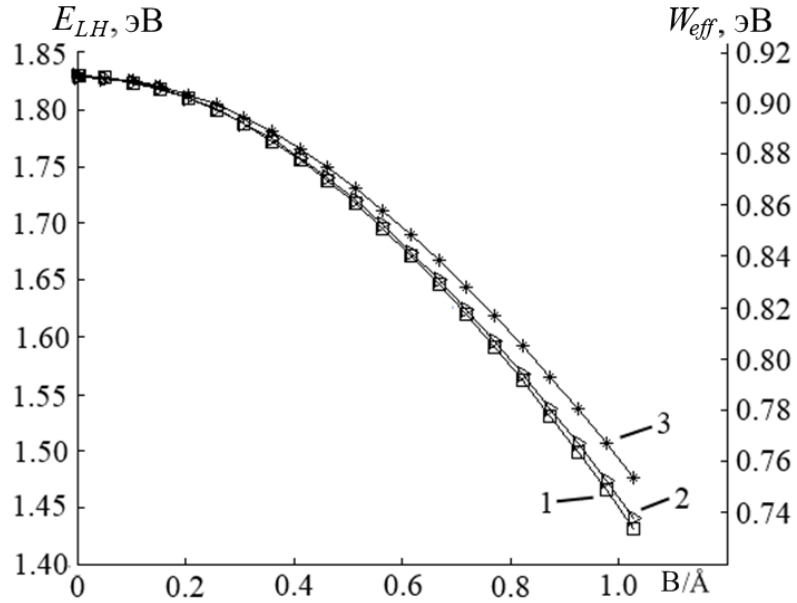


Рис. 4.4. Энергетический зазор между граничными орбиталями ( $E_{LH}$ ) и эффективная работа выхода электронов ( $W_{eff}$ ) фуллерена  $C_{60}$  в интервале напряженностей электрического поля  $E=0-1$  V/Å при трех симметричных ориентациях молекулы:  $E||C_{2v}$  – (1),  $E||C_{3v}$  – (2) и  $E||C_{5v}$  – (3).

Рассмотрим расщепление граничных орбиталей фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от ориентации в поле при фиксированной напряженности  $E=0.5$  V/Å. Выделим элементарный фрагмент молекулярной поверхности фуллерена (рис. 4.5). Точками обозначены выходы осей, параллельно которым было направлено электрическое поле.

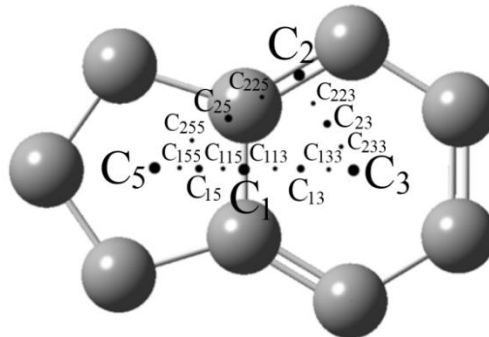


Рис. 4.5. Фрагмент поверхности фуллерена  $C_{60}$ :  $C_1$ – центр одинарной связи,  $C_2$ – центр двойной связи,  $C_3$ – центр шестиугольника,  $C_5$ – центр пятиугольника.



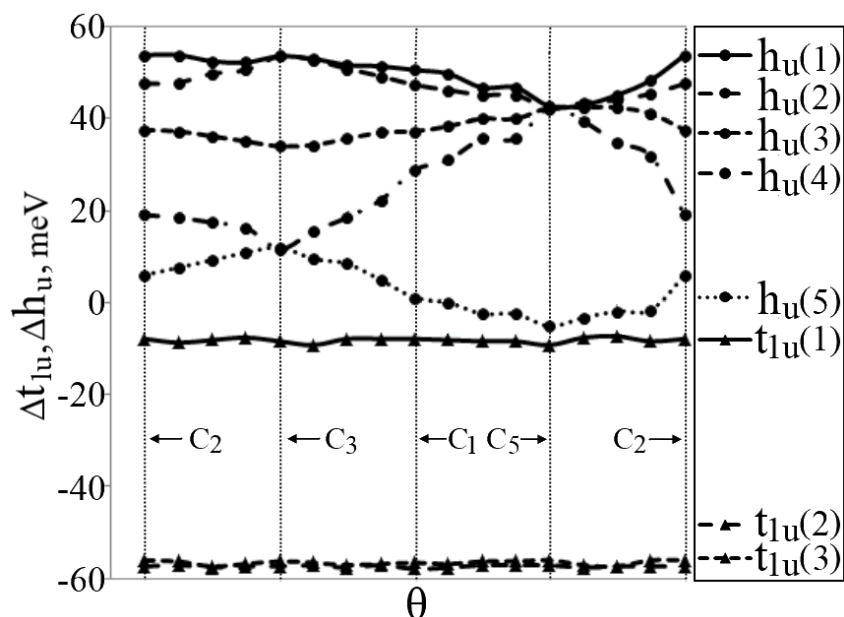


Рис. 4.6. Расщепление  $t_{1u}$  и  $h_u$ - уровней нейтрального фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от ориентации в поле напряженностью  $E=0.5$  В/Å ( $C_1$ – центр одинарной связи,  $C_2$ – центр двойной связи,  $C_3$ – центр шестиугольника,  $C_5$ – центр пятиугольника).

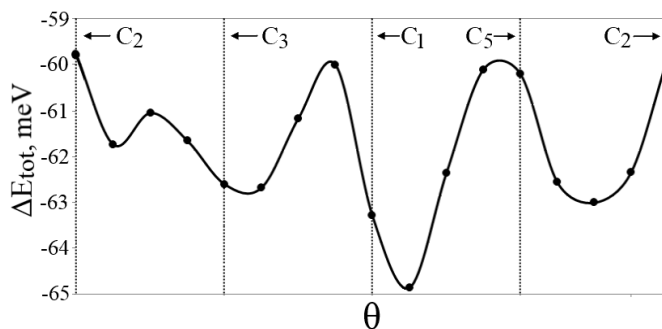


Рис. 4.7. Полная энергия фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от ориентации в поле напряженностью  $E=0.5$  В/Å ( $C_1$ – центр одинарной связи,  $C_2$ – центр двойной связи,  $C_3$ – центр шестиугольника,  $C_5$ – центр пятиугольника).

Из результатов расчетов следует, что при низкосимметричных ориентациях  $h_u$ - уровень расщепляется на пять, энергии которых зависят от ориентации молекулы в поле (рис. 4.6). Расщепление  $t_{1u}$ - уровня не зависит от ориентации фуллерена в поле.

На рис. 4.7 представлена зависимость полной энергии фуллерена  $C_{60}$  в зависимости от ориентации в поле. Энергетически выгодной является низкосимметричная ориентация в поле, соответствующая точке  $C_{115}$  на рис. 4.5. Ближайшими локальными минимумами являются ориентации, соответствующие точкам  $C_3$ ,  $C_{133}$  и  $C_{25}$ .

### 5.3. Перестройка электронной структуры одностенной ультракороткой углеродной нанотрубки (5, 5) в сильном электрическом поле

#### 5.3.1. Поляризация

Исследование электронной структуры закрытой кресельной ук-ОУНТ (5, 5) проводилось методом DFT в приближении локальной спиновой плотности. Приложенное электрическое поле приводит к перераспределению заряда и поляризации нанотрубки. Дипольный момент закрытой ук-ОУНТ (5, 5) пропорционален напряженности поля (рис. 4.8а). Абсолютное изменение дипольного момента относительно невозбужденного состояния пропорционально квадрату длины нанотрубки. Зависимость модуля максимального индуцированного эффективного заряда  $|Q_{effmax}|$  близка к прямой для ук-ОУНТ с числом сегментов  $i > 5$  (рис. 4.8б). Существует пороговая напряженность поля  $E \approx 0.25 \text{ В/Å}$ , ниже которой полевой индуцированный заряд меньше, чем индуцированный шапками нанотрубок с числом сегментов  $i = 1, 2$ . Для невозбужденной ук-ОУНТ(5, 5) модуль эффективного заряда быстро сходится к постоянному значению с ростом числа сегментов  $i$  (рис. 4.9б при  $E=0$ ). Влияние шапок уменьшается по мере увеличения длины нанотрубки. При числе сегментов  $i=3$  появляется первый, слабо заряженный сегмент ук-ОУНТ (5, 5). Почти линейная зависимость заряда  $|Q_{effmax}|$  от напряженности поля вызвана поляризацией остова нанотрубки. Следовательно, следует ожидать усиления влияния электрического поля на электронную структуру ук-ОУНТ по мере увеличения ее длины.

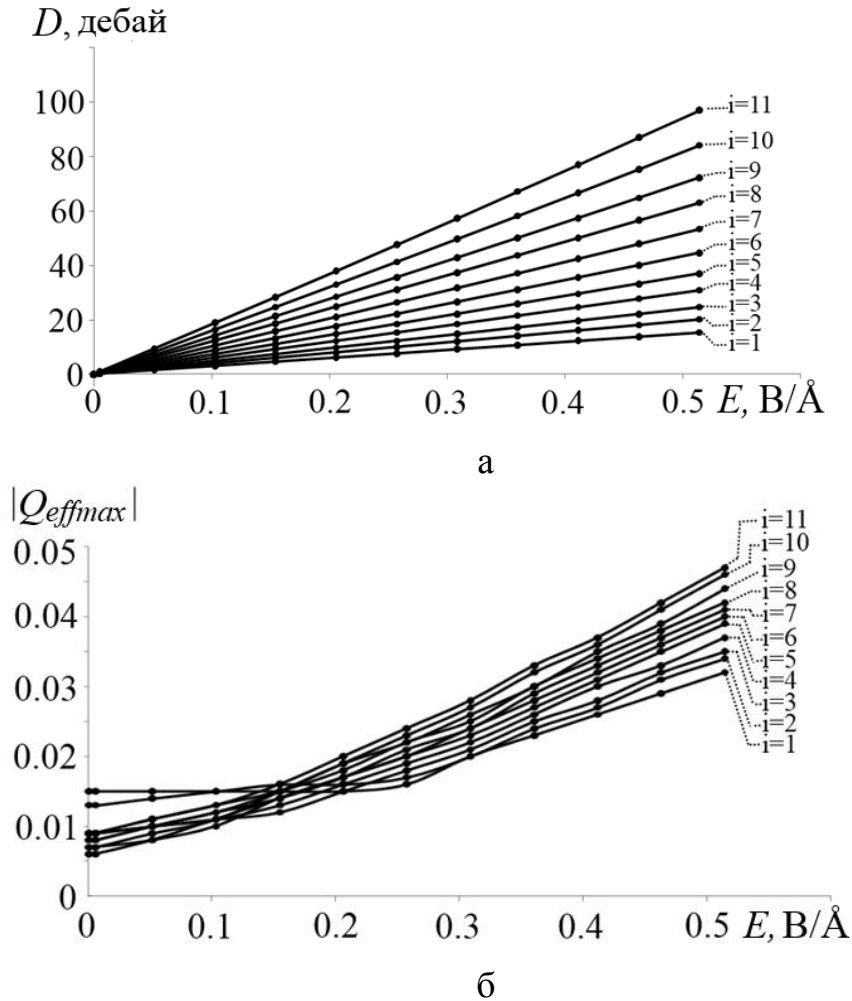


Рис. 4.8. Дипольный момент  $D$  (а) и модуль максимального индуцированного эффективного заряда  $|Q_{effmax}|$  (б) ультракороткой нанотрубки (5, 5) с числом сегментов  $i=0\div 11$  в электрическом поле напряженностью  $E=0\div 0.5 \text{ V}/\text{\AA}$ .

### 5.3.2. Эффект Штарка

Важным параметром нанотрубок является работа выхода электронов  $W$ . Существуют различные способы ее уменьшения, например добавлением атомов Cs в массив трубок для увеличения тока электронной эмиссии [35, 36]. При обработке экспериментальных данных работу выхода обычно считают постоянной [50]. Однако, в ук-ОУНТ работа выхода зависит от длины  $L$ , что было показано в главе 3 и работах [26, 43, 62, 80]. Полевая модуляция работы выхода ук-ОУНТ изучена недостаточно. Глухова [43] показала уменьшение в электрическом поле

работы выхода электронов, определяемой по предельному значению, к которому стремится потенциал ионизации  $IP$  при увеличении длины трубки. Строго работа выхода  $W$  определяется как разность энергий между уровнем Ферми и энергией покоящегося электрона в вакууме [80]. Из результатов исследования эффекта Штарка в фуллерене  $C_{60}$  (раздел 4.2) следует, что в электрическом поле потенциал ионизации  $IP$  и сродство к электрону  $EA$  изменяются. Поэтому, в представленных ниже расчетах работы выхода электронов ук-ОУНТ, учитывается полевая модуляция потенциала ионизации и сродства к электрону.

Результаты расчетов потенциала ионизации, сродства к электрону и работы выхода электронов закрытой ук-ОУНТ (5, 5) в отсутствии и при наличии внешнего электрического поля в интервале напряженностей  $E=0.1-0.5$  В/Å представлены на рис. 4.9.

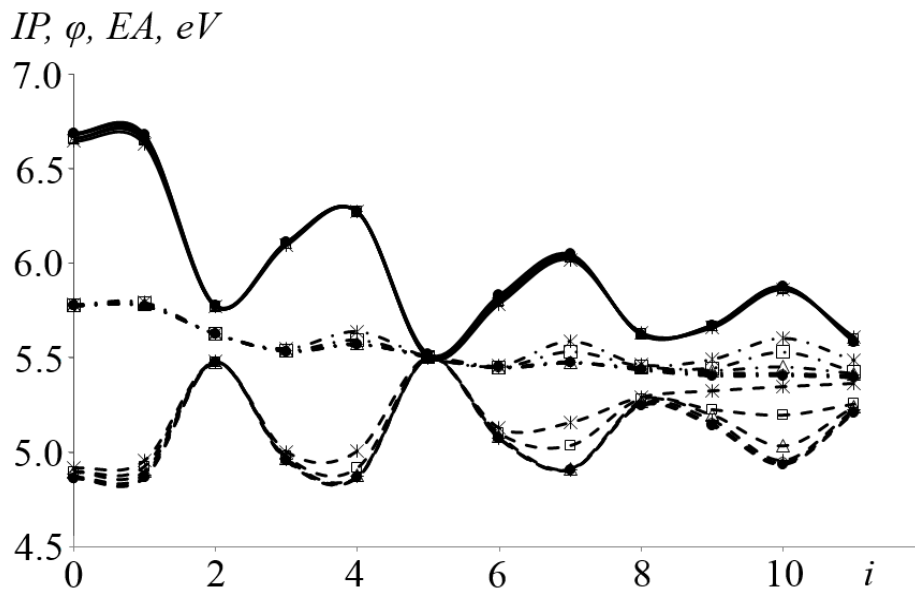


Рис. 4.9. Зависимость потенциала ионизации  $IP$  (сплошная линия), сродства к электрону  $EA$  (пунктирная линия) и работы выхода  $W$  (штрихпунктирная линия) ультракороткой закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) от числа сегментов  $i$  и напряженности поля  $E$  ( $\bullet$ —0 В/Å,  $\circ$ —0.1 В/Å,  $+$ — 0.2 В/Å,  $\Delta$ — 0.3 В/Å,  $\square$ — 0.4 В/Å,  $*$ —0.5 В/Å).

Полевое уменьшение потенциала ионизации относительно невозбужденного состояния ук-ОУНТ (5, 5) составляет  $|\Delta IP|=1-50$  мэВ при  $E=0.5$  В/Å, что меньше чем для открытой трубки (5, 5) [43]. В электрическом поле существенно уменьшается сродство к электрону  $|\Delta EA|=0.5-412$  мэВ при напряженности  $E=0.5$  В/Å. Полевое смещение сродства к электрону  $\Delta EA$  имеет минимальное, промежуточное и максимальное значение для ук-ОУНТ с числом сегментов  $i=3m+2, 3m, 3m+1$  (рис. 4.9), что коррелирует с зависимостями фундаментальных параметров ук-ОУНТ от длины, представленными в главе 2.

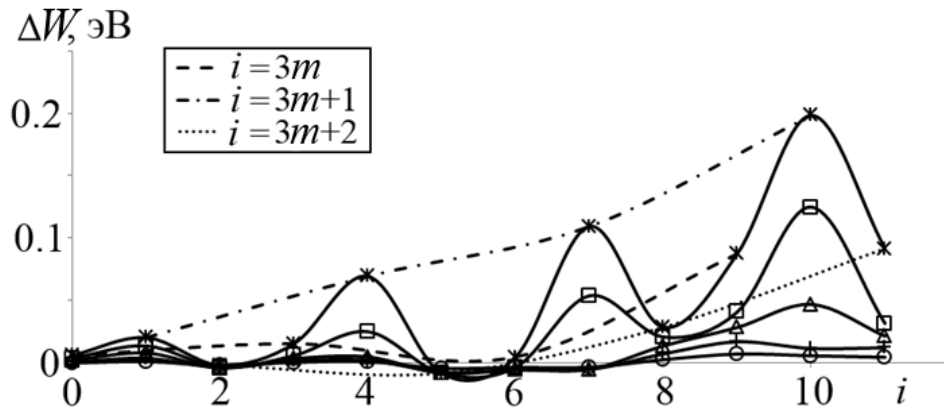


Рис. 4.10. Полевое приращение работы выхода  $\Delta W$  ультракороткой закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) с числом сегментов  $i$  в интервале напряженностей поля  $E=0.1-0.5$  В/Å ( $\circ-0.1$  В/Å,  $\square-0.2$  В/Å,  $\Delta-0.3$  В/Å,  $\square-0.4$  В/Å,  $*-0.5$  В/Å).

Полевое изменение работы выхода  $\Delta W = W(E) - W(E=0)$  ук-ОУНТ (5, 5) представлено на рис. 4.10. При напряженности поля  $E \leq 0.3$  В/Å смещение  $\Delta W > 0$ , за исключением нанотрубок с числом сегментов  $i=2, 5, 6, 7$ . В интервале напряженностей  $E=0.4-0.5$  В/Å работа выхода увеличивается. Трубки  $3m+1, 3m$  и  $3m+2$  типа имеют максимальное, промежуточное и минимальное полевое смещение работы выхода электронов  $\Delta W$ , что коррелирует с величиной зазора между граничными орбиталями.

## 5.4. Вибрационный эффект Штарка

В разделе представлены результаты расчетов методом DFT/B3LYP в базе 6-31G смещения частот всех 174 и 204 мод фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в интервале напряженностей электрических полей от 0 до 0.5 В/Å. Установлено полевое красное смещение, расщепление и активация колебательных мод в ИК– и Рамановском спектрах. Обнаружено, что перекрытие и взаимодействие близко расположенных мод разной симметрии может приводить к их смещению в коротковолновую область спектра молекул.

### 5.4.1. Вибрационный эффект Штарка в фуллерене $C_{60}$

На первом этапе оптимизировалась геометрия молекул, затем рассчитывался колебательный спектр. Частоты корректировались масштабирующим множителем 0.9613 на основе рекомендаций разработчиков программного пакета [114]. Соотнесение мод фуллерена  $C_{60}$  по симметрии проводилось в соответствии с работой [152], где проведен наиболее полный анализ колебательного спектра на основе результатов ИК–спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов высокого разрешения.

В электрическом поле под действием пондеромоторных сил углеродный скелет фуллеренов деформируется [43, 122, 123]. Поэтому оптимизация геометрии молекулы в электрическом поле проводилась без сохранения симметрии. Исследуемый интервал напряженностей поля, направленного параллельно оси пятого порядка, составляет  $E=0-0.5$  В/Å. Для характеристики колебательного спектра возбужденного фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  введем следующие обозначения:  $\bar{\nu}$  – среднее арифметическое частот колебаний одинаковой симметрии,  $\Delta = \bar{\nu} - \nu$  – полевое смещение частоты относительно невозбужденного состояния молекулы,  $\sigma$  – ширина полосы колебаний одинаковой симметрии.

Известно, что в изолированном фуллерене  $C_{60}$  все 60 атомов углерода эквиваленты [86, 152–154]. Высокая симметрия усеченного икосаэдра  $I_h$  накладывает жесткие ограничения на форму колебаний молекулы [152, 155, 156, 157]. Неприводимым представлениям  $2(A_g)$ ,  $1(A_u)$ ,  $4(T_{1g})$ ,  $5(T_{1u})$ ,  $4(T_{2g})$ ,  $5(T_{2u})$ ,  $6(G_g)$ ,  $6(G_u)$ ,  $8(H_g)$  и  $7(H_u)$  соответствуют 174 колебательные моды [152, 158, 159]. Размерности неприводимых представлений A, T, G и H равны 1, 3, 4 и 5 соответственно. Индексами g и u обозначаются четные и нечетные моды. Высокая симметрия накладывает ограничения на число активных мод в ИК–спектре. В изолированной молекуле активными являются четыре  $T_{1u}$  моды [152, 156]. Внешнее электрическое поле, понижает симметрию фуллерена  $C_{60}$  и может приводить к активации “замороженных” мод [120, 159]. Известен эффект смешивания близко расположенных мод при небольшом внешнем возмущении, поэтому анализ колебательного спектра фуллерена  $C_{60}$  в электрическом поле необходимо проводить с учетом всех 174 мод [152].

В таблице 4.1 представлен колебательный спектр невозбужденного фуллерена  $C_{60}$  в сравнении с экспериментальными данными [152] и теоретическими расчетами методами DFT [155, 156] и Хартри-Фока (Х-Ф) [157]. Относительная погрешность рассчитанных частот относительно работы [152] не превышает 4% за исключением  $T_{2u}(2)$  и  $T_{2g}(3)$ , превосходя по точности результаты расчетов [155, 157] (за исключением  $A_g(1)$ ,  $T_{1u}(1)$ ,  $G_u(3)$ ,  $T_{2g}(3)$ ,  $G_g(5)$  и  $T_{2g}(4)$  мод). Наиболее близкими к экспериментальным значениям являются частоты определенные в [156], что обусловлено выбором более широкого базиса 6-311\*G в сравнении с использованным в настоящей работе. Однако использование расширенного базиса существенно увеличивает время расчетов с незначительным увеличением точности расчетов. Поскольку в настоящей работе проводится серия расчетов вибрационного спектра фуллерена  $C_{60}$  и его ближайшего гомолога  $C_{70}$  как в основном, так и в возбужденных сильным электрическим полем состояниях, в качестве расчетного базиса выбран 6-31G.

В частотном диапазоне 200-400  $\text{см}^{-1}$  расположено три моды: активная в Рамановском спектре  $H_g(1)$  и две “замороженные”  $T_{3u}(1)$  и  $G_u(1)$ . Две активные в ИК-спектре моды  $T_{1u}(1)$ ,  $T_{1u}(2)$ , две активные в Рамановском спектре  $H_g(2)$ ,  $A_g(1)$  и семь неактивных мод заполняют интервал частот 400–700  $\text{см}^{-1}$ . Девять мод занимают частотный диапазон 700-800  $\text{см}^{-1}$ . Две из них  $H_g(3)$  и  $H_g(4)$  активны в Рамановском спектре. Моды  $T_{1g}(2)$ ,  $T_{3u}(3)$ ,  $G_u(4)$  и  $A_u$  неактивны и расположены в интервале 800-1000  $\text{см}^{-1}$ . В диапазоне 1000–1300  $\text{см}^{-1}$  присутствует 7 мод. Среди них: активная в ИК-спектре  $T_{1u}(3)$ , активные в Рамановском –  $H_g(5)$  и  $H_g(6)$ . Последняя активная в ИК-спектре  $T_{1u}(4)$  мода и три в Рамановском спектре  $H_g(7)$ ,  $A_g(2)$  и  $H_g(8)$  занимают частотный диапазон 1300-1600  $\text{см}^{-1}$ .



Таблица 4.1.

Колебательный спектр основного состояния фуллерена  $C_{60}$ . В скобках приведена относительная погрешность относительно частот представленных в работе [152]. Активные в Рамановском и ИК–спектрах моды помечены метками Рам и ИК.

Тип симметрии	Активность	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (эксп. [152])	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (метод DFT [155])	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (метод X-Ф [157])	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (метод DFT [156])	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ (настоящая работа)
$H_g(1)$	Рам	272	259 (-4.8%)	268 (-1.5%)	264 (-2.9%)	261 (-4.0%)
$T_{3u}(1)$	-	342	337 (-1.5%)	342 (0.0%)	341 (-0.3%)	339 (-0.9%)
$G_u(1)$	-	353	349 (-1.1%)	355 (0.6%)	354 (0.3%)	351 (-0.6%)
$H_u(1)$	-	403	399 (-1.0%)	413 (2.5%)	403 (0.0%)	401 (-0.5%)
$H_g(2)$	Рам	433	425 (-1.8%)	432 (-0.2%)	430 (-0.7%)	431 (-0.5%)
$G_g(1)$	-	485	480 (-1.0%)	481 (-0.8%)	485 (0.0%)	480 (-1.0%)
$A_g(1)$	Рам	496	495 (-0.2%)	470 (0.8%)	496 (0.0%)	477 (-3.8%)
$T_{1u}(1)$	ИК	526	527 (0.2%)	522 (-0.8%)	525 (-0.2%)	532 (1.1%)
$H_u(2)$	-	534	530 (-0.7%)	533 (-0.1%)	533 (-0.2%)	533 (-0.2%)
$T_{3g}(1)$	-	553	548 (-0.9%)	578 (4.5%)	552 (-0.2%)	559 (1.1%)
$G_g(2)$	-	567	566 (-0.2%)	587 (3.5%)	567 (0.0%)	570 (0.5%)
$T_{1g}(1)$	-	568	564 (-0.7%)	562 (-1.1%)	560 (-1.4%)	571 (0.5%)
$T_{1u}(2)$	ИК	575	586 (1.9%)	557 (-3.1%)	578 (0.5%)	564 (-1.9%)
$H_u(3)$	-	668	662 (-0.9%)	684 (2.4%)	665 (-0.4%)	669 (0.1%)
$H_g(3)$	Рам	709	711 (0.3%)	692 (-2.4%)	709 (0.0%)	708 (-0.1%)
$G_g(3)$	-	736	762 (3.5%)	715 (-2.9%)	751 (2.0%)	745 (1.2%)
$H_u(4)$	-	743	741 (-0.3%)	721 (-3.0%)	738 (-0.4%)	733 (-1.3%)
$T_{3u}(2)$	-	753	716 (-4.9%)	695 (-7.7%)	706 (-6.2%)	712 (-5.4%)
$T_{3g}(2)$	-	756	767 (1.5%)	637 (-15.7%)	713 (-5.7%)	736 (-2.6%)
$G_u(2)$	-	764	748 (-2.1%)	670 (-12.3%)	741 (-3.0%)	746 (-2.3%)
$H_g(4)$	Рам	772	783 (1.4%)	752 (-2.6%)	773 (0.1%)	756 (-2.1%)
$G_u(3)$	-	776	782 (0.8%)	780 (0.5%)	756 (-1.3%)	757 (-2.4%)
$T_{3g}(3)$	-	796	794 (-0.3%)	823 (3.4%)	796 (0.0%)	736 (-7.5%)
$T_{1g}(2)$	-	831	823 (-1.0%)	853 (2.6%)	825 (-0.7%)	825 (-0.7%)
$G_u(4)$	-	961	975 (1.5%)	936 (-2.6%)	972 (1.1%)	947 (-1.4%)
$T_{3u}(3)$	-	973	993 (2.1%)	903 (-7.2%)	963(-1.0%)	945 (-2.9%)

Окончание таблицы 4.1.

Тип симметрии	Активность	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (эксп.[152])	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (метод DFT [155])	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (метод X-Ф [157])	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (метод DFT [156])	$\nu$ , см <sup>-1</sup> (настоящая работа)
G <sub>g</sub> (4)	-	1079	1118 (3.6%)	994 (-7.9%)	1078 (-0.1%)	1056 (-2.1%)
H <sub>g</sub> (5)	Рам	1099	1120 (1.9%)	1075 (-2.2%)	1101 (0.2%)	1085 (-1.3%)
T <sub>1u</sub> (3)	ИК	1182	1218 (3.0%)	1130 (-4.4%)	1182 (0.0%)	1161 (-1.8%)
T <sub>3u</sub> (4)	-	1205	1228 (1.9%)	1102 (-8.5%)	1166 (-3.2%)	1154 (-4.2%)
H <sub>u</sub> (5)	-	1223	1231 (0.7%)	1199 (-2.0%)	1251 (2.3%)	1198 (-2.0%)
H <sub>g</sub> (6)	Рам	1252	1281 (2.3%)	1204 (-3.8%)	1251 (-0.1%)	1224 (-2.2%)
T <sub>1g</sub> (3)	-	1289	1296 (0.5%)	1244 (-3.5%)	1260 (-2.2%)	1252 (-2.9%)
G <sub>u</sub> (5)	-	1309	1334 (1.9%)	1276 (-2.5%)	1307 (-0.2%)	1286 (-1.8%)
G <sub>g</sub> (5)	-	1310	1322 (0.9%)	1294 (-1.2%)	1315 (0.4%)	1290 (-1.5%)
H <sub>u</sub> (6)	-	1344	1363 (1.4%)	1313 (-2.3%)	1341 (-0.2%)	1318 (-1.9%)
T <sub>3g</sub> (4)	-	1345	1363 (1.3%)	1319 (-1.9%)	1345 (0.0%)	1317 (-2.1%)
G <sub>u</sub> (6)	-	1422	1452 (2.1%)	1419 (-0.2%)	1428 (0.4%)	1414 (-0.6%)
H <sub>g</sub> (7)	Рам	1425	1450 (1.8%)	1405 (-1.4%)	1426 (0.1%)	1411 (-1.0%)
T <sub>1u</sub> (4)	ИК	1429	1462 (2.3%)	1410 (-1.3%)	1433 (0.3%)	1423 (-0.4%)
A <sub>g</sub> (2)	Рам	1470	1504 (2.3%)	1457 (-0.9%)	1468 (-0.1%)	1466 (-0.3%)
G <sub>g</sub> (6)	-	1482	1512 (2.0%)	1514 (2.2%)	1497 (-1.0%)	1487 (0.3%)
T <sub>3u</sub> (5)	-	1525	1535 (0.7%)	1553 (1.8%)	1540 (1.0%)	1520 (-0.3%)
H <sub>u</sub> (7)	-	1567	1569 (0.1%)	1600 (2.1%)	1566 (-0.1%)	1555 (-0.7%)
H <sub>g</sub> (8)	Рам	1575	1578 (0.2%)	1610 (2.2%)	1576 (0.1%)	1565 (-0.6%)

#### 5.4.1.1. Вибрационный спектр фуллерена C<sub>60</sub> в сильном электрическом поле

Понижение симметрии и возбуждение электрическим полем электронной системы фуллерена C<sub>60</sub> приводят к расщеплению мод и сдвигу частот колебаний [158, 159]. В таблице 1 приложения 2 представлены результаты расчетов смещений частот и ширин полос колебательных мод фуллерена C<sub>60</sub> в интервале напряженностей электрического поля  $E=0-0.5$  В/Å.

При напряженности поля  $E=0.1$  В/Å усредненный по всем модам сдвиг частот составляет  $\bar{\Delta} = -0.2_{-0.8}^{+0.8}$  см<sup>-1</sup>. Ширины полос колебаний находятся в интервале  $\sigma=0-3.8$  см<sup>-1</sup>. Происходит заметное смещение  $G_g(4)$ ,  $T_{3u}(4)$ ,  $H_g(6)$ ,  $G_u(5)$ ,  $T_{3g}(4)$ ,  $H_g(7)$  и  $H_u(7)$  мод в длинноволновую область с величиной полевого смещения  $\Delta \leq -0.5$  см<sup>-1</sup> и  $G_u(2)$  моды в коротковолновую с величиной  $\Delta = 0.6$  см<sup>-1</sup>. Поле напряженностью  $E=0.2$  В/Å приводит к сдвигу  $\bar{\Delta} = -0.4_{-1.3}^{+1.9}$  см<sup>-1</sup>, интервал ширины полос  $\sigma=0-3.8$  см<sup>-1</sup> сохраняется. Моды  $H_u(4)$ ,  $T_{3g}(4)$ ,  $H_g(7)$ ,  $H_u(7)$  смещены в длинноволновую область более чем на 1 см<sup>-1</sup>. Активные в Рамановском спектре  $A_g(1)$ ,  $A_g(2)$  и три из пяти  $H_g(8)$  колебаний активируются в ИК-спектре. Пересечение и взаимодействие двух мод u-симметрии, а именно, активной  $T_{1u}(1)$  и “замороженной”  $H_u(2)$  активирует последнюю в ИК-спектре (рис. 4.11).  $G_u(3)$ ,  $T_{1u}(4)$  и  $H_u(7)$  моды активны в Рамановском спектре.

Полевое расщепление вырожденных в основном состоянии фуллерена  $C_{60}$  колебательных мод существенно при напряженности  $E > 0.2$  В/Å. Усредненный сдвиг частоты и ширины полос составляют  $\bar{\Delta} = -0.6_{-2.4}^{+3.0}$  см<sup>-1</sup> и  $\sigma=0-4.6$  см<sup>-1</sup> в поле напряженностью  $E=0.3$  В/Å. Активируются в ИК-спектре  $H_g(1)$ ,  $H_g(5)$ ,  $H_g(6)$  и  $H_g(7)$  моды (рис. 4.11). Величина красного смещения  $H_u(4)$ ,  $T_{3g}(4)$ ,  $H_g(7)$  и  $H_u(7)$  превышает 1.5 см<sup>-1</sup>. Дополнительной активации мод в Рамановском спектре не происходит. При напряженности поля  $E=0.4$  В/Å усредненный сдвиг частот  $\bar{\Delta} = -0.9_{-4.2}^{+4.1}$  см<sup>-1</sup>, ширины полос находятся в интервале  $\sigma=0-5.9$  см<sup>-1</sup>. Моды  $G_u(2)$ ,  $H_g(4)$  и  $A_g(2)$  смещены в коротковолновую область на 3.2, 0.3 и 0.1 см<sup>-1</sup> соответственно.

Схему сдвига частот колебаний в интервале 735-797 см<sup>-1</sup> можно наглядно представить в следующем виде:

$$T_{3g}(2) \leftarrow G_g(3) G_u(2) \rightarrow \leftarrow G_u(3) H_g(4) \rightarrow T_{3g}(3), \quad (4.2)$$

где стрелками  $\leftarrow$  и  $\rightarrow$  обозначено красное и синее смещение соответственно.

таким образом, близко расположенные моды разной четности.  $G_u(6)$  мода активируется в Рамановском спектре.  $H_g(1)$ ,  $A_g(1)$ ,  $H_u(2)$ ,  $T_{1u}(1)$ ,  $T_{1u}(2)$ ,  $H_g(5)$ ,  $T_{1u}(3)$ ,  $H_g(6)$ ,  $H_g(7)$ ,  $T_{1u}(4)$ ,  $A_g(2)$  и  $H_g(8)$  активны в ИК-спектре (рис. 4.11).

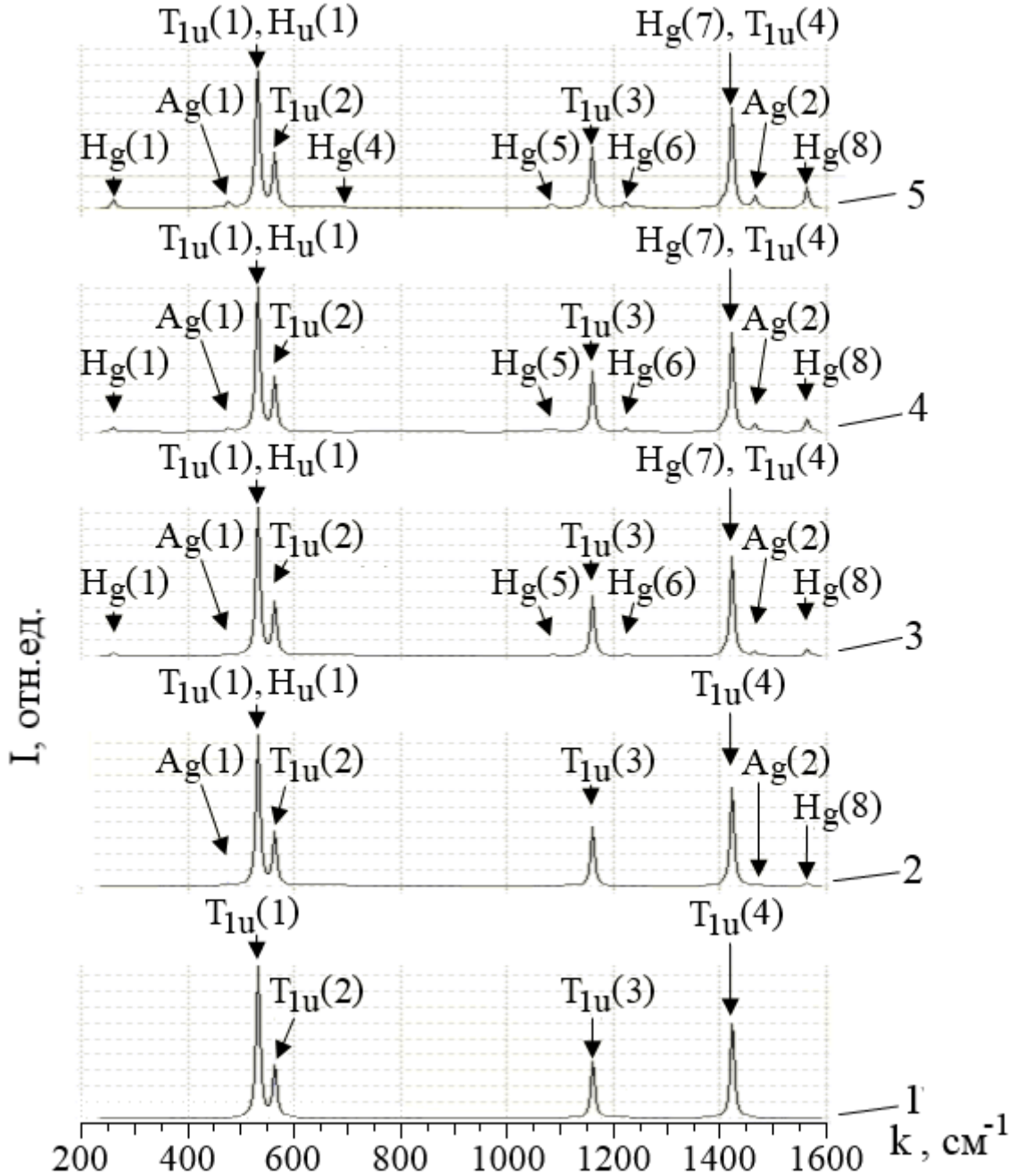


Рис. 4.11. ИК-спектр фуллера  $C_{60}$  в основном состоянии (1) и состояниях, возбужденных электрическим полем напряженностью 0.2 В/Å (2), 0.3 В/Å (3), 0.4 В/Å (4) и 0.5 В/Å (5).

При напряженности поля  $E=0.5 \text{ В/Å}$  усредненный сдвиг частот и ширин полос составляют  $\bar{\Delta} = -1.3_{-6.3}^{+5.1} \text{ см}^{-1}$  и  $\sigma=0-8.3 \text{ см}^{-1}$ . Мода  $H_g(4)$  активна в ИК-спектре.  $H_g(1)$ ,  $H_g(5)$ ,  $H_g(6)$ ,  $H_g(7)$  и  $H_g(8)$  моды расщепляются на активные в ИК-спектре  $T_g$  и неактивные  $E_g$  моды.

#### 5.4.2. *Вибрационный эффект Штарка в фуллерене $C_{70}$*

Фуллерен  $C_{70}$  имеет  $D_{5h}$  симметрию [86, 141, 160]. Отличие от структуры  $C_{60}$  заключается в наличии в экваториальной области кольцевого сегмента из десяти атомов углерода рис. 2.4 [83, 161]. Неприводимым представлениям  $12(A1')$ ,  $9(A2')$ ,  $21(E1')$ ,  $22(E2')$ ,  $9(A1'')$ ,  $10(A2'')$ ,  $19(E1'')$ ,  $20(E2'')$  соответствуют 204 колебательные моды [160, 162]. В таблице 1 приложения 3 и на рис. 4.12 представлены результаты расчета колебательного спектра фуллерена  $C_{70}$  в основном и возбужденном электрическими полями состояниях.

В частотном диапазоне  $200-400 \text{ см}^{-1}$  расположено 11 колебательных мод. В основном состоянии  $E2'(1)$ ,  $E1''(1)$ ,  $A1'(1)$ ,  $E2'(2)$  и  $A1'(2)$  активны в Рамановском спектре,  $A2''(1)$ ,  $E1'(1)$  и  $E1'(2)$  – в ИК-спектре. “Замороженными” являются  $E2''(1)$ ,  $A1''(1)$  и  $E2''(2)$ . В поле напряженностью  $E=0.2 \text{ В/Å}$   $E1''(1)$  и  $A1'(1)$  моды активируются в ИК-спектре. При напряженности поля  $E=0.5 \text{ В/Å}$  максимальную интенсивность имеют активированные колебания. В интервале  $400-500 \text{ см}^{-1}$  моды  $E1''(2)$ ,  $E2'(3)$ ,  $A1'(3)$  и  $E1''(3)$  активны в Рамановском спектре,  $E1'(3)$  и  $A2''(2)$  ИК- активны. При  $E=0.2 \text{ В/Å}$  заметный вклад в ИК-спектр вносит  $A1'(3)$  мода. В поле  $E=0.4 \text{ В/Å}$  активируются в Рамановском спектре  $A2''(2)$  и “замороженная”  $E2''(3)$  моды.

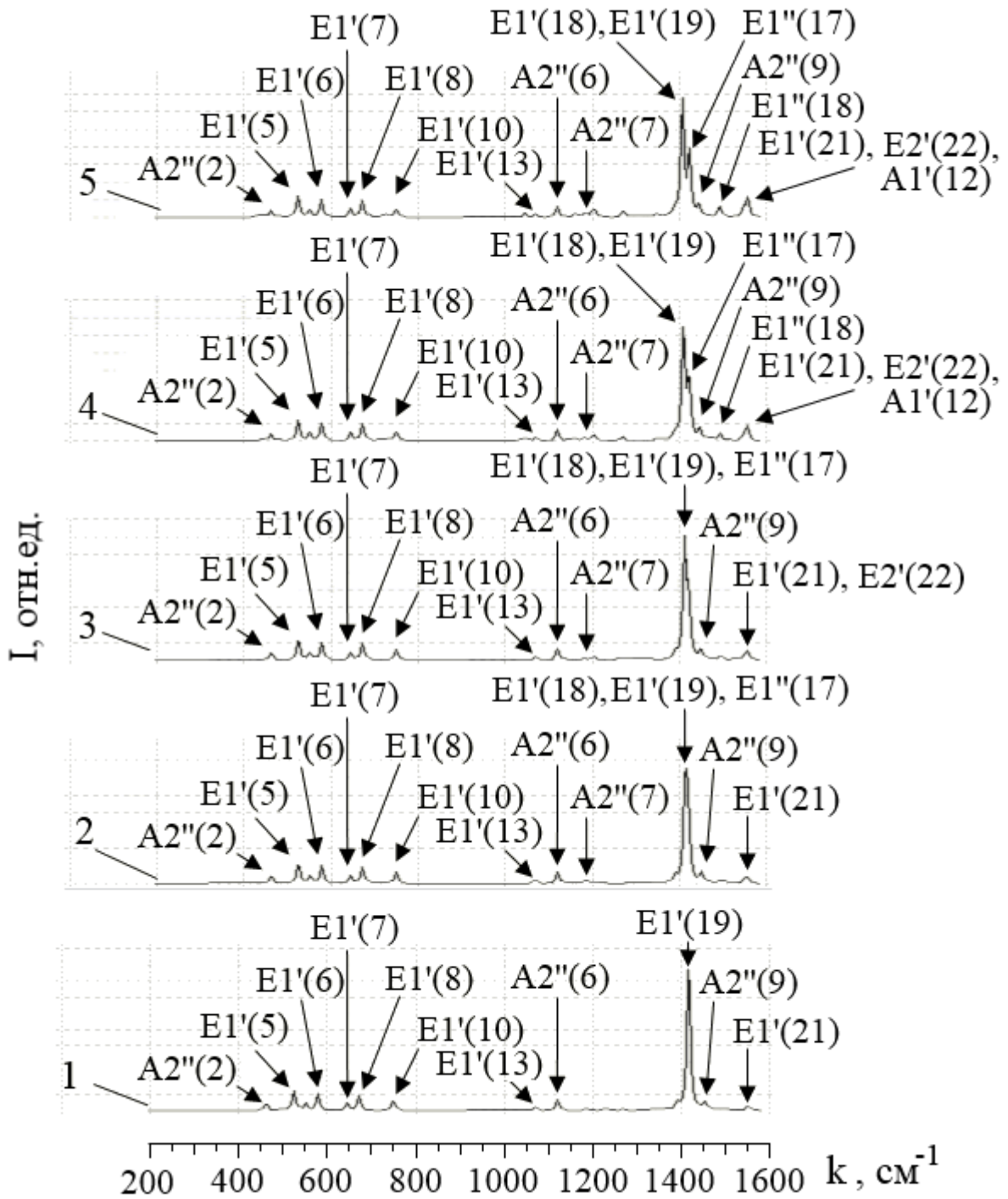


Рис. 4.12. Наиболее интенсивные моды ИК–спектра фуллерена  $C_{70}$  в основном состоянии (1) и состояниях, возбужденных электрическим полем напряженностью  $0.2 \text{ В/Å}$  (2),  $0.3 \text{ В/Å}$  (3),  $0.4 \text{ В/Å}$  (4) и  $0.5 \text{ В/Å}$  (5).

Четыре ИК– и пять Раман– активных мод  $E1'(4)$ – $E1'(6)$ ,  $A2''(3)$  и  $E2'(4)$ ,  $E1''(4)$ ,  $E2'(5)$ ,  $E1''(5)$ ,  $A1'(4)$  заполняют частотный интервал  $500$ – $600 \text{ см}^{-1}$ . Актив-

вируются  $E1'(6)$  в Рамановском спектре и  $E1''(5)$  в ИК– спектре в поле напряженностью 0.3 и 0.4 В/Å.

Частотный диапазон 600–700  $\text{см}^{-1}$  представлен ИК–активными  $E1'(7)$ ,  $E1'(8)$ , Раман– активными  $E2'(6)$ ,  $E1''(6)$ ,  $A1'(5)$ ,  $E2'(7)$  и “замороженными”  $A1''(3)$ ,  $A2'(3)$ ,  $E2''(8)$  модами. Колебание  $A1'(5)$  симметрии активируется в ИК– спектре при  $E=0.2$  В/Å.

Богатый спектр в интервале 700–800  $\text{см}^{-1}$  представлен 10 Раман– активными ( $A1'(6)$ ,  $E1''(7)$ – $E1''(10)$ ,  $E2'(8)$ –  $E2'(12)$ ), 3 ИК– активными ( $A2''(4)$ ,  $E1'(9)$ ,  $E1'(10)$ ), остальные 8 мод неактивны. В электрическом поле большинство Раман– активных мод активируются в ИК спектре, за исключением  $E2'(10)$  и  $E2'(12)$ , что определяется близким расположением большого числа мод. Помимо этого, происходит не наблюдавшееся ранее синее смещение  $A1''(4)$ ,  $E1''(9)$ ,  $E2'(10)$ ,  $E1'(10)$  и  $E2'(11)$  мод в интервале 739–753  $\text{см}^{-1}$ . В Рамановском спектре активируются моды  $E2''(9)$ ,  $A2''(4)$ ,  $E2''(10)$  и  $E1'(10)$ .

В интервале 800–1100  $\text{см}^{-1}$  расположено 12 мод. Среди них ИК– активные  $E1'(11)$ – $E1'(13)$ ,  $A2''(5)$  и Раман– активные  $E2'(13)$ ,  $E1''(11)$ ,  $E2'(14)$ ,  $A1'(7)$ . Последняя активируется в ИК– спектре при напряженности  $E=0.2$  В/Å. В поле  $E=0.5$  В/Å активна мода  $E1''(10)$ . Рамановский спектр не изменяется.

Шестью ИК– активными ( $A2''(6)$ ,  $A2''(7)$ ,  $E1'(14)$ – $E1'(17)$ ), восьмью Раман– активными ( $E1''(12)$ – $E1''(15)$ ,  $A1'(8)$ ,  $E2'(15)$ , сильными  $A1'(9)$  и  $E2'(16)$ ) и пятью неактивными модами представлен диапазон 1100–1300  $\text{см}^{-1}$ . В поле  $E=0.1$  В/Å активируется в ИК– спектре  $A1'(9)$  мода. Двукратное увеличение поля активирует  $E1''(13)$  и  $E1''(14)$  моды. При напряженности  $E=0.5$  В/Å ИК– активными также являются  $E1''(12)$  и  $A1'(8)$ . Раман– активны  $A2''(6)$ ,  $E1'(14)$ – $E1'(17)$ .

В интервале 1300–1500  $\text{см}^{-1}$  21 колебательная мода. ИК– активные  $A2''(8)$ ,  $E1'(18)$ – $E1'(20)$ ,  $A2''(8)$ , Раман– активные  $E2'(17)$ – $E2'(20)$ ,  $E1''(16)$ – $E1''(18)$ ,  $A1'(10)$ , сильная  $A1'(11)$ , семь мод неактивны. При минимальной напряженности поля  $E=0.1$  В/Å заметную интенсивность имеет активированная в ИК– спектре  $E1''(17)$  мода. При двукратном увеличении напряженности интенсивность коле-

бания возрастает в 4 раза, происходит смещение в коротковолновую область. Интенсивность близко расположенной моды  $E1'(19)$  с максимальной интенсивностью в ИК– спектре основного состояния фуллера  $C_{70}$  уменьшается. Наблюдается активация в ИК– спектре  $E1''(18)$  и  $A1'(10)$  мод. При напряженности  $E=0.4$  В/Å активной становится  $E1''(16)$ . В поле  $E=0.5$  В/Å почти все моды активны в Рамановском спектре, за исключением “замороженных”  $A2'(8)$ ,  $A1''(8)$  и  $E2''(20)$ .

В диапазоне  $1500\text{--}1600$   $\text{см}^{-1}$  расположено две ИК– активные  $E1'(21)$  и  $A2''(10)$ , четыре Раман– активные  $E2'(21)$ ,  $E2'(22)$ , сильная  $E1''(19)$  и  $A1'(12)$  (с наибольшей интенсивностью в основном и возбужденном состояниях фуллера  $C_{70}$ ), две неактивные  $A1''(9)$  и  $E2''(22)$  моды. При напряженности  $E=0.1$  В/Å ИК– активна  $A1'(12)$  мода, при четырехкратном увеличении поля активируются  $E2'(22)$ ,  $E1''(19)$  и  $E2''(22)$ . При этом за исключением  $A1''(9)$  все моды активны в Рамановском спектре.

#### Краткие выводы к главе 4

Динамическая перестройка электронной структуры семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в электрическом поле имеет два режима: поляризация (при напряженности  $E \leq 0.01$  В/Å), поляризация, полевое смещение энергетических уровней (эффект Штарка) и вибрационных мод (вибрационный эффект Штарка) (при напряженности  $E > 0.01$  В/Å). Полевое смещение энергии свободной орбитали превышает смещение занятой. Следствием чего является слабая полевая модуляция потенциала ионизации  $|\Delta IP| = 1\text{--}50$  мэВ в сравнении с модуляцией сродства к электрону  $|\Delta EA| = 0.5\text{--}412$  мэВ (при напряженности  $E = 0.5$  В/Å). Работа выхода увеличивается на  $5\text{--}198$  мэВ.

Полевая модуляция работы выхода электронов и зазора между граничными орбиталями коррелирует с величиной  $E_{LH}$ . Таким образом, три типа ук-ОУНТ



(5, 5) отличаются не только размерной зависимостью фундаментальных параметров, но и величиной их полевой модуляции.

Поляризация, понижение симметрии и возбуждение электронной системы ук-ОУНТ (5, 5) в сильном электрическом поле определяют перестройку ИК и Рамановских спектров. На примере фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (предельный случай ук-ОУНТ с числом сегментов  $i=0, 1$ ) исследован вибрационный эффект Штарка в интервале напряженностей поля  $E=0-0.5$  В/Å. Обнаружена активация девяти и шести замороженных колебательных мод в ИК-спектре фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Поляризация, модуляция фундаментальных параметров, перестройка вибрационного спектра и активация замороженных колебательных мод семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) открывает возможность управления их свойствами электрическим полем, экспериментальной идентификации возбужденных состояний, разработки методик измерения локальной напряженности поля в приборах и материалах на основе ук-ОУНТ (5, 5).

## ГЛАВА 5

# ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ УЛЬТРАКОРОТКИХ НАНОТРУБОК

Ультракороткие ОУНТ (5, 5) образуют семейство полупроводниковых наноматериалов, каждый из которых обладает уникальным набором функциональных свойств. Размерная и полевая модуляция электронной структуры и фундаментальных параметров расширяет набор функциональных свойств ук-ОУНТ (5, 5) в сравнении с бесконечной нанотрубкой, что позволяет охватить более широкую область их практического применения. Pascale-Hamri et al. [5] при исследовании кулоновской блокады в ук-ОУНТ при полевой эмиссии электронов обнаружили, что яркость катода на основе ук-ОУНТ составила  $B=9 \cdot 10^9$  А/(ср·м<sup>2</sup>·В), что в 100 раз превышает имеющиеся достижения. Высокая яркость катодов позволяет использовать ук-ОУНТ в вакуумной электронике, электронных микроскопах и определяет интерес к их автоэмиссионным свойствам. Особым свойством ук-ОУНТ является соразмерность по длине наноматериалам и биологическим объектам. Liu et al. [3] изготовили нанопористый сенсор на основе ук-ОУНТ, встроенных в липидную бислойную мембрану. Развитие технологии предложенной авторами позволят управлять ионным транспортом через гибридные мембраны, осуществлять детектирование молекул, секвенирование белков.

С точки зрения практического применения большой интерес вызывает системная характеристика ук-ОУНТ, включающая данные об электронной структуре, фундаментальных параметрах и функциональных свойствах.

## 5.1. Функциональные свойства семейства ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5)

Основываясь на результатах расчета электронной структуры семейства ук-ОУНТ (5, 5) составлена база данных их характеристики и идентификации, состоящая из пяти таблиц:

*Таблица 5.1.* Фундаментальные параметры и зарядовые свойства ук-ОУНТ (5, 5) (зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$ , потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$ , дипольный момент  $D$ , эффективные заряды атомов сегмента шапки  $Q_{cap}$  и остова  $Q_{body}$  ук-ОУНТ, образующих заряженный интерфейс)

*Таблица 5.2.* Автоэмиссионные свойства ук-ОУНТ (5, 5) (коэффициент усиления по полю  $\beta$ , работа выхода при напряженности поля  $E=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$  В/Å, отношение плотностей тока эмиссии с учетом  $j$  и без учета  $j_0$  полевой зависимости  $W(E)$ ).

*Таблица 5.3.* Спиновые свойства ук-ОУНТ (5, 5) (энергия триплетного состояния  $\Delta$ , спинзависимые фундаментальные параметры  $E_{LH}^{\uparrow}, IP^{\uparrow}, EA^{\uparrow}, W^{\uparrow}, E_{LH}^{\downarrow}, IP^{\downarrow}, EA^{\downarrow}, W^{\downarrow}$ )

*Таблица 5.4.* Полевая модуляция зазора между граничными орбиталями ук-ОУНТ (5, 5) (зазор между граничными орбиталями при напряженности поля  $E=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5$  В/Å)

Сканирующая туннельная электронная микроскопия (СТЭМ) широко используется для исследования электронной структуры ОУНТ вблизи уровня Ферми [18–20], сопоставление расчетной плотности состояний и экспериментально определенной с помощью СТЭМ является мощным средством идентификации нанотрубок [22]. В пятой таблице базы данных представлены расчетные плотности электронных состояний ук-ОУНТ (5, 5).

*Таблица 5.5.* Плотность электронных состояний и распределение электронной плотности граничных орбиталей ук-ОУНТ (5, 5).

В каждой таблице приводится число сегментов  $i$ , число атомов углерода  $N$ , симметрия, тип ук-ОУНТ ( $3m$ ,  $3m+1$ ,  $3m+2$ ) и длина.

К базовым функциональным свойствам ук-ОУНТ (5, 5) относятся:

*Полупроводниковые свойства* (табл. 5.1): размернозависимый зазором между граничными орбиталями, охватывающим широкий интервал значений от 0.030 до 1.827 эВ определяет возможность создания приборов молекулярной и органической электроники. Использование массива ук-ОУНТ в солнечных преобразователях позволит охватить интервал излучения от ИК- до видимого красного излучения.

*Автоэмиссионные свойства* (табл. 5.2): размерная и полевая перестройки электронной структуры определяют модуляцию автоэмиссионных свойств ук-ОУНТ (5, 5). Формула Фаулера-Нордгейма часто используется при обработке экспериментальных данных плотности тока автоэмиссии из нанотрубок, работу выхода при этом считают постоянной [35, 36, 50]

$$j = \frac{A\beta^2 E^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{BW^{\frac{3}{2}}}{\beta E}\right), \quad (1)$$

где  $j$  – плотность тока в А/см<sup>2</sup>,  $[E]=\text{В/нм}$ ,  $[W]=\text{эВ}$ ,  $A=1.56 \cdot 10^{-6}$  (А·эВ/В<sup>2</sup>),  $B=6.83 \cdot 10^9$  (В·эВ<sup>-3/2</sup>/м),  $\beta=L/d$  – коэффициент усиления по полю.

При сегментном наращивании ук-ОУНТ (5, 5) увеличение коэффициента усиления по полю и размерное уменьшение работы выхода определяют увеличение плотности тока автоэлектронной эмиссии. Однако, полевая модуляция работы выхода уменьшает плотность тока. Вклад полевой модуляции работы выхода на эмиссионные свойства ук-ОУНТ оценивался через отношение плотностей тока с учетом ( $j$ ) и без учета ( $j_0$ ) зависимости  $W(E)$  (рис. 5.1).

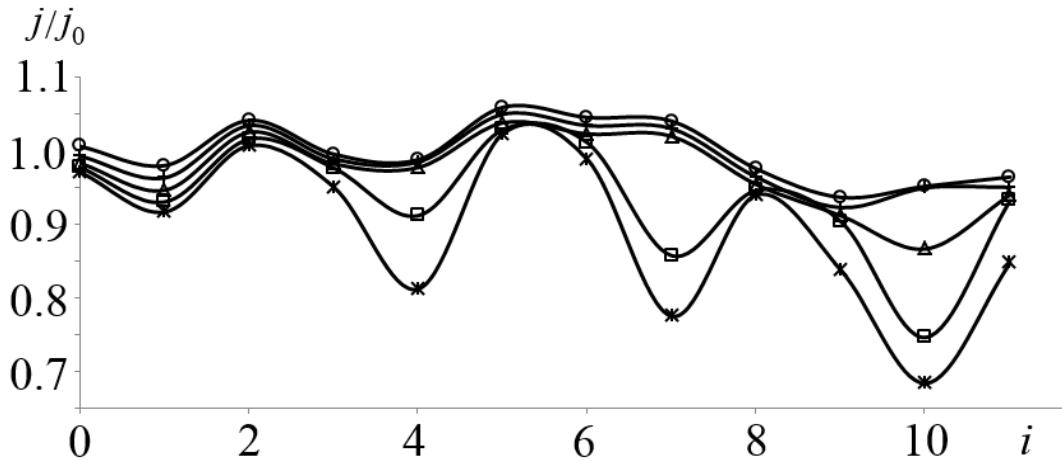


Рис. 5.1. Отношение плотностей токов  $j/j_0$  ук-ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$  в интервале напряженностей  $E=0.1-0.5$   $\text{\AA}/\text{\AA}$  ( $\circ$ –0.1 В/ $\text{\AA}$ ,  $+$ – 0.2 В/ $\text{\AA}$ ,  $\Delta$ – 0.3 В/ $\text{\AA}$ ,  $\square$ – 0.4 В/ $\text{\AA}$ ,  $*$ –0.5 В/ $\text{\AA}$ ) ( $j$  и  $j_0$  – плотности токов эмиссии с учетом полевого изменения работы выхода электронов и в приближении ее постоянства).

Для ук-ОУНТ с числом сегментов  $i=2, 5, 6, 7$  при  $E \leq 0.3$  В/ $\text{\AA}$  плотность тока увеличивается на  $\sim 2-5\%$ . Для остальных нанотрубок плотность тока эмиссии уменьшается в соответствии с зависимостью работы выхода  $W(E)$  (рис. 4.9). Плотность тока  $j$  из нанотрубок ( $3m+1$ ) типа уменьшается до значения 68–91% от  $j_0$ .

Слабая полевая зависимость работы выхода ук-ОУНТ ( $3m+2$ ) типа определяет к ним интерес для создания автоэмиссионных катодов со стабильными характеристиками в широком интервале приложенных напряжений.

*Спиновые свойства* (табл. 5.3): возможность оптического управления переходами синглет-триплет открывает новые возможности применения ук-ОУНТ в спинтронике, молекулярной и органической электронике, а также является альтернативой переключению магнитным полем [163]. Например, оптическое переключение из низкоспиновых в высокоспиновые состояния наноструктурированных силицидов переходных металлов исследуется с целью создания быстродействующих ячеек памяти для сверхплотной записи данных [165, 166].

*Полевая модуляция зазора между граничными орбиталями* (табл. 5.4): модуляция зазора между граничными орбиталями ук-ОУНТ (5, 5)  $3t$  и  $(3t+1)$  типа сильным электрическим полем для создания оптических модуляторов. Управление ИК-спектром электрическим полем, определение локальной напряженности поля в приборах на основе ук-ОУНТ (5, 5).

*Реакционная способность и зарядовые свойства*: локальная топологическая хемоактивность ук-ОУНТ (5, 5) для синтеза высокотемпературных нанофаз, композитных и гибридных наноматериалов.

Реакционная способность является важным функциональным свойством ук-ОУНТ и сведения о которой неполны. Далее представлены результаты теоретического исследования особенностей функционализации, агрегации, взаимодействия ук-ОУНТ (5, 5) с кислородсодержащими фазами и экспериментальной проверки полученных результатов.

Таблица 5.1.

Фундаментальные параметры и зарядовые свойства ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) ( $i$  – число сегментов,  $N$  – число атомов,  $L$  – длина,  $E_{LH}$  – зазор между граничными орбиталями,  $IP$  – потенциал ионизации,  $EA$  – сродство к электрону,  $W$  – работа выхода,  $D$  – дипольный момент,  $Q_{cap}$ ,  $Q_{body}$  – заряд атомов сегмента шапки и остова, образующих заряженный интерфейс)

Симметрия и геометрические параметры				Фундаментальные параметры					Зарядовые свойства		
$i$	$N$	симмет- рия	тип	$L$ , нм	$E_{LH}$ , эВ	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$W$ , эВ	$D$ , Дебай	$Q_{cap}$ , е	$Q_{body}$ , е
0	60	$I_h$	$3m$	0.671	1.827	7.560	2.675	5.118	0	0	0
1	70	$D_{5h}$	$3m+1$	0.797	1.815	7.552	2.679	5.116	0.0097	-0.026	0.059
2	80	$D_{5d}$	$3m+2$	0.928	0.301	6.651	3.292	4.972	0.0006	-0.029	0.036
3	90	$D_{5h}$	$3m$	1.042	1.154	6.982	2.770	4.876	0.0036	-0.038	0.04
4	100	$D_{5d}$	$3m+1$	1.170	1.406	7.145	2.681	4.913	0.0022	-0.037	0.037
5	110	$D_{5h}$	$3m+2$	1.286	0.019	6.393	3.316	4.854	0.0014	-0.042	0.042
6	120	$D_{5d}$	$3m$	1.414	0.758	6.704	2.888	4.796	0.0002	-0.041	0.038
7	130	$D_{5h}$	$3m+1$	1.537	1.138	6.920	2.724	4.822	0.0051	-0.039	0.035
8	140	$D_{5d}$	$3m+2$	1.658	0.375	6.494	3.062	4.778	0.0008	-0.037	0.034
9	150	$D_{5h}$	$3m$	1.782	0.530	6.541	2.954	4.747	0.003	-0.041	0.038
10	160	$D_{5d}$	$3m+1$	1.908	0.939	6.747	2.750	4.748	0.0008	-0.040	0.036
11	170	$D_{5h}$	$3m+2$	2.026	0.377	6.456	3.021	4.738	0.0066	-0.038	0.035
12	180	$D_{5d}$	$3m$	2.153	0.378	6.435	2.999	4.717	0.0007	-0.041	0.038
13	190	$D_{5h}$	$3m+1$	2.276	0.784	6.616	2.774	4.695	0.0051	-0.04	0.036
14	200	$D_{5d}$	$3m+2$	2.402	0.377	6.428	2.993	4.711	0.0008	-0.039	0.035

Окончание таблицы 5.1.

Симметрия и геометрические параметры				Фундаментальные параметры				Зарядовые свойства			
$i$	$N$	симмет- рия	тип	$L$ , нм	$E_{LH}$ , эВ	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$W$ , эВ	$D$ , Дебай	$Q_{cap}$ , е	$Q_{body}$ , е
5	210	$D_{5h}$	$3m$	2.521	0.271	6.360	3.030	4.695	0.0033	-0.041	0.038
16	220	$D_{5d}$	$3m+1$	2.647	0.629	6.520	2.833	4.677	0	-0.041	0.036
17	230	$D_{5h}$	$3m+2$	2.771	0.377	6.408	2.973	4.691	0.064	-0.04	0.035
18	240	$D_{5d}$	$3m$	2.892	0.192	6.303	3.053	4.678	0.0002	-0.041	0.037
19	250	$D_{5h}$	$3m+1$	3.016	0.511	6.447	2.879	4.663	0.0049	-0.041	0.036
20	260	$D_{5d}$	$3m+2$	3.141	0.376	6.392	2.958	4.675	0.0005	-0.040	0.035
21	270	$D_{5h}$	$3m$	3.261	0.130	6.259	3.071	4.665	0.0034	-0.041	0.037
22	280	$D_{5d}$	$3m+1$	3.386	0.418	6.390	2.914	4.652	0.0003	-0.041	0.036
23	290	$D_{5h}$	$3m+2$	3.510	0.376	6.379	2.946	4.663	0.006	-0.040	0.035



Таблица 5.2.

Автоэмиссионные свойства ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) ( $i$  – число сегментов,  $N$  – число атомов,  $L$  – длина,  $\beta$  – коэффициент усиления по полю,  $W$  – работа выхода электронов,  $E$  – напряженность электрического поля)

Симметрия и геометрические параметры						Фундаментальные параметры						
$i$	$N$	сим- метрия	тип	$L$ , нм	$\beta$	$W(E=0)$ , эВ	$W(E=0.1)$ В/Å, эВ	$W(E=0.2)$ В/Å, эВ	$W(E=0.3)$ В/Å, эВ	$W(E=0.4)$ В/Å, эВ	$W(E=0.5)$ В/Å, эВ	$j/j_0 (E=0.5)$ В/Å
0	60	$I_h$	$3m$	0.671	1.000	5.118	5.119	5.120	5.121	5.123	5.125	0.971
1	70	$D_{5h}$	$3m+1$	0.797	1.188	5.116	5.118	5.120	5.124	5.130	5.137	0.917
2	80	$D_{5d}$	$3m+2$	0.928	1.383	4.972	4.970	4.969	4.968	4.969	4.971	1.008
3	90	$D_{5h}$	$3m$	1.042	1.553	4.876	4.878	4.879	4.881	4.883	4.893	0.951
4	100	$D_{5d}$	$3m+1$	1.170	1.744	4.913	4.914	4.916	4.918	4.939	4.983	0.813
5	110	$D_{5h}$	$3m+2$	1.286	1.917	4.854	4.851	4.848	4.847	4.847	4.847	1.024
6	120	$D_{5d}$	$3m$	1.414	2.107	4.796	4.793	4.791	4.791	4.793	4.801	0.989
7	130	$D_{5h}$	$3m+1$	1.537	2.291	4.822	4.819	4.817	4.817	4.876	4.932	0.775
8	140	$D_{5d}$	$3m+2$	1.658	2.471	4.778	4.781	4.786	4.792	4.800	4.807	0.941
9	150	$D_{5h}$	$3m$	1.782	2.656	4.747	4.755	4.765	4.777	4.789	4.836	0.838
10	160	$D_{5d}$	$3m+1$	1.908	2.844	4.748	4.755	4.761	4.796	4.874	4.948	0.684
11	170	$D_{5h}$	$3m+2$	2.026	3.019	4.738	4.744	4.751	4.761	4.771	4.831	0.848

Таблица 5.3.

Спиновые свойства ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) ( $i$  – число сегментов,  $N$  – число атомов,  $L$  – длина,  $\Delta$  – энергия триплетного состояния,  $E_{LH}^{\uparrow}, E_{LH}^{\downarrow}, IP^{\uparrow}, IP^{\downarrow}, EA^{\uparrow}, EA^{\downarrow}, W^{\uparrow}, W^{\downarrow}$  – спинзависимый зазор между граничными орбиталями, потенциал ионизации, сродство к электрону, работа выхода)

Симметрия и геометрические параметры					переход синглет-триплет		Фундаментальные параметры							
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм	$\Delta$ , эВ	$\Delta$ , нм	$E_{LH}^{\uparrow}$ , эВ	$IP^{\uparrow}$ , эВ	$EA^{\uparrow}$ , эВ	$W^{\uparrow}$ , эВ	$E_{LH}^{\downarrow}$ , эВ	$IP^{\downarrow}$ , эВ	$EA^{\downarrow}$ , эВ	$W^{\downarrow}$ , эВ
0	60	$I_h$	$3m$	0.671	1.978	627.0	0.598	3.928	3.330	3.629	0.597	5.849	5.253	5.849
1	70	$D_{5h}$	$3m+1$	0.797	1.861	666.3	0.605	3.950	3.345	3.647	0.617	5.780	5.163	5.472
2	80	$D_{5d}$	$3m+2$	0.928	0.227	5472.8	1.749	4.633	2.884	3.758	1.958	6.096	4.138	5.117
3	90	$D_{5h}$	$3m$	1.042	1.583	783.5	0.875	4.424	3.549	3.986	1.286	6.399	5.113	5.756
4	100	$D_{5d}$	$3m+1$	1.170	1.503	825.3	0.852	3.926	3.074	3.500	0.763	5.515	4.752	5.133
5	110	$D_{5h}$	$3m+2$	1.286	0.041	29992.3	1.590	4.561	2.971	3.766	1.837	5.814	3.977	4.895
6	120	$D_{5d}$	$3m$	1.414	0.937	1323.7	1.074	4.080	3.005	3.543	1.390	5.718	4.328	5.023
7	130	$D_{5h}$	$3m+1$	1.537	1.218	1018.0	0.729	3.901	3.172	3.537	0.605	5.146	4.541	4.844
8	140	$D_{5d}$	$3m+2$	1.658	0.198	6265.6	1.334	4.268	2.934	3.601	1.260	5.332	4.072	4.702
9	150	$D_{5h}$	$3m$	1.782	0.601	2061.9	1.096	4.115	3.018	3.566	1.225	5.398	4.173	4.786
10	160	$D_{5d}$	$3m+1$	1.908	1.055	1175.6	0.580	3.894	3.314	3.604	0.484	4.909	4.425	4.667
11	170	$D_{5h}$	$3m+2$	2.026	0.378	3277.2	1.093	4.190	3.097	3.644	1.026	5.084	4.058	4.571
12	180	$D_{5d}$	$3m$	2.153	0.434	2856.8	1.015	4.137	3.121	3.629	1.116	5.190	4.075	4.632
13	190	$D_{5h}$	$3m+1$	2.276	0.858	1445.6	0.444	3.877	3.432	3.655	0.514	4.802	4.288	4.545

Таблица 5.4.

Полевая модуляция зазора между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ук-ОУНТ (5, 5) ( $i$  – число сегментов,  $N$  – число атомов,  $L$  – длина,  $E$  – напряженность поля).

Симметрия и геометрические параметры					Фундаментальные параметры					
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм	$E_{LH}(E=0)$ , эВ	$E_{LH}(E=0.1)$ В/Å, эВ	$E_{LH}(E=0.2)$ В/Å, эВ	$E_{LH}(E=0.3)$ В/Å, эВ	$E_{LH}(E=0.4)$ В/Å, эВ	$E_{LH}(E=0.5)$ В/Å, эВ
0	60	$I_h$	$3m$	0.671	1.825	1.822	1.810	1.763	1.763	1.729
1	70	$D_{5h}$	$3m+1$	0.797	1.815	1.809	1.7903	1.761	1.721	1.673
2	80	$D_{5d}$	$3m+2$	0.928	0.301	0.298	0.297	0.296	0.296	0.295
3	90	$D_{5h}$	$3m$	1.042	1.154	1.152	1.146	1.135	1.120	1.089
4	100	$D_{5d}$	$3m+1$	1.170	1.406	1.404	1.401	1.395	1.353	1.265
5	110	$D_{5h}$	$3m+2$	1.286	0.019	0.015	0.007	0.001	0.001	0.001
6	120	$D_{5d}$	$3m$	1.414	0.756	0.7528	0.739	0.719	0.694	0.656
7	130	$D_{5h}$	$3m+1$	1.537	1.138	1.136	1.130	1.120	0.993	0.860
8	140	$D_{5d}$	$3m+2$	1.658	0.375	0.372	0.366	0.356	0.347	0.341
9	150	$D_{5h}$	$3m$	1.782	0.530	0.523	0.502	0.471	0.436	0.333
10	160	$D_{5d}$	$3m+1$	1.908	0.939	0.934	0.917	0.836	0.666	0.512
11	170	$D_{5h}$	$3m+2$	2.026	0.377	0.372	0.362	0.350	0.341	0.244

Таблица 5.5.

Плотность электронных состояний и распределение электронной плотности граничных орбиталей семейства ультракоротких одно-стенных углеродных нанотрубок (5, 5)

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
0	60	$I_h$	$3m$	0.671		HOMO	 -6.687 эВ
						LUMO	 -4.860 эВ
1	70	$D_{5h}$	$3m+1$	0.797		HOMO	 -6.679 эВ
						LUMO	 -4.864 эВ

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
<i>i</i>	<i>N</i>	симметрия	тип	<i>L</i> , нм			
2	80	$D_{5d}$	$3m+2$	0.928		HOMO	<p>-5.778 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.477 эВ</p>
3	90	$D_{5h}$	$3m$	1.042		HOMO	<p>-6.110 эВ</p>
						LUMO	<p>-4.955 эВ</p>

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
4	100	$D_{5d}$	$3m+1$	1.170		HOMO	<p>-6.272 эВ</p>
						LUMO	<p>-4.866 эВ</p>
5	110	$D_{5h}$	$3m+2$	1.286		HOMO	<p>-5.520 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.501 эВ</p>

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
6	120	$D_{5d}$	$3m$	1.414		HOMO	<p>-5.831 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.073 эВ</p>
7	130	$D_{5h}$	$3m+1$	1.537		HOMO	<p>-6.047 эВ</p>
						LUMO	<p>-4.909 эВ</p>

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
8	140	$D_{5d}$	$3m+2$	1.658		HOMO	<p>-5.621 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.247 эВ</p>
9	150	$D_{5h}$	$3m$	1.782		HOMO	<p>-5.668 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.139 эВ</p>



Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
10	160	$D_{5d}$	$3m+1$	1.908		HOMO	<p>-5.874 эВ</p>
						LUMO	<p>-4.935 эВ</p>
11	170	$D_{5h}$	$3m+2$	11		HOMO	<p>-5.583 эВ</p>
						LUMO	<p>-5.206 эВ</p>

Симметрия и геометрические параметры					Плотность электронных состояний	Распределение электронной плотности	
$i$	$N$	симметрия	тип	$L$ , нм			
12	180	$D_{5d}$	$3m$	12		HOMO	 -5.562 эВ
						LUMO	 -5.184 эВ
13	190	$D_{5h}$	$3m+1$	13		HOMO	 -5.743 эВ
						LUMO	 -4.959 эВ

## 5.2. Реакционная способность ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5)

### 5.2.1. Функционализация ультракороткой одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) водородом и фтором

Особенностью ук-ОУНТ является большая доля атомов шапок с промежуточной между  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизацией орбиталей, что определяет их повышенную реакционную способность, в сравнении с атомами остова. Исследование реакционной способности заряженного интерфейса ук-ОУНТ проводилось путем сравнения потенциальных кривых взаимодействия атомов с различной электроотрицательностью (H и F) с атомами углерода сегментов нанотрубки. Энергия связи рассчитывалась по формуле:

$$E_b = E_{tot}(SWCNT) + E_{tot}(A) - E_{tot}(A-SWCNT), \quad (5.1)$$

где  $A = H, F, O$ ,  $E_{tot}(SWCNT)$ ,  $E_{tot}(A)$  и  $E_{tot}(A-SWCNT)$  – полная энергия нанотрубки, адсорбируемого атома и их комплекса.

Результаты расчетов представлены на рис. 5.2. Энергии ковалентных связей водорода и фтора с атомами углерода отрицательно заряженного сегмента шапки в 3 и 1.5 раза больше, чем с атомами положительно заряженного сегмента остова трубки и составляют 1.17 и 0.75 эВ при длине связи углерод-водород  $r_{C-H} = 1.2 \text{ \AA}$  и длине связи углерод-фтор  $r_{C-F} \approx 1.6 \text{ \AA}$ .

Заряженный интерфейс определяет наличие локального электрического поля, позволяющего рассматривать коллоидные растворы УНТ как электроактивную среду, содержащую активные центры с повышенной реакционной способностью. Понижение энергии активации взаимодействия позволяет проводить хими-

ческие реакции с участием ук-ОУНТ при меньших температурах, а ук-ОУНТ рассматривать как химически активный компонент.

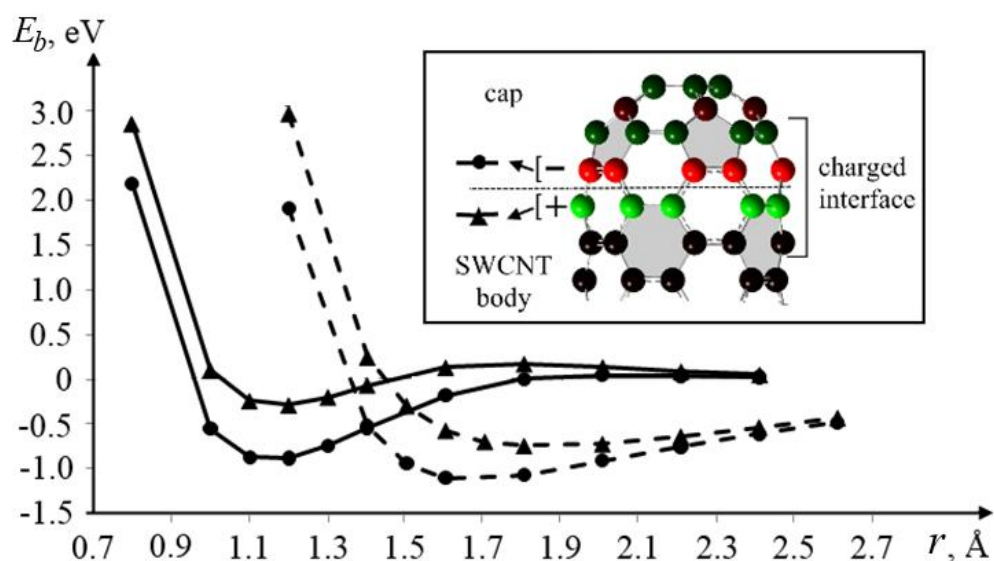


Рис. 5.2. Потенциальные кривые взаимодействия атома водорода (сплошные линии) и фтора (пунктирные линии) с атомами углерода отрицательно и положительно заряженных сегментов закрытой нанотрубки (5, 5). За ноль взята полная энергия невзаимодействующей нанотрубки с атомами. Во вставке представлен заряженный интерфейс шапка/остов УНТ (5, 5).

В экспериментах обычно используется массив нанотрубок разной длины, строения, диаметра и степени дефектности. Концентрация активных центров на единицу массы у коротких нанотрубок выше, чем у длинных, поэтому ук-ОУНТ представляют интерес для синтеза композитных и гибридных материалов.

### 5.2.2. Агрегация ультракоротких нанотрубок (5, 5)

Между длинными нанотрубками преобладает Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, приводящее к образованию пучков нанотрубок. Рассмотрим особенности взаимодействия ук-ОУНТ между собой. На рис. 5.3 представлена зависимость полной энергии двух ук-УОНТ от их взаимной ориентации. Расчеты выполнены

полуэмпирическим методом AM1 с оптимизацией геометрии нанотрубок. За нулевую точку отсчета взята минимальная полная энергия среди всех рассмотренных вариантов конфигураций нанотрубок.

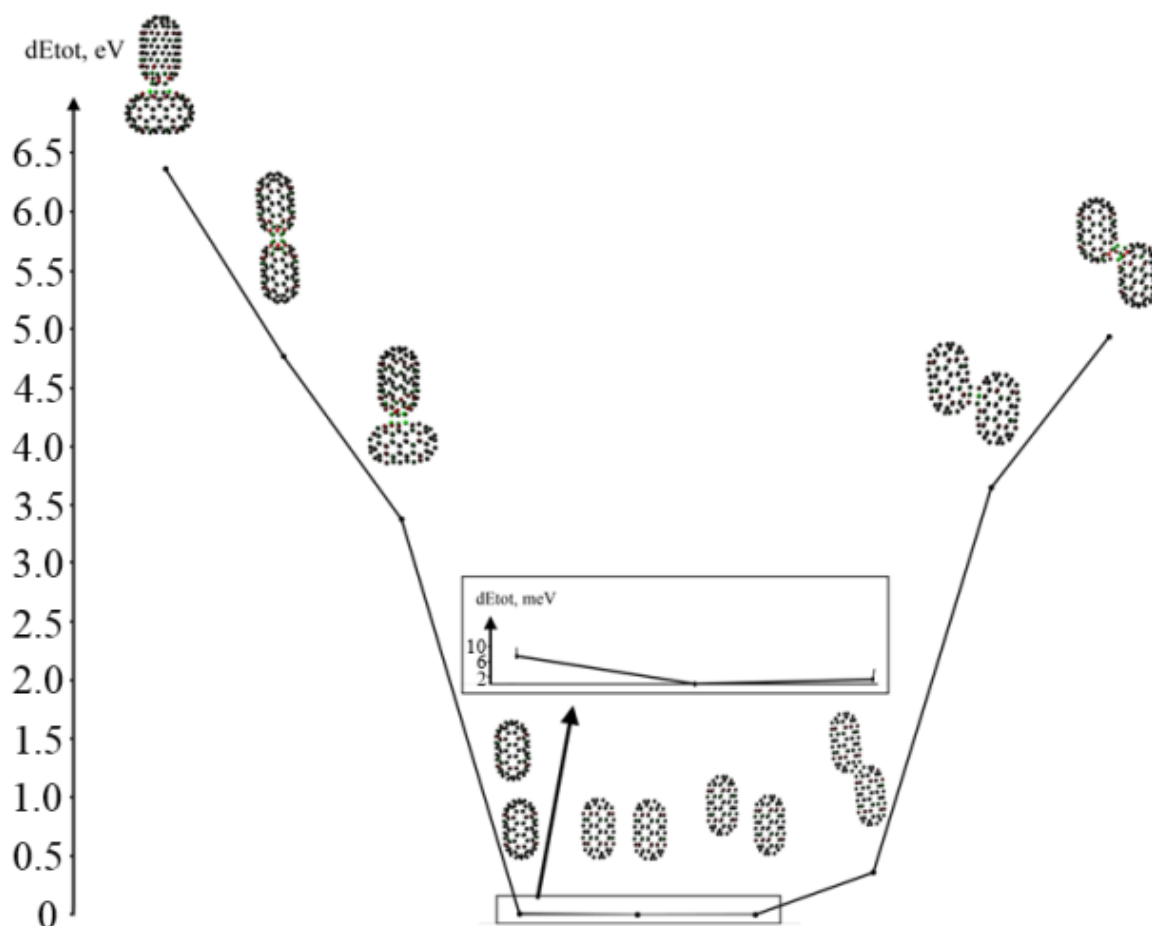


Рис. 5.3. Полная энергия двух ук-ОУНТ (5, 5)  $C_{110}$ , при различных взаимных ориентациях, рассчитанная относительно минимальной энергии системы.

Минимальной энергии соответствуют конфигурации ук-ОУНТ с минимальным расстоянием между атомами углерода  $\sim 3.4 \text{ \AA}$ , близкого к межслоевому расстоянию в графите  $3.35 \text{ \AA}$ , и соответствующего Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию между нанотрубками. Ориентации ук-ОУНТ с ковалентным связыванием гексагонов двух шапок, приводящего к формированию гексагональной призмы, соответствует энергия  $361 \text{ мэВ}$ . Конфигурациям с ковалентным связыванием шапка-остов, шапка-шапка соответствует интервал энергий  $3.4\text{--}6.4 \text{ эВ}$ , т.е. ближ-

ний и средний УФ-диапазон. Известно формирование ковалентных связей между фуллеренами  $C_{60}$  при обработке УФ-излучением (фотополимеризация) [121].

Из представленных результатов следует, что агрегация коротких УНТ из их коллоидных растворов определяется Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, а также ковалентным связями между шапками ук-ОУНТ.

Важным фактором, определяющим результат взаимодействия ук-ОУНТ с компонентом в коллоидной смеси, является соразмерность последнего активному центру нанотрубки. Экспериментально подтверждена агрегация по фрактальному типу без синтеза новых фаз УНТ с крупными ( $\sim 0.2$  мкм) частицами  $SiO_2$  [75] и синтез стержневых структур при взаимодействии УНТ с наноразмерным  $SiO_2$  ( $\sim 7$  нм) [58].

Рассмотрим взаимодействие фрагмента наноразмерного  $SiO_2$  с ук-ОУНТ в области заряженного интерфейса. Численные эксперименты показали наличие критического расстояния между атомами углерода и кремния  $r_{Si-C}^{kp} \approx 1.94$  Å при сближении на которое происходит формирование ковалентных связей Si-C и O-C, а также мостиков C-Si-O-C. Если начальное расстояние превышает  $r_{Si-C}^{kp}$ , то расчетное значение  $r_{Si-C} \sim 2.54$  Å, что характерно для Ван-дер-ваальсового взаимодействия. Приоритет формирования ковалентных связей Si-C в зависимости от положения атома углерода следующий:

1. атомы углерода отрицательно заряженного сегмента шапки;
2. атомы углерода пентагонов шапки;
3. атомы углерода остова.

Таким образом, при достаточном сближении наноразмерного  $SiO_2$  с заряженным активным центром нанотрубки происходит локальный синтез оксикарбидной фазы, которая может служить зародышем дальнейшего структурообразования между трубкой и окружающим наноконпонентом. Например, формирование оксикарбидных фаз при взаимодействии родственной системы  $SnO_2$  с УНТ с образованием связей O-C-Sn убедительно показано в экспериментальной работе Болотова [167]. Однако, авторы использовали высокотемпературный отжиг и

длинные многостенные нанотрубки. С целью проверки теоретических расчетов и реализации холодного синтеза оксикарбида кремния, в настоящей работе использованы короткие нанотрубки и наноразмерный  $\text{SiO}_2$  – аэросил. Характеризация материалов, описание метода синтеза и результаты исследования морфологии, состава и структуры композита  $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$  представлены в следующем разделе.

### 5.2.3. Синтез и исследование композита наноразмерный $\text{SiO}_2$ / углеродная нанотрубка

#### 5.2.3.1. Характеризация материалов

В экспериментах использованы нанотрубки полученные электродуговым методом. Нанотрубки представляют собой массив многостенных и одностенных нанотрубок, различного диаметра и длины (рис. 5.4а). Максимальный диаметр не превышает 40 нм, встречаются короткие нанотрубки длиной 50-150 нм (рис. 5.4б).

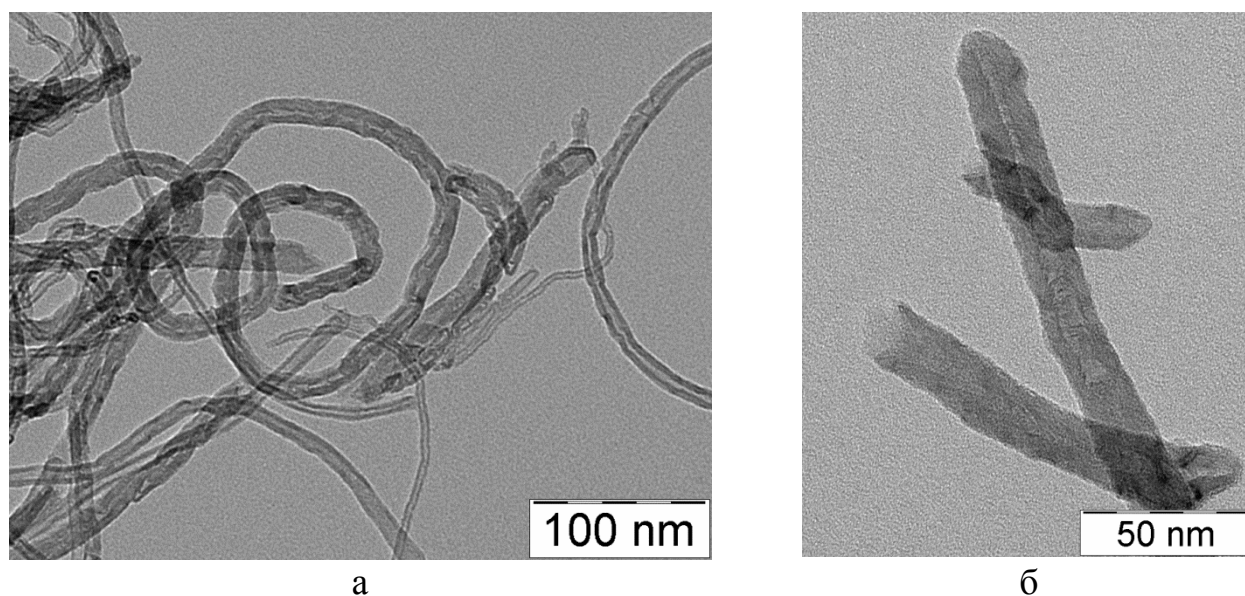


Рис. 5.4. Электронное микроскопическое изображение углеродных нанотрубок, использованных для синтеза композитов, при различном увеличении.

Рассмотренные в разделе 1.6 способы укорачивания нанотрубок предполагают обработку агрессивными кислотами ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) при повышенных температурах. В работах Битюцкой Л.А. и Жукалина Д.А. развит подход, заключающийся в выделении коротких нанотрубок из коллоидной взвеси массива нанотрубок в воде [56, 74, 75]. В соответствии с подходом, массив нанотрубок добавляется в дистиллированную воду, затем проводится ультразвуковая обработка коллоидной взвеси нанотрубок. Далее взвесь нанотрубок отстаивается, при этом происходит седиментация нанотрубок по размерам: вверху пробирки – аморфный углерод, на дне – агломераты многостенных нанотрубок, в средней части пробирки – коллоидная взвесь коротких нанотрубок. Данный подход отличается простотой реализации, отсутствием обработки агрессивными веществами и, как следствие, отсутствием функциональных групп на концах нанотрубок. Поэтому в диссертации для синтеза композитов использованы нанотрубки, выделенные седиментацией массива нанотрубок в воде.

Для обеспечения соразмерности нанотрубок и  $SiO_2$ , в качестве последнего выбран аморфный  $SiO_2$  марки AEROSIL 300 со средним размером частиц 7 нм (ГОСТ 14922-77) (рис. 5.5).

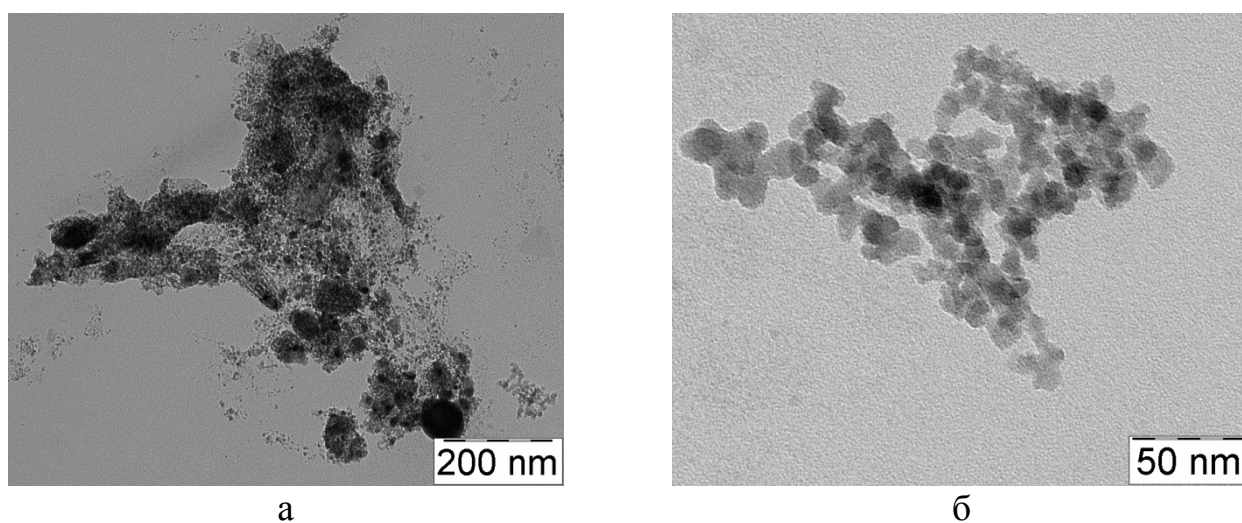


Рис. 5.5. Электронное микроскопическое изображение аэросила при разном увеличении.



Методом динамического рассеяния света (анализатор Nicomp 380 ZLS, США) обнаружено, что в разбавленных коллоидных взвесьях аэросила образуются агрегаты с тремя размерными группами: 100–200 нм; 2000–2500 нм; выше 6000 нм.

#### *5.2.3.2. Допирование наноразмерного SiO<sub>2</sub> углеродными нанотрубками*

Допирование проводилось смешиванием разбавленных коллоидных растворов (предварительно диспергированных в ультразвуковой ванне (Bandelin SONOREX RK512H) в течение 15 мин) аэросила и УНТ в дистиллированной воде с последующим ее испарением (капельный метод [168–170]). Следует отметить, что, несмотря на простоту метода, структурная эволюция высыхающих капель коллоидных растворов представляет собой комплекс сложных физико-химических и механических процессов, объединяемых понятием дегидратационная самоорганизация [170]. Поэтому высыхающая капля рассматривается как нанореактор с динамическими стенками [171, 172] и с постоянно меняющимися параметрами: концентрация, радиус кривизны, поверхностное натяжение, температура [173, 174]. Возрастает давление, что приводит к появлению мощных турбулентных потоков внутри капли, что, совместно с броуновским движением, приводит к многократным столкновениям частиц. В настоящее время капельный метод широко применяется на практике в задачах идентификации веществ, диагностики заболеваний, для синтеза композитных и гибридных материалов [170].

Исследование морфологии высохшей капли взвеси коротких УНТ и аэросила проводилось сканирующим электронным микроскопом JSM-6390LV (JEOL, Япония). Обнаружено два вида самоорганизованных структур: стержневые (рис. 5.6a) и сферические (рис. 5.6b). Диаметра стержневых структур составляет 200–250 нм, длина ~4 мкм, диаметр сферических ~ 6 мкм. Отдельные УНТ не выявлены, т.е. нанотрубки являются встроенными, что важно для синтеза стабильных композитных материалов [59]. При допировании аэросила длинными нанотрубками ( $L \sim 3$  мкм) стержневых структур не обнаружено.

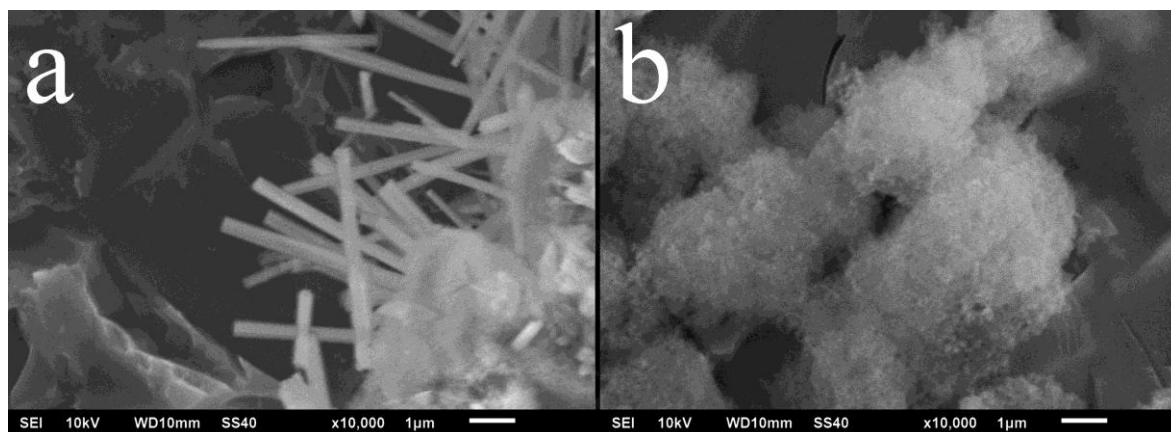


Рис. 5.6. Электронное микроскопическое изображение стержневых (а) и сферических (б) самоорганизованных структур  $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$  X10000.

С целью исследования влияния длины на взаимодействие УНТ с  $\text{SiO}_2$  проведены ИК–спектроскопические исследования чистого аэросила, аэросила допированного УНТ длиной  $<0.5$  мкм и аэросила допированного УНТ длиной  $<3.0$  мкм. Исследование порошкообразных образцов проводилось на ИК–спектрометре VERTEX-70 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот  $600\text{--}4000\text{см}^{-1}$ .

При добавлении коротких нанотрубок происходит перераспределение интенсивностей мод колебаний в области  $1211$ ,  $1079$ ,  $978$  и  $805\text{ см}^{-1}$  (рис. 5.7). Колебания на  $1639\text{ см}^{-1}$  сильнее для аэросила допированного нанотрубками и соответствуют деформационным  $\delta$ – колебаниям адсорбированных молекул воды.

Мода на  $1211\text{ см}^{-1}$  представляет собой валентные  $\nu_{\text{as}}$ – колебания спрямленной силоксановой группы  $\text{Si-O-Si}$  цепочек тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , углы между которыми равны  $180^\circ$  [175]. Интенсивность моды  $1079\text{ см}^{-1}$  в образцах аэросил/короткие УНТ уменьшается, по сравнению с чистым аэросилом, а интенсивность моды на  $978\text{ см}^{-1}$  увеличивается. Кроме того в спектре образца с короткими УНТ наблюдается красное смещение колебательных мод  $1079$  и  $1211\text{ см}^{-1}$ . Известно, что полоса поглощения в ИК–спектрах в области  $1100$  ( $\text{SiO}_2$ ) –  $980$  – ( $\text{SiO}$ ) –  $943\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Si}$ ) связана валентными колебаниями мостикового кислорода  $\text{Si-O-Si}$  (растягивающая мода  $\text{Si-O-Si}$ ) и используется для определения состава слоев  $\text{SiO}_x$ . [176]. Смеще-

ние максимума ИК–поглощения в сторону меньших частот указывает на увеличение концентрации кремния в аэросиле, допированного короткими нанотрубками [177].

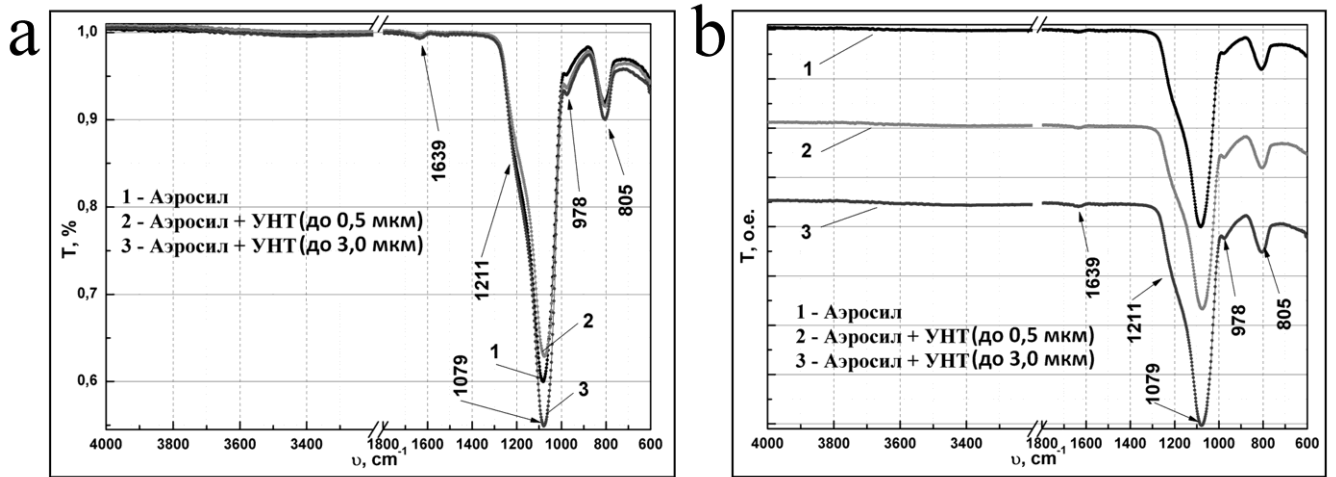


Рис. 5.7. Сопоставление мод ИК–спектра аэросила с табличными значениями (а) и изменение спектра при добавлении УНТ различных длин (б).

Колебания на  $978\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям Si-(OH). Интервал  $900\text{--}500\text{ см}^{-1}$  принадлежит валентным  $\nu_s$  колебаниям связи Si-O [175].

В случае добавления длинных УНТ ( $\sim 3.0\text{ мкм}$ ), в спектре образца наблюдается возрастание интенсивностей всех колебательных мод, при этом асимметрии моды на  $1078\text{ см}^{-1}$  не наблюдается (рис. 5.7б) - данные факты указывают на слабое взаимодействие длинных УНТ с аэросилом.

Элементный анализ полученных структур (аналитическая приставка Bruker AXS Microanalysis GmbH (Германия)) показал, что соотношение атомных концентраций Si:O:C для стержневых структур составляет 3.5:1:1.5, для сферических – 1.9:3.9:1 (табл. 5.6).

Таблица 5.6.

Элементный анализ стержневых (рис. 5.6а) и сферических (рис. 5.6б) структур, полученных при допировании аэросила короткими нанотрубками.

структуры	Si, ат. %	O, ат. %	C, ат. %	прочее, ат. %
стержневые	55.3	15.9	23.4	5.4
сферические	27.9	57.2	14.8	0.1

Таким образом, ИК–спектроскопическое исследование и элементный анализ указывают на то, что сферические структуры представляют собой агрегаты аэросила, стержневые – композит с повышенным содержанием кремния. Высокая концентрация углерода в композите, отсутствие невстроенных нанотрубок, результаты численного моделирования подтверждают возможность формирования карбидной фазы при взаимодействии аэросила с короткими УНТ в высыхающей капле при комнатной температуре.

На рис. 5.8 представлена дифрактограмма аэросила допированного короткими УНТ. Измерение проводилось в режиме отражения на дифрактометре PANalytical EMPYREAN с использованием излучения  $\text{Cu K}\alpha_1$  и позиционно-чувствительного детектора PIXcel<sup>1D</sup>, диапазон измерения  $2\theta$  составляет  $5\text{--}60^\circ$ , шаг –  $0.013^\circ$ . Индексирование дифрактограмм проводилось с использованием программ ITO и TREOR. Все расчеты по уточнению дифрактограмм, определению и уточнению параметров ячеек проводились с использованием комплекса программ HighScore Plus, Version:3.0.t (3.0.5), Date 30-01-2012. Produced by: PANalytical B.V. Amelo, The Netherland. Результаты анализа экспериментальных порошковых дифрактограмм показали наличие фазы карбида кремния со структурой  $4\text{H-P6}_3\text{mc}$  (рис. 5.8, табл. 5.7). По результатам измерений, параметры решетки  $a=b=3.081 \text{ \AA}$ ,  $c=10.060 \text{ \AA}$ .

При синтезе композитов часто используют высокотемпературный отжиг [59, 167], поэтому предложенный в настоящей работе низкотемпературный способ синтеза композита, содержащего карбид кремния, капельным методом является перспективным [58].

Для создания высоко-чувствительных сенсоров состава газа, сорбентов токсикантов, суперконденсаторов требуются материалы с высокоразвитой поверхностью. С этой целью активно исследуются цеолиты – гидратированные природные и синтетические пористые кристаллы, состоящие из тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  [73, 178]. Допирование углеродными нанотрубками является одним из способов управления свойствами цеолитов. В следующем разделе представлены ре-

зультаты исследования морфологии, ИК–спектров и функциональных свойств синтезированного цеолита (клиноптилолита) и клиноптилолита допированного УНТ.

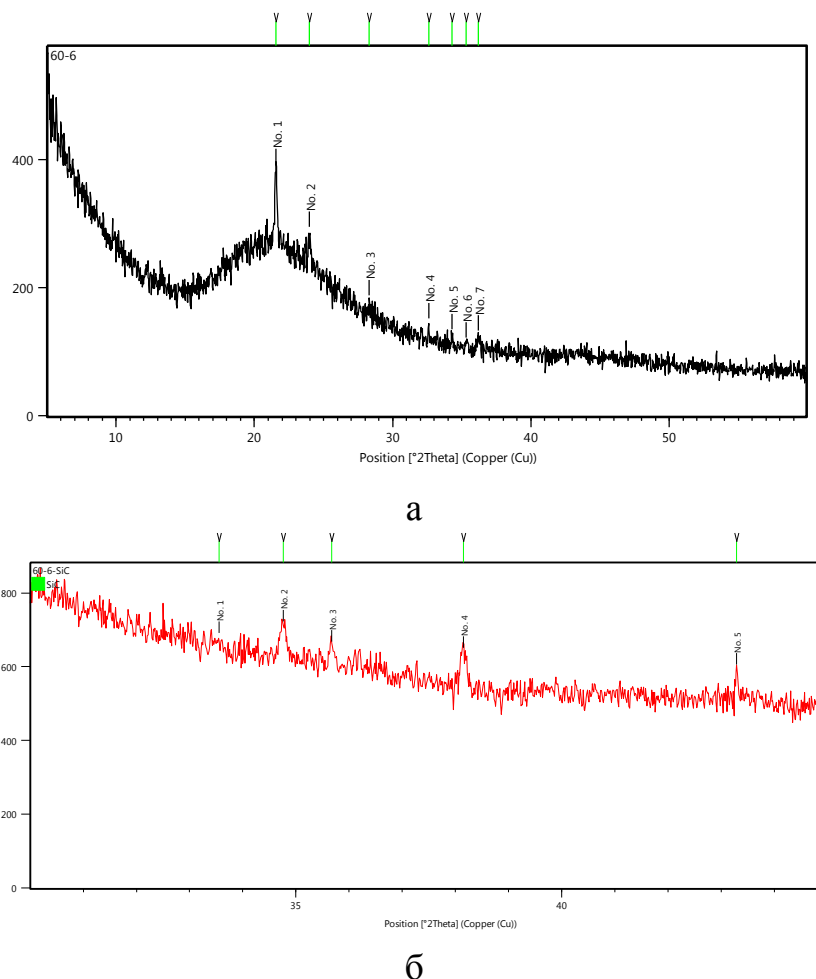


Рис. 5.8. Дифрактограмма аэросила допированного короткими углеродными нанотрубками (а), фрагмент дифрактограммы в области  $2\theta=30-45$ .

Таблица. 5.7.

Угловое положение дифракционных пиков в области  $2\theta=33-44^\circ$

№	$2\theta, ^\circ$	$d, \text{Å}$	интенсивность, %
1	33.550	2.66894	27.22
2	34.761	2.57881	96.92
3	35.671	2.51482	71.01
4	38.149	2.35716	100
5	43.294	2.08823	90.31

## 5.2.4. Синтез и исследование композита клиноптилолит / углеродная нанотрубка

### 5.2.4.1. Синтез клиноптилолита и композита клиноптилолит/углеродная нанотрубка

Формула клиноптилолита  $(\text{Na},\text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Синтез клиноптилолита сопряжен с рядом трудностей. Основной из которых является узкое соотношение компонентов Si/Al и OH/Si подходящее для его получения [179]. В настоящей работе в качестве источников алюминия и кремния использованы pseudoboemit и köstrosol. Синтез клиноптилолита осуществлялся по следующей схеме:

Смесь, содержащую NaOH (0.188 г), KOH (0.5 г), pseudoboemit (0.87 г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (80 г) перемешивалась в магнитной мешалке при 250 об/мин в течение 15 мин, затем добавлялся köstrosol (8.285 г) и затравочные кристаллы природного клиноптилолита. Полученная смесь еще раз перемешивалась в магнитной мешалке и переливалась в тефлоновый химический стакан, который устанавливался в автоклав. Синтез проводился в печи при температуре 175°C в течение 336ч при постоянном вращении.

Вскрытие автоклава проводилось после охлаждения до комнатной температуры. Содержимое промывалось и фильтровалось. Образец высушивался в течение суток при температуре 105°C. Далее проводились дифрактометрические и электрон-микроскопические исследования образца.

На рис. 5.9 представлена дифрактограмма порошка синтезированного клиноптилолита. Обнаружено наличие в образце фазы  $\alpha$ -кварца (рефлексы 100, 101, 110 при 20.8°, 26.6° и 36.5°). Примесь кварца является типичной для клиноптилолита, например в широко используемом высококачественном клиноптилолите марки Nector (США) содержание кварца достигает 10% [178].

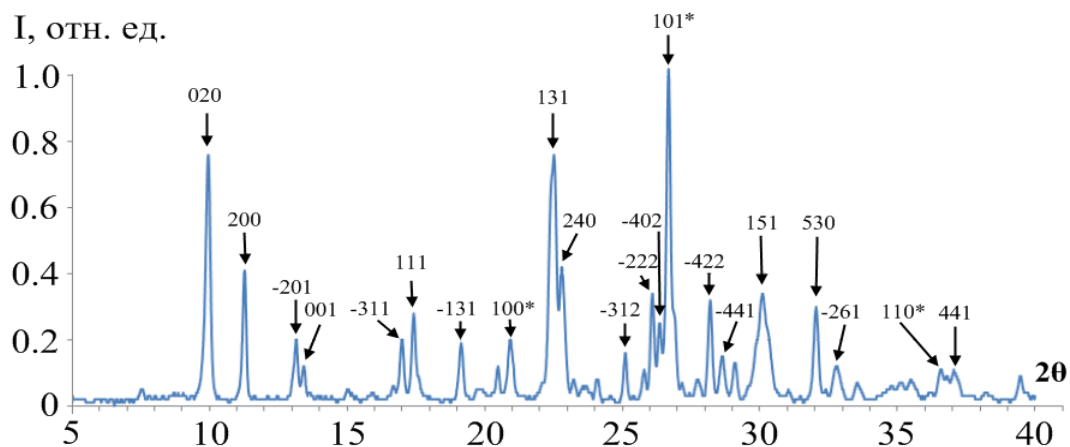
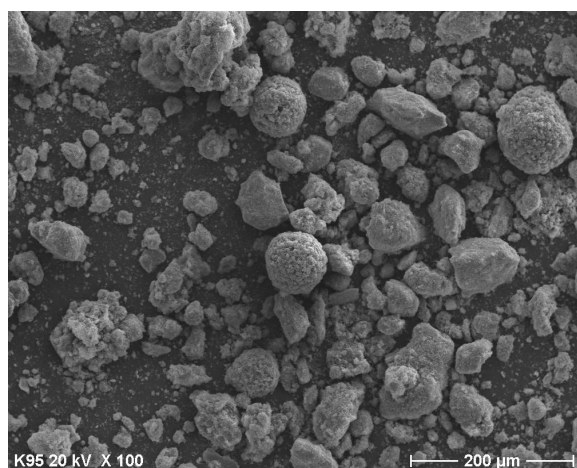
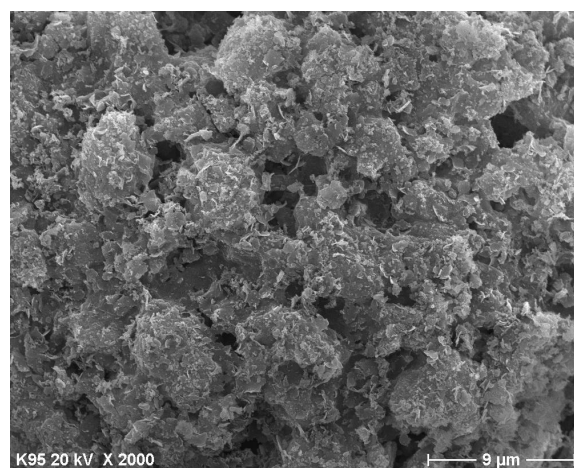


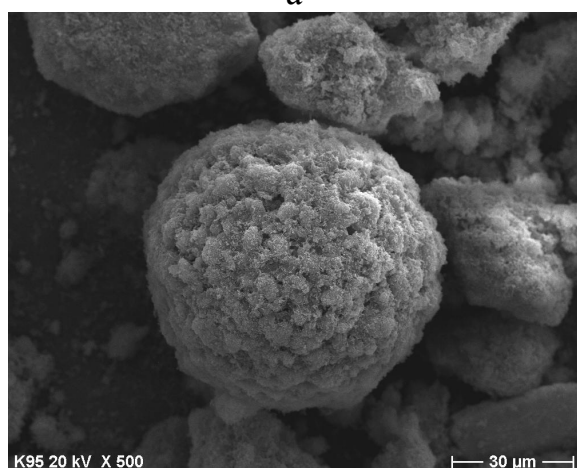
Рис. 5.9. Дифрактограмма синтезированного в автоклаве клиноптилолита. Звездочками отмечены рефлексы, соответствующие  $\alpha$ -кварцу.



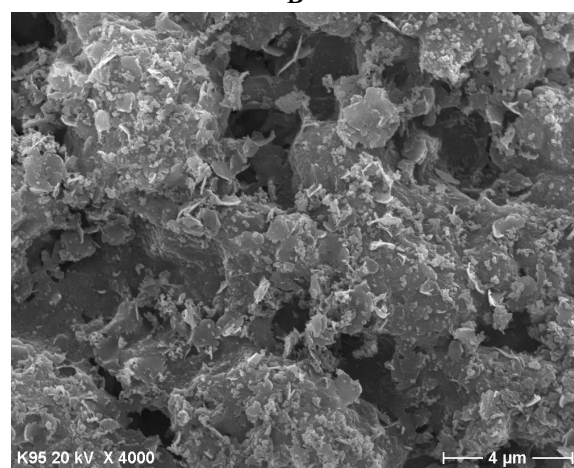
а



б



в



г

Рис. 5.10 Электронное микроскопическое изображение синтезированного в автоклаве клиноптилолита при увеличении  $\times 100$  (а),  $\times 500$  (б),  $\times 2000$  (в) и  $\times 4000$  (г).

Морфология поверхности синтезированного клиноптилолита исследовалась сканирующим электронным микроскопом HITACHI S-3200N (рис. 5.10). Видны нетипичные, но известные сферические структуры клиноптилолита диаметром 70-80 мкм (рис. 5.10а и рис. 5.10б).

Допирование клиноптилолита нанотрубками проводилось двумя способами:

1. Добавлением коллоидной взвеси УНТ в дистиллированной воде (с концентрацией 0.1 г/л) в автоклав при синтезе клиноптилолита методикой описанной выше.
2. Капельным методом.

#### *5.2.4.2. Морфология поверхности композита клиноптилолит / углеродная нанотрубка*

Исследование морфологии поверхности клиноптилолита допированного УНТ проводилось на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3200N (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Выявлено качественное отличие морфологии клиноптилолита допированного УНТ (рис. 5.11) в сравнении с недопированным (рис. 5.10).

Поверхность композита состоит из стержневых структур с преобладающим диаметром ~90 нм, имеется небольшая доля структур диаметром ~250 нм. Длина структур варьируется от 1.2 до 4 мкм. Таким образом, размеры стержневых структур в 2–8 раз превышают размеры УНТ используемых при синтезе. Подобные стержневые структуры получены при смешивании коллоидных растворов аэросила и УНТ (рис. 5.6). На всех исследуемых масштабах отдельные УНТ не обнаружены, следовательно, исследуемая система является композитным материалом клиноптилолит / УНТ.



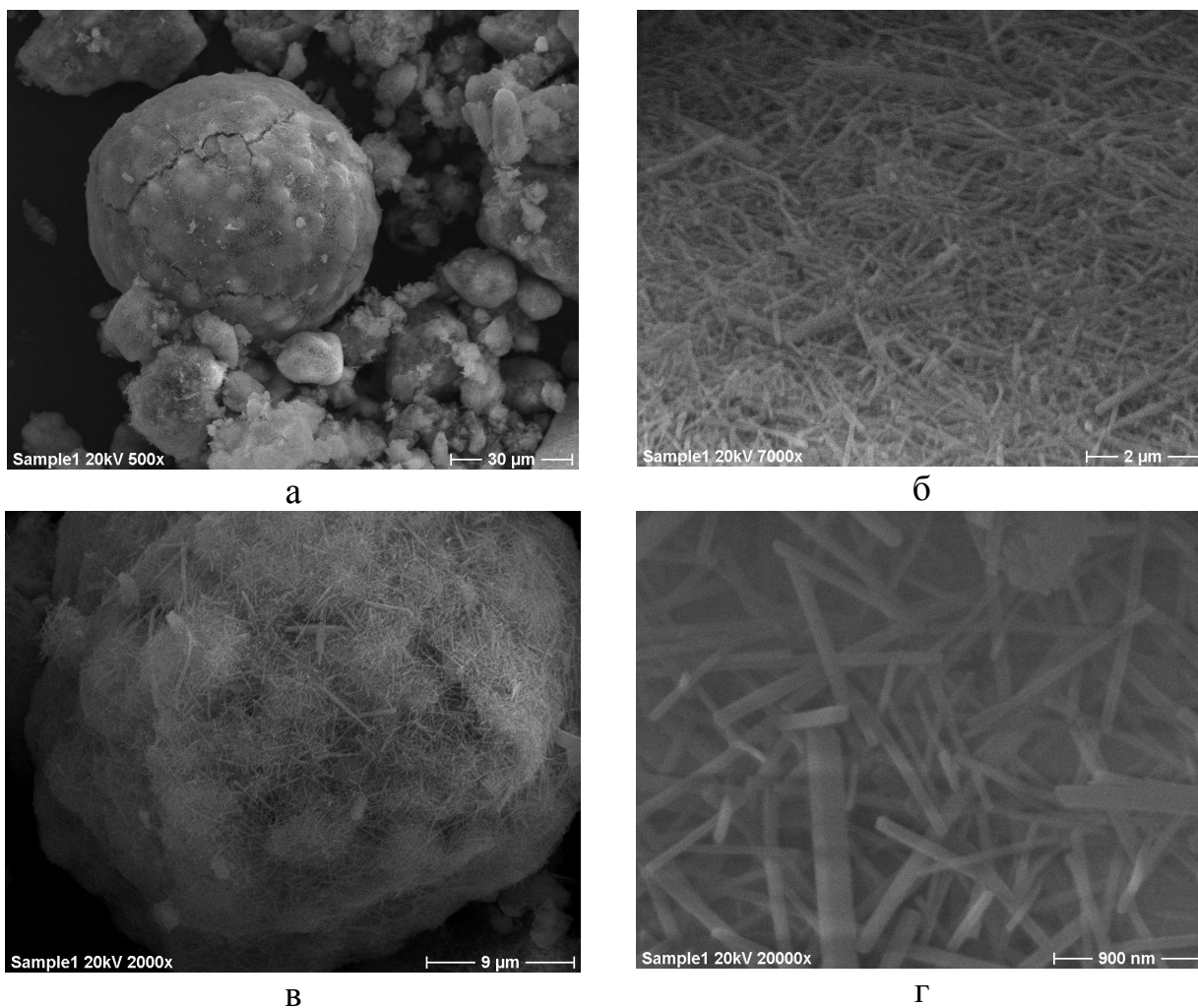


Рис. 5.11. Электронное микроскопическое изображение композита клиноптилолит/УНТ синтезированного в автоклаве при увеличении  $\times 500$  (а),  $\times 2000$  (б),  $\times 7000$  (в) и  $\times 20000$  (г).

При смешивании коллоидных растворов клиноптилолита и УНТ при комнатной температуре образование стержневых структур не происходит. Однако наблюдается диспергирование клиноптилолита, зависящее от концентрации УНТ. На рис. 5.12 представлена морфология образцов с различными объёмными долями исходных коллоидных растворов клиноптилолита и УНТ (1:1, 2:1, 3:1, 1:2).

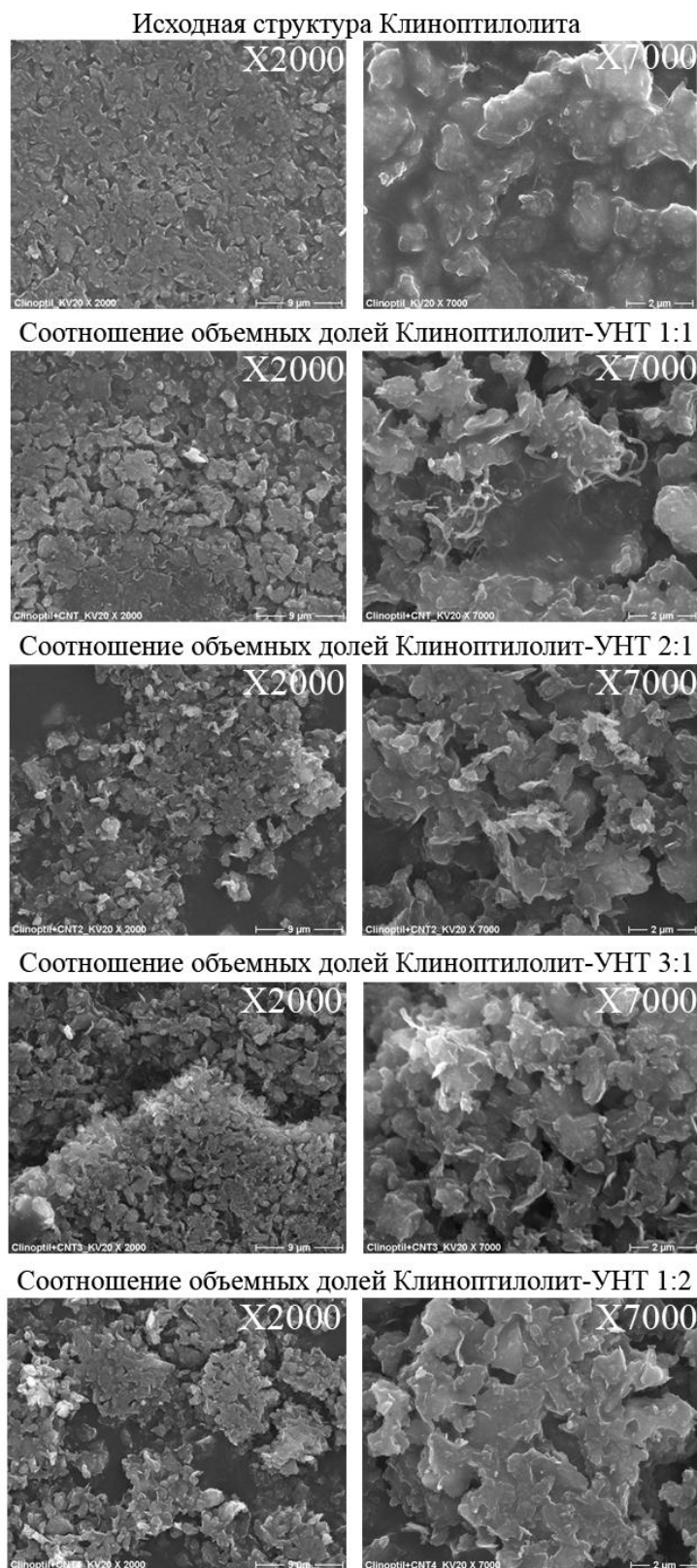


Рис. 5.12. Электронное микроскопическое изображение композитов клиноптилолит / УНТ, полученных капельным методом при комнатной температуре, при различном соотношении объемных долей исходных компонентов.

### 5.2.4.3. ИК–спектроскопия композита клиноптилолит / углеродная нанотрубка

Исследование клиноптилолита, композита клиноптилолит / УНТ проводилось на ИК–спектрометре VERTEX-70 (Германия) методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале 600–4000  $\text{см}^{-1}$ .

ИК–спектры поглощения клиноптилолита и композитов клиноптилолит / УНТ с различным соотношением объёмных долей исходных компонентов (1:1, 3:1, 1:2) представлены на рис. 5.13. В интервале 1000–1050  $\text{см}^{-1}$  расположена валентная мода О-Т-О (Т=Si, Al). При добавлении УНТ интенсивность колебаний возрастает в 2-3 раза. Максимальная интенсивность наблюдается при соотношении исходных компонентов клиноптилолит (K95):УНТ (1:2).

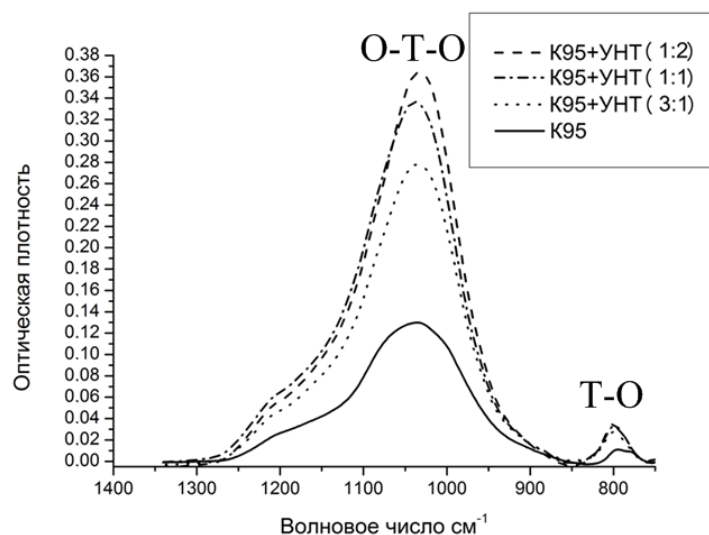


Рис. 5.13. ИК–спектры клиноптилолита – K95 (сплошная линия) и композита клиноптилолит / УНТ – K95+УНТ с различным соотношением объёмных долей исходных компонентов, Т=Si, Al.

Концентрационное перераспределение интенсивностей колебаний в ИК–спектрах композитов клиноптилолит / УНТ коррелирует с концентрационным диспергированием клиноптилолита нанотрубками (рис. 5.12) и связано с увеличением доли мостикового кислорода Si-O-Si и Al-O-Al.

#### 5.2.4.4. Функциональные свойства композита клиноптилолит / углеродная нанотрубка

Для исследования каталитической активности использовался метод конверсии 2-метил-3-бутин-2-ол (МВОН). Смесь, состоящую из 95% МВОН и 5% толуола охлаждают до 13°C и при давлении азота 202.65 кПа направлялся в испаритель. Исследуемый образец, массой 0.15г помещался в центре трубчатого реактора, изготовленного из нержавеющей стали. В потоке воздуха при температуре 450°C ( $t=1$  час), а затем в потоке азота ( $t=4$  часа) проводилась активация катализатора. Далее образец охлаждался до 250°C (температура проведения реакции).

Продукты реакции анализировались с помощью газового хроматографа Hewlett-Packard 5890, имеющего капиллярную колонку (Optima Wax, Macherey-Nagel). Конверсия МВОН ( $X_{\text{МВОН}}$  в мол. %) рассчитывалась по формуле:

$$X_{\text{МВОН}} (\%) = \frac{n_{\text{МВОН, in}} - n_{\text{МВОН, out}}}{n_{\text{МВОН, in}}} \cdot 100 \% , \quad (5.1)$$

где  $n_{\text{МВОН, in}}$  и  $n_{\text{МВОН, out}}$  – число молей МВОН на входе и выходе из реактора.

На рис. 5.14 представлена зависимость каталитической активности клиноптилолита и композита клиноптилолит / УНТ от времени реакции.

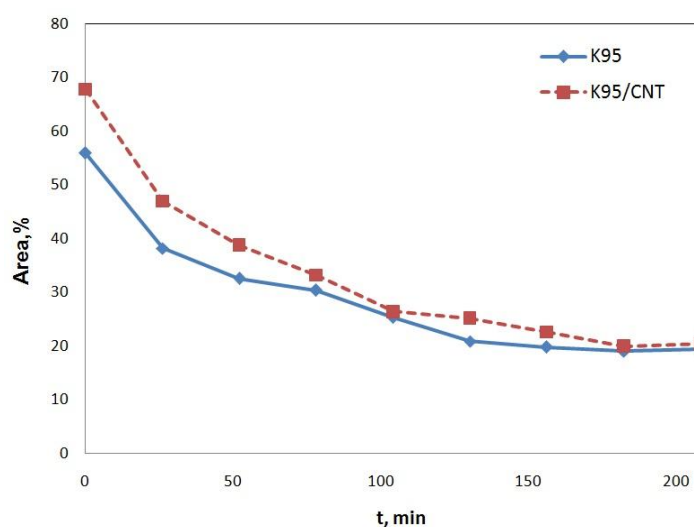


Рис. 5.14. Сравнительный график каталитической активности клиноптилолита и композита клиноптилолит / УНТ.

Синтезированный композит клиноптилолит / УНТ имеет каталитическую активность выше на ~20% в течение первого часа и на ~4% после 3.5 часов по сравнению с недопированным клиноптилолитом. Начальное увеличение каталитической активности композита связано с диспергированием клиноптилолита и, как следствие, увеличением концентрации каталитически активных центров. В процессе протекания реакции активные центры отравляются, что приводит к выравниванию каталитической активности клиноптилолита и клиноптилолита, допированного нанотрубками.

### **Краткие выводы к главе 5**

Седиментация взвеси углеродных нанотрубок в дистиллированной воде позволяет выделить короткие нанотрубки. Преимуществом подхода, в сравнении с жидкостным травлением нанотрубок, является простота реализации, отсутствие обработки кислотами и, как следствие, сохранение шапок нанотрубок. Шапки нанотрубок являются активными центрами, позволяющие проводить химические реакции при меньших температурах. Обнаружено, что при взаимодействии наноразмерного  $\text{SiO}_2$  с короткими УНТ в высыхающей капле при комнатной температуре образуются стержневые структуры, содержащие фазу карбида кремния.

При допировании клиноптилолита короткими нанотрубками в автоклаве также обнаружены стержневые структуры. При допировании клиноптилолита нанотрубками капельным методом обнаружен эффект диспергирования, приводящего к увеличению концентрации активных центров клиноптилолита и сопровождающийся увеличением каталитической активности на ~20%. Таким образом, теоретически показано и экспериментально подтверждено, что короткие нанотрубки выступают в роли активного агента при синтезе композитов с расширенными функциональными свойствами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

При исследовании перестройки электронной структуры массива ультракоротких одностенных углеродных нанотрубок (5, 5) разработана база данных характеристики и идентификации основного и возбужденного сильным электрическим полем состояний. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. При сегментном наращивании (на 1.23 Å) ук-ОУНТ (5, 5) в интервале длин 0.7–6.1 нм происходит перестройка электронной структуры, перераспределение электронной плотности, приводящая к размерной модуляции фундаментальных параметров (зазор между граничными орбиталями, потенциал ионизации, сродство к электрону, работа выхода электронов) и расширение функциональных свойств.

2. По характеру размерных зависимостей фундаментальных параметров выделено три типа ук-ОУНТ (5, 5) с числом кольцевых сегментов атомов углерода кратным  $3m$ ,  $3m+1$  и  $3m+2$ , где  $m=0, 1, 2, \dots$

3. Зазор между граничными орбиталями ук-ОУНТ (5, 5) (аналог ширины запрещенной зоны) изменяется в интервале 0.030–1.827 эВ, что позволяет классифицировать массив нанотрубок как новое семейство полупроводниковых наноматериалов.

4. Переходы синглет-триплет семейства ук-ОУНТ (5, 5) охватывают видимый и ИК-диапазон, что открывает возможность оптического переключения между спиновыми состояниями.

5. Динамическая перестройка электронной структуры семейства полупроводниковых ук-ОУНТ (5, 5) в электрическом поле имеет два режима: поляризация (при напряженности  $E \leq 0.01$  В/Å), поляризация, полевое смещение энергетических уровней (эффект Штарка) и вибрационных мод (вибрационный эффект Штарка) (при напряженности  $E > 0.01$  В/Å).

6. Мультиплетность эффекта Штарка для трех типов ук-ОУНТ (5, 5).

7. Активация реакционной способности ук-ОУНТ (5, 5) при локальном взаимодействии со вторым нанокomпонентом в области интерфейса шапка/остов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kato T. Direct growth of short single-walled carbon nanotubes with narrow-chirality distribution by time-programmed plasma chemical vapor deposition / T. Kato, and R. Hatakeyama // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4, N 12. – P. 7395–7400.
2. Sanchez-Valencia J. R. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes / J.R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, et al. // Nat. Lett. – 2014. – Vol. 512. – P. 61–64.
3. Liu L. Ultrashort single-walled carbon nanotubes in a lipid bilayer as a new nanopore sensor / L. Liu, C. Yang, K. Zhao, et al. // Nature Comm. – 2013. – Vol. 4. – P. 3989 (8).
4. Rochefort A. Effects of finite length on the electronic structure of carbon nanotubes / A. Rochefort, D.R. Salagub, and P. Avouris // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, N 4. – P. 641–646.
5. Pascale-Hamri A. Ultrashort single-wall carbon nanotubes reveal field-emission Coulomb blockade and highest electron-source Brightness / A. Pascale-Hamri, S. Perisanu, A. Derouet, et al. // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112. – P. 126805 (5).
6. Liu L. Switching of molecular orientation of individual fullerene at room temperature / L. Liu, S. Liu, X. Chen, et al. // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. – P. 3062 (6).
7. Wehrli S. Field doping of C<sub>60</sub> crystals: polarization and Stark splitting / S. Wehrli, E. Koch, and M. Sigrist // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, № 11. – P. 115412 (14).
8. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФН. –1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
9. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков // М.: Бином Лаб. Знаний, 2011. – 488с.
10. Saito R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus // London: Imperial College Press, 1998. – 259 p.
11. Харламова М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных / М.В. Харламова // УФН. – 2013. – Т. 183, № 11. – С.1145–1174.



12. Saito R. Electronic structure of chiral grapheme tubules / M. Fujita, G. Dresselhaus // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60, N 18. – P. 2204–2206.
13. Minitmire J.W. Electronic and structural properties of carbon nanotubes / J.W. Minitmire, and C.T. White // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33, N 7. – P. 893–902.
14. Furuhashi M. Chiral vector determination of carbon nanotubes by observation of interference patterns near the end cap / M. Furuhashi, and T. Komeda // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101, N 18. – P. 185503 (4).
15. Harris P.J.F. Solid state growth mechanism for carbon nanotubes / P.J.F. Harris // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 229–239.
16. Keidar M. Arc plasma synthesis of carbon nanostructures: where is the frontier? / M. Keidar, A. Shashurin, J. Li, et al. // *J. of Physics D: Appl. Physics.* – 2011. – Vol. 44. – P. 174006 (6).
17. Глухова О.Е. Упругие и электростатические свойства бамбукоподобных углеродных нанотрубок / О.Е. Глухова, А.С. Колесникова, Г.В. Торгашов, З.И. Буянова // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, Вып. 6. – С. 1240–1244.
18. Odom T.W. Structure and electronic properties of carbon nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 2794–2809.
19. Odom T.W. Electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom // *Aust. J. Chem.* – 2001. – Vol. 54. – P. 601–604.
20. Ouyang M. Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes / M. Ouyang, J.-L. Huang, and C.M. Lieber // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 35. – P. 1018–1035.
21. Bormontov E.N. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters / E.N. Bormontov, A.A. Ganin, and L.A. Bityutskaya // *Proceedings of SPIE.* – 2012. – Vol. 8700. – P. 870011 (9).
22. Сысоев И.В. Электронная структура одностенных углеродных нанотрубок типа зигзаг / И.В. Сысоев, И.С. Переславцева, О.И. Дубровский // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 318–

322.

23. Blase X. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes / X. Blase, L.X. Benedict, E.L. Shirley, and S.G. Louie // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – Vol. 72. – P. 1878–1881.

24. Бормонтов Е.Н. Осцилляции ширины запрещенной зоны одностенных углеродных нанотрубок в области сверхмалых диаметров / Е.Н. Бормонтов, А.А. Ганин, Л.А. Битюцкая // *Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА.* – 2012. – № 2 (94). – С. 10–14.

25. Бормонтов Е.Н. О немонотонном изменении ширины запрещенной зоны ОУНТ в области сверхмалых диаметров / Е.Н. Бормонтов, А.А. Ганин, Л.А. Битюцкая // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2011. – Т. 13, № 2. – С.137–141.

26. Tuchin A.V. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite – length carbon nanotubes / A.V. Tuchin, A.A. Ganin, D.A. Zhukalin, et al. // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.* – 2014. – Vol 1. – P. 40–46.

27. Dresselhaus M.S. Physics of carbon nanotubes / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito // *Carbon.* – 1995. – Vol. 33, N 7. – P. 883–891.

28. Томилин О.Б. Антипризматические модификации одностенных углеродных нанотрубок и их электронные свойства / О.Б. Томилин, Е.Е. Мурюмин, Е.В. Родионова // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55, Вып. 11. – 2276–2282.

29. Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных / В.Н. Хабашеску // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 739–760.

30. Li L. Polymer crystallization enabled carbon nanotube functionalization: morphology, structure and applications / L. Li // *Diss. of Doc. of Philosophy, Drexel: Drexel University, USA, 2006.* – 181 p.

31. Li L. Patterning polyethylene oligomers on carbon nanotubes using physical vapor deposition / L. Li, Y. Yang, G. Yang, et al. // *NanoLett.* – 2006. – Vol. 6, N 5. – P. 1007–1012.

32. Qiu X. Electrostatically driven interactions between hybrid DNA-carbon nanotubes / X. Qiu, C.Y. Khiripin, F. Ke, et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111, N 4. – P. 048301 (5).
33. D'yachkov P.N. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities / P.N. D'yachkov, D.Z. Kutlubaev, D.V. Makaev // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 82, N 3. – P. 035426.
34. Кутлубаев Д.З. Электронная структура углеродных нанотрубок с точечной примесью / Д.З. Кутлубаев, Д.В. Макаев, П.Н. Дьячков // *Журнал неорганической химии.* – 2011. – Т. 56, № 8. – С.1371–1375.
35. Мусатов А.Л. Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок / А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56, Вып. 4. – С. 806–810.
36. Мусатов А.Л. Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия / А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова, А.В. Крестинин // *ФТТ.* – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1428–1432.
37. Torre A. Transport and encapsulation of gold nanoparticles in carbon nanotubes / A. Torre, G.A. Rance, J.E. Harfi, et al. // *Nanoscale.* – 2010. – N 2. – P. 1006–1010.
38. Ribas M.A. Nanotube nucleation versus carbon-catalyst adhesion probed by molecular dynamics simulations / M.A. Ribas, F. Ding, P.B. Balbuena, and B.I. Yakobson // *J. of Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 131, N 22. – P. 224501 (7).
39. Chamberlain T.W. A piggyback ride for transition metals: encapsulation of exohedral metallofullerenes in carbon nanotubes / T.W. Chamberlain, N.R. Champness, et al. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – Vol. 17. – P. 668–674.
40. Yu H.Y. Electrical evidence for the encapsulation of C<sub>60</sub> inside a carbon nanotube: Random telegraph signal and hysteric current–voltage characteristics / H.Y. Yu, D.S. Lee, U. Dettlaff-Weglikowska, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – P. 155415 (5).
41. Klinovaja J. Carbon nanotubes in electric and magnetic fields / J. Klinovaja, M.J. Schmidt, B. Braunecker, and D. Loss // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 84. – P. 085452

(22).

42. Lou L. Fullerenes nanotubes in electric field / L. Lou, P. Nordlander, and R. E. Smalley // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. – 52, N 3. – P. 1429–1432.
43. Глухова О.Е. Тонкие углеродные тубулярные нанокластеры в однородном электростатическом поле / О.Е. Глухова // *Нано – и микросистемная техника.* – 2008. – Т. 96, № 7. – С. 8–12.
44. Kim C. Electronic structures of capped carbon nanotubes under electric fields / C. Kim, and B. Kim // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, N 16. – P. 165418 (6).
45. Ringer A.L. Calculation of the vibrational Stark effect using a first principles QM/MM approach / A.L. Ringer and Jr. A. D. MacKerell // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 2. – P. 553–556.
46. Silverman L.N. Vibrational Stark effect probes for nucleic acids / L.N. Silverman, M.E. Pitzer, P.O. Ankomah, et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 11. – P. 11611–11613.
47. Suydam I.T. Vibrational Stark effect calibrate the sensitivity of vibrational probes for electric fields in proteins / I.T. Suydam and S.G. Boxer // *Biochemistry.* – 2003. – Vol. 42. – P. 12050–12055.
48. Gearba R.I. Quantifying interfacial electric fields and local crystallinity in polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells / R.I. Gearba, T. Mills, J. Morris, et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 21. – P. 2666–2673.
49. Chou S.-L. Silicon/single-walled carbon nanotube composite paper as a flexible anode material for lithium ion batteries / S.-L. Chou, Y. Zhao, J.-Z. Wang, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 15862–15867.
50. Gautier L.-A. Enhanced field electron emission properties of hierarchically structured MWCNT-based cold cathodes / L.-A. Gautier, V. L. Borgne, S. A. Moussalimi, and M.A.E. Khakani // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – Vol. 9. – P. 55 (6).
51. Guo J. Cyclability study of silicon-carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy / J. Guo, A. Sun, X. Chen, et al. // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 3981–3987.

52. Harneit W. Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes / W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, et al. // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2002. – Vol. 233, № 3. – P. 453–461.
53. Li C. A fullerene-single wall carbon nanotube complex for polymer bulk heterojunction photovoltaic cells / C. Li, Y. Chen, Y. Wang, et al. // *J. of Mat. Chem.* 2007. – V. 17. – P. 2406–2411.
54. Yang W.L. Quantum-information-processing architecture with endohedral fullerenes in a carbon nanotube / W.L. Yang, Z.Y. Xu, H. Wei, et al. // *Phys. Rev. A.* – 2010. – V. 81. – P. 032303 (8).
55. Timmermans M.Y. Effect of carbon nanotube network morphology on thin film transistor performance / M.Y. Timmermans, D. Estrada, A.G. Nasibulin, et al. // *Nano Res.* – 2012. – Vol. 5, N. 5. – P. 307–319.
56. Zhukalin D.A. Charge properties and fractal aggregation of carbon nanotubes / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, S.V. Avilov, et al. // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.* – 2014. – Vol. 1. – P. 79–81.
57. Бочаров Г.С. Оптимизация параметров холодного катода на основе углеродных нанотрубок / Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий, Т. J. Sommerer // *ЖТФ.* – 2011. – Т. 81, № 4. – С. 111–116.
58. Жукалин Д.А. Об электростатическом взаимодействии в наносистемах на основе коротких углеродных нанотрубок / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // *Вестник ВГУ «Физика. Математика».* – 2014. – № 3. – С. 5–20.
59. Сивков В.Н. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок / В.Н. Сивков, А.М. Обьедков, О.В. Петрова и др. // *ФТТ.* – 2015. – Т. 57, Вып. 1. – С. 185–191.
60. Богданова Д.А. Моделирование химической адсорбции водорода углеродными нанотрубками / Д.А. Богданова, С.В. Булярский // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55, Вып. 3. – С. 514–518.
61. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода

- углеродными наноструктурами / Ю.С. Нечаев // УФН. – 2006. – Т. 176, № 6. – С.581–610.
62. Тучин А.В. Теоретическое исследование работы выхода электронов из ограниченной по длине одностенной углеродной нанотрубки с хиральностью (5,5) / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Известия вузов. Электроника. – 2014. – Т. 109, № 5. – С. 58–62.
63. Ganin A.A. Atomic configuration, band structure and stability of fluorinated carbon nanotubes // A.A. Ganin, L.A. Bityutskaya, E.N. Bormontov // International journal of materials. – 2014. – Vol. 1. – P. 93–98.
64. Zhao G. Fabrication and characterization of single carbon nanotube emitters as point electron sources / G. Zhao, J. Zhang, Q. Zhang, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 193113 (3).
65. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401–438.
66. Лупехин С.М. Полевая электронная эмиссия катодов из углеродных нитей с наноструктурной эмиссионной поверхностью / С.М. Лупехин, А.А. Ибрагимов // ЖТФ. – 2011. – Т. 81, Вып. 6. – С. 109–112.
67. Liu R. Heterogeneous nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage / R. Liu, J. Duay, and S.B. Lee // Chemm. Commun. – 2011. – Vol. 47. – P. 1384–1404.
68. Song J. Carbon-nanotube-templated microfabrication of porous silicon-carbon materials with application to chemical separation / J. Song, D.S. Jensen, D.N. Hutchison, et al. // Adv. Funct. Mater. – 2011. – Vol. 21. – P. 1132–1139.
69. Novikov L.S. Features of radiation impact on nanostructured materials / L.S. Novikov, E.N. Voronina, and N. P. Chirskaya // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. – Vol. 5, N 2. – P. 107–115.
70. Voronina E.N. Ab initio study of unzipping process in carbon and boron nitride nanotubes under atomic oxygen impact / E.N. Voronina, L.S. Novikov // RSC advances. – 2013. – Vol. 3, N 35. – P. 15362–15367.

71. Новиков Л.С. Особенности радиационных воздействий на наноструктурированные материалы / Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, Н.П. Чирская // Перспективные материалы. – 2013. – № 11. – С. 12–21.
72. Воронина Е.Н. Математическое моделирование радиационных воздействий на перспективные материалы космических аппаратов / Е.Н. Воронина, Л.С. Новиков, Н.П. Чирская // Известия РАН. Серия физ. – 2011. – Т. 75, № 11. – С. 1594–1601.
73. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек // М.: Мир, 1976. – 781 с.
74. Жукалин Д.А. Морфология и ИК – спектроскопия клиноптилолита допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 23–26.
75. Битюцкая Л.А. Фрактальная коагуляция полидисперсных гидратированных минеральных систем допированных УНТ / Л.А. Битюцкая, П.А. Головинский, Д.А. Жукалин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 1. – С. 59–64.
76. Donkor D.A. Tube length and type-dependent cellular responses to ultra-short single-walled carbon nanotube / D.A. Donkor, X.S. Tang // Biomaterials. – 2014. – Vol. 35. – P. 3121–3131.
77. Matson M.L. Ultra-short, single-walled carbon nanotube capsules for diagnostic imaging and radiotherapy / M.L. Matson // Diss. of Doc. Phil. – Houston, 2011. – 212 p.
78. Vignesh S. EUS FNI of gadolinium – loaded ultra – short carbon nanotubes (GCNT) into porcine pancreas boosts the MRT<sub>1</sub> signal 25 – fold / S. Vignesh, L. Wilson, K. Hartman, et al. // Gastrointestinal Endoscopy. – 2007. – Vol. 65, N 5. – P. AB195.
79. Island J.O. Ultra-short suspended single-wall carbon nanotube transistors / J.O. Island, V. Tayari, S. Yien, et al. // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 93, N 24. – P. 243106 (4).
80. Buonocore F. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of

- carbon nanotubes / F. Buonocore, F. Trani, D. Ninno, et al. // *Nanotech.* – 2008. – Vol. 19. – P. 025711 (6).
81. Lu D. Finite-size effect and wall polarization in a carbon nanotube channel / D. Lu, S.V. Rotkin, U. Ravaioli, and K. Schulten // *Nanolett.* – 2004. – Vol. 4, N. 12. – P. 2383–2387.
82. Wang B.C. Semiempirical study of carbon nanotube with finite tubular length and various tubular diameters / B.C. Wang, H.W. Wang, I.C. Lin // *J. of the Ch. Chem. Soc.* – 2003. – N 50. – P. 939–945.
83. Cioslowski J. Electronic structures and energetics of [5.5] and [9.0] single-walled carbon nanotubes / J. Cioslowski, R. Niny, D. Moncrief // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 8485–8489.
84. Venema L.C. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes / L.C. Venema, J.W.C. Wildoer, J.W. Janssen, et al. // *Science.* – 1999. – Vol. 283. – P. 52–55.
85. Liu L. Broken symmetry, boundary condition, and band-gap oscillation in finite single-wall carbon nanotubes / L. Liu, C.S. Jayanthi, H. Guo, and S.Y. Wu // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 64. – P. 033414 (4).
86. Kroto H.W.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, et al. // *Nature.* – 1985. – Vol. 318. – P. 162–163.
87. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature.* – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
88. Gohier A. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip-to base-growth with decreasing catalyst particle size / A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, and M.A. Djouadi // *Carbon.* – 2008. – Vol. 46. – P. 1331–1338.
89. Nikolaev P. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide / P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 313. – P. 91–97.
90. Ashcroft J.M. Functionalization of individual ultra-short single-walled carbon nanotubes / J.M. Ashcroft, K.B. Hartman, Y. Mackeyev, et al. // *Nanotech.* – 2006. –



Vol. 17. – P. 5033–5037.

91. Price B.K. Aggressive oxidized ultra-short single-walled carbon nanotubes having oxidized sidewalls / B.K. Price, J.R. Lomeda, and J.M. Tour // *Chem. Mater.* – 2009. – Vol. 21, N. 17. – P. 3917–3923.

92. Chen Z. Soluble ultra-short single-walled carbon nanotubes / Z. Chen, K. Kobashi, U. Rauwald, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, N. 32. – P. 10568–10571.

93. Chattopdhyay J. Synthesis of water-soluble pegylated single-walled carbon nanotubes / J. Chattopdhyay, F. J. Cortez, S. Chakraborty, et al. // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 5864–5868.

94. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская // М.: «Солон – Пресс», 2011. – 224 с.

95. Заводинский В.Г. Квантово-механическое моделирование без волновых функций / В.Г. Заводинский, О.А. Горкуша // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56, Вып. 11. – 2253–2258.

96. White C.T. / Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules // C.T. White, D.H. Robertson, and J.W. Mintmire // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 5485–5488.

97. Poklonski N.A. Structural phase transition and band gap of uniaxially deformed (6, 0) carbon nanotube/ N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 545. – P. 71–77.

98. D'yachkov P.N. Description of band structures of armchair nanotubes using the symmetry – adapted linear augmented cylindrical wave method / P.N. D'yachkov and D.V. Макаев // *Phys. stat. sol. (b).* – 2009. – Vol. 246, N 1. – P. 140–146.

99. Макаев Д.В. Зонная структура полупроводниковых двустенных углеродных нанотрубок / Д.В. Макаев, П.Н. Дьячков // *Письма в ЖЭТФ.* – 2006. – Т. 84, № 6. – С. 397–402.

100. D'yachkov P.N. Linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of double – wall carbon nanotubes / P.N. D'yachkov and D.V.

- Макаев // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 155442 (13).
101. Chen C.-W. Dependence of workfunction on the geometries of single-walled carbon nanotubes / C.-W. Chen, and M.-H. Lee // *Nanotechnology.* – 2004. – Vol. 15. – P. 480–484.
102. Lebedeva I.V. Chiral grapheme nanoribbon inside a carbon nanotube: ab initio study / I.V. Lebedeva, A.M. Popov, A.A. Knizhnik, et al. // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – P. 4522–4529.
103. Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев // Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 558с.
104. Кобзев Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово – химических расчетах / Г.И. Кобзев // Оренбург: ГОУ ОГУ. – 2004. – 150 с.
105. Ландау Л.Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц / М.: Физматлит, 2004. – 800с. – издание 6-е, исправленное. – ("Теоретическая физика", т. III).
106. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики / Д.И. Блохинцев // СПб.: Изд – во «Лань». – 2004. – 672 с.
107. Попл Джон А. Квантово – химические модели / Джон А. Попл // УФН. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 349–356.
108. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // УФН. – 2002. – Т. 173, № 3. – С. 336–348.
109. Cohen A.J. Assesment of exchange correlation functionals / A.J. Cohen, N.C. Handy // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 316. – P. 160–166.
110. Becke A.D. Density – functional thermochemistry III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98, N 7. – P. 5648–5652.
111. Becke A.D. Density-functional exchange – energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Phys. Rev. A.* – 1988. – Vol. 38. – P. 3098–3100.
112. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation – energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* –

1988. – Vol. 37. – 785–789.

113. Буренин А.В. О значении приближения Борна – Оппенгеймера во внутримолекулярной динамике / А.В. Буренин // УФН. – Т. 180, № 7. – 2010. – С. 745–757.

114. Gaussian 09 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

115. Wang Y. Stability of multiply charged fullerene anions and cations / Y. Wang, H. Zettergren, M. Alcamí, et. al. // Phys. Rev. A. – 2009. – Vol. 80. – P. 033201 (4).

116. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, and W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136. – P. 864–871.

117. Kohn W. Self – Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, and L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140. – P. 1133–1138.

118. Pederson M.R. Polarizabilities, charge states, and vibrational modes of isolated fullerene molecules / M.R. Pederson and A.A. Quong // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, № 20. – P. 13584–13591.

119. <http://www.gaussian.com>.

120. Тучин А.В. Поляризация фуллерена  $C_{60}$  в постоянном электрическом поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 168–172.

121. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и

полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // ФТП. – 2001. – Т. 35, Вып. 3. – С. 257–293.

122. Тучин А.В. Эффект Штарка в фуллерене  $C_{60}$  / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Нано – и микросистемная техника. – 2013. – № 4. – С. 19–21.

123. Тучин А. Фуллерен  $C_{60}$ . Электронное строение в электрическом поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2011. – 80с.

124. Forro L. Electronic properties of doped fullerenes / L. Forro, and L. Mihaly // Re P. Prog. Phys. – 2001. – V. 64. – P. 649–699.

125. Тучин А.В. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене  $C_{60}$  при низкосимметричных ориентациях в поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // ФТТ. – 2014. – Т. 56, Вып. 8. – С. 1632–1635.

126. Hedberg K. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from gas – phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, et al. // Science. – 1991. – Vol. 254, N 5030. – P. 410–412.

127. Hawkins J.M. Crystal structure of osmylated  $C_{60}$ : confirmation of the soccer ball framework / J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, et al. // Science. – 1991. – Vol. 252, N 5003. – P. 312–313.

128. Hertel I.V. Giant plasmon excitation in free  $C_{60}$  and  $C_{70}$  molecules studied by photoionization / I.V. Hertel, H. Steger, J. De Vries // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 784–787.

129. Yoo R.K. Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometric Study of  $C_{60}$  / R.K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 96. – P. 911–918.

130. De Vries J. Single-photon ionization of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of  $C_{60}$  / J. De Vries, H. Steger, B. Kamke // J. Chem. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 188. – P. 159–162.

131. Steger H. Single-photon ionization of higher fullerenes  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$ . determination of ionization potentials / H. Steger, J. Holzappel, A. Hielscher // J. Chem. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 234. – P. 455–459.

132. Beck R.D. Delayed ionization of fullerenes and fullerene derivatives upon laser

- desorption and surface collision / R.D. Beck, R. Weis, R. Rockenberger, and M.M. Kappes / *Surf. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 3, N 1. – P. 771–775.
133. Brink C. Laser photodetachment of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  ions cooled in a storage ring / C. Brink, L.H. Andersen, P. Hvelplund // *J. Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 233. – P. 52–56.
134. Wang X.B. High Resolution Photoelectron Spectroscopy of  $C_{60}^-$  / X.B. Wang, C.F. Ding, L.S. Wang // *J. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 110. – P. 8217–8220.
135. Wang L.-S. Threshold photodetachment of cold  $C_{60}^-$  / L.-S. Wang, J. Conceicao, J. Changmin, R.E. Smalley // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 182. – P. 5–11.
136. Boltalina O.V. Electron affinities of higher fullerenes / O.V. Boltalina, L.N. Sidorov, A.Y. Borschevsky, et al. / *Rapid. Commun. Mass S P.* – 1993. – Vol. 7, N 11. – P. 1009–1011.
137. Opitz A. Electronic properties of organic semiconductor blends: Ambipolar mixtures of phthalocyanine and fullerene / A. Opitz, M. Bronner, and W. Brütting // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 212112 (3).
138. Tuchin A.V. A finite-length capped single-walled carbon nanotube (5, 5) under an applied electric field / A.V. Tuchin, S.V. Popov, A.M. Bokova // 1<sup>st</sup> International School and Conference “Saint – Petersburg OPEN 2014”: St. Petersburg, Russia, 2014, March 25–27. – P. 41–42.
139. Zhao J. Work function of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles / J. Zhao, J. Han, J. P. Lu // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, N 19. – P. 193401 (4).
140. Pudlak M. Energy gap between highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital in multiwalled fullerenes / M. Pudlak, and R. Pincak // *Phys. Rev. A.* – 2009. – Vol. 79. – P. 033202 (5).
141. Lee S.M. Electron energy loss spectra of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes / S.M. Lee, R.J. Nicholls, D. Nguen-Manh, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 404. – P. 206–211.
142. Beu T.A. Electronic structure calculations of peanut-shaped  $C_{60}$  polymers / T.A. Beu // *J. of Optoelectronics and Adv. Materials.* – 2006. – Vol. 8, N 1. – P. 177–180.

143. Son Y.-W. Energy gaps in graphene nanoribbons / Y.-W. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97. – P. 216803.
144. Чернозатонский Л.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико – химические свойства и приложения / Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.А. Артюх // *Успехи химии.* – 2014. – Т.83, Вып. 3. – С.251–279.
145. Сорокин П.Б. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена/ П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский // *УФН.* – 2013. – Т. 183, № 2. – С. 113–132.
146. Hong L. Modulation of the work function of fullerenes  $C_{60}$  and  $C_{70}$  by alkali – metal adsorption: a theoretical study / L. Hong, S. Xu, W. Liu, et al. // *Phys. Lett. A.* – 2013. – Vol. 377, N 38. – P. 2676–2680.
147. Haufler R.E. Fullerene triplet state production and decay: R2PI probes of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in a supersonic beam // R.E. Haufler, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, et al. / *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 179. – P. 449–454.
148. Fowler P.W. The higher fullerenes: a candidate for the structure of  $C_{78}$  / P.W. Fowler, R.C. Batten, D.E. Manolopoulos // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 3103–3104.
149. Fowler P. W. Three Candidates for the structure of  $C_{84}$  / P. W. Fowler // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 1945–1946.
150. Соколов В.И. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства / В.И. Соколов, И.В. Станкевич // *Успехи химии.* – 1993. – Т. 62, Вып. 5. – С.455–473.
151. Yang H. Isolation of a small carbon nanotube: the surprising appearance of  $D_{5h}(1) - C_{90}$  / H. Yang, M. Beavers, Z. Wang, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – Vol. 48. – P. 1–6.
152. Menéndez J., and Page J.B. *Vibrational Spectroscopy of  $C_{60}$ . Light Scattering in Solids VIII* // Berlin: Springer. – 2000, 71 p.
153. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *УФН.* – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1008.
154. Елецкий А. В. Фуллерены / А.В. Елецкий // *УФН.* – 1993. – Т. 163, № 2. – С.

33–60.

155. Giannozzi P. Vibrational and dielectric properties of  $C_{60}$  from density-functional perturbation theory / P. Giannozzi, and S. Baroni // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 100. – P. 8537–8539.

156. Schettino V. The vibrational spectrum of fullerene  $C_{60}$  / V. Schettino, M. Pagliai, L. Ciabini, and G. Cardini // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – Vol. 105. – P. 11192–11196.

157. Butyrskaya E.V. Computer simulation of the infrared spectra of endohedral metallofullerenes  $Li_2C_{60}$  and  $Na_2C_{60}$  / E.V. Butyrskaya, S.A. Zapryagaev // *Phys. of the Sol. St.* – 2009. – Vol. 3. – P. 649–656.

158. Tuchin A. V. A vibrational Stark Effect in the Fullerene  $C_{60}$  / A.V. Tuchin, L.A. Bitytskaya and E. N. Bormontov // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.* – 2014. – Vol. 1. – P. 121–124.

159. Тучин А.В. Перестройка и активация колебательных мод фуллерена  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в электрическом поле / А.В. Тучин // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 323–336.

160. Jing D. Molecular vibrational modes of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  via finite element method / D. Jing, Z. Pan // *Euro P. J. of Mech. A/Solids.* – 2009. – Vol. 28. – P. 948–954.

161. Bethune D.S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes clusters / D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, et al. // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 179. – N. 1, 2. – 181–186.

162. Sun G. Vibrational Raman spectra of  $C_{70}$  and  $C_{70}^{6-}$  studied by density functional theory / G. Sun, M. Kertesz // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106. – P. 6381–6386.

163. Ingerslev Jørgensen H.I. Singlet-triplet physics and shell filling in carbon nanotube double quantum dots / H. Ingerslev Jørgensen, K. Grove-Rasmussen, K.-Y. Wang, A.M. Blackburn, K. Flensberg, P.E. Lindelof, and D.A. Williams // *Nat. Phys.* – 2008. – Vol. 4. – P. 536–539.

164. Глушков Г.И. Размерный магнетизм и оптическое перемагничивание наноструктур силицидов переходных металлов / Г.И. Глушков, А.В. Тучин, С.В. Попов, Л.А. Битюцкая // *Известия вузов. ЭЛЕКТРОНИКА.* – 2014. – Т.108. – № 4.

– С.11–14.

165. Сигов А.С. Полностью оптическое перемагничивание в наноструктурах Si-Ni / А.С. Сигов, Л.А. Битюцкая, Е.В. Богатиков и др. // Вестник ВГУ «Физика. Математика». – 2013. – № 1. – С.102–107.

166. Sigov A.S. Recording of information in nanostructures of transition metal silicides / A.S. Sigov, B.M. Darinskiy, L.A. Bityutskaya, et al. // Proceeding of SPIE. – 2012. – Vol. 8700. – P. 46 (7).

167. Болотов В.В. Трансформация электронной структуры нанокompозита SnO<sub>2</sub> / MWCNT в условиях высоковакуумного отжига / В.В. Болотов, С.Н. Несов, П.М. Корусенко, С.Н. Поворознюк // ФТТ. – 2014. – Т. 56, Вып. 9. – С. 1834–1838.

168. Тарасевич Ю.Ю. Влияние режима испарения на пространственное перераспределение компонентов в испаряющейся капле жидкости на твердой горизонтальной подложке / Ю.Ю. Тарасевич, О.П. Исакова, В.В. Кондухов, А.В. Савицкая // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 45–53.

169. Гегузин Я. Е. Капля / Я.Е. Гегузин // М.: Интеллект. – 2014, 184с.

170. Яхно Т.А. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей / Т.А. Яхно, В.Г. Яхно // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 133–141.

171. Su B. A miniature droplet reactor built on nanoparticle – derived superhydrophobic pedestals / B. Su, S. Wang, Y. Song, and L. Jiang // Nano Res. – 2011. – Vol. 4, N 3. – P. 266–273.

172. Duggal R. Self-assembly of single-walled carbon nanotubes into a sheet by drop drying / R. Duggal, F. Hussain, M. Pasquali // Adv. Mat. – 2006. – Vol. 18. – P. 29–34.

173. Яхно Т.А. Термографическое исследование динамики температурного поля на границе жидкость – воздух в каплях водных растворов, высыхающих на стеклянной подложке / Т.А. Яхно, О.А. Санина, М.Г. Воловик, А.Г. Санин, В.Г. Яхно // ЖТФ. – 2012. – Т. 82, Вып. 7. – С. 22–29.

174. Яхно Т.А. Капли биологических жидкостей, высыхающие на твердой подложке: динамика морфологии, массы, температуры и механических свойств /



- Т.А. Яхно, В.В. Казаков, О.А. Санина и др. // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, Вып. 7. – С. 17–23.
175. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема / Г.Д. Чукин // М.: Типография Паладин, ООО "Принта", 2008. – 172 с.
176. Шамили́н С.Н. Рентгеновская и инфракрасная спектроскопия слоев, полученных совместным распылением разнесенных в пространстве источников  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  / С.Н. Шамили́н, В.Р. Галахов, В.И. Аксенова и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44, Вып. 4. – С. 550–555.
177. Гриценко В.А. Структура границ раздела кремний/оксид и нитрид/оксид / В.А. Гриценко // УФН. – 2009. – Т. 179, № 9. – С.921–930.
178. Chmieleweska E. A comparative study for basic characterization of three clinoptilolite specimens / E. Chmieleweska, E. Samajova, J. Kozac // Turk J. Chem. – 2002. – Vol. 26. – P. 281–286.
179. Williams C.D. Synthesis of pure clinoptilolite without the use of seed crystals / C.D. Williams // Chem. Commun. – 1997. – N 21. – P. 2113–2114.

## Список сокращений и условных обозначений

$C_h$  – хиральный вектор;

$\theta$  – хиральный угол;

$d$  – диаметр углеродной нанотрубки;

$n, m$  – индексы хиральности углеродной нанотрубки;

$L$  – длина углеродной нанотрубки;

$E_b$  – энергия связи;

$IP$  – потенциал ионизации;

$EA$  – сродство к электрону;

$W$  – работа выхода электронов;

$i$  – число кольцевых сегментов атомов углерода образующих остов нанотрубки;

$j$  – плотность тока автоэлектронной эмиссии;

$N$  – число атомов углерода в углеродной нанотрубке;

LUMO – низшая свободная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied molecular orbital);

HOMO – высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied molecular orbital);

$E_{LH}$  – энергетический зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями;

УНТ – углеродная нанотрубка;

ОУНТ – одностенная углеродная нанотрубка;

ук-ОУНТ – ультракороткая одностенная углеродная нанотрубка;

DFT – теория функционала плотности (density functional theory);

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### База данных фундаментальных параметров ультракороткой закрытой углеродной нанотрубки (5, 5)

Таблица 1.

Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$ , их скорректированные значения  $IP'$ ,  $EA'$ ,  $W'$  и зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ультракороткой закрытой ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$ , рассчитанные методом AM1.

$i$	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LH}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ
0	9.640	2.945	6.694	6.293	7.560	2.675	5.118
1	9.137	3.273	5.864	6.205	7.057	3.003	5.030
2	8.025	4.134	3.891	6.079	5.945	3.864	4.904
3	8.855	3.282	5.574	6.068	6.775	3.012	4.893
4	8.575	3.499	5.076	6.037	6.495	3.229	4.862
5	8.054	3.960	4.094	6.007	5.974	3.690	4.832
6	8.381	3.549	4.833	5.965	6.301	3.279	4.790
7	8.220	3.665	4.555	5.942	6.140	3.395	4.767
8	7.806	4.059	3.747	5.932	5.726	3.789	4.757
9	8.096	3.715	4.381	5.906	6.016	3.445	4.731
10	8.008	3.766	4.242	5.887	5.928	3.496	4.712
11	7.645	4.130	3.515	5.888	5.565	3.860	4.713
12	7.907	3.830	4.076	5.869	5.827	3.560	4.694
13	7.867	3.833	4.033	5.850	5.787	3.563	4.675
14	7.593	4.069	3.524	5.831	5.513	3.799	4.656
15	7.775	3.911	3.864	5.843	5.695	3.641	4.668
16	7.767	3.878	3.889	5.823	5.687	3.608	4.648
17	7.544	4.073	3.471	5.809	5.464	3.803	4.634
18	7.677	3.970	3.707	5.824	5.597	3.700	4.649
19	7.694	3.910	3.784	5.802	5.614	3.640	4.627
20	7.507	4.076	3.431	5.792	5.427	3.806	4.617
21	7.605	4.013	3.593	5.809	5.525	3.743	4.634
22	7.640	3.933	3.707	5.786	5.559	3.663	4.611

Окончание таблицы 1.

$i$	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LH}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ
23	7.481	4.075	3.406	5.778	5.401	3.805	4.603

Таблица 2.

Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$ , их скорректированные значения  $IP'$ ,  $EA'$ ,  $W'$  и зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ультракороткой закрытой ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$ , рассчитанные методом DFT в приближении LSDA.

$i$	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LH}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ
0	6.687	4.860	1.827	5.773	7.560	2.675	5.118
1	6.679	4.864	1.815	5.772	7.552	2.679	5.116
2	5.778	5.477	0.301	5.628	6.651	3.292	4.972
3	6.109	4.955	1.154	5.532	6.982	2.770	4.876
4	6.272	4.866	1.406	5.569	7.145	2.681	4.913
5	5.520	5.501	0.019	5.510	6.393	3.316	4.854
6	5.831	5.073	0.758	5.452	6.704	2.888	4.796
7	6.047	4.909	1.138	5.478	6.920	2.724	4.822
8	5.621	5.247	0.375	5.434	6.494	3.062	4.778
9	5.668	5.139	0.530	5.403	6.541	2.954	4.747
10	5.874	4.935	0.939	5.404	6.747	2.750	4.748
11	5.583	5.206	0.377	5.394	6.456	3.021	4.738
12	5.562	5.184	0.378	5.373	6.435	2.999	4.717
13	5.743	4.959	0.784	5.351	6.616	2.774	4.695
14	5.555	5.178	0.377	5.367	6.428	2.993	4.711
15	5.487	5.215	0.271	5.351	6.360	3.030	4.695
16	5.647	5.018	0.629	5.333	6.520	2.833	4.677
17	5.535	5.158	0.377	5.347	6.408	2.973	4.691
18	5.430	5.238	0.192	5.334	6.303	3.053	4.678
19	5.574	5.064	0.511	5.319	6.447	2.879	4.663
20	5.519	5.143	0.376	5.331	6.392	2.958	4.675
21	5.386	5.256	0.130	5.321	6.259	3.071	4.665
22	5.517	5.099	0.418	5.308	6.390	2.914	4.652
23	5.506	5.131	0.376	5.319	6.379	2.946	4.663

Таблица 3.

Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$ , их скорректированные значения  $IP'$ ,  $EA'$ ,  $W'$  и зазор между граничными орбиталями  $E_{LH}$  ультракороткой закрытой ОУНТ (5, 5) с числом сегментов  $i$ , рассчитанные методом DFT в приближении B3LYP.

$i$	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LH}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ
0	5.982	3.186	2.796	4.584	7.560	2.675	5.118
1	5.898	3.204	2.694	4.551	7.476	2.693	5.084
2	4.862	3.912	0.950	4.387	6.440	3.401	4.921
3	5.286	3.319	1.967	4.303	6.864	2.808	4.836
4	5.400	3.246	2.15	4.323	6.978	2.735	4.857
5	4.604	3.937	0.667	4.270	6.182	3.426	4.804
6	4.931	3.478	1.453	4.204	6.509	2.967	4.738
7	5.117	3.321	1.796	4.219	6.695	2.810	4.752
8	4.631	3.705	0.925	4.168	6.209	3.194	4.702
9	4.716	3.573	1.143	4.145	6.294	3.062	4.678
10	4.932	3.369	1.563	4.151	6.510	2.858	4.684
11	4.566	3.678	0.888	4.122	6.144	3.167	4.656
12	4.572	3.642	0.930	4.107	6.150	3.131	4.640
13	4.763	3.405	1.358	4.084	6.341	2.894	4.617
14	4.519	3.664	0.857	4.090	6.097	3.150	4.624
15	4.467	3.692	0.774	4.079	6.045	3.181	4.613
16	4.638	3.480	1.158	4.059	6.216	2.969	4.592
17	4.482	3.651	0.830	4.067	6.060	3.140	4.600
18	4.386	3.731	0.655	4.059	5.964	3.220	4.592
19	4.541	3.541	1.000	4.041	6.119	3.030	4.575
20	4.452	3.645	0.807	4.048	6.030	3.134	4.582
21	4.323	3.762	0.561	4.042	5.901	3.251	4.576
22	4.464	3.590	0.873	4.027	6.042	3.079	4.561
23	4.427	3.640	0.787	4.033	6.005	3.129	4.567

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ИК– спектр фуллерена C<sub>60</sub> в электрическом поле

Таблица 1.

ИК–спектр фуллерена C<sub>60</sub> в электрическом поле напряженностью  $E=0-0.5$  В/Å.  $\sigma$  – ширина полосы,  $\Delta$ - смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы.

Тип сим-метрии	$\nu$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0$ )	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.5$ В/Å)
H <sub>g</sub> (1)	260.9	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.8	-0.3	0.9
T <sub>3u</sub> (1)	339.1	0	1.3	0	1.3	0	1.4	0	1.5	-0.1	1.5
G <sub>u</sub> (1)	350.8	0	1.9	-0.1	1.9	-0.2	1.9	-0.3	1.9	-0.4	1.9
H <sub>u</sub> (1)	401.4	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.4	0.5
H <sub>g</sub> (2)	430.8	0	1.8	-0.1	1.8	-0.2	1.8	-0.4	2.1	-0.6	1.9
A <sub>g</sub> (1)	476.9	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0	-0.4	0	-0.6	0
G <sub>g</sub> (1)	479.7	0	1.2	-0.1	1.2	-0.2	1.3	-0.4	1.4	-0.7	1.6
T <sub>1u</sub> (1)	532.1	0	3.8	-0.1	3.8	-0.3	3.8	-0.6	3.8	-1.0	4.0
H <sub>u</sub> (2)	532.7	0	2.0	-0.2	2.0	-0.4	2.0	-0.7	2.0	-1.0	2.3
T <sub>3g</sub> (1)	559.2	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3
T <sub>1u</sub> (2)	563.8	-0.2	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.5	0.5	-0.7	0.6
G <sub>g</sub> (2)	569.9	0	1.6	0	1.6	-0.1	1.7	-0.3	1.9	-0.5	2.1

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )
T <sub>1g</sub> (1)	571.2	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.7	-0.3	0.6	-0.5	0.5
Hu(3)	669.3	-0.1	0.6	-0.1	0.6	-0.2	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6
Hg(3)	708.2	-0.1	2.3	-0.5	2.5	-1.0	2.9	-1.8	3.4	-2.8	4.1
T <sub>3u</sub> (2)	712.4	0	1.6	-0.1	1.5	-0.1	1.4	-0.3	1.4	-0.5	1.6
Hu(4)	733.1	-0.4	1.8	-1.4	1.5	-3.0	3.4	-5.1	5.7	-7.6	8.3
T <sub>3g</sub> (2)	735.9	-0.1	2.1	-0.3	3.2	-0.4	4.6	-0.4	5.9	-0.5	7.1
Gg(3)	745.0	-0.4	1.4	-0.9	1.8	-1.5	2.6	-2.1	3.1	-2.7	3.6
Gu(2)	746.3	0.6	1.0	1.5	1.4	2.4	1.9	3.2	2.2	3.8	2.3
Gu(3)	757.0	-0.1	0.9	-0.3	1.3	-0.5	2.2	-0.7	3.2	-0.9	4.2
Hg(4)	757.5	-0.2	0.9	-0.1	1.8	0.1	2.4	0.3	2.8	0.4	3.3
T <sub>3g</sub> (3)	796.1	-0.1	0.3	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4
T <sub>1g</sub> (2)	824.8	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.4	0.4	-0.6	0.4
T <sub>3u</sub> (3)	945.4	-0.4	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4	-0.4	0.3	-0.7	0.3
Gu(4)	946.8	-0.3	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6	-0.8	0.6	-1.0	0.7
Au	952.9	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.4	0	-0.6	0
Gg(4)	1056.0	-0.5	0.5	-0.4	0.6	-0.5	1.0	-0.5	1.5	-0.6	1.7
Hg(5)	1085.2	-0.3	0.9	-0.4	1.0	-0.6	1.1	-0.8	1.2	-1.2	1.1
T <sub>3u</sub> (4)	1154.4	-0.5	0.8	-0.4	0.7	-0.4	0.6	-0.4	0.8	-0.5	1.3

Окончание таблицы 1.

Тип симметрии	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma$ , $\text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )
T1u(3)	1161.2	-0.4	0.8	-0.5	0.8	-0.7	0.8	-0.9	0.8	-1.3	1.2
Hu(5)	1197.5	-0.4	1.4	-0.6	1.3	-0.8	1.4	-1.2	1.5	-1.8	2.0
Hg(6)	1224.1	-0.6	1.2	-0.7	1.3	-0.9	1.7	-1.3	2.2	-1.8	2.7
T1g(3)	1252.0	-0.4	0.4	-0.5	0.6	-0.7	0.6	-0.9	0.7	-1.4	0.3
Gu(5)	1286.0	-0.5	0.8	-0.6	1.0	-0.9	1.2	-1.2	1.5	-1.7	1.7
Gg(5)	1290.3	-0.3	0.9	-0.4	0.9	-0.5	0.9	-0.7	0.8	-1.0	0.8
T3g(4)	1317.1	-1.0	0.3	-1.7	0.6	-2.7	1.0	-3.8	1.6	-5.3	2.4
Hu(6)	1317.8	-0.3	1.9	0.1	2.9	0.2	4.0	0.4	5.3	0.5	6.8
Hg(7)	1410.6	-0.6	1.3	-1.3	1.6	-2.3	1.9	-3.5	2.4	-4.9	2.5
Gu(6)	1414.1	-0.4	0.8	-0.3	0.6	-0.5	0.9	-0.8	1.4	-1.3	2.2
T1u(4)	1423.3	-0.4	0.6	-0.4	0.9	-0.6	1.3	-0.7	1.9	-0.9	2.2
Ag(2)	1466.0	-0.3	0	-0.2	0	-0.1	0	0.1	0	0.4	0
Gg(6)	1487.3	-0.3	0.5	-0.6	0.5	-1.1	0.5	-1.6	0.5	-2.3	0.5
T3u(5)	1519.7	-0.3	0.6	-0.5	0.6	-0.9	0.6	-1.3	0.6	-1.7	0.6
Hu(7)	1555.1	-0.5	1.1	-1.0	1.3	-1.8	1.8	-2.8	2.6	-3.9	3.4
Hg(8)	1564.9	-0.2	1.0	-0.2	1.0	-0.4	1.3	-0.6	1.7	-0.7	2.4



## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### ИК– спектр фуллерена C<sub>70</sub> в электрическом поле

Таблица 1.

ИК–спектр фуллерена C<sub>70</sub> в электрическом поле напряженностью  $E=0-0.5$  В/Å.  $\sigma$  – ширина полосы,  $\Delta$ - смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы.

Тип сим-метрии	$\nu$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0$ )	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma$ , см <sup>-1</sup> ( $E=0.5$ В/Å)
E2'(1)	219.5	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.4	0.2
E1''(1)	245.6	0	0.1	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1
A1'(1)	253.6	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
E2'(2)	300.0	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.3	-0.6	0.1
E2''(1)	305.7	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4
A2''(1)	320.8	0	-	0	-	0.1	-	0.1	-	0.2	-
E1'(1)	325.2	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.3	0.3
A1''(1)	336.4	-0.1	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-
E1'(2)	359.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1
E2''(2)	383.0	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.2	-0.7	0.3
A1'(2)	395.8	-0.1	-	-0.2	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.5	-
E2''(3)	407.9	0	0.8	0	0.8	-0.1	0.8	-0.3	0.8	-0.5	0.8
E1''(2)	408.1	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0.1	-0.5	0.1

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)
E1'(3)	416.1	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3	-0.6	0.3
E2'(3)	426.6	0	0.5	0	0.5	-0.2	0.5	-0.3	0.5	-0.5	0.5
A1'(3)	439.6	0	-	-0.1	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-
A2''(2)	462.3	0	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.7	-	-0.6	-
E1''(3)	481.0	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.1	0.2
A2'(1)	488.2	-0.1	-	-0.1	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-
E1'(4)	504.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.2	-0.7	0.7	-1.0	0.4
E2'(4)	505.4	-0.1	0	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0.2
E2''(4)	514.9	0	0.8	-0.1	0.8	-0.2	0.8	-0.5	0.9	-0.7	0.9
E1''(4)	519.5	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2	-0.7	0.3
E1'(5)	524.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.7	0.1	-0.9	0.1
A1''(2)	534.0	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.8	-	-1.2	-
E2'(5)	535.6	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A2'(2)	547.6	-0.1	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.6	-
E1''(5)	549.6	-0.1	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.5	-0.6	0.5	-0.9	0.5
A2''(3)	551.7	0	-	-0.1	-	-0.2	-	-1.3	-	-0.6	-
E2''(7)	560.8	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A1'(4)	571.1	0	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)
E1'(6)	578.8	-0.1	0.7	-0.3	0.7	-0.5	0.7	-0.8	0.7	-1.2	0.7
A1''(3)	618.0	0	-	0	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-
A2'(3)	638.1	-0.1		-0.3		-0.7		-1.1		-1.8	
E2''(8)	638.4	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2
E1'(7)	645.2	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.6	0.4
E2'(6)	668.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2
E1'(8)	672.1	-0.1	0.8	-0.2	0.7	-0.3	0.7	-0.6	0.8	-10.5	-18.5
E1''(6)	678.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.8	0.2
E2'(7)	693.5	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.1	0.1	-1.7	0.1
E2''(9)	702.2	-0.1	0.4	-0.3	0.3	-0.7	0.3	-1.3	0.3	-2.1	0.1
A2''(4)	706.4	-0.4	-	-1.2	-	-2.4	-	-3.9	-	-5.7	-
A1'(6)	710.7	0.2	-	0.5	-	0.5	-	-0.3	-	-1.6	-
E1''(7)	712.3	-0.1	0.3	-0.4	0.3	-0.7	0.3	-0.9	1.7	-2.5	0.7
E2''(10)	721.4	-0.4	0.3	-1.6	0.4	-3.9	0.4	-7.3	0.2	-10	2.3
E2'(8)	724.3	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.9	0.7	-2.2	0.7
E1''(8)	726.3	-0.1	0.1	-0.5	0.1	-1.5	0.9	-2.1	0.7	-2.4	0.2
E2'(9)	728.5	-0.5	0	-1.8	0.3	-2.8	0.1	-3.5	0.2	-4.3	0
E2''(11)	733.2	-0.3	0.2	-1.2	0.1	-2.5	0.3	-4.0	0.5	-5.6	0.8

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )
E1'(9)	734.3	-0.2	0.4	-0.7	1.3	-1.4	2.5	-2.3	4.0	-3.4	5.6
A2'(4)	735.7	-0.2	-	-0.6	-	-1.0	-	-1.2	-	-1.7	-
A1''(4)	736.9	0.2	-	0.7	-	1.3	-	1.8	-	2.3	-
E2'(1)	219.5	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.4	0.2
E1''(1)	245.6	0	0.1	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1
A1'(1)	253.6	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
E2'(2)	300.0	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.3	-0.6	0.1
E2''(1)	305.7	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4
A2''(1)	320.8	0	-	0	-	0.1	-	0.1	-	0.2	-
E1'(1)	325.2	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.3	0.3
A1''(1)	336.4	-0.1	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-
E1'(2)	359.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1
E2''(2)	383.0	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.2	-0.7	0.3
A1'(2)	395.8	-0.1	-	-0.2	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.5	-
E2''(3)	407.9	0	0.8	0	0.8	-0.1	0.8	-0.3	0.8	-0.5	0.8
E1''(2)	408.1	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0.1	-0.5	0.1
E1'(3)	416.1	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3	-0.6	0.3
E2'(3)	426.6	0	0.5	0	0.5	-0.2	0.5	-0.3	0.5	-0.5	0.5

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)
A1'(3)	439.6	0	-	-0.1	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-
A2''(2)	462.3	0	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.7	-	-0.6	-
E1''(3)	481.0	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.1	0.2
A2'(1)	488.2	-0.1	-	-0.1	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-
E1'(4)	504.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.2	-0.7	0.7	-1.0	0.4
E2'(4)	505.4	-0.1	0	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0.2
E2''(4)	514.9	0	0.8	-0.1	0.8	-0.2	0.8	-0.5	0.9	-0.7	0.9
E1''(4)	519.5	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2	-0.7	0.3
E1'(5)	524.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.7	0.1	-0.9	0.1
A1''(2)	534.0	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.8	-	-1.2	-
E2'(5)	535.6	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A2'(2)	547.6	-0.1	-	-0.1	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.6	-
E1''(5)	549.6	-0.1	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.5	-0.6	0.5	-0.9	0.5
A2''(3)	551.7	0	-	-0.1	-	-0.2	-	-1.3	-	-0.6	-
E2''(7)	560.8	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A1'(4)	571.1	0	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-	-0.8	-
E1'(6)	578.8	-0.1	0.7	-0.3	0.7	-0.5	0.7	-0.8	0.7	-1.2	0.7
A1''(3)	618.0	0	-	0	-	-0.2	-	-0.3	-	-0.5	-

Продолжение таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ В/Å)
A2'(3)	638.1	-0.1		-0.3		-0.7		-1.1		-1.8	
E2''(8)	638.4	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2
E1'(7)	645.2	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.6	0.4
E2'(6)	668.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2
E1'(8)	672.1	-0.1	0.8	-0.2	0.7	-0.3	0.7	-0.6	0.8	-10.5	-18.5
E1''(6)	678.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.8	0.2
A1'(5)	687.9	0	-	-0.2	-	-0.4	-	-0.6	-	-1.0	-
E2'(7)	693.5	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.1	0.1	-1.7	0.1
E2''(9)	702.2	-0.1	0.4	-0.3	0.3	-0.7	0.3	-1.3	0.3	-2.1	0.1
A2''(4)	706.4	-0.4	-	-1.2	-	-2.4	-	-3.9	-	-5.7	-
A1'(6)	710.7	0.2	-	0.5	-	0.5	-	-0.3	-	-1.6	-
E1''(7)	712.3	-0.1	0.3	-0.4	0.3	-0.7	0.3	-0.9	1.7	-2.5	0.7
E2''(10)	721.4	-0.4	0.3	-1.6	0.4	-3.9	0.4	-7.3	0.2	-10	2.3
E2'(8)	724.3	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.9	0.7	-2.2	0.7
E1''(8)	726.3	-0.1	0.1	-0.5	0.1	-1.5	0.9	-2.1	0.7	-2.4	0.2
E2'(9)	728.5	-0.5	0	-1.8	0.3	-2.8	0.1	-3.5	0.2	-4.3	0
E2''(11)	733.2	-0.3	0.2	-1.2	0.1	-2.5	0.3	-4.0	0.5	-5.6	0.8
E1'(9)	734.3	-0.2	0.4	-0.7	1.3	-1.4	2.5	-2.3	4.0	-3.4	5.6

Окончание таблицы 1.

Тип сим-метрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ ( $E=0$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.1$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.2$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.3$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.4$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\Delta, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )	$\sigma, \text{см}^{-1}$ ( $E=0.5$ $\text{В}/\text{Å}$ )
A2'(4)	735.7	-0.2	-	-0.6	-	-1.0	-	-1.2	-	-1.7	-
A1''(4)	736.9	0.2	-	0.7	-	1.3	-	1.8	-	2.3	-
A1'(11)	1460.1	0.1	-	1.5	-	2.5	-	3.5	-	4.4	-
E1'(20)	1466.7	0	0	-0.3	0	-0.6	0	-1.2	0.4	-1.6	0
E2'(20)	1483.2	0	0.5	-0.4	0.5	-0.9	0.5	-1.6	0.5	-2.5	0.5
E1''(18)	1495.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.6	0.1	-1.2	0.2	-2.3	0.1
E2''(21)	1499.9	0	0.1	-1.3	0.1	-2.2	0	-3.2	0.1	-4.4	0
E2'(21)	1500.3	0	0.1	1.0	0.1	1.2	0.1	1.3	0.2	1.3	0.1
A1''(9)	1536.0	-0.2	-	-0.5	-	-1.5	-	-3.0	-	-4.9	-
E1'(21)	1551.3	-0.1	0.5	-1.3	0.4	-2.9	0	-5.0	0.4	-7.4	0.5
A2''(10)	1553.5	0	-	-2.4	-	-4.0	-	-5.8	-	-7.7	-
E2''(22)	1553.8	-0.1	1.3	-0.4	5.7	-0.9	7.2	-1.6	9.4	-2.6	11.3
E2'(22)	1553.8	0	0.2	0.5	3.2	0.3	4.8	-0.3	6.2	-1.1	7.7
E1''(19)	1556.4	0	0.2	0.7	0	1.0	0.3	1.2	0.5	1.2	0.6
A1'(12)	1558.1	0	-	0.6	-	0.9	-	1.1	-	1.3	-