

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Краснов Дмитрий Олегович

**Квантово-химическое моделирование электронно-механических
свойств нанотрубок**

1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель доктор технических наук, профессор Кольцова Элеонора Моисеевна, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный консультант доктор химических наук, профессор Дьячков Павел Николаевич, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии ФГБУН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Боженко Константин Викторович

ФГБУН ФИЦ ПХФ и МХ РАН, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии

доктор физико-математических наук
Николаев Александр Васильевич

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына, ведущий научный сотрудник лаборатории физики наноструктур и радиационных эффектов

Ведущая организация федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный университет".

Защита состоится 20 ноября 2024 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.Р.12 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.0.0.00
Кандидат технических наук, доцент

В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Нанотрубки – очень важные новые наноматериалы, характеристики которых варьируются в некоторых пределах. Миниатюрные размеры, уникальные физико-химические и электронные свойства мотивируют развитие данных исследований, способствуя повышению интереса инженеров и исследователей к нанотрубкам.

Самыми приоритетными направлениями нанотехнологий являются: изучение строения и свойств нанотрубок, разработка методов их синтеза, а также расширение сфер применения. На основе нанотрубок создают разнообразные электронные устройства вплоть до реализации компьютера, работа которого основана на использовании транзисторов исключительно на углеродных нанотрубках. Нанотрубки можно подвергать механической деформации: скручиванию, растяжению и сжатию вдоль оси, изгибу, сплющиванию. При этом физическими свойствами нанотрубок и работой электронных элементов на их основе можно управлять с помощью механических воздействий за счет изменения формы нанотрубок. Быстрое развитие этой экспериментальной области, называемой наноэлектромеханикой, ограничивается недостатком теоретических исследований электромеханических свойств трубок.

К настоящему времени были синтезированы разнообразные неуглеродные нанотрубки вплоть до трубок из благородных металлов и соединений переходных элементов. Теоретическое моделирование электронных и особенно электромеханических свойств данных наноматериалов становится чрезвычайно актуальной задачей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90215 Аспиранты.

Степень разработанности темы. Изучение электронных свойств нанотрубок в основном в мировой практике рассматривается применительно к свойствам углеродных нанотрубок. Наибольший вклад в практическое изучение свойств углеродных нанотрубок внесли S. Iijima, T.W. Ebbesen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, A.M. Rao, D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato и другие. Значительно меньше работ в области изучения электромеханических свойств углеродных нанотрубок, интеркалированных атомами переходных металлов. И практически отсутствуют работы по изучению свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов. Большое количество работ посвящено экспериментальным методам определения и изучения свойств нанотрубок, однако систематические теоретические расчеты их электромеханических свойств отсутствуют. Для таких расчетов лучше всего подходит разработанный П. Н. Дьячковым метод линеаризованных присоединённых цилиндрических волн.

Цель работы. На основе метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн модернизировать алгоритмы и разработать программный комплекс для расчета и предсказания электронно-механических свойств широкого класса нанотрубок из благородных и цветных металлов.

Задачи работы. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- Усовершенствовать алгоритмы расчета магнитного и электромагнитного полей в хиральных нанотрубках и создать программный комплекс для расчета свойств нанотрубок;
- Изучить способы ускорения квантохимического моделирования и осуществить оптимизацию вычислительного процесса;
- Провести квантово-механические расчеты магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках из благородных и цветных металлов;
- Изучить влияние спин-орбитального взаимодействия на электронные свойства нанотрубок из цветных и благородных металлов;
- Изучить влияние механических деформаций на электронное строение трубок из благородных металлов;
- Изучить электронный и спиновый транспорт в хиральных нанотрубках из благородных металлов.

Научная новизна.

- Развитие теории квантохимических расчетов электронных свойств нанотрубок любого состава методом линеаризованных присоединенных цилиндрических волн;
- Установлено, что для золотых, серебряных и медных нанотрубок количество каналов баллистического транспорта равно сумме индексов хиральности нанотрубок;
- Установлено, что спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых, которое убывает при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и нанотрубкам большего радиуса;
- Установлено, что с помощью механических деформаций нанотрубок можно управлять электронными свойствами платиновых и палладиевых трубок, регулируя ширину запрещенной зоны в палладиевых трубках и спиновую плотность состояний в платиновых нанотрубках;
- Установлено, что очень большие поля могут быть реализованы в нанобъемах с помощью наносолеоидов из хиральных нанотрубок.
- Установлено, что частоты низкоэнергетических собственных колебаний электромагнитного поля зависят от радиуса нанотрубок и лежат в рентгеновском диапазоне.

Теоретическая и практическая значимость. Разработан программный комплекс, состоящий из программных модулей, позволяющий проводить квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Полученные результаты расчетов свойств нанотрубок можно использовать при разработке новых способов их применения: золотые, серебряные и медные нанотрубки можно использовать в нанoeлектронике в качестве наносолеоидов и излучающих антенн; палладиевые и платиновые нанотрубки – в спинтронике в качестве датчиков.

Методология и методы исследования. Для проведения квантохимического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок, а именно для расчета электронной зонной структуры трубок, был использован метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Магнитные поля, возникающие в хиральных нанотрубках при прохождении через них постоянного электрического тока, были рассчитаны в соответствии с законом Ампера; а электромагнитные поля, генерируемые переменным током, в соответствии с законом Фарадея.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методы расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках;
2. Блок-схема алгоритмов для создания программных модулей расчета электромагнитных полей в хиральных нанотрубках;
3. Результаты моделирования электронной зонной структуры с учетом спин-орбитального взаимодействия нанотрубок различного типа из благородных и цветных металлов;
4. Результаты моделирования электронных свойств нанотрубок с внутренними нанопроводами из переходных металлов;
5. Результаты моделирования влияния механических деформаций на электронную структуру нанотрубок из благородных металлов;
6. Результаты моделирования магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках из благородных металлов.

Степень достоверности результатов. Достоверность и обоснованность полученных результатов заключается в использовании для квантово-механических расчетов свойств нанотрубок метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, который является расширением на трубки метода линеаризованных присоединенных плоских волн, – одного из теоретически наиболее обоснованных и точных методов расчета зонной структуры объемных твердых тел.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на различных международных научных конференциях, среди которых:

Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2023, 2022, 2018 г.), Международная научно-практическая конференция «EURASIASCIENCE» (Москва, 2023 г.), Международная научно-практическая конференция «Задачи и возможности международного трансфера инновационных технологий» (Калуга, 2023 г.), Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2018 г.).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в разработке программных модулей для расчета зонной структуры нанотрубок и проводил моделирование электронно-механических свойств всех представленных нанотрубок. Автором были написаны алгоритмы и программы для расчетов, произведены все вычисления, проанализированы и представлены полученные данные, сформулированы выводы, подготовлены материалы для публикации и выступлений на конференциях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, и 2 статьи в журнале из перечня ВАК. Получен акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс в РХТУ им. Д.И. Менделеева и подано заявление на получение свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы 145 страниц, включая 77 рисунков, 11 таблиц, библиографию из 101 наименования, два приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы в области методов получения нанотрубок из благородных металлов и изучения их свойств. Представлен обзор областей применения нанотрубок, состоящих из каждого рассматриваемого благородного металла. Рассмотрены различные существующие программные комплексы, с помощью которых были проведены расчеты свойств углеродных нанотрубок. Описаны особенности, плюсы и минусы таких программ, а также проведено сравнение с разрабатываемым нами программным комплексом.

Во второй главе представлен метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, который был использован нами для моделирования свойств нанотрубок, а также метод расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках.

Электронное строение молекулы, согласно положениям квантовой механики, можно определить из ее одноэлектронной волновой функции ψ_n . Эта волновая функция зависит от координат всех электронов молекулы. Энергии E_n и волновые функции ψ_n можно определить из стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (1)$$

где \hat{H} - полный электронный гамильтониан системы;

Волновые функции можно представить в виде линейных комбинаций других базисных функций:

$$\psi_n = \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\alpha}. \quad (2)$$

Выбор базисных функций фактически и определяет существо расчетного метода. Например, в методе линейной комбинации атомных орбиталей для молекул или кристаллов это атомные орбитали. В методе плоских волн для твердых тел это плоские волны, а для цилиндрических соединений (нанотрубок) удобно выбирать цилиндрические волны. В этом и состоит основная идея метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, обеспечивающая быструю сходимость разложений (2) в случае нанотрубок.

Джон Кларк Слэтер в 1937 году для упрощения расчета зонных структур предложил разделить пространство кристалла на межатомные области и области атомов. Каждый из атомов окружается сферой. В их окрестностях потенциал U считается сферически симметричным, зависящим только от расстояния до ядра. В пространстве между сферами электронный потенциал изменяется существенно медленнее, чем в области атомов, и считается постоянным. Благодаря этому приближению можно разбить задачу решения уравнения Шредингера на подзадачи:

- Решение уравнения для межсферной области (3) в цилиндрической системе координат:

$$\left\{ - \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] + U(R) \right\} \Psi(Z, \Phi, R) = E\Psi(Z, \Phi, R); \quad (3)$$

- Решение уравнения для маффин-тин области в сферической системе координат и представление базисных функций в виде (4):

$$\Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] Y_{lm}(\theta, \varphi); \quad (4)$$

- Сшивка решений уравнения на границах маффин-тин сфер и выражение функций одной системы координат через другую (5):

$$\begin{aligned} \Psi_{II}(r, \theta, \varphi, k, P, M, N) \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} e^{i(k_p z_{\alpha} + M\Phi_{\alpha})} e^{ik_p r \cos \theta} (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} [C_{MN}^J J_{m-M}(k_{|M|,N} R_{\alpha}) \\ + C_{MN}^Y Y_{m-M}(k_{|M|,N} R_{\alpha})] J_m(k_{|M|,N} r \sin \theta) e^{im\varphi}; \end{aligned} \quad (5)$$

- Вычисление интегралов перекрытия и элементов матрицы Гамильтониана.

Для нахождения электронно-механических свойств нанотрубок любого состава необходимо по полученным соотношениям составить алгоритмы расчета и разработать программный комплекс.

Спин-орбитальное взаимодействие очень важно для количественного описания свойств тяжелых элементов. Мы исходим из двухкомпонентного гамильтониана (6).

$$H = H_0 + H_{S-O}. \quad (6)$$

Первый член включают операторы кинетической и потенциальной энергии и соответствуют нерелятивистскому оператору. Последнее слагаемое – это оператор спин-орбитального взаимодействия, под влиянием которого возможно смещение и расщепление вырожденных по спину энергетических уровней, и таким образом, приводящие к уточнению зонной картины.

Нерелятивистская часть гамильтониана вносит основной вклад в энергию, поэтому можно использовать следующую процедуру. На первом этапе, используя нерелятивистский метод ЛПЦВ, вычисляются собственные энергии и волновые функции. Затем базис удваивается путем включения спина и вычисляются матричные элементы H_{S-O} в новом спинорном базисе. Расчеты интегралов с оператором H_{S-O} облегчаются тем, что базисные функции являются произведениями радиальных функций и сферических гармоник в маффин-тин областях.

Прохождение постоянного электрического тока в хиральной нанотрубке сопровождается циклическим вращением электронов вокруг ее оси, что приводит к генерации постоянного магнитного поля, которое согласно закону Фарадея, можно найти следующим образом:

$$B = \mu_0 v j = 4\pi 10^{-7} v j. \quad (7)$$

Внутри соленоида магнитное поле не зависит от его диаметра и расстояния от оси, а определяется величиной тока j и числом v оборотов тока вокруг оси соленоида в расчете на единицу длины. Снаружи магнитное поле равно нулю.

В нанотрубках длина свободного пробега электронов обычно больше, чем длина самой трубки, и электронный транспорт – баллистической, описываемый формализмом Ландауэра, рассчитывается уравнением:

$$j = G_0 N_F U, \quad (8)$$

где U – приложенное напряжение, N_F – число каналов проводимости, G_0 – квант проводимости. Объединив уравнения (7) и (8), получаем выражение для магнитного поля в хиральной трубке под действием постоянного напряжения и тока:

$$B = n 0.974 v N_F U \approx n v (n_1 + n_2) U. \quad (9)$$

Прохождение переменного электрического тока через хиральные нанотрубки вызывает новый эффект – генерацию переменного электромагнитного поля, который рассчитывался с помощью известных уравнений:

$$B_z(r) = \frac{J_0(kr)\mu_0\nu(n_1+n_2)G_0U_0}{J_0(kR)}, \quad (10)$$

$$E_\varphi(r) = \frac{cJ_1(kr)\mu_0\nu(n_1+n_2)G_0U_0}{J_0(kR)}, \quad (11)$$

$$f(B_z) = f(E_\varphi) = \frac{\delta c}{2\pi R}. \quad (12)$$

Здесь f – частота колебаний электромагнитного поля; U_0 – амплитуда приложенного переменного напряжения; B_z – компонента аксиального магнитного поля, а E_φ – азимутального электрического поля.

В третьей главе представлены алгоритмы для расчета электронных свойств нанотрубок любого состава и дано описание разработанного программного комплекса.

Расчет электронного строения нанотрубок включает в себя четыре основных этапа (рисунок 1):

- Задание исходных данных для расчета – координат атомов в элементарной ячейке.
- Решение атомной задачи, т.е. нахождение электронных энергий и волновых функций изолированных атомов.
- Выбор набора базисных функций для основного расчета.
- Квантово-механический расчет электронной структуры нанотрубки.



Рисунок 1 - Общая схема расчета

Для осуществления квантово-механического расчета необходимо сформировать файл входных данных, который должен содержать следующие данные:

- Название осуществляемого расчета.
- Индексы хиральности нанотрубки N и M , которые вместе с длиной связи определяют ее геометрию.
- Радиусы внешнего и внутреннего цилиндрических энергетических барьеров.
- Максимальное значение энергии базисной линейризованной цилиндрической волны.
- Точность вычисления двойных интегралов.
- Начальное количество точек расчета в зоне Бриллюэна.
- Нужно ли осуществлять расчет по полной зоне Бриллюэна или ограничиться положительными значениями волнового вектора k .
- Минимальное и максимальное значение энергий для отображения на графиках зонной структуры и плотностей электронных состояний

После того, как введены исходные данные, производится решение атомной задачи (рисунок 2). На данном этапе происходит:

- Расчет атомных потенциалов.
- Решение радиального уравнения Шредингера или Дирака для изолированных атомов.
- Расчет сплайна электронной плотности.
- Расчет влияния соседних атомов.

После решения атомной задачи производится выбор набора базисных функций для основного расчета (рисунок 3). Он состоит из следующих этапов:

- Предварительный поиск корней базовых функций.
- Предварительный поиск базовых функций.
- Уточнение и поиск окончательного набора корней базовых функций.
- Решение уравнений Бесселя.
- Вычисление окончательного набора базисных функций.



Рисунок 2 - Блок-схема решения атомной задачи

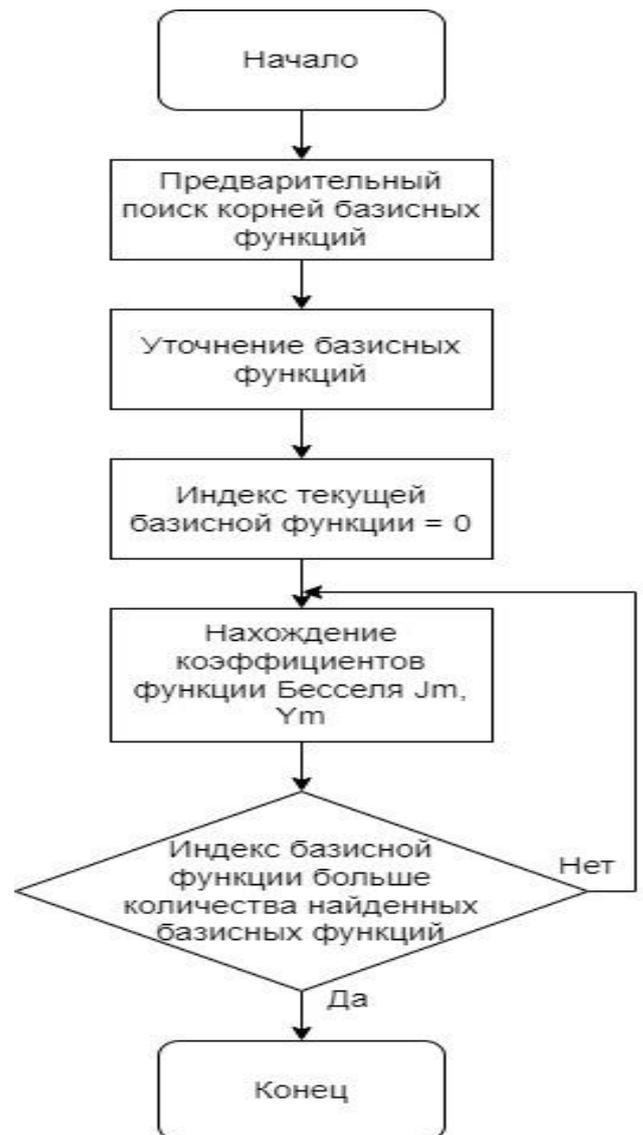


Рисунок 3 - Блок-схема поиска базисных функций

Затем выполняется квантово-механический расчет электронной структуры нанотрубки (рисунок 4), который включает следующие этапы:

- Расчет приращения волнового вектора.
- Вычисление матричных элементов гамильтониана и перекрывания.
- Решение секулярного уравнения.
- Расчет спин-орбитального взаимодействия.
- Расчет магнитного и электромагнитного полей в хиральных нанотрубках.

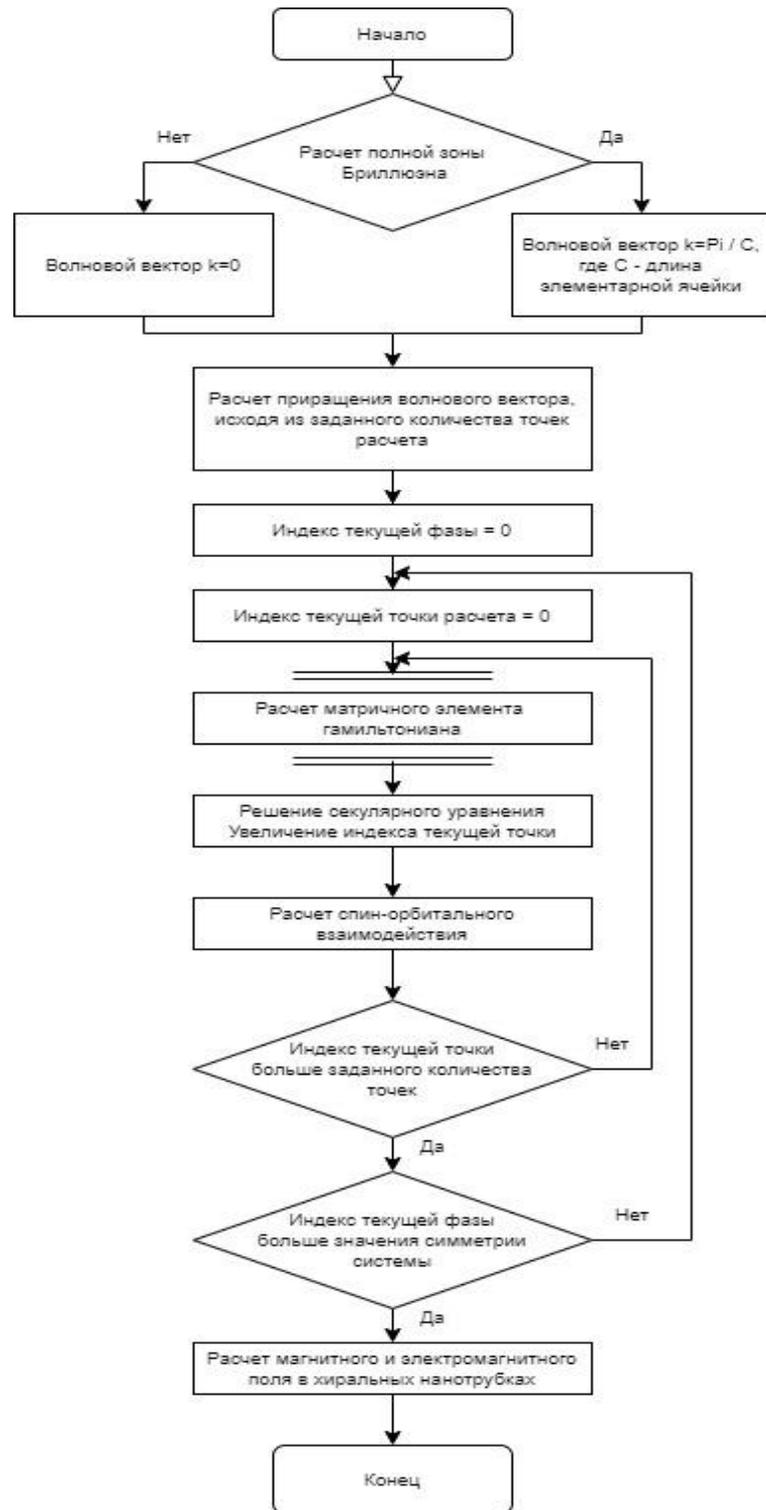


Рисунок 4 - Блок-схема квантово-механического расчета

В зависимости от количества базисных функций увеличивается размер матрицы гамильтониана, что сильно влияет на время моделирования свойств нанотрубок. С ростом размера нанотрубки, количества точек расчета в зоне Бриллюэна и максимальной энергии базисных функций увеличивается необходимое для расчета свойств нанотрубки число самих базисных функций. Для золотой нанотрубки (5, 3) количество базисных функций необходимых

для квантово-механического расчета примерно составляет 180 единиц, а время моделирования с использованием только параллельных вычислений составляет порядка 45-50 часов (рисунок 5). Поэтому возникла задача организации дополнительной оптимизации расчетов, уменьшающих время моделирования свойств нанотрубок.

Поскольку вычисление матричных элементов гамильтониана занимает основное время расчета был использован метод адаптивного табулирования – алгоритм аппроксимации нелинейных зависимостей. Метод основан на множественных линейных регрессиях, которые динамически добавляются по мере обнаружения дополнительной информации. Он является

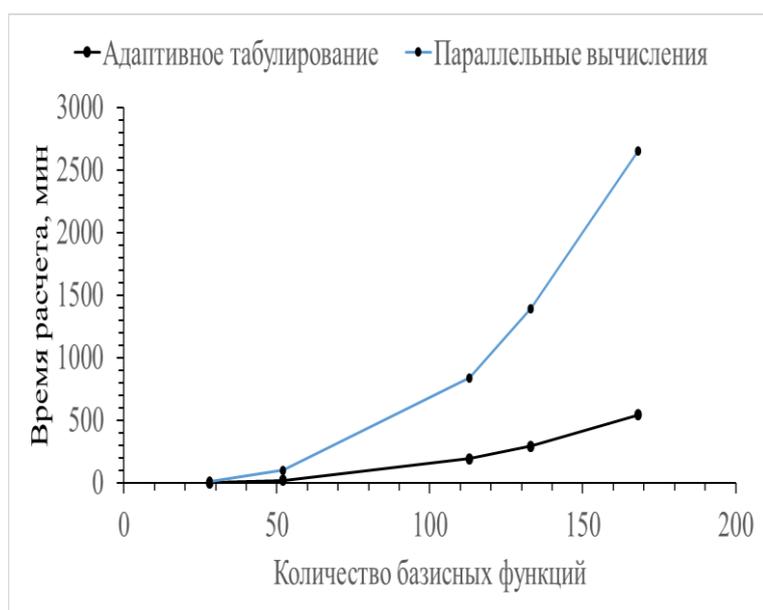


Рисунок 5 - Зависимость времени расчета от количества базисных функций на примере золотой нанотрубки (5, 3)

адаптивным, поскольку он динамически добавляет новые линейные регрессии в хранилище возможных точек поиска. На рисунке 5 представлена зависимость времени квантохимического расчета электронных свойств нанотрубок в зависимости от числа базисных функций. Синей линией обозначено время расчета при использовании только параллельных вычислений, а черной – с добавлением адаптивного табулирования. Можно заметить, что время квантохимического моделирования при базисе 180 функций теперь составляет порядка 10 часов, что в 4-5 раз меньше, чем с использованием только параллельных расчетов. Это ускорение позволяет провести большее количество расчетов свойств нанотрубок с различными характеристиками.

В четвертой главе представлены результаты моделирования электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов: золотых, серебряных, платиновых, палладиевых и медных.

В автореферате представлен один из результатов расчета спин-зависимой зонной структуры и плотностей электронных состояний золотой нанотрубки (5,3) радиуса 3,23 Å от центра ($k = 0$) до границы ($k = \pi/h$) зоны Бриллюэна (рисунок 6). Здесь на рисунке 6 слева приведены дисперсионные кривые, а справа - плотности состояний. Для большей наглядности в верхней части рисунков результаты для окрестности уровня Ферми представлены в увеличенном

масштабе энергии. Пунктирные и сплошные линии соответствуют поляризации α и β спинов вдоль оси нанотрубки в направлениях Z и $-Z$.

Результаты расчета представляются в очень простой форме в виде десяти заполненных и одной полузаполненной зоны. Сопоставление с данными нерелятивистского расчета показывает, что спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых. Для дисперсионной кривой, пересекающей уровень Ферми, это

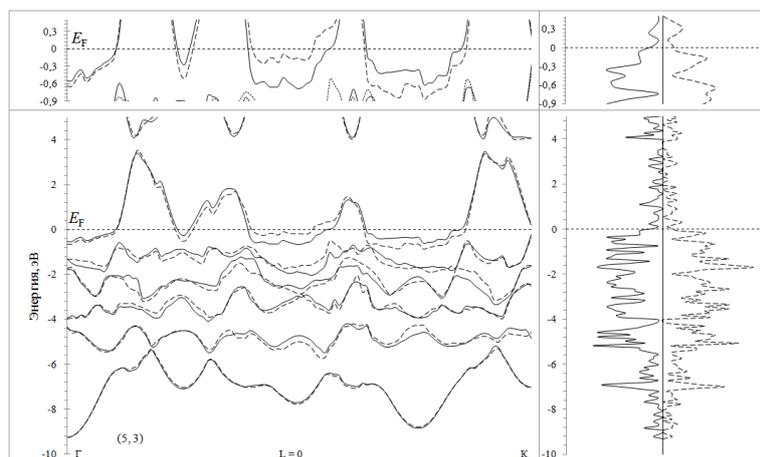


Рисунок 6 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (5,3)

расщепление достигает 0,5 эВ, убывая по мере перехода к внутренним состояниям валентной зоны. Для полосы, расположенной ниже -5 эВ, это расщепление на порядок меньше. На основании расчетов установлено, что для всех исследованных трубок характерно равенство числа каналов баллистического транспорта сумме индексов хиральности нанотрубки,

что согласовывается с экспериментальными результатами изучения электропроводности золотых нанотрубок.

Согласно расчетам все золотые, серебряные и медные нанотрубки обладают металлическим типом электронного строения. Для них были рассчитаны магнитные и электромагнитные поля в хиральных нанотрубках из атомов этих металлов. Результаты расчетов магнитного поля представлены в таблице 1. Из таблицы 1 следует, что значения магнитного поля в медных трубках ряда $(5, n_2)$ лежат в интервале 7.2–16.2 Тл/В. Они возрастают до значений в 11.9–82.6 Тл/В за счет роста числа витков тока и количества каналов проводимости N_F при переходе к нанотрубкам большего радиуса ряда $(10, n_2)$. Наибольшие значения магнитных полей в хиральных нанотрубках наблюдаются в медных трубках.

Таблица 1 - Значения магнитного поля в неограниченных по длине хиральных нанотрубках

n_1, n_2	N_F	B/U , Тл/В (Au)	B/U , Тл/В (Ag)	B/U , Тл/В (Cu)
(5, 1)	6	10,94	11,29	12,79
(5, 2)	7	7,36	7,60	8,61
(5, 3)	8	13,88	14,32	16,23
(5, 4)	9	6,19	6,39	7,24
(10, 1)	11	41,78	43,12	48,86
(10, 2)	12	21,88	22,58	25,59
(10, 3)	13	18,66	19,26	21,82

Продолжение таблицы 1

n1, n2	NF	V/U, Тл/В (Au)	V/U, Тл/В (Ag)	V/U, Тл/В (Cu)
(10, 4)	14	14,73	15,20	17,22
(10, 5)	15	10,16	10,48	11,88
(10, 6)	16	27,76	28,65	32,46
(10, 7)	17	70,67	72,93	82,64
(10, 8)	18	12,39	12,79	14,49
(10, 9)	19	13,10	13,52	15,32

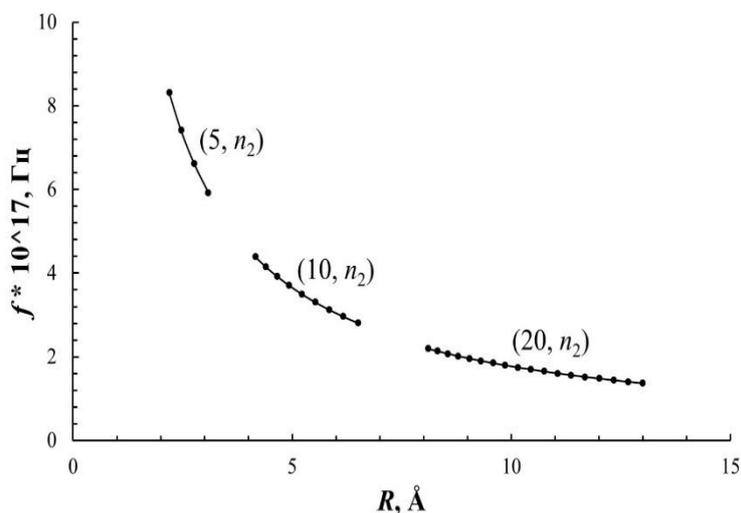


Рисунок 7 - Собственные частоты колебаний электромагнитного поля в медных трубках ряда $(5, n_2)$, $(10, n_2)$ и $(20, n_2)$

На рисунке 8 изображены радиальные зависимости компонент магнитного и электрического полей для нанотрубок ряда $(5, n_2)$. На границе нанотрубок магнитное поле B_z совпадает с полем B_0 , возникающим при прохождении постоянного тока. Максимальное по абсолютной величине магнитное поле – в центре трубки при $r = 0$. С увеличением r магнитное поле ослабевает, принимает нулевое значение, меняет знак и возрастает, как это следует из оценки $B_z(r) \sim J_0(kr)$ и изменения функции Бесселя нулевого порядка $J_0(kr)$ в зависимости от r .

Расчеты показали, что палладиевые нанотрубки проявляют металлические и полупроводниковые свойства, а платиновые квазиметаллические с сильной спиновой зависимостью электронного транспорта. Нами рассчитано влияние механических деформаций на электронные свойства нанотрубок. Как показали расчеты в случае платиновой нанотрубки $(5, 3)$ плотность состояний мобильных электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ с разными спинами можно менять с помощью крутильных, одноосных и однородных деформаций, как это показано на рисунке 9. Кручение палладиевой нанотрубки $(5, 3)$ с положительными и отрицательными значениями $\Delta\omega$ соответствует увеличению и уменьшению хиральности. Изменение ω примерно

На рисунке 7 приведены частоты низкоэнергетических собственных колебаний электромагнитного поля в зависимости от радиуса нанотрубок. Видно, что медные трубки излучают в рентгеновском диапазоне $f = (1-9) \times 10^{17}$ Гц, и уменьшение радиуса трубки сопровождается ростом частоты поля. Собственные частоты $(5, n_2)$ нанотрубок смещены в высокочастотную область относительно частот трубок ряда $(10, n_2)$ и $(20, n_2)$.

на ± 1 град приводит к быстрому увеличению $N_F(\beta)|_{k>0}$ и выравниванию концентрации мобильных α - и β -электронов.

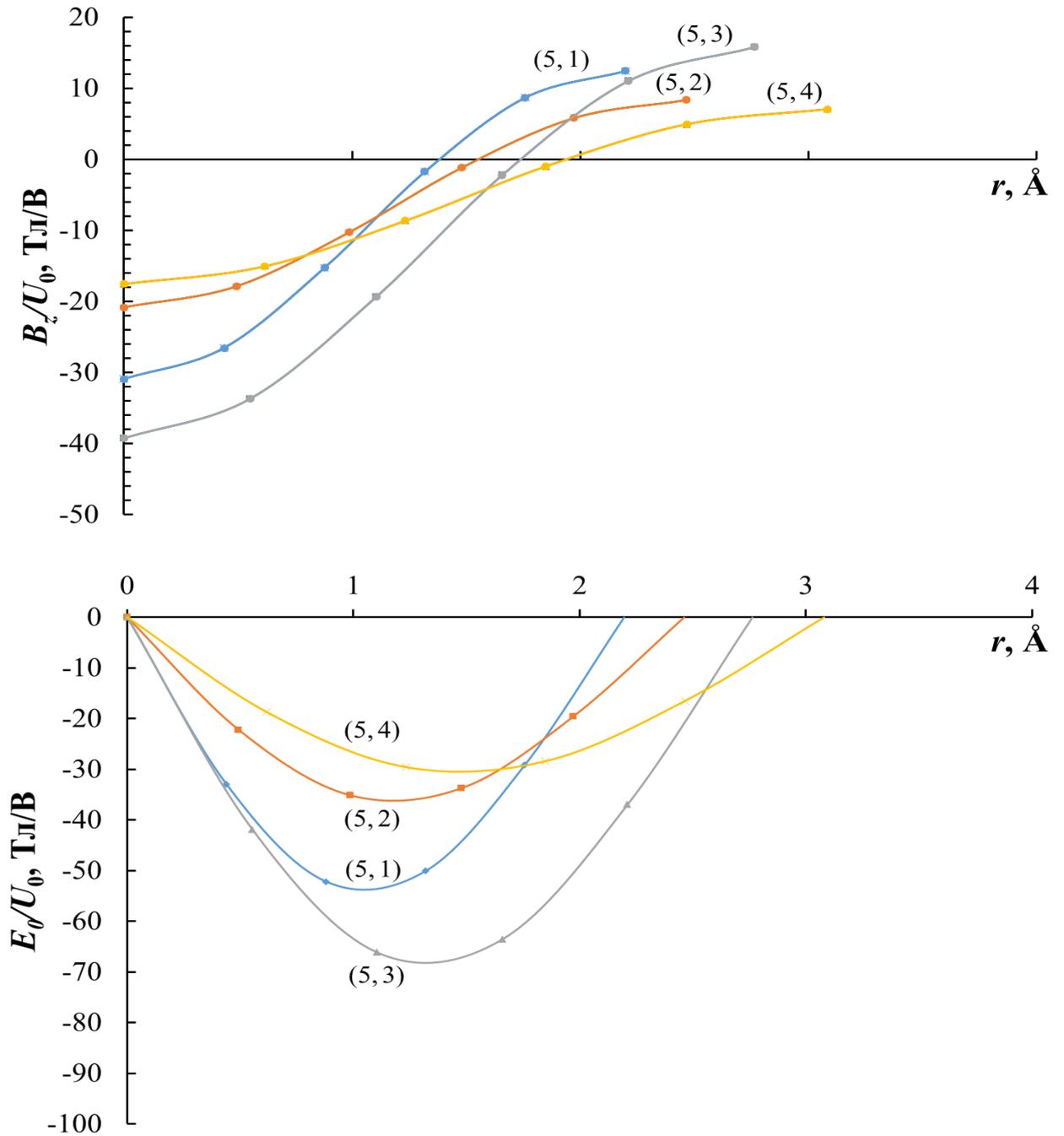


Рисунок 8 - Радиальные зависимости компонент магнитного и электрического полей медных (5, n2) трубок

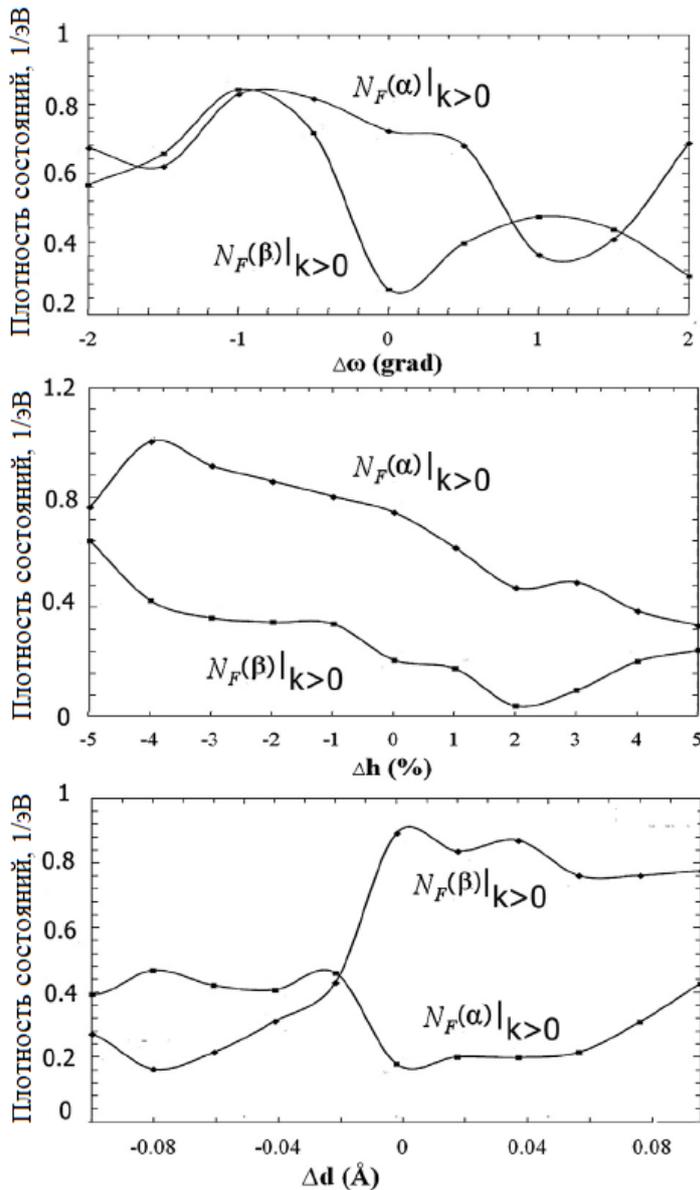


Рисунок 9 - Изменение плотности электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ на уровне Ферми в случаях крутильных и одноосных деформаций, а также изменение длины связи Pt-Pt в хиральной платиновой нанотрубке (5, 3). Здесь $\Delta\omega > 0$ при увеличении хиральности и $\Delta\omega < 0$ при уменьшении; $\Delta h > 0$ при растяжения и $\Delta h < 0$ при сжатии; $\Delta d > 0$ при растяжении и $\Delta d < 0$ при сжатии

В пятой главе представлены результаты моделирования электронных свойств углеродной нанотрубки (10, 0), внутренняя область которой заполнена переходными металлами. Для интерпретации электронной структуры интеркалированных переходными металлами углеродных нанотрубок, первоначально рассчитана зонная структура изолированных металлических стержней.

Скручивание трубки (5, 3) с $\Delta\omega \pm 2$ град позволяет удвоить суммарную плотность состояний $N_F = N_F(\alpha) + N_F(\beta)$ на уровне Ферми. Одноосное сжатие платиновой нанотрубки (5, 3) в пределах 5% приводит к увеличению $N_F(\alpha)$ и $N_F(\beta)$, а аналогичное растяжение – к уменьшению $N_F(\alpha)$ и $N_F(\beta)$. В исследованном диапазоне деформаций выполняется неравенство $N_F(\alpha)|_{k>0} > N_F(\beta)|_{k>0}$. Одноосное сжатие и растяжение нанотрубки (5, 3) в пределах $\Delta h \pm 5\%$ приводят к колебательному увеличению и уменьшению N_F . Всестороннее сжатие нанотрубки с $|\Delta d| < 0,1 \text{ \AA}$ вызывает быстрое уменьшение $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и увеличение $N_F(\beta)|_{k>0}$, концентрации мобильных α и β электронов становятся равными при $\Delta d = -0,02 \text{ \AA}$. Равномерное сжатие и растяжение нанотрубки с изменением d приводит к уменьшению и увеличению N_F соответственно.

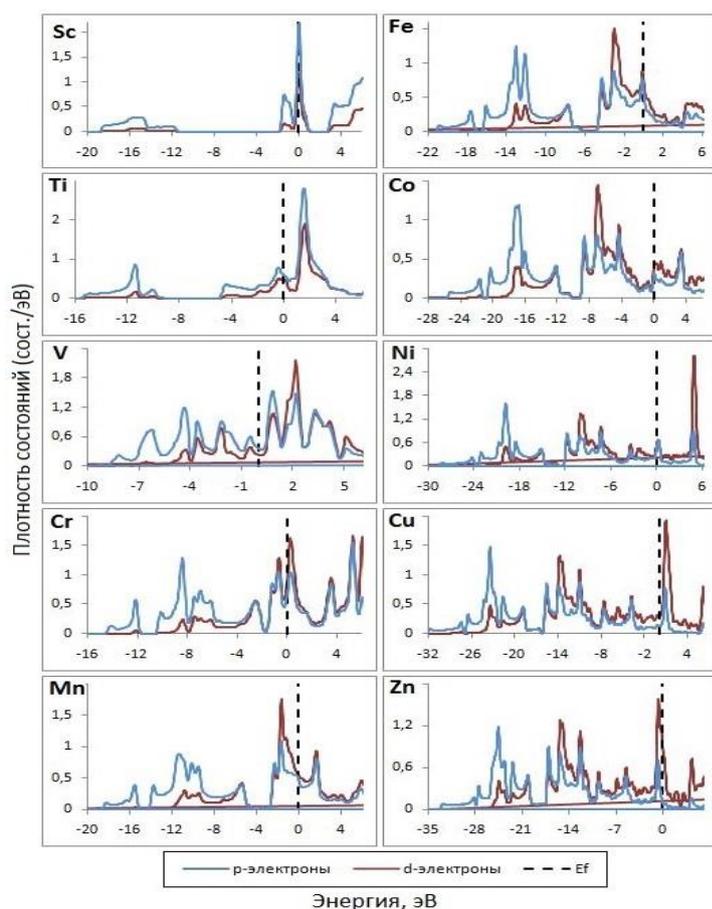


Рисунок 10 - Парциальные плотности состояний электронов металлических сердечников

На рисунке 10 приведены парциальные плотности электронных состояний для нанопроводов из десяти переходных металлов, с геометрии приведенной на рисунке 10. Пунктирной линией обозначен уровень энергии Ферми. Видно, что плотность состояний на уровне Ферми не равна нулю, что свидетельствует о металлическом характере электропроводности нанопроводов. Во всех сердечниках вклады p-электронов и d-электронов в общую электрическую проводимость приблизительно равны.

По результатам расчета структуры элементарной ячейки, построено трёхмерная геометрия углеродной нанотрубки с внутренними нанопроводами из трех атомов

переходных металлов в поперечном сечении (рисунок 11).

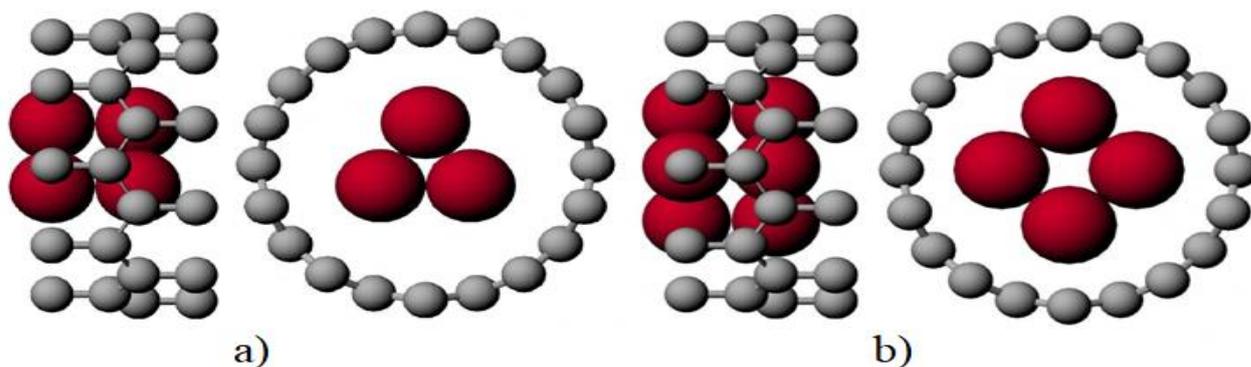


Рисунок 11 - Элементарная ячейка углеродной нанотрубки (10, 0), интеркалированной нанопроводами (а) с тремя и (б) четырьмя атомами металла в поперечном сечении

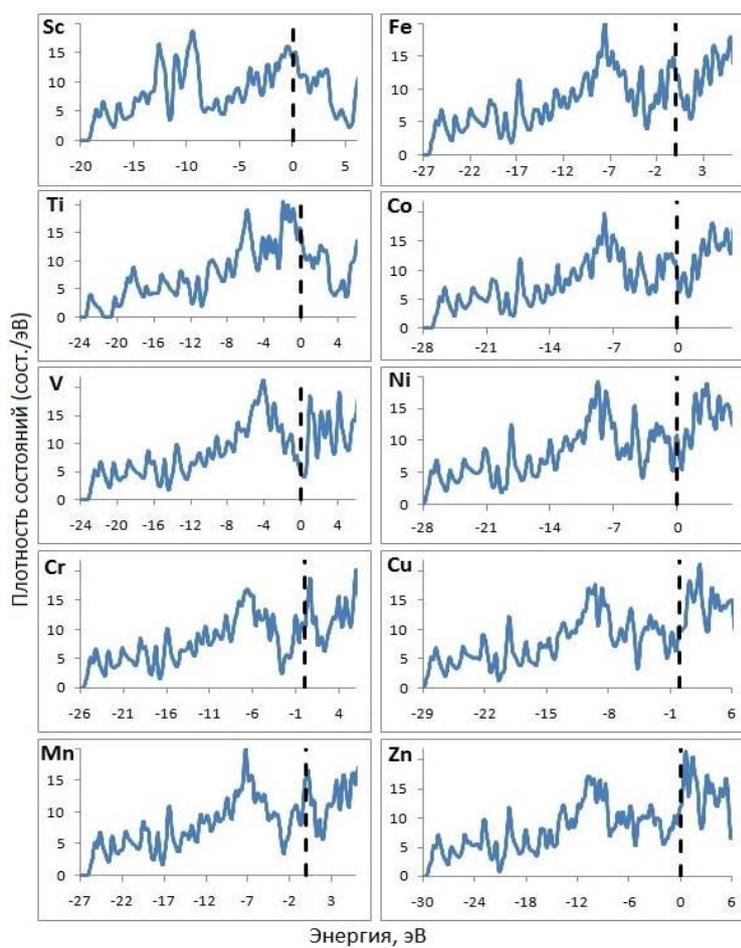


Рисунок 12 - Плотность состояний электронов углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех атомов переходных металлов в поперечном сечении

На рисунке 12 представлен график плотности состояний электронов углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех атомов переходных металлов. Электрическая проводимость интеркалированной нанотрубки прямо пропорциональна количеству электронов на уровне Ферми. Поэтому из приведенных данных в таблице 2 следует, что для получения нанопроводов с высокой проводимостью в качестве интеркалянта лучше всего использовать Ti, если в поперечном сечении нанопровода четыре атома металла, а Mn – в случае с тремя атомами. Нанотрубки с добавлением V, наоборот, во всех случаях проявляет наименьшую электропроводимость.

Таблица 2 - Значения плотности состояний (сост./эВ) на уровне Ферми в углеродных нанотрубках, интеркалированных переходными металлами

Переходный металл	Количество атомов металла в поперечном сечении	
	3	4
Значения плотности состояний (сост./эВ)		
Sc	14,46	16,08
Ti	15,01	19,63
Zn	12,14	13,55
V	4,98	4,59
Mn	15,19	11,69
Cu	10,56	16,27
Ni	9,75	14,32
Fe	12,50	12,68
Cr	10,16	13,07
Co	7,71	13,16

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена переработка программного комплекса для расчета электронного строения нанотрубок любого состава на язык C++ с использованием алгоритмов стандартной библиотеки. Осуществлена оптимизация и ускорение времени счета квантово-химического моделирования путем использования алгоритма адаптивного табулирования при вычислении интегралов матриц Гамильтониана.

2. Разработан программный модуль для учета для спин-орбитального взаимодействия при расчете электронного строения нанотрубок.

3. Установлено, что спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубках из благородных металлов проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых с энергиями до 0,5 эВ. Оно убывает при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и нанотрубкам большего радиуса. Установлено, что золотые, серебряные и медные нанотрубки обладают металлическим типом электронного строения. Палладиевые трубки проявляют и полупроводниковые свойства. Платиновые нанотрубки – полуметаллические с сильной спиновой зависимостью электронного транспорта.

4. Установлено, что для золотых, серебряных и медных нанотрубок количество каналов баллистического транспорта равно сумме индексов хиральности нанотрубок.

5. Показано как с помощью механических деформаций нанотрубок можно управлять электронными свойствами платиновых и палладиевых нанотрубок, регулируя ширину запрещенной зоны в палладиевых трубках и спиновую плотность состояний в платиновых нанотрубках. Благодаря этим эффектам данные нанотрубки можно использовать в спинтронике в качестве датчиков давления или силы.

6. Разработан алгоритм и программный модуль расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках. На основе данных методов и результатов расчетов зонных структур хиральных нанотрубок рассчитаны магнитные и электромагнитные поля. Установлены зависимости между геометрией, баллистическим электронным транспортом и магнитными полями, генерируемыми при прохождении постоянного электрического тока, что важно для понимания поведения этих нанотрубок в качестве излучающих систем. Показано, что очень большие поля могут быть реализованы в нанобъемах с помощью наноантенн из хиральных нанотрубок. Собственные частоты компонентов поля лежат в рентгеновском диапазоне.

7. Расчет зонной структуры, полной и парциальной плотности углеродной нанотрубки (10, 0), интеркалированной атомами десяти переходных металлов показал, что для получения нанопроводов с высокой проводимостью в качестве интеркалянта лучше всего использовать Ti, если в поперечном сечении нанопровода четыре атома металла, а Mn – в случае с тремя атомами.

Нанотрубки с добавлением V наоборот, во всех случаях проявляет наименьшую электропроводимость.

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Полученные в данной работе результаты квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов могут быть использованы при разработке новых способов их применения: золотые, серебряные и медные нанотрубки можно использовать в наноэлектронике в качестве наносолеоидов и излучающих антенн; палладиевые и платиновые нанотрубки – в спинтронике в качестве датчиков.

Перспективы по дальнейшей разработке темы.

Дальнейшее развитие темы диссертации возможно по следующим направлениям: переход от маффин-тин приближения к методу полного потенциала; изучение магнитных и электромагнитных свойств нанотрубок конечной длины.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. D'yachkov P. N., Krasnov D. O. Electronic and transport properties of deformed platinum nanotubes calculated using relativistic linear augmented cylindrical wave method // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – V. 720. – P. 15-18. DOI 10.1016/j.cplett.2019.02.006 (**Q2, Web of Science, Scopus**)
2. Krasnov D. O., Khoroshavin L. O., D'yachkov P. N. Spin—Orbit Coupling in Single-Walled Gold Nanotubes // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 64. – P. 108-113. DOI 10.1134/S0036023619010145 (**Q3, Scopus**)
3. Khoroshavin L.O., Krasnov D.O., Kol'tsova E.M., et al. Electronic properties of achiral and chiral gold nanotubes // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – T. 62. – С. 783-789. DOI 10.1134/S0036023617060110 (**Q3, Scopus**)
4. Краснов Д. О., Кольцова Э. М. Изучение генерации магнитного поля в хиральных медных нанотрубках // *Computational nanotechnology*. – 2022. – Т. 9. – С. 17-21. DOI 10.33693/2313-223X-2022-9-4-17-21 (**ВАК**)
5. Краснов Д. О., Женса А. В., Кольцова Э. М. Магнитные свойства хиральных медных нанотрубок // *Computational nanotechnology*. – 2022. – Т. 9. – С. 68-72. DOI 10.33693/2313-223X-2022-9-3-68-72 (**ВАК**)
6. Краснов Д. О., Сидоренко Н. В. Электронные свойства хиральных платиновых нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия // *LVIII Международная научно-практическая конференция “EURASIASCIENCE”*. – 2023. – С. 52-55.
7. Краснов Д. О., Хорошавин Л. О. Моделирование электронных свойств однослойных углеродных нанотрубок с дефектами замещения // *Международная научно-практическая конференция «Задачи и возможности международного трансфера инновационных технологий»*. – 2023. – С. 143-147.
8. Краснов Д. О. Электронные и транспортные свойства деформированных палладиевых нанотрубок // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37. – № 17. – С. 46-49.
9. Краснов Д. О., Сидоренко Н. В., Дьячков П. Н., и др. Генерация электромагнитного поля в хиральных медных нанотрубках // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37. – № 4. – С. 109-111.
10. Краснов Д. О., Кольцова Э. М. Электронные свойства золотых и серебряных нанотрубок // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2022. – Т. 36. – № 11. – С. 60-63.