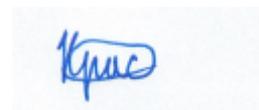


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Кольцова Элеонора Моисеевна

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор

Дьячков Павел Николаевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Нанотрубки.....	11
1.2 Структура нанотрубок.....	11
1.3. Методы получения	13
1.3.1 Получение золотых нанотрубок.....	13
1.3.2 Получение серебряных нанотрубок	16
1.3.3 Получение платиновых нанотрубок	18
1.3.4 Получение палладиевых нанотрубок	19
1.4. Оптические и электронные свойства.....	21
1.5. Области применения	23
1.5.1 Применение золотых нанотрубок.....	23
1.5.2 Применение серебряных нанотрубок	24
1.5.3 Применение платиновых нанотрубок	25
1.5.4 Применение палладиевых нанотрубок.....	25
1.6. Программы для расчета свойств многоатомных систем	26
1.6.1 Quantum espresso.....	26
1.6.2 Vienna Ab initio Simulation Package	27
1.6.3 Gaussian.....	28
1.6.4 Turbomole	28
1.6.5 ORCA	29
1.6.6 Nanotube prog	30
1.7. Специализированный программный комплекс Nanotube prog для моделирования свойств нанотрубок	30
1.8. Постановка задачи исследования.....	33
Глава 2. Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн	36
2.1 Вывод секулярного уравнения	36
2.2 Базовые определения.....	38
2.3 Кулоновское и обменное взаимодействие	39

2.4	Вывод уравнений метода линеаризованных присоединенных цилиндрических волн	40
2.4.1	Решение уравнения Шредингера для межсферной области	40
2.4.2	Решение уравнения Шредингера для области маффин-тин сфер	43
2.4.3	Сшивки функций на границах маффин-тин сфер	45
2.4.4	Интегралы перекрытия	46
2.4.5	Матричные элементы гамильтониана	47
2.4.6	Законы дисперсии электронов нанотрубки	48
2.4.7	Парциальные заряды	49
2.5	Спин-орбитальное взаимодействие	49
2.6	Метод расчета магнитного поля в хиральных нанотрубках из благородных металлов	52
2.7	Метод расчета электромагнитного поля в хиральных нанотрубках из благородных металлов.....	53
	Выводы по главе 2.....	55
Глава 3. Разработка алгоритма и программного обеспечения для расчета электронных свойств нанотрубок.....		56
3.1	Разработка алгоритма для расчета электронных свойств нанотрубок	56
3.2	Переработка программного комплекса	62
3.3	Организация ускорения вычислений.....	64
3.4	Описание программного обеспечения для расчета электронных свойств нанотрубок	65
3.5	Назначение и условия применения программы	67
3.6	Характеристика программы	68
3.7	Обращение к программе	68
	Выводы по главе 3.....	69
Глава 4. Моделирование электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов.....		70
4.1	Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств золотых нанотрубок.....	70

4.2	Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств серебряных нанотрубок.....	85
4.3	Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств медных нанотрубок.....	93
4.4	Результаты расчета зонной структуры и влияния механических деформаций на электронные свойства платиновых нанотрубок.....	102
4.5	Результаты расчета зонной структуры и влияния механических деформаций на электронные свойства палладиевых нанотрубок.....	110
	Выводы по главе 4.....	114
	Глава 5. Моделирование электронных свойств углеродной нанотрубки с внутренними нанопроводами из переходных металлов.....	116
5.1	Нанопровод, содержащий три атома металла в поперечном сечении элементарной ячейки.....	118
5.2	Нанопровод, содержащий четыре атома металла в поперечном сечении элементарной ячейки.....	123
5.3	Углеродная нанотрубка (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех и четырех атомов переходных металлов в поперечном сечении.....	128
	Выводы по главе 5.....	131
	Заключение.....	132
	Список сокращений и условных обозначений.....	134
	Список литературы.....	135
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы.....	144
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Справка об использовании программного обеспечения.....	145

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Нанотрубки – очень важные новые наноматериалы, характеристики которых варьируются в некоторых пределах [1]. 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 [2-5]. 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.

Углеродные нанотрубки – это сопряженные π электронные системы, зонная структура которых поддается качественному и полуколичественному описанию в рамках простого метода линейной комбинации атомных орбиталей в базисе π орбиталей. В зависимости от хиральности и диаметра такие нанотрубки обладают металлическими, полуметаллическими или полупроводниковыми свойствами. Благодаря своей простоте и ясности хюккелевская теория была успешно использована для предсказания отклика электронных дисперсионных кривых и плотностей состояний на механическую деформацию углеродных трубок [6]. В частности, интересные предсказания были сделаны для торсионных деформаций (кручения вокруг оси трубок), когда меняется хиральность и симметрия

нанотрубок. Например, предсказано, что кручение металлических нанотрубок типа «кресло» независимо от направления деформации приводит к образованию оптической щели. Торсионная деформация нехиральных полупроводниковых трубок всегда вызывает увеличение оптической щели [7]. В случае полупроводниковых хиральных нанотрубок кручение в одном направлении приводит к росту, а в противоположном – к уменьшению величины щели. Позднее эти предсказания были подтверждены экспериментально в опытах с торсионными осцилляциями, в которых нанотрубки использовали как торсионные пружины. Отклик электронного строения углеродных нанотрубок наблюдался также для изгиба, осевых и радиальных деформаций, что послужило основанием для дизайна и создания нанометровых датчиков деформации, скорости, наноакселерометров, наноскопических маятников, наногироскопов, нановесов для определения массы частиц атомного масштаба, для создания самого маленького ротора, вращающегося с угловой частотой в несколько Гц и др [8-13].

К настоящему времени были синтезированы разнообразные неуглеродные нанотрубки вплоть до трубок из благородных металлов и соединений переходных элементов [14-18]. Теоретическое моделирование электронных и особенно электромеханических свойств данных наноматериалов становится чрезвычайно актуальной задачей [19].

Степень научной разработанности проблемы. 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 трубок, однако систематические теоретические расчеты их

электромеханических свойств отсутствуют [20-26]. Для таких расчетов лучше всего подходит разработанный П. Н. Дьячковым метод линеаризованных присоединённых цилиндрических волн.

Цель работы. На основе метода линеаризованных присоединённых 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 квантово-химического 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 природу электронного и спинового транспорта в хиральных нанотрубках из благородных металлов.

Научная новизна:

- Развита теория квантово-химических расчетов электронных свойств нанотрубок любого состава методом линеаризованных присоединённых 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 нанообъемах 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 наноэлектронике в качестве наносолеоидов и излучающих антенн; палладиевые и платиновые нанотрубки – в спинтронике в качестве датчиков.

Методология и методы исследования. Для проведения квантово-химического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок, а именно для расчета электронной зонной структуры трубок, был использован метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн. Магнитные и электромагнитные поля, возникающие в хиральных нанотрубках при прохождении

через них постоянного и переменного токов, были рассчитаны 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 гг.), 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.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту профессору, главному научному сотруднику лаборатории квантовой химии ФГБУН РАН «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова», д.х.н. Дьячкову Павлу Николаевичу и научному руководителю профессору, заведующей кафедрой ИКТ РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.т.н. Кольцовой Элеоноре Моисеевне за помощь и поддержку на всех этапах подготовки диссертации, а также возможность получить бесценный научный опыт.

Особая благодарность родным, друзьям и коллегам за поддержку, вдохновение, помощь и мотивацию на всех этапах научных исследований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Нанотрубки

Нанотрубки – очень важные структурные элементы, характеристики которых варьируются в некоторых пределах. Самыми приоритетными направлениями нанотехнологий являются: изучение строения и свойств нанотрубок, разработка методов их синтеза, а также расширение сфер применения. Миниатюрные размеры, уникальные физико-химические и электронные свойства мотивируют развитие данных исследований, способствуя повышению интереса инженеров и исследователей к нанотрубкам. Хиральность и диаметр являются основными структурными параметрами нанотрубок, определяющими их электромагнитные свойства.

1.2 Структура нанотрубок

Идеальная металлическая нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр плоскость, выложенную правильными треугольниками (рисунок 1.1). Результат такой операции определяет хиральность и диаметр нанотрубки.

Геометрия нанотрубки задается парой целых чисел (n, m) – индексов хиральности, однозначно определяющих ее структуру. Все одностенные нанотрубки из благородных металлов обладают винтовой осью симметрии [27].

Нанотрубки (n, m) с $n \neq m$ и $m \neq 0$ являются хиральными, они обладают большими трансляционными ячейками. Трубки (n, n) и $(n, 0)$ – нехиральные, обладают сравнительно небольшими трансляционными ячейками, содержащими $2n$ атомов, а также симметрией относительно инверсии ($Z \rightarrow Z$) и вращательной осью порядка n . Эти нанотрубки делятся на два типа: «кресло» и «зигзаг» по внешнему виду поперечного сечения (рисунок 1.2) [28].

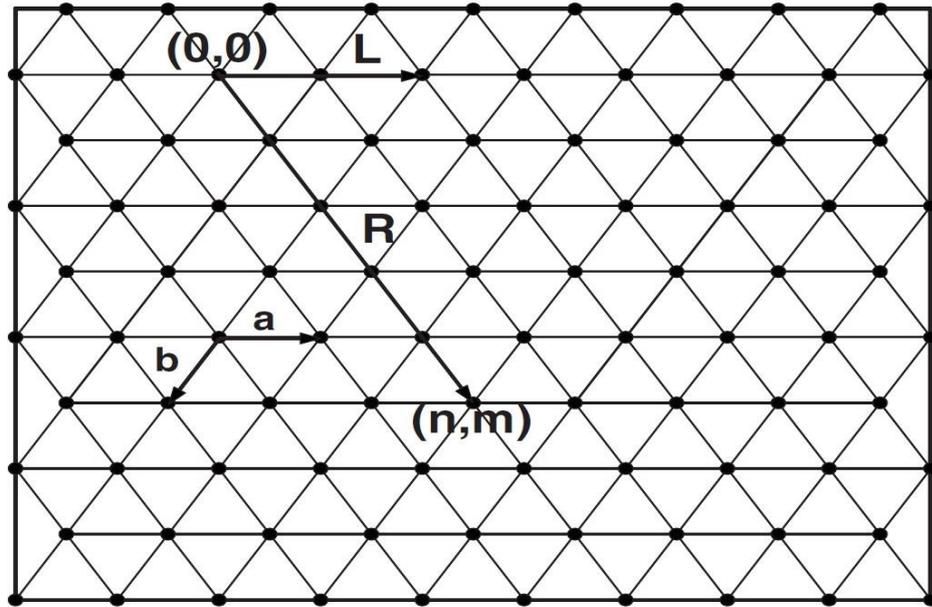


Рисунок 1.1 - Длина окружности (R) и длина элементарной ячейки (L) нанотрубки (n, m) . Атомы благородных металлов располагаются в вершинах треугольников

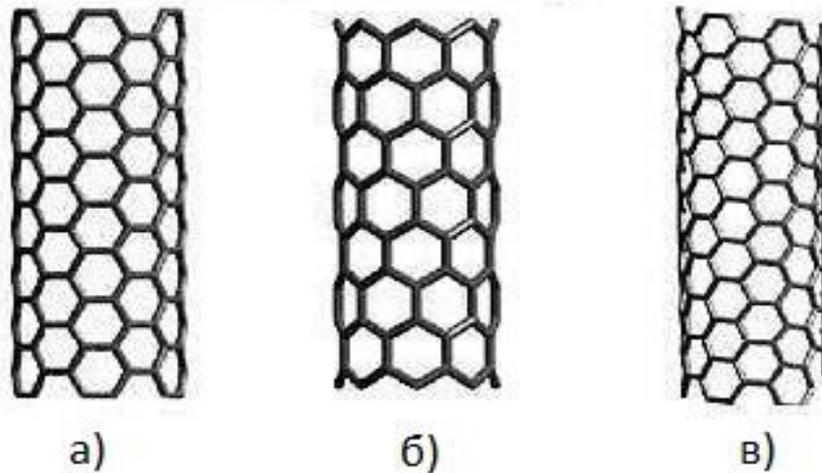


Рисунок 1.2 - Примеры нанотрубок типа «кресло» (а), «зигзаг» (б) и хиральной нанотрубки (в). Атомы благородных металлов располагаются в центрах шестиугольников

Можно заметить, что индексы хиральности (n, m) однозначно определяют структуру нанотрубок, в том числе и их радиус r :

$$r = \frac{d_0\sqrt{3}}{\pi} (n^2 + m^2 + nm)^{1/2}, \quad (1.1)$$

где d_0 – расстояние между соседними атомами [27]. Угол хиральности Θ нанотрубок из благородных металлов может быть рассчитан с помощью уравнения:

$$\arccos \theta = \frac{n + \frac{1}{2}m}{(n^2 + m^2 + nm)^{1/2}}. \quad (1.2)$$

1.3. Методы получения

1.3.1 Получение золотых нанотрубок

В данный момент шаблонный метод электрохимического синтеза нанотрубок внутри пор микропористой мембраны из оксида алюминия является самым предпочтительным методом [29-31]. Это связано с тем, что аноды из оксида алюминия имеют самый высокий показатель пористости – до 50% поверхности мембраны [32], и, следовательно, количество синтезируемых нанотрубок увеличивается. Сам шаблонный метод представляет собой универсальный подход к получению нанотрубок, поскольку с помощью него можно получить трубки из любых материалов и любого размера (рисунок 1.3) [33]. В используемых мембранах имеются монодисперсные цилиндрические нанопоры, в которых синтезируются цилиндрические трубки. А изменяя напряжение и время анодирования, можно точно контролировать количество золота, отложившегося вдоль стенки поры, и это обеспечивает возможность точного контроля внутреннего диаметра нанотрубки, плотность, размер пор. Особенность трубок, синтезированных данным методом, заключается в высокой чувствительности к показателям преломления.

Однако у использования оксида алюминия есть свои минусы. Один из них заключается в том, что в результате синтеза образуются сплошные нанотрубки. Но при исследовании потенциальных способов использования золотых нанотрубок, например, при комбинационном зондировании или наблюдении за плазмоном, желательно, чтобы их структура была полой с большим отношением площади поверхности к объему [34, 35]. К этому может привести использование различных модификаций пор стенок мембраны [36, 37] или электролизное покрытие, но тогда становится невозможным контроль размеров трубок.

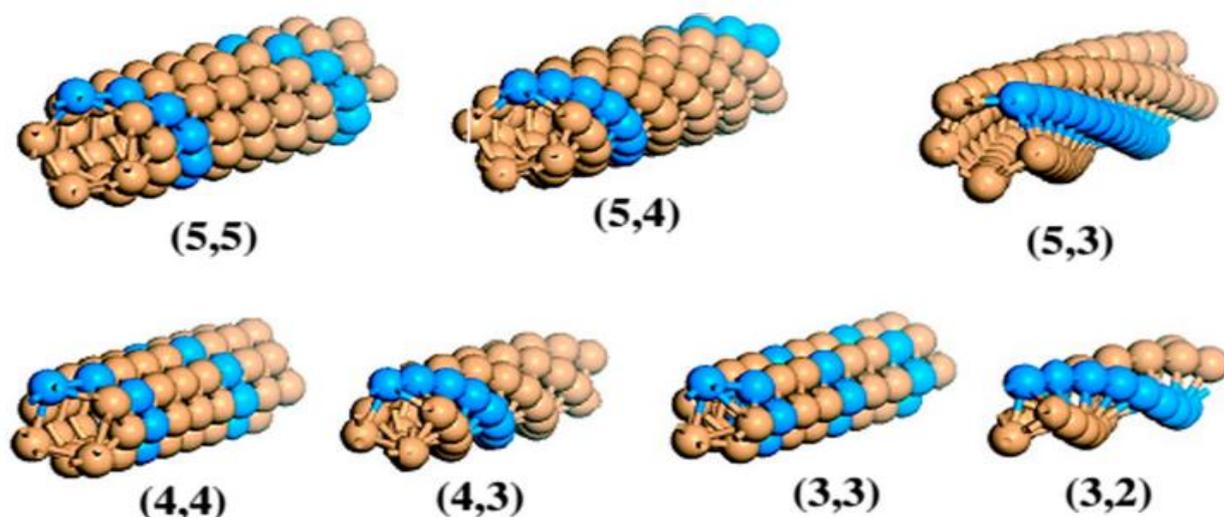


Рисунок 1.3 - Атомная структура синтезированных золотых нанотрубок

Позднее были представлены методы синтеза золотых трубок, прикрепленных к твердой подложке, в которых поверх полимерного гидрофильного ядра осаждалась оболочка металла [38, 39]. Однако во всех методах для расширения пор и обеспечения роста золота вокруг полимера используется этап травления шаблона в сильнощелочном гальваническом растворе. Эти методы имеют потенциальные недостатки. Во-первых, при неравномерном травлении золотые нанотрубки могут получиться с разной толщиной стенок. Во-вторых, при сильном травлении могут растворяться поры мембраны. В-третьих, если не использовать этап травления, полимерное ядро может прилипнуть к одной из стенок шаблона при осаждении золота.

Данный процесс состоит из следующих стадий (рисунок 1.4):

- Осаждение основы. Сначала на анодах выпаривается серебро для того, чтобы загерметизировать один конец и впоследствии использовать его в качестве электрода. После этого в мембране осаждают медь и никель. Медь заполняет поры до однородной толщины, а никель поддерживает окислительную полимеризацию.

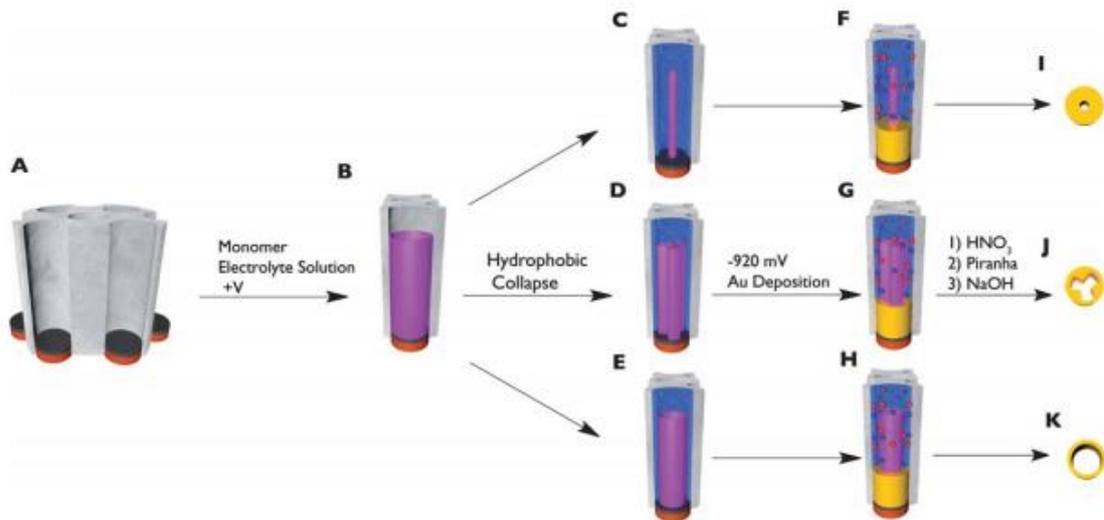


Рисунок 1.4 - Схема синтеза золотых нанотрубок [40]

- Электрополимеризация ядра. Применяя к аноду из серебра окислительный потенциал в инертной атмосфере, изготавливают политиофеновый сердечник, от свойств материала которого зависит тип синтезируемых трубок (рисунки 1.4 I, J, K и рисунки 1.5. B, E, H).
- Разрушение ядра. С помощью воды разрушают ядро гидрофобного полимера.
- Нанесение золотой оболочки. Золото электроосаждением наносят на стенки политиофенового сердечника. Регулируя время этого процесса, можно получить трубки различной длины (рисунки 1.5 A, D, G).
- Удаление всех материалов. Серебро, никель и медь удаляются последовательно концентрированной азотной кислотой, остатки ядра гидрофобного полимера – раствором «пираньи», а анод из оксида алюминия – каустической содой.

Если во время удаления жертвенных материалов некоторые сегменты из меди или никеля были замещены золотом, то нанотрубки могут остаться в виде массива, прикрепленного к основанию подложки (рисунки 1.5 C, F, I).

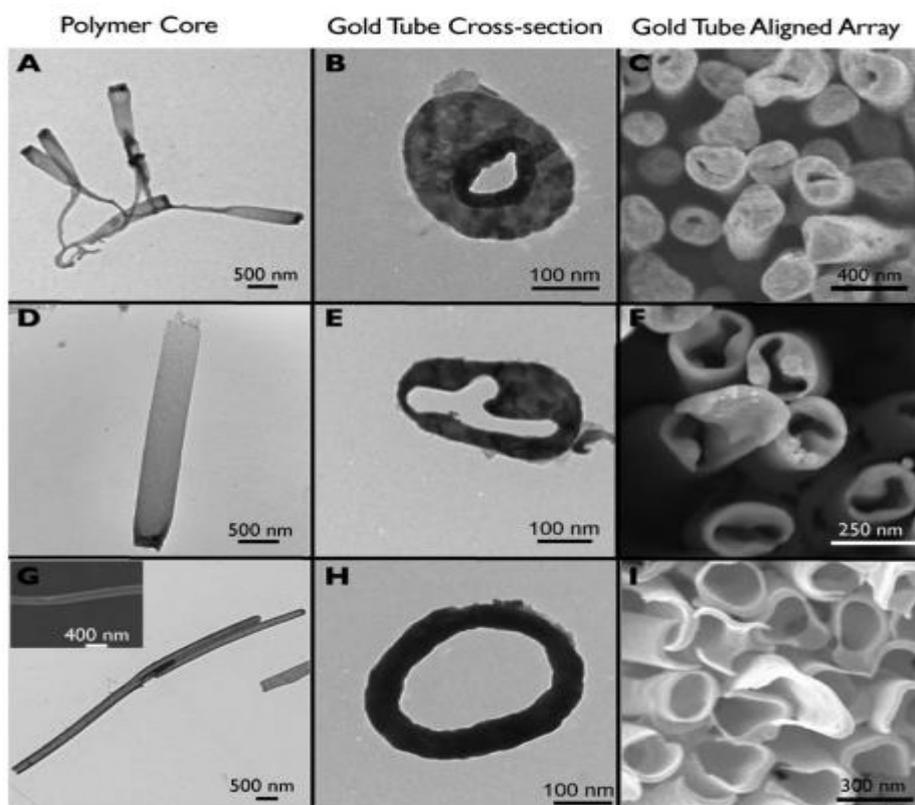


Рисунок 1.5 - Изображение полимерного ядра (первая колонка), результирующего золотого кольца (вторая колонка), соответствующего массива нанотрубок (третья колонка) [40]

1.3.2 Получение серебряных нанотрубок

Химическое электролизное осаждение материалов на аноде из оксида алюминия представляет собой технологически неприхотливый и очень гибкий химический метод, использующий жидкие реактивы для изготовления металлических нанотрубок [41]. Двумя основными компонентами являются восстановитель и соль металла, образующие окислительно-восстановительную пару. Осаждение металла избирательно происходит на поверхности подложки и поддерживается за счет автокаталитического эффекта. Так как восстановление обычно происходит в присутствии кислорода и воды, метод используется в основном для синтеза нанотрубок из благородных или полублагородных металлов. Это связано с тем, что они обладают достаточной термодинамической движущей силой по отношению к элементарному состоянию и адекватной стойкостью к окислению.

В случае синтеза серебряных нанотрубок используется аммиачный комплекс серебра в качестве окисляющего компонента, хотя иногда это приводит к очень высокой скорости реакции и нестабильности процесса. Несмотря на это, электроосаждение серебра химическим способом в нанопорах оксида алюминия приводит к образованию высококристаллических трубок малого диаметра (рисунок 1.6).

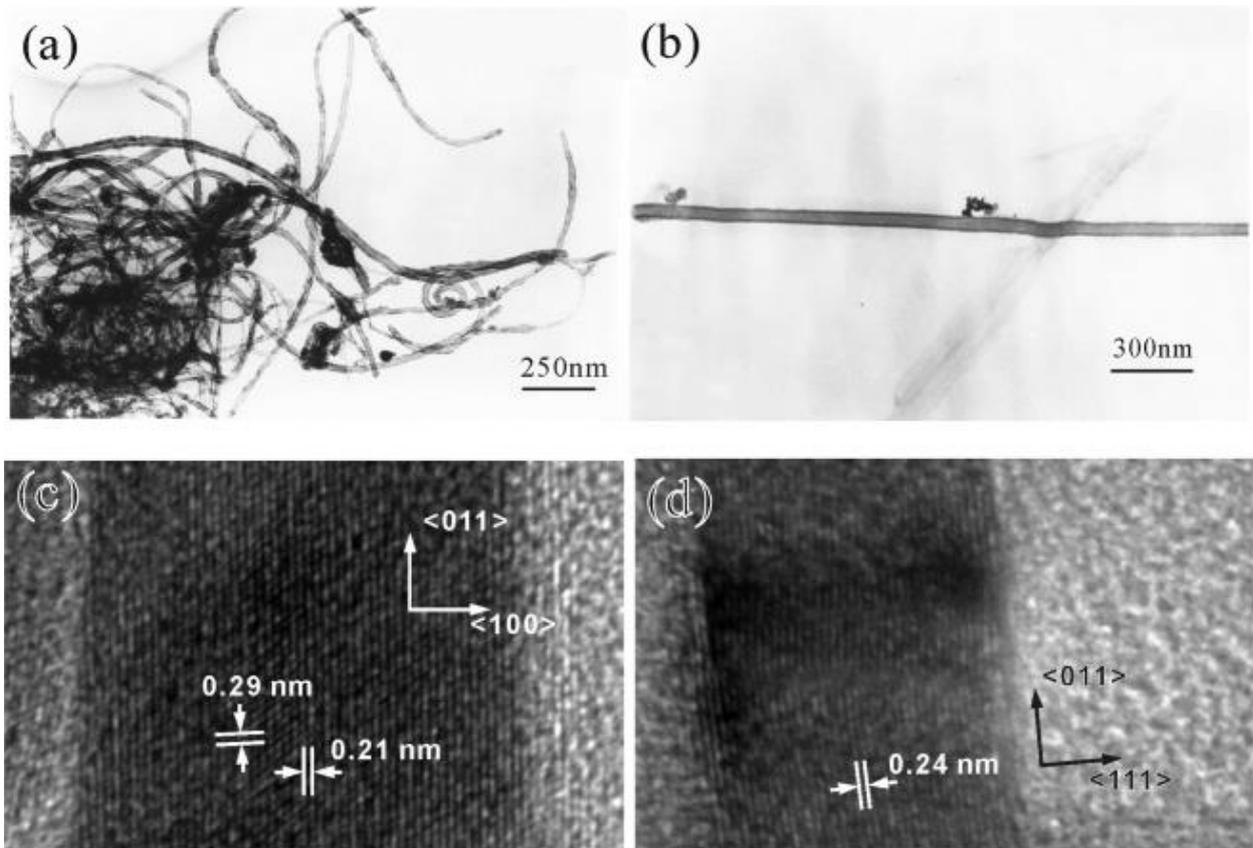


Рисунок 1.6 - (а, б) Изображения серебряных нанотрубок, полученные просвечивающим электронным микроскопом. (с, d) Изображения стенок серебряных нанотрубок, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа с высоким разрешением.

На рисунке 1.7 представлена схема синтеза серебряных нанотрубок.

- Шаг 1. Шаблон для синтеза изготавливают путем облучения тяжелыми ионами полимерной фольги.
- Шаг 2. Проводят процедуру травления ионно-индуцированных зон в полученном шаблоне. Меняя полимерное ядро, облучение и процедуру травления, можно контролировать плотность, структуру и геометрию синтезируемых трубок.

- Шаг 3 и 4. Проводят последовательную обработку растворами, содержащими Sn^{2+} и Ag^+ , что приводит к покрытию шаблона наночастицами серебра.
- Шаг 5. Активированные шаблоны катализируют реакцию химического осаждения и, таким образом, инициируют рост серебряных наночастиц. В процессе осаждения внутри нанопор мембраны шаблона образуются нанотрубки.
- Шаг 6. Удаление жертвенных материалов или использование полученных наноструктур для синтеза других нанотрубок, например, золотых.

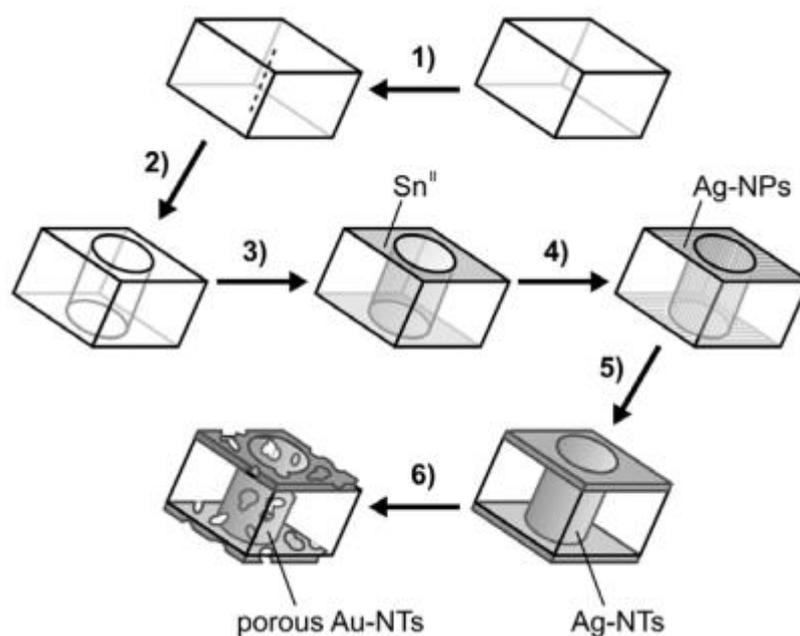


Рисунок 1.7 - Схема синтеза серебряных нанотрубок

1.3.3 Получение платиновых нанотрубок

В последние десятилетия металлические нанотрубки были синтезированы шаблонизированием нанопористых материалов, например, анодированного оксида алюминия [29-31], удлинением наноструктур и мягких материалов. Полученные данными способами трубки чаще всего имеют длину от 100 нанометров (нм) до нескольких микрометров, а толщину стенок – от двух до нескольких десятков нм [42] (рисунок 1.8). Также известно, что от размера зависят их оптические, электронные и каталитические свойства. И чем меньше размеры, тем лучше свойства.

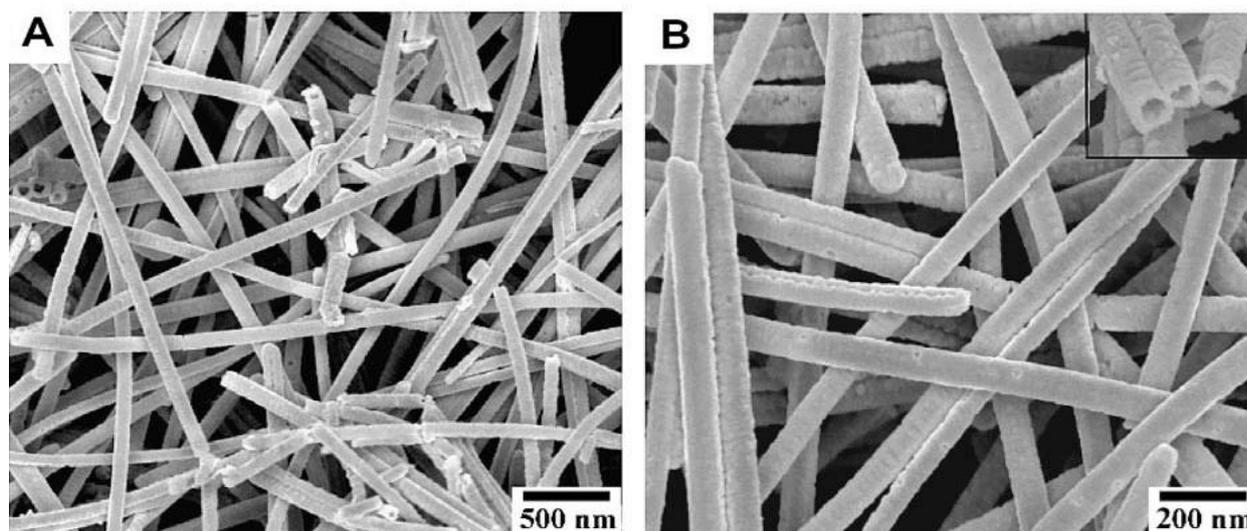


Рисунок 1.8 - (а, б) Изображения платиновых нанотрубок, полученных растровым электронным микроскопом.

Предложенный метод позволяет синтезировать платиновые нанотрубки размером до 50 нм путем селективного травления коаксиальноподобных наностержней с золотым сердечником и оболочкой из платины посредством одновременного сплавления и травления [43]. Оба конца коаксиальных стержней подвергаются воздействию окружающей растворяющей среды. В качестве растворителя используются ионы меди для травления и удаления золотого ядра платиновых нанотрубок в органическом растворителе диметилформамида. Диаметр и толщина стенок синтезируемых трубок варьируются в диапазоне 14-37 нм и 2-25 нм соответственно. Активность полученных нанотрубок оказалась в 3,6 раза выше, чем у нанотрубок, получаемых другими способами. Несмотря на поликристаллическую природу, активность достигает 72% от количества зарегистрированных ячеек платины в структуре нанотрубки. Также по сравнению с обычными катализаторами Pt/C, синтезированные трубки обладают более высокими электрохимическими свойствами и плотностью тока.

1.3.4 Получение палладиевых нанотрубок

Электрокаталитическая активность палладиевых наноструктур сильно зависит от их размера, формы и структуры электрокатализаторов, применяемых

при их синтезировании. Существует большое количество различных методов, с помощью которых можно синтезировать нанокристаллы, полиэдры, нанолисты, наностержни, нанопроволоки и нанотрубки из палладия [44]. Простым методом электрохимического осаждения получают тетрагексаэдрические нанокристаллы Pd с высоким показателем преломления, которые проявляют превосходную электрохимическую активность по отношению к муравьиной кислоте и этанолу [45]. Гексагональные нанолисты Pd с плазмонными и высокими каталитическими свойствами могут быть синтезированы методом роста в СО-ограничении при низкой температуре [46]. Обычно полые структуры Pd можно синтезировать из сферических или трубчатых шаблонов [47, 48]. Палладиевые нанотрубки с регулируемым диаметром были получены электроосаждением шаблонов из травленного поликарбоната [49]. Вертикальные отдельно стоящие нанотрубки Pd могут быть получены на основе мембраны из оксида алюминия под действием электрического потенциала [47]. Нанотрубки Pd также могут быть синтезированы из одномерного шаблона при высокой температуре.

Одним из распространенных методов получения палладиевых нанотрубок является простая реакция замещения серебряных нанопроволок, используемых в качестве шаблона. Сначала получают водный раствор тетрахлолопалладата смешением водных растворов хлоридов палладия и натрия. После этого начальный раствор, содержащий серебряные нанопровода, диспергируется в воде и кипятится в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником. По достижении температуры кипения раствор тетрахлолопалладата добавляется по каплям в течение 15 минут. Затем смесь кипятят еще 10 минут и гасят в ледяной бане. После гашения продукт промывают насыщенным раствором хлорида натрия, водой и этанолом, а затем сушат в сушильном шкафу при 60 °C в течение 6 часов. Результат процесса синтеза палладиевых нанотрубок представлен на рисунке 1.9.

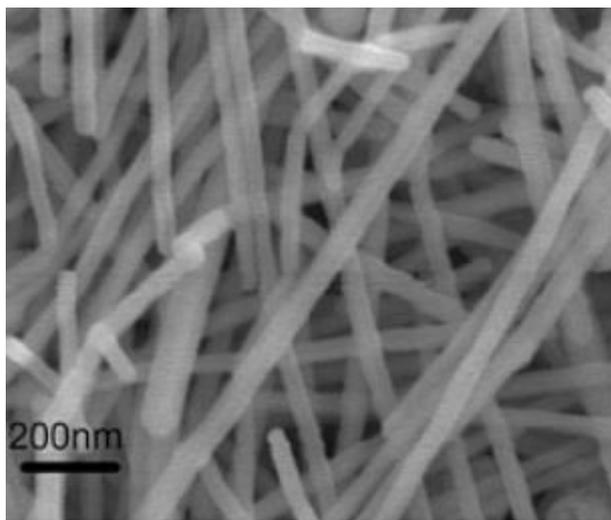


Рисунок 1.9 - Изображение палладиевых нанотрубок, полученных растровым электронным микроскопом.

1.4. Оптические и электронные свойства

Оптические свойства металлических нанотрубок связаны с их взаимодействием со светом. Когда падающий свет освещает трубки, формируется поверхностный плазмонный резонанс [50], в случае если когерентные коллективные колебания свободных электронов совпадают с частотой падающего света. Наночастицы из серебра и золота обладают уникальными оптическими свойствами из-за поверхностного плазмонного резонанса активных колебательных полос, таких как поглощение и рэлеевское рассеяние. Этот резонанс создает возможность для эффективного поглощения, рассеяния и усиления ближнего поля, частоты которого зависят от структуры и окружающей среды наночастиц. Нанотрубки из благородных металлов обладают богатыми оптическими свойствами благодаря тому, что можно контролировать их структуру при синтезе: длину, толщину стенок, внутренний диаметр и т. д.

Было обнаружено, что на светорассеяние нанотрубок большое влияние оказывает толщина стенок [51]. Уменьшение толщины стенки приводит к уменьшению энергии плазмонной зоны и потере поверхностной электронной когерентности. Для золотых нанотрубок эффективная средняя длина свободного пробега равна длине хорды стенки, что существенно влияет на ширину полосы

рассеяния. Также было обнаружено, что в нанотрубках из сплава Au-Ag можно регулировать симметричный и антисимметричный поверхностный плазмонный резонанс путем изменения состава сплава и толщины оболочки. Симметричный поверхностный плазмонный резонанс приводил к красному смещению в инфракрасной области за счет увеличения состава золота или уменьшения толщины оболочки. Однако антисимметричный поверхностный плазмонный резонанс более чувствителен к изменению состава золота и только к красному смещению в видимой области. Из-за того, что локальное электрическое поле, соответствующее антисимметричной связи, параллельно падающей поляризации, тонкая оболочка усиливает рассеяние электронов и снижает энергию плазмона, что приводит к сильному красному смещению поверхностного плазмонного резонанса.

Оптические свойства нанотрубок контролируются многими факторами, такими как длина, толщина стенок, соотношение состава материала и т. д. Золотые симметричные нанотрубки обычно проявляют два плазмонных режима. Первый – режим продольного поверхностного плазмонного резонанса, связанный с колебаниями электронов вдоль оси длины, а второй – режим поперечного поверхностного плазмонного резонанса, возбуждаемый светом, поляризованным вдоль поперечного направления нанотрубки. Длина волны плазмона продольного режима может быть настроена в широком спектральном диапазоне, охватывающем видимую и ближнюю инфракрасную области, регулированием длины или состава. Кроме того, симметричный и антисимметричный поверхностный плазмонный резонанс в нанотрубках из сплава Au-Ag можно регулировать, изменяя состав сплава и толщину оболочки. Симметричный поверхностный плазмонный резонанс приводит к красному смещению в инфракрасной области за счет увеличения состава материала или уменьшения толщины оболочки.

1.5. Области применения

1.5.1 Применение золотых нанотрубок

Золотые нанотрубки различных размеров и форм стали инновационным классом материалов для использования в различных областях применений, таких как:

- Нанoeлектроника. Нанотрубки из золота применяют в нанoeлектронике из-за их электронных свойств для связи между проводниками, резисторами и другими элементами [52].
- Датчики. Был разработан белковый биосенсор, основанный на одностенных золотых нанотрубках, встроенных в химически и механически прочную полимерную мембрану. На открытом конце нанотрубки располагают распознающий белок агент. Таким образом возможно распознать три различные системы: биотин/стрептавидин, антитело к рицину и белок-G/иммуноглобулин (IgG).
- Зонды. В связи с тем, что нанотрубки могут рассеивать свет, а положение и интенсивность пика рассеяния изменяются с изменением толщины самих трубок, их применяют в обработке изображений и в электронной просвечивающей микроскопии в виде зондов.
- Катализаторы. Одностенные золотые нанотрубки имеют высокую каталитическую активность, связанную с электронным резонансом между различными электронными состояниями промежуточных продуктов, адсорбированных на золотых нанотрубках, и атомами золота в месте реакции. Поэтому их применяют в качестве катализаторов для окисления окиси углерода и метанола [53], а также каталитического восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол.
- Медицина. Золотые нанотрубки используются в медицине для обнаружения сердечно-сосудистых заболеваний, возбудителей стафилококка, туберкулеза, раковых образований и др. В тераностике трубки используют не только для

нахождения раковых клеток, но и для их уничтожения с помощью лазерного импульса по нанотрубкам. Также нанотрубки из золота используют для доставки лечебных веществ внутри организма пациента.

1.5.2 Применение серебряных нанотрубок

Нанотрубки из серебра широко используются в коммерческих продуктах, таких как:

- Антибактериальные средства. С использованием данных нанотрубок разрабатываются противомикробные препараты для борьбы с распространением инфекционных заболеваний; дезинфекции питьевой воды, медицинских устройств и приборов [54]. Также благодаря антибактериальным свойствам серебряные нанотрубки применяют в текстильной промышленности [55].
- Датчики. Благодаря электрохимическим свойствам нанотрубки из серебра применяют в датчиках, выявляющих пары ацетона, перекись водорода и др. [56].
- Катализаторы. Было обнаружено, что возбуждение серебряных нанотрубок с помощью локализованного поверхностного плазмонного резонанса ускоряет и запускает фотохимические реакции, усиливает электрокатализ реакции окисления метанола, связанной с топливным элементом. Также применение нанотрубок усиливает эффективность отбеливания красителей при использовании в водном растворе пероксидисульфата калия.
- Нанoeлектроника. Было выдвинуто предположение о том, что благодаря оптическим свойствам нанотрубки могут быть использованы в качестве объекта хранения данных [57]. Также серебряные трубки из-за их флуоресцентного излучения могут быть использованы в электролюминесцентных дисплеях [58].

1.5.3 Применение платиновых нанотрубок

Нанотрубки из платины применяют как:

- Датчики. Из пористых платиновых нанотрубок изготавливают вольтамперометрические зеараленоновые [59] и электрохимические чувствительные [60] биосенсоры тромбина, помеченные G-квадруплексом и глюкозодегидрогеназой. Данные биосенсоры перспективны для обнаружения и других белков, потому что интеркалированный гемин дает сигнал без добавления дополнительного окислительно-восстановительного посредника в качестве донора сигнала [61].
- Катализаторы. Пористые трубки из платины используются в качестве анодного катализатора в топливных элементах прямого действия на метаноле. Платиновые нанотрубки в данном случае продемонстрировали улучшенную удельную каталитическую активность и долговечность по сравнению с обычными катализаторами [50, 62].

1.5.4 Применение палладиевых нанотрубок

Нанотрубки из палладия применяют в различных областях как:

- Датчики. Одностенные палладиевые нанотрубки на тонких полипластовых листах служат строительными блоками для изготовления механически гибких датчиков водорода с превосходными характеристиками обнаружения. Быстрое время отклика, низкий предел обнаружения и высокая чувствительность готовых датчиков делают их лучше обычных датчиков, построенных на жестких подложках и с обратной связью [63].
- Катализаторы. Палладиевые нанотрубки используются в перспективных и безвредных топливных элементах с протонообменной мембраной благодаря своей относительно небольшой себестоимости и высокой каталитической активности [64].

1.6. Программы для расчета свойств многоатомных систем

1.6.1 Quantum espresso

Quantum espresso – это программный пакет для выполнения *ab initio* квантово-механических моделирований, основанных на теории функционала плотности (ТФП).

- Расчеты на основе ТФП. Теория функционала плотностей является самым часто используемым методом квантовой механики для расчета свойств молекул и твердых тел. Quantum espresso может проводить расчеты на основе ТФП для больших систем с использованием различных функционалов.
- Расчеты электронной структуры. Quantum espresso может быть использован для расчета электронной структуры, включая уровни энергии и волновые функции, ширину запрещенной зоны и другие свойства.
- Свойства материалов. Quantum espresso позволяет также моделировать различные свойства материалов, такие как оптические свойства, электронную проводимость и вибрационные спектры.
- Динамические расчеты. Quantum espresso может проводить *ab initio* молекулярно-динамические расчеты, позволяющие исследовать динамику и термодинамические свойства нанотрубок.
- Расчеты транспортных свойств. С помощью Quantum espresso можно также провести расчеты транспортных свойств, таких как электронный транспорт.

Quantum espresso – это открытое программное обеспечение, то есть его можно свободно скачивать и использовать. Оно также имеет активное сообщество пользователей и разработчиков, которые регулярно обновляют программный пакет и помогают новым пользователям справиться с проблемами. Тем не менее, как и любой другой инструмент для *ab initio* квантово-механического моделирования, оно требует значительных знаний в области квантовой механики и численных методов.

1.6.2 Vienna Ab initio Simulation Package

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) – это программный пакет для выполнения ab initio квантово-механических моделирований на основе метода функционала плотности.

- Расчеты на основе ТФП. VASP является одним из ведущих инструментов для проведения расчетов на основе ТФП. Он предоставляет собой пакет для выполнения квантово-механических ab initio расчетов с использованием либо псевдопотенциалов Вандербиля, либо метода проекторных расширенных волн и базового набора плоских волн.
- Расчеты электронной структуры. VASP может быть использован для расчета электронной структуры, включая уровни энергии, волновые функции, ширину запрещенной зоны и другие свойства.
- Свойства материалов. VASP позволяет моделировать многие различные свойства материалов, такие как оптические свойства, электронную проводимость, магнитные свойства, и т.д.
- Динамические расчеты. VASP может проводить ab initio молекулярно-динамические расчеты, позволяющие исследовать динамику и термодинамические свойства нанотрубок.
- Расчеты транспортных свойств. При помощи расширений, таких как BoltzTraP, можно также провести расчеты транспортных свойств нанотрубок.

VASP – это коммерческое программное обеспечение, поэтому его использование требует приобретения лицензии. Он широко используется в научном сообществе благодаря своей точности и эффективности, особенно для сложных материалов и условий.

1.6.3 Gaussian

Gaussian – это программный пакет для расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии, который может быть использован для моделирования многих свойств нанотрубок и других наноматериалов:

- Методы. Gaussian поддерживает широкий спектр квантово-химических методов, включая ТФП, молекулярно-механические методы, метод Хартри-Фока и другие. Это делает его гибким инструментом, подходящим для широкого спектра приложений.
- Расчеты электронной структуры. Gaussian может быть использован для расчета электронной структуры: уровней энергии, волновых функций, ширины запрещенной зоны.
- Химические свойства и реакции. Gaussian широко используется для моделирования химических реакций и вычисления химических свойств, таких как энергии реакции, барьеры активации, дипольные моменты.

Gaussian – это коммерческое программное обеспечение. Он широко используется в научных исследованиях, а также в промышленности для моделирования химических процессов и материалов.

1.6.4 Turbomole

Turbomole – это программный комплекс, в котором реализованы различные методы квантовой химии. Эта программа является полезным инструментом, так как она используется во многих областях, таких как: гетерогенный и гомогенный катализ, органическая и неорганическая химия, спектроскопия, а также биохимия.

- Методы. Turbomole поддерживает широкий спектр квантово-химических методов, включая ТФП, методы Хартри-Фока, Меллера-Плессета второго

порядка, теорию связанных кластеров и другие методы, что делает его гибким инструментом для исследований различной сложности.

- Электронная структура и свойства. Turbomole может быть использован для расчета электронной структуры и свойств нанотрубок, таких как энергетические уровни, волновые функции, ширина запрещенной зоны и т.д. Turbomole – это коммерческий продукт, и его использование требует приобретения лицензии.

1.6.5 ORCA

ORCA – это универсальный пакет программного обеспечения для квантовой химии с открытым исходным кодом, который обладает широкими возможностями для расчетов методами ТФП, включая традиционные подходы Хартри-Фока и различные корреляционные методы, такие как метод Меллера-Плессета второго порядка, теорию связанных кластеров и т.д.

- Большой выбор методов. ORCA поддерживает широкий диапазон методов квантовой химии: от ТФП до более сложных корреляционных методов, что делает его мощным и гибким инструментом для исследований различной сложности.
- Электронная структура и свойства. ORCA можно использовать для расчета электронной структуры и свойств, включая энергии, волновые функции, ширину запрещенной зоны, электронную плотность и другие.
- Спектроскопические свойства. ORCA также можно использовать для расчета спектроскопических свойств, что полезно для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования результатов спектроскопических измерений.

Программный пакет бесплатный для академического использования.

1.6.6 Nanotube prog

Nanotube prog – это специализированный программный комплекс для квантово-механического моделирования электронно-механических свойств нанотрубок различного состава.

- Методы. Nanotube prog разработан исключительно на методе линеаризованных присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ). Это делает его заточенным на расчет электронно-механических свойств нанотрубок.
- Электронная структура и свойства. Nanotube prog может быть использован для расчета электронной структуры и свойств нанотрубок, таких как энергетические уровни, волновые функции, ширина запрещенной зоны и т.д.

1.7. Специализированный программный комплекс Nanotube prog для моделирования свойств нанотрубок

Nanotube prog – это программный комплекс, разрабатываемый с конца 1990 годов в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН целой плеядой молодых ученых под руководством профессора, д.х.н. Дьячкова Павла Николаевича. В данном программном комплексе для расчета электронной зонной структуры нанотрубок используется метод ЛПЦВ. Историю развития данного программного комплекса можно разделить на 3 этапа.

Первая версия программы решает задачу квантово-механических расчетов электронного строения нанотрубок только с учетом трансляционной симметрии. Она была написана на языке Fortran и разрабатывалась с 1998 по 2013 год. К ее особенности можно отнести возможность расчета только нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг» с небольшими радиусами. Это связано с тем, что в элементарной ячейке расположено большое число атомов, и при больших индексах n_1 и n_2 , от которых напрямую зависит радиус нанотрубки, решение квантово-

механической задачи невозможно [65-68]. Также отсутствует возможность разделения дисперсионных кривых по вращательному квантовому числу L , что приводит к невозможности исследования зонных структур хиральных нанотрубок (рисунок 1.10).

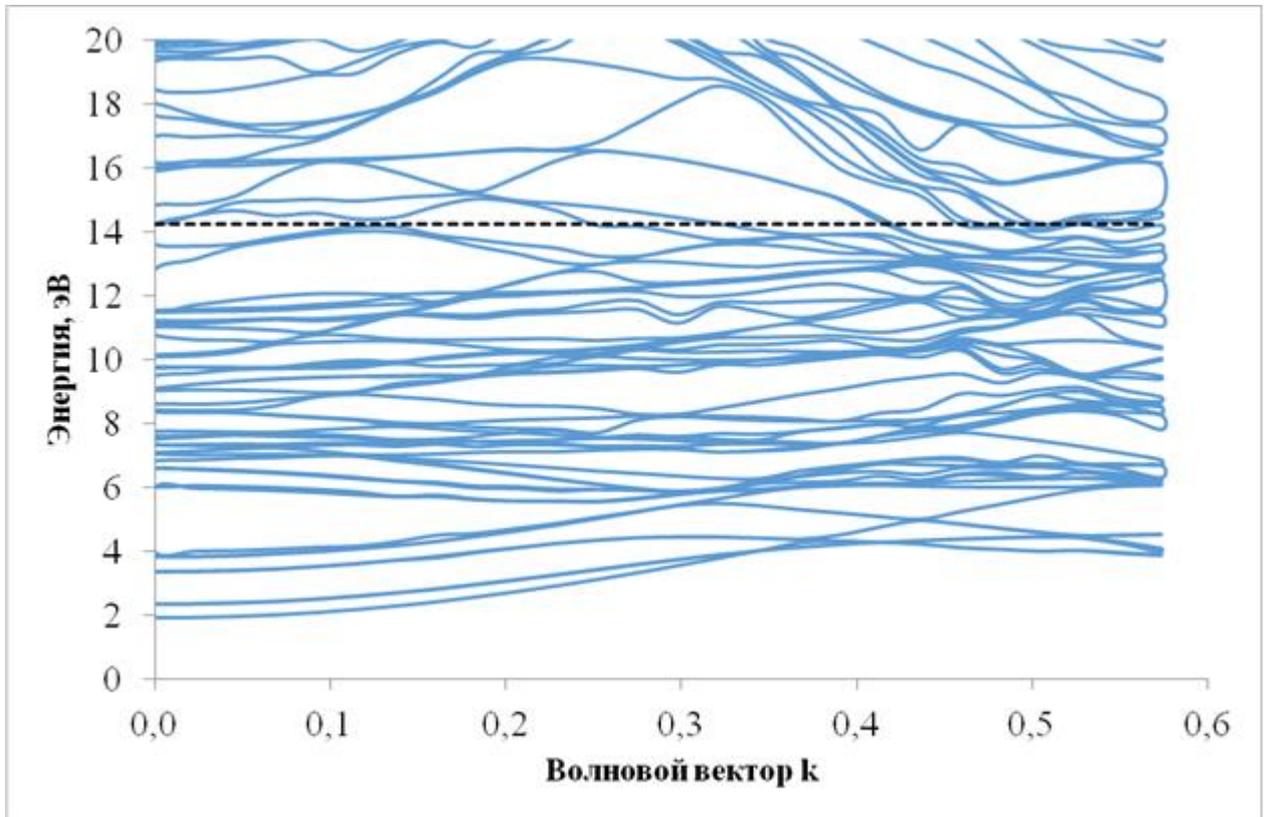


Рисунок 1.10 - Дисперсионные кривые электронов в золотой нанотрубке (4, 4)

Вторая версия программы написана на языке C# с использованием технологий параллельного программирования, что заметно ускоряет процесс расчета нанотрубок. Она разрабатывалась параллельно первой версии программы с 2006 по 2013 год. Существенным отличием данной программы от предыдущей является тот факт, что в элементарной ячейке находится уже 1 атом (2 атома в случае данной версии программы), что позволяет рассчитывать нанотрубки любых размеров [69]. А учет винтовой и вращательной симметрии позволяет проводить квантово-механический расчет не только нанотрубок типа «кресло» и «зигзаг», но и хиральных [70, 71]. Особенностью данной версии программы стало наличие удобного интерфейса, а также возможность разделения дисперсионных кривых по вращательному квантовому числу L , что дало возможность исследовать зонные структуры нехиральных нанотрубок (рисунок 1.11). Недостатком второй версии

программы стала возможность проведения квантово-механических расчетов электронного строения нанотрубок только для трубок, состоящих из элементов, в элементарных ячейках которых расположено 2 атома этого элемента.

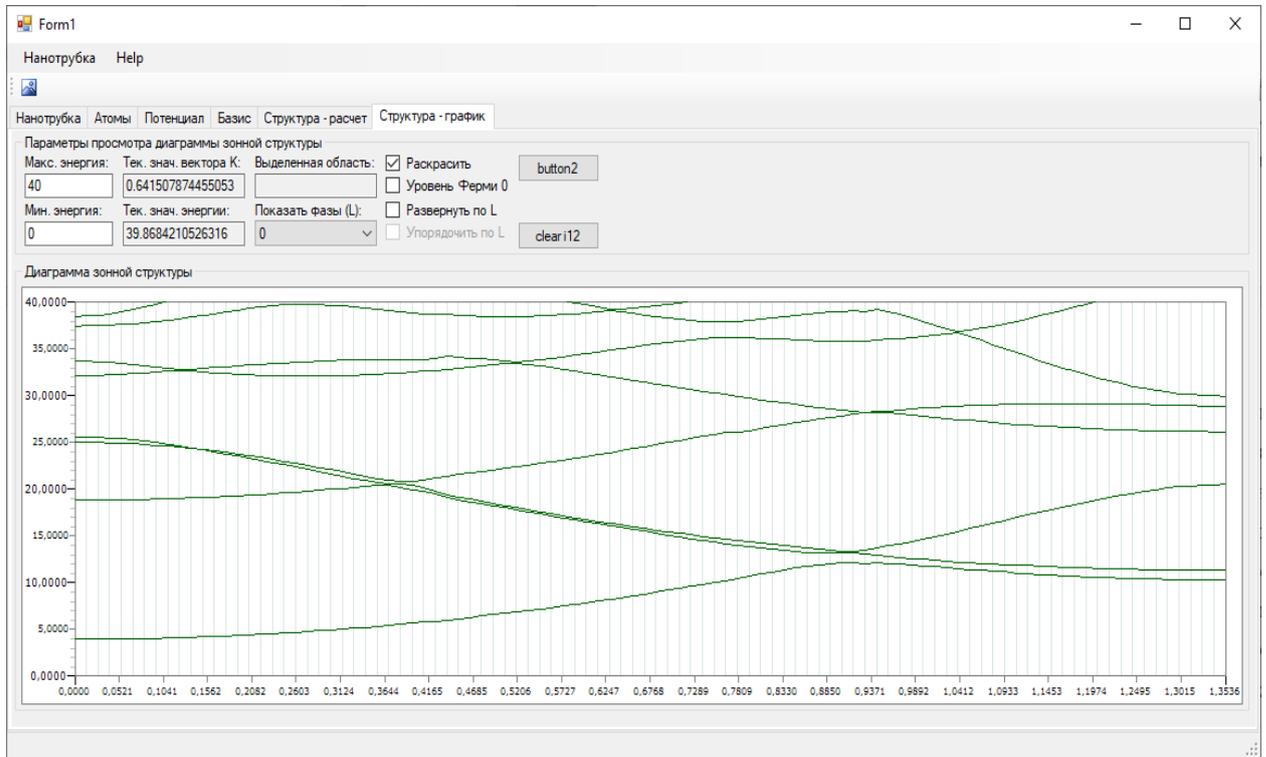


Рисунок 1.11 - Зонная структура золотой нанотрубки (4, 4) при значении $L=0$.

Третья версия программы разрабатывается с 2013 года на языке программирования C++. В ней было решено отказаться от пользовательского интерфейса ради возможности запуска множества копий расчетов на суперкомпьютере для их ускорения, поскольку на персональном компьютере пользователей время квантово-механических расчетов нанотрубок может достигать нескольких дней [72]. Также в программный комплекс была добавлена возможность осуществлять вычисления электронного строения нанотрубок любого состава и геометрии [73]. Основным нововведением стала возможность изучения магнитных свойств хиральных нанотрубок [74, 75] с учетом спин-орбитального взаимодействия [76].

1.8. Постановка задачи исследования

Литературный обзор дает описание нанотрубок, их видов и свойств. Приведены отрасли, где применяются нанотрубки из благородных металлов. Приведены способы синтеза нанотрубок из благородных металлов.

Из приведенного литературного обзора по нанотрубкам из благородных металлов следует, что они представляют огромный интерес для научных исследований, так как их уникальные свойства открывают широкие возможности для применения в различных областях. Они обладают химической стабильностью, что делает их устойчивыми к коррозии и окислению. Из-за высокой электропроводности и теплопроводности, трубки из благородных металлов могут быть использованы в электронике и нанотехнологии. Плазмонные свойства этих материалов делают их привлекательными для оптоэлектроники и сенсорной технологии, где они могут усиливать и манипулировать светом в наномасштабах. Благородные металлы, такие как платина и палладий, также активно используются в качестве катализаторов для различных химических реакций, а формирование их в структуры нанотрубок может увеличить их эффективность благодаря увеличению поверхностной активности.

В конце концов, изучение нанотрубок позволяет нам лучше понять их свойства, что может привести к разработке новых технологий и продуктов, основанных на этом уникальном классе материалов. Все эти аспекты делают исследование нанотрубок из благородных металлов очень важным и перспективным направлением в науке и технологии.

В литературном обзоре отмечается, что существуют различные программные пакеты, с помощью которых можно моделировать электронные структуры и свойства нанотрубок. Все эти программные комплексы в основном основаны на теории функционала плотности, поскольку она является одним из наиболее широко используемых подходов в квантовой химии и твердотельной физике для вычисления электронной структуры систем многих частиц. Основная идея ТФП состоит в том, чтобы описывать взаимодействующую многочастичную систему в

терминах плотности электронов, а не волновых функций отдельных электронов. Это позволяет существенно снизить вычислительные затраты и применять ТФП к различным системам, содержащим сотни и тысячи атомов. Однако вычислительная сложность квантово-химического моделирования быстро растет с увеличением размера системы. Поэтому для моделирования нанотрубок с большим числом атомов могут потребоваться значительные вычислительные ресурсы. Следует отметить, что все рассмотренные программные комплексы не специализируются конкретно на моделировании свойств нанотрубок и основаны на более универсальных методах, что приводит к менее точным результатам квантово-химических расчетов трубок.

Напротив, разрабатываемый нами программный комплекс специализирован на квантово-механических расчетах свойств нанотрубок любой геометрии и состава. А точные расчеты свойств нанотрубок играют критически важную роль в современных исследованиях и разработках, поскольку они позволяют ученым прогнозировать свойства нанотрубок до их синтеза, экономя время и ресурсы. Они также позволяют исследователям оптимизировать свойства нанотрубок для конкретных применений, настраивая их параметры и геометрию.

Таким образом, целью диссертационной работы является:

- развитие теории квантово-химических расчетов электронных свойств нанотрубок из благородных металлов;
- исследование электронно-механических свойств нанотрубок благородных металлов на основе квантово-механических расчетов.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- усовершенствование алгоритмов расчета магнитного и электромагнитного полей в хиральных нанотрубках и создание программного комплекса для расчета электронно-механических свойств нанотрубок;
- изучение способов ускорения квантово-химического моделирования и осуществление оптимизации вычислительного процесса;

- проведение квантово-механических расчетов электронно-механических свойств нанотрубок из благородных металлов с учетом спин-орбитального взаимодействия;
- изучение электронного строения нанотрубок из благородных металлов;
- изучение влияния механических деформаций на электронные свойства нанотрубок из благородных металлов;
- изучение магнитных и электромагнитных свойств хиральных нанотрубок.

Глава 2. Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн

Метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн является распространением метода линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) на квантово-механические расчеты систем с цилиндрической геометрией, что делает его наиболее точным и адекватным методом изучения электронных и электромеханических свойств нанотрубок в настоящее время [77-84].

Метод ЛПЦВ использует базис линеаризованных присоединенных цилиндрических волн, которые представляют собой комбинацию цилиндрических волн, распространяющихся вдоль оси нанотрубки, и линеаризованных атомных орбиталей с центрами на атомах. Этот базис позволяет учитывать симметрию нанотрубок и значительно упрощает вычисления. Также в данном методе используются не модельные псевдопотенциалы, а реальные электронные потенциалы атомов, а потому метод ЛПЦВ применим к нанотрубкам любого состава, включая трубки на основе соединений переходных металлов.

В данной главе представлен метод ЛПЦВ, который детально описан в работах [68, 70, 85-89]. И разработаны методы расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках.

2.1 Вывод секулярного уравнения

Электронное строение молекулы, согласно положениям квантовой механики, определяется ее одноэлектронной волновой функцией ψ_k , которая зависит от координат всех её электронов [90-92]. Энергии E_k и волновые функции ψ_k определяются из стационарного уравнения Шредингера [85]:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \quad (2.1)$$

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

Представим волновые функции в виде линейных комбинаций других базисных функций:

$$\psi_n = \sum_{\alpha} C_{n\alpha} \chi_{\alpha}. \quad (2.2)$$

Подставив (2.2) в (2.1) и преобразовав, пользуясь свойством линейности оператора Гамильтона, получим:

$$\begin{aligned} \hat{H} \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\alpha} &= E_n \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\alpha}, \\ \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \hat{H} \chi_{\alpha} &= E_n \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\alpha}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Умножим теперь обе стороны уравнения 2.3 на χ_{β} :

$$\sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\beta}^* \hat{H} \chi_{\alpha} = E_n \sum_{\alpha} c_{n\alpha} \chi_{\beta}^* \chi_{\alpha}. \quad (2.4)$$

Проинтегрируем по всему объёму и перенесём всё в левую часть:

$$\sum_{\alpha} c_{n\alpha} \left\{ \int \chi_{\beta}^* \hat{H} \chi_{\alpha} dV - E_n \int \chi_{\beta}^* \chi_{\alpha} dV \right\} = 0 \quad (2.5)$$

Эта система уравнений имеет решение, когда определитель равен нулю:

$$\det \left\| \langle \chi_{\beta} | \hat{H} | \chi_{\alpha} \rangle - E \langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle \right\| = 0. \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6) называют секулярным уравнением, интегралы $\langle \chi_{\beta} | \chi_{\alpha} \rangle$ – интегралами перекрывания базисных функций, интегралы $\langle \chi_{\beta} | \hat{H} | \chi_{\alpha} \rangle$ – матричными элементами гамильтониана.

Количество собственных значений E_n и соответствующих им собственных функций ψ_n равно порядку определителя (2.6), то есть числу базисных функций в разложении (2.2). Чем больше число базисных функций N , тем точнее будут полученные решения для матричных определителей. Поэтому для самых точных решений надо увеличивать базис, но у этого подхода есть большой недостаток. Для произведения расчетов необходимо найти все члены, входящие в матричные элементы $\langle \chi_{\beta} | \hat{H} | \chi_{\alpha} \rangle$, а это очень трудоемкий и времязатратный процесс.

Общее число матричных элементов можно оценить по формуле:

$$p = \frac{1}{2} N(N+1) \quad (2.7)$$

Её легко вывести. Для этого нужно посчитать число элементов, расположенных выше диагональных элементов в матрице матричных элементов гамильтониана.

2.2 Базовые определения

Цилиндрические волны, являющиеся делокализованными состояниями, включаются в базис метода ЛПЦВ. Джон Кларк Слэтер [93] в 1937 году для упрощения расчета зонных структур предложил разделить пространство кристалла на межатомные области и области атомов. Каждый из атомов окружается сферой и 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, считается постоянным и принимается за точку начала отсчета, т.е. принимается равным нулю.

Это приближение называется маффин-тин (МТ) приближением, а сферы вокруг атомов – маффин-тин сферами, области внутри сфер – маффин-тин областями. В связи с тем, что только в маффин-тин областях содержится информация о химической природе атомов, и желательно покрыть максимальный объем пространства неперекрывающихся маффин-тин областей, их радиусы выбираются таким образом, чтобы сферы соседних атомов соприкасались (рисунок 2.1) [68].

В нанотрубках и других наноматериалах, в отличие от обычных кристаллов, движение электронов ограничено внутренней полостью. Поэтому считается, что движение электронов в пространстве между маффин-тин сферами ограничено двумя непроницаемыми барьерами: внешним барьером с радиусом a и внутренним барьером с радиусом b . Барьеры выбираются таким образом, чтобы внутри области, ограниченной ими, помещалась существенная часть электронной плотности рассматриваемой системы. Такой потенциал называют цилиндрическим маффин-тин потенциалом.

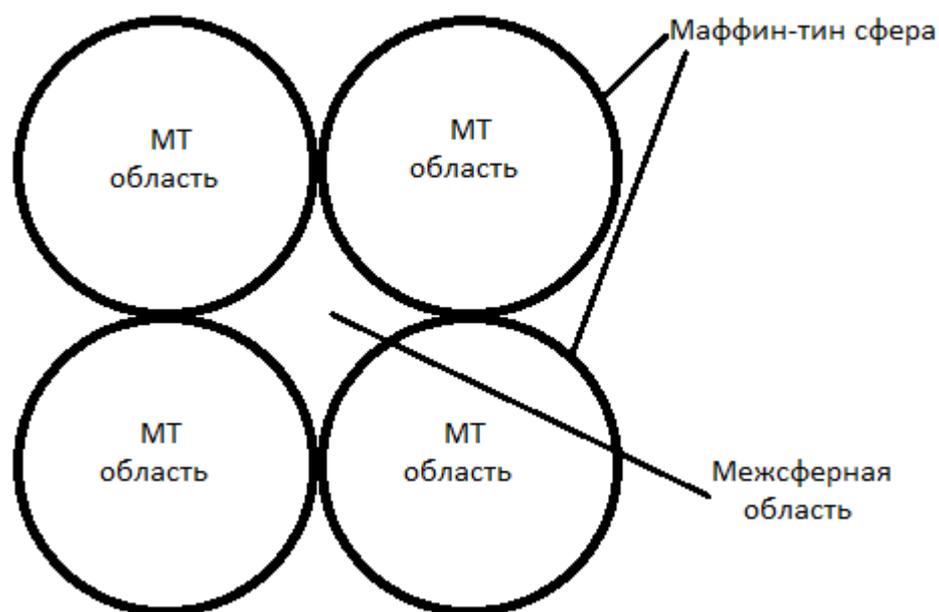


Рисунок 2.1 - Схема для определения понятия маффин-тин сферы

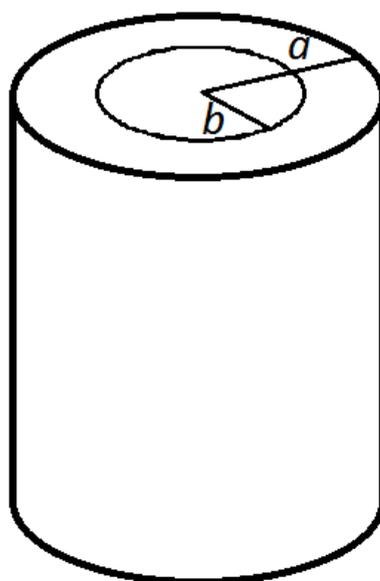


Рисунок 2.2 - Ограничения в нанотрубке.

2.3 Кулоновское и обменное взаимодействие

Для нахождения потенциала внутри МТ-сфер строится распределение полной электронной плотности системы $\rho(r)$ в виде суперпозиции электронных плотностей всех её атомов. Внутри МТ-сфер используется его сферически симметричная часть $\rho(r)$. Электростатический потенциал $V_e(r)$, создаваемый распределением $\rho(r)$, определяется из решения уравнения Пуассона. Кулоновский потенциал $V_c(r) = V_e(r) + V_n(r)$ внутри МТ-областей получается добавлением к

функции $V_e(r)$ электростатического потенциала $V_n(r)$, создаваемого положительными зарядами ядер атомов.

Распределение электронной плотности $\rho(r)$ используется также для расчета обменного взаимодействия с помощью формулы Слэтера:

$$V_x(r) = -6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/3}, \quad (2.8)$$

где $\alpha = 2/3$.

Это не самая общая форма для обменного потенциала, однако обменно-корреляционный потенциал на протяжении многих десятилетий широко и с успехом применялся в расчетах зонной структуры кристаллов [85].

2.4 Вывод уравнений метода линейризованных присоединенных цилиндрических волн

В начале решаются уравнения Шредингера для:

- межсферной области;
- маффин-тин области.

После этого вшиваются функции на границах маффин-тин сфер. При этом в методе ЛППВ в отличие от метода присоединенных плоских волн (ППВ) обеспечивается непрерывность не только волновой функции, но и ее первой производной. После этого производится расчет интегралов перекрытия и матричных элементов гамильтониана [68].

2.4.1 Решение уравнения Шредингера для межсферной области

С использованием цилиндрической системы координат решается стационарное уравнение Шредингера для свободного движения электрона внутри бесконечной нанотрубки с двумя барьерами радиусов: a и b – внешним и внутренним [68].

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.9)$$

$$(\hat{T} + \hat{U})\psi = E\psi. \quad (2.10)$$

$$\hat{U} = U(R) = \begin{cases} 0, b \leq R \leq a \\ \infty, R < b, R > a \end{cases}. \quad (2.11)$$

$$\left\{ - \left[\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right] + U(R) \right\} \Psi(Z, \Phi, R) = E\Psi(Z, \Phi, R) \quad (2.12)$$

Разделив переменные, получим:

$$\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi(Z, k)\Psi(\Phi)\Psi(R). \quad (2.13)$$

Каждая из волновых функций, кроме своих координат, также зависит от целых чисел:

$$\Psi(Z, \Phi, R) = \Psi_P(Z, k)\Psi_M(\Phi)\Psi_{|M|N}(R). \quad (2.14)$$

Полная волновая функция для движения электрона в межсферной области разбивается на 3 части. Свободное движение вдоль оси трансляционной симметрии Z с периодом c описывается волновой функцией $\Psi_P(Z, k)$:

$$\psi_P(Z, k) = \frac{1}{\sqrt{c}} e^{i(k+k_p)Z}, k_p = \frac{2\pi}{c} P, P = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.15)$$

Волновой вектор k принадлежит одномерной зоне Бриллюэна:

$$-\frac{\pi}{c} \leq k \leq \frac{\pi}{c}. \quad (2.16)$$

Уравнение для вращательного движения электрона вокруг оси симметрии:

$$\psi_M(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(iM\Phi), M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (2.17)$$

Если подставить эти решения, то получится уравнение для радиального движения электрона:

$$\left(-\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d}{dR} \right) + \frac{M^2}{R} \right) \psi_{|M|N}(R) + U(R)\psi_{|M|N}(R) = E_{|M|,N} \psi_{|M|N}(R) \quad (2.18)$$

В межсферной области потенциал U равен нулю, поэтому уравнение принимает вид:

$$\left(-\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d}{dR} \right) + \frac{M^2}{R} - E_{|M|,N} \right) \psi_{|M|,N}(R) = 0 \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{1}{R} \frac{d}{dR} \left(R \frac{d}{dR} \right) - \frac{M^2}{R} + E_{|M|,N} \right) \psi_{|M|,N}(R) = 0 \quad (2.20)$$

Так как энергия – величина положительная, обозначим $\kappa_{|M|,N}^2 = E_{|M|,N}$.

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d}{dR} + \kappa_{|M|,N}^2 - \frac{M^2}{R^2} \right] \Psi_{M,N}(R) = 0. \quad (2.21)$$

P, M, N – это целые числа, появляющиеся в результате решения уравнений. M с модулем означает, что E зависит от квадрата M . Запись $\psi_{|M|,N}(R)$ означает, что эта часть функции ψ зависит от M, N . Подставив $\kappa R = x$, $\psi(R) = y(x)$ в уравнение (2.14) получим уравнение Бесселя канонического вида:

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - M^2)y = 0. \quad (2.22)$$

Цилиндрическая функция порядка M будет решением такого уравнения. Любое решение уравнения Бесселя можно представить в виде линейной комбинации его частных решений – цилиндрических функций первого рода J_M и второго рода Y_M , которые также называют функциями Неймана:

$$\psi_{|M|,N}(R) = C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} R) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} R). \quad (2.23)$$

Константы C_{MN}^J, C_{MN}^Y должны быть выбраны таким образом, чтобы обеспечить нормировку волновой функции $\psi_{|M|,N}(R)$:

$$\int_b^a |\psi_{|M|,N}(R)|^2 R dR = 1 \quad (2.24)$$

Кроме этого, они должны быть выбраны так, чтобы волновая функция $\psi_{|M|,N}(R)$ была равна нулю на внешнем и внутреннем потенциальных барьерах, где $R=a, R=b$:

$$\begin{aligned} C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} a) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} a) &= 0, \\ C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} b) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} b) &= 0. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Выразим из первого уравнения C_{MN}^Y :

$$C_{MN}^Y = -C_{MN}^J \frac{J_M(\kappa_{|M|,N}\alpha)}{Y_M(\kappa_{|M|,N}\alpha)}. \quad (2.26)$$

Приравняем к уравнению (2.25), преобразуем, избавимся от коэффициентов и получим уравнение для вычисления $\kappa_{|M|,N}$:

$$J_M(\kappa_{|M|,N}a)Y_M(\kappa_{|M|,N}b) = J_M(\kappa_{|M|,N}b)Y_M(\kappa_{|M|,N}a). \quad (2.27)$$

Это уравнение решается численно: сначала находятся отрезки, на которых функция $f(\kappa_{|M|,N}) = J_M(\kappa_{|M|,N}a)Y_M(\kappa_{|M|,N}b) - J_M(\kappa_{|M|,N}b)Y_M(\kappa_{|M|,N}a)$ меняет знак, затем методом половинного деления уточняется значение $\kappa_{|M|,N}$. После всех подстановок базисная функция в межсферной области в общей цилиндрической системе координат получает вид:

$$\psi(Z, \Phi, R) \equiv \psi_{II}(k, P, M, N). \quad (2.28)$$

Подразумевается, что волновая функция помимо целых чисел k, P, M, N зависит от цилиндрических координат.

$$\psi_{II}(k, P, M, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp(i(K_p Z + M\Phi)) \left(C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N}R) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N}R) \right). \quad (2.29)$$

где

$$K_p = k + k_p. \quad (2.30)$$

Коэффициенты C_{MN}^J, C_{MN}^Y , а также значения $\kappa_{|M|,N}$ находятся из условия нормировки (2.24) и из уравнений (2.26) и (2.27).

2.4.2 Решение уравнения Шредингера для области маффин-тин сфер

Базисные функции так же, как и в методе ЛППВ, внутри одной маффин-тин сферы α в локальной сферической системе координат $\{r, \theta, \varphi\}$ выбираются в виде разложения по сферическим гармоникам $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$\Psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi | k, P, M, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.31)$$

Индекс I говорит о том, что указанная волновая функция относится к области маффин-тин сфер, индекс II – к межсферной области, а индекс α – то, что волновая функция относится к маффин-тин сфере α .

В уравнении (2.31) $u_{l\alpha}$ является решением радиального уравнения Шредингера в области маффин-тин сферы α для энергии $E_{j\alpha}$:

$$H_{MT\alpha} u_{l\alpha}(r) = E_l u_{l\alpha}(r). \quad (2.32)$$

Внутри маффин-тин сферы радиуса r_α функция $u_{l\alpha}$ считается нормированной на единицу:

$$\int_0^{r_\alpha} [u_{l\alpha}(r)]^2 r^2 dr = 1. \quad (2.33)$$

В уравнении $\dot{u}_{l\alpha}$ (2.31) является производной $u_{l\alpha}$ по энергии:

$$\dot{u}_{l\alpha} = \frac{\partial u_{l\alpha}}{\partial E}. \quad (2.34)$$

Функция $\dot{u}_{l\alpha}(r)$ находится из уравнения:

$$\hat{H}_{MT\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) = u_{l\alpha}(r) + E_l \dot{u}_{l\alpha}(r), \quad (2.35)$$

которое получается дифференцированием уравнения Шредингера (2.32) по энергии. Если взять производную от уравнения (2.33):

$$\int_0^{r_\alpha} [\dot{u}_{l\alpha}(r)]^2 r^2 dr = 1 \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{r_\alpha} u_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) r^2 dr &= 1, \\ \int_0^{r_\alpha} r^2 (\dot{u}_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) + u_{l\alpha}(r) \dot{u}_{l\alpha}(r)) dr &= 0, \\ \int_0^{r_\alpha} 2r^2 \dot{u}_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) dr &= 0. \end{aligned} \quad (2.37)$$

можно увидеть, что функции $\dot{u}_{l\alpha}(r)$ и $u_{l\alpha}(r)$ ортогональны:

$$\int_0^{r_\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r) u_{l\alpha}(r) r^2 dr = 0. \quad (2.38)$$

Сферические гармоники имеют вид:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{lm\varphi}. \quad (2.39)$$

Здесь $P_l^{|m|}$ – присоединенные функции Лежандра, N_{lm} – нормировка:

$$N_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \quad (2.40)$$

Для сферических гармоник справедливо условие ортонормированности:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.41)$$

2.4.3 Сшивка функций на границах маффин-тин сфер

Согласно утверждениям квантовой механики, решения уравнения Шредингера должны быть дифференцируемы и всюду непрерывны. Базисные волновые функции можно построить из решений уравнения Шредингера для маффин-тин сфер и межсферной области. При этом их необходимо сшить так, чтобы получившиеся базисные функции и их производные были непрерывны на границах маффин-тин сфер [68]. Это можно достичь за счет выбора коэффициентов $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$ в уравнении (2.31).

Приравнивая значения функций:

$$\psi_{II}(k, P, M, N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp(i(K_p Z + M\Phi)) \left(C_{MN}^J J_M(\kappa_{|M|,N} R) + C_{MN}^Y Y_M(\kappa_{|M|,N} R) \right) \quad (2.42)$$

$$\psi_{I\alpha}(r, \theta, \varphi, k, P, M, N) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l [A_{lm\alpha} u_{l\alpha}(r, E_{l\alpha}) + B_{lm\alpha} \dot{u}_{l\alpha}(r, E_{l\alpha})] Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.43)$$

Уравнение (2.42) для межсферной области написано в общей цилиндрической системе координат, в которую помещается нанотрубка, а уравнение (2.43) – в локальной относительно отдельной маффин-тин сферы сферической системе координат. Эта проблема решается путем выражения одной системы координат через другую. Тогда функция $\psi_{II}(k, P, M, N)$ в координатах сферы α принимает вид:

$$\begin{aligned}
\psi_{II}(r, \theta, \varphi, k, P, M, N) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi c}} \exp\left(i(K_p Z_\alpha + M \Phi_\alpha)\right) \exp(iK_p r \cos \theta) \times \\
&\times (-1)^M \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{MN}^J J_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) + C_{MN}^Y Y_{m-M}(\kappa_{|M|,N} R_\alpha) \right] \times \\
&\times J_m(\kappa_{|M|,N} r \sin \theta) e^{im\varphi}
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Функция зависит от координат сферы α : $Z_\alpha, \Phi_\alpha, R_\alpha$ и локальных сферических координат r, θ, φ . Если приравнять уравнения (2.44) и (2.43), то можно получить выражение для поиска $A_{lm\alpha}$ и $B_{lm\alpha}$. Так как переменных две, то необходимо два таких выражения, поэтому второе получается из условия непрерывности производной на границе маффин-тин сфер.

2.4.4 Интегралы перекрывания

Каждая элементарная ячейка нанотрубки состоит из межсферной и маффин-тин областей. Интеграл от произведения базисных функций $\psi^*(P_1, M_1, N_1)$ и $\psi(P_2, M_2, N_2)$ по элементарной ячейке Ω равен интегралу от цилиндрических волн ψ_{II} (2.44) по межсферной области Ω_{II} плюс сумма интегралов от сферических частей базисных функций $\psi_{I\alpha}$ (2.43) по маффин-тин областям $\Omega_{I\alpha}$:

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega} \psi^*(P_2 M_2 N_2) \psi(P_1 M_1 N_1) dV &= \int_{\Omega_{II}} \psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) \psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV + \\
&+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{I\alpha}} \psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Первая часть – это интеграл по межсферной области от цилиндрических волн, который рассчитывается в виде интеграла по всей ячейке от цилиндрических волн Ω минус сумма интегралов по маффин-тин областям. Причем в силу ортонормированности цилиндрических волн, интеграл по всей ячейке равен произведению δ -функций. Тогда уравнение (2.44) можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega} \psi^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi(P_1 M_1 N_1) dV &= \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{I\alpha}} \psi_{II\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi_{II\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV + \\
&+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{I\alpha}} \psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV
\end{aligned} \tag{2.46}$$

Для расчёта второй части используется представление (2.44) цилиндрической волны в сферических координатах с началом в центре сферы α . Окончательная формула для интегралов перекрывания принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle P_2 M_2 N_2 | P_1 M_1 N_1 \rangle &= \int_{\Omega} \psi^*(P_2 M_2 N_2) \psi(P_1 M_1 N_1) dV = \delta_{P_2 P_1} \delta_{M_2 M_1} \delta_{N_2 N_1} - \frac{1}{c} (-1)^{M_1 - M_2} \times \\ &\times \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[(K_{P_1} - K_{P_2}) Z_{\alpha} + (M_1 - M_2) \hat{O}_{\alpha} \right] \right\} \times \\ &\times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2}(\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) \right] \times \\ &\times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1}(\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \right] \times \\ &\times \left\{ I_3(P_1 - P_2, N_2, N_1, M_2, M_1; m, r_{\alpha}) - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} c_{lm\alpha} \right\} \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} c_{lm\alpha} &= \left\{ I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_{\alpha}, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_{\alpha}, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \right\} \times \\ &\times \left\{ I_2(M_1 N_1 P_1; r_{\alpha}, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - I_1(M_1 N_1 P_1; r_{\alpha}, l, |m|) \dot{u}'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \right\} + \\ &+ N_{lm\alpha} \left\{ I_1^*(M_2 N_2 P_2; r_{\alpha}, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - I_2^*(M_2 N_2 P_2; r_{\alpha}, l, |m|) u_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \right\} \times \\ &\times \left\{ I_1(M_1 N_1 P_1; r_{\alpha}, l, |m|) u'_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - I_2(M_1 N_1 P_1; r_{\alpha}, l, |m|) u_{l\alpha}(r_{\alpha}, E_{l\alpha}) \right\} \end{aligned}$$

2.4.5 Матричные элементы гамильтониана

Для нахождения матричных элементов гамильтониана \hat{H} используется тот же прием интегрирования, что и при определении интегралов перекрывания:

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \psi^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi(P_1 M_1 N_1) dV &= \int_{\Omega_{II}} \psi_{II}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi_{II}(P_1 M_1 N_1) dV + \\ &+ \sum_{\alpha} \int_{\Omega_{\alpha}} \psi_{I\alpha}^*(P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi_{I\alpha}(P_1 M_1 N_1) dV \end{aligned} \quad (2.47)$$

В правой части уравнения первый интеграл по межсферной области от цилиндрических волн равен интегралу по всей ячейке за вычетом суммы интегралов по маффин-тин сферам. Цилиндрические волны являются собственными функциями оператора кинетической энергии электронов в пустом цилиндре. Используя ортонормированность сферических гармоник, после интегрирования можно получить матричные элементы гамильтониана:

$$\begin{aligned}
& \langle P_2 M_2 N_2 | \hat{H} | P_1 M_1 N_1 \rangle = (K_{P_1} K_{P_2} + \kappa_{|M_1|, N_1} \kappa_{|M_2|, N_2}) \delta_{P_2 P_1} \delta_{N_2 N_1} \delta_{M_2 M_1} - \\
& - \frac{1}{c} (-1)^{M_1 + M_2} \sum_{\alpha} \exp \left\{ i \left[(K_{P_1} - K_{P_2}) Z_{\alpha} + (M_1 - M_2) \Phi_{\alpha} \right] \right\} \times \\
& \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[C_{M_2 N_2}^J J_{m-M_2} (\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) + C_{M_2 N_2}^Y Y_{m-M_2} (\kappa_{|M_2|, N_2} R_{\alpha}) \right] \times \\
& \times \left[C_{M_1 N_1}^J J_{m-M_1} (\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) + C_{M_1 N_1}^Y Y_{m-M_1} (\kappa_{|M_1|, N_1} R_{\alpha}) \right] \times \\
& \times \left\{ K_{P_1} K_{P_2} I_3 + \kappa_{|M_2|, N_2} \kappa_{|M_1|, N_1} I_3 + m^2 I_4 - r_{\alpha}^4 \sum_{l=|m|}^{\infty} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} [E_{l\alpha} c_{l\alpha} + \gamma_{l\alpha}] \right\}
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
\gamma_{l\alpha} = & \{ I_2^* (r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_1 (r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) + \\
& + I_1^* (r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_2 (r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \} \times \\
& \times \dot{u}_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - I_2^* (r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) \times \\
& \times I_2 (r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \dot{u}_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha}) - \\
& - I_1^* (r_{\alpha}, K_{P_2}, M_2, N_2, l, |m|) I_1 (r_{\alpha}, K_{P_1}, M_1, N_1, l, |m|) \times \\
& \times \dot{u}'_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha}) u'_{l\alpha} (r_{\alpha}, E_{l\alpha})
\end{aligned}$$

2.4.6 Законы дисперсии электронов нанотрубки

Используя полученные выражения для интегралов перекрытия:

$$\int_{\Omega} \psi^* (P_2 M_2 N_2) \psi (P_1 M_1 N_1) dV \quad (2.48)$$

и матричных элементов гамильтониана:

$$\int_{\Omega} \psi^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi (P_1 M_1 N_1) dV \quad (2.49)$$

секулярного уравнения типа (2.6), можно определить законы дисперсии электронов нанотрубки $\varepsilon(k)$:

$$\det \left\| \int_{\Omega} \psi^* (P_2 M_2 N_2) \hat{H} \psi (P_1 M_1 N_1) dV - \varepsilon(k) \int_{\Omega} \psi^* (P_2 M_2 N_2) \psi (P_1 M_1 N_1) dV \right\| = 0 \quad (2.50)$$

С использованием обозначений Дирака можно записать итоговое выражение для определения дисперсии электронов:

$$\det \left\| \left\langle P_2 M_2 N_2 \mid \hat{H} \mid P_1 M_1 N_1 \right\rangle - \varepsilon(k) \left\langle P_2 M_2 N_2 \mid P_1 M_1 N_1 \right\rangle \right\| = 0 \quad (2.51)$$

2.4.7 Парциальные заряды

Электронное строение можно охарактеризовать энергетическими зависимостями полных и парциальных плотностей состояний. При этом полная плотность состояний определяется только видом дисперсионных кривых $\varepsilon_n(k)$:

$$N(E) = \sum_n \left[\frac{d\varepsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1}, \quad (2.52)$$

а для расчета парциальных плотностей используется:

$$N_l^\alpha(E) = \sum_n Q_{nl}^\alpha(k) \left[\frac{d\varepsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1}. \quad (2.53)$$

Плотность межсферных состояний можно определить следующим образом:

$$N_{IS}(E) = \sum_n Q_n^{IS}(k) \left[\frac{d\varepsilon_n(k)}{dk} \right]^{-1}. \quad (2.54)$$

Интеграл от распределения электронной плотности по ячейке, создаваемой блоховской функцией $\psi_{k,n}(r)$:

$$\int_{\Omega} \rho_{k,n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \int_{\Omega} \psi_{k,n}^*(\mathbf{r}) \psi_{k,n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

Подставив сюда $\psi_{k,n}^*(\mathbf{r})$, $\psi_{k,n}(\mathbf{r})$, можно найти $Q_{nl}^\alpha(k)$ – парциальный заряд в маффин-тин области α с данным l в зоне n в точке k и $Q_n^{IS}(k)$ – заряд, локализованный в межсферной области и относящийся к дисперсионной кривой n и точке k .

2.5 Спин-орбитальное взаимодействие

В методе ЛПЦВ расчеты основаны на двухкомпонентном релятивистском операторе Гамильтона [86]:

$$H = H_0 + \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V) \times \mathbf{p}]. \quad (2.56)$$

Первое слагаемое:

$$H_0 = -\Delta + V(r) \quad (2.57)$$

является оператором нерелятивистского гамильтониана, а второе является оператором спин-орбитального взаимодействия, H_{S-O} , написанным с использованием атомных единиц. Здесь, c – скорость света, $\boldsymbol{\sigma}$ – матрица Паули. Для электронного потенциала $V(r)$ применимы маффин-тин и Слейторское $\rho^{1/3}$ приближения, которые значительно упрощают как нерелятивистские расчеты, так и учет спин-орбитальных поправок. В частности, $H_{S-O} = 0$ в межсферном пространстве, где потенциал $V(r)$ постоянен; внутри маффин-тин сфер, где потенциал

$$V(r) = V_{\alpha MT}(r) \quad (2.58)$$

сферически симметричен, его можно записать с помощью операторов углового момента L_+ , L_- , L_z

$$H_{S-O, \alpha MT} = \frac{1}{c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V_{\alpha MT}}{\partial r} \left[\frac{1}{2} (\sigma_+ L_- + \sigma_- L_+) + L_z \sigma_z \right]. \quad (2.59)$$

Геометрия, и, следовательно, физические свойства идеальной бесконечной одностенной нанотрубки определяются целыми числами n_1 и n_2 ($n_1 \leq n_2$) и длиной связи между атомами. Нанотрубки обладают спиральной симметрией $S(h, \omega)$ в виде сдвига (h) с вращением (ω) и n -кратной вращательной симметрией, где n – наибольший общий делитель n_1 и n_2 . С учетом этих свойств симметрии структура любой трубки из благородных металлов может быть описана в терминах одноатомной элементарной ячейки. Собственные функции $\psi_\lambda^0(r|kL)$ и собственные значения $E_\lambda^0(kL)$ нерелятивистского гамильтониана зависят от волнового вектора зоны Бриллюэна $-\pi/h \leq k \leq \pi/h$ и от вращательного квантового числа $L = 0, 1, \dots, n - 1$.

Нерелятивистская часть гамильтониана вносит основной вклад в энергию, поэтому можно использовать следующую процедуру. На первом этапе, используя нерелятивистский метод ЛПЦВ [87], мы вычисляем собственные энергии $E_\lambda^0(kL)$ и

волновые функции $\psi_\lambda^0(r|kL)$ как линейные комбинации базисных функций $\psi_{PMN}(r|kL)$:

$$\psi_\lambda^0(r|kL) = \sum_{PMN} c_{PMN}^\lambda(kL) \psi_{PMN}(r|kL). \quad (2.60)$$

Затем мы удваиваем базис путем включения спина:

$$\psi_\lambda^0(r|kL, \chi) = \psi_\lambda^0(r|kL) \chi; \quad (2.61)$$

здесь, $\chi = \alpha$ или β – это спиновые функции. Остается вычислить матричные элементы H_{S-O} , используя спинорный базис:

$$\begin{aligned} & \left\langle |\psi_{\lambda_2}^0(r|kL) \chi_2 | H_{S-O} | \psi_{\lambda_1}^0(r|kL) \chi_1 \right\rangle = \\ & \sum_{P_2 M_2 N_2} \sum_{P_1 M_1 N_1} \bar{c}_{P_2 M_2 N_2}^{\lambda_2} (kL) \bar{c}_{P_1 M_1 N_1}^{\lambda_1} (kL) \times \\ & \left\langle \psi_{P_2 M_2 N_2}(r|kL) \chi_2 | H_{S-O} | \psi_{P_1 M_1 N_1}(r|kL) \chi_1 \right\rangle \end{aligned} \quad (2.62)$$

и получить спин-зависимые энергии и функции электронов. Расчеты интегралов $\langle |\psi_{\lambda_2}^0(r|kL) \chi_2 | H_{S-O} | \psi_{\lambda_1}^0(r|kL) \chi_1 \rangle$ с оператором H_{S-O} (2.59) облегчаются тем, что базисные функции $\psi_{P_2 M_2 N_2}(r|kL)$ являются произведениями радиальных функций и сферических гармоник в маффин-тин областях. Окончательное уравнение, полученное здесь для вычисления этих интегралов, представлено ниже:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL) \alpha | H_{S-O} | \Psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL) \alpha \rangle = \frac{n}{2c^2 \hbar} (-1)^{n(M_1 + M_2)} \sum_{\alpha_{\text{MT}}=1,2} (r_{\alpha_{\text{MT}}})^4 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sum_{m=-l}^l m \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \times \\ & \left\{ \zeta_{l,\alpha_{\text{MT}}} \bar{a}_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} a_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \ddot{\zeta}_{l,\alpha_{\text{MT}}} \bar{b}_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} b_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \dot{\zeta}_{l,\alpha_{\text{MT}}} \left[\bar{a}_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} b_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \bar{b}_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} a_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} \right] \right\} \times \\ & \exp \left\{ i \left[\left(k_{p_1} - k_{p_2} - n(M_1 - M_2) \frac{\omega}{\hbar} \right) Z_{\alpha_{\text{MT}}} + n(M_1 - M_2) \Phi_{\alpha_{\text{MT}}} \right] \right\} \times \\ & [C_{M_2 N_2}^{J,L} J_{m-(L+nM_2)}(k_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha_{\text{MT}}}) + C_{M_2 N_2}^{Y,L} Y_{m-(L+nM_2)}(k_{|L+nM_2|, N_2} R_{\alpha_{\text{MT}}})] \times \\ & [C_{M_1 N_1}^{J,L} J_{m-(L+nM_1)}(k_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha_{\text{MT}}}) + C_{M_1 N_1}^{Y,L} Y_{m-(L+nM_1)}(k_{|L+nM_1|, N_1} R_{\alpha_{\text{MT}}})], \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$\langle \Psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL)\beta | H_{S=0} | \Psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL)\alpha \rangle = \frac{n}{2c^2 \hbar} (-1)^{n(M_1+M_2)} \sum_{\alpha_{\text{MT}}=1,2} (r_{\alpha_{\text{MT}}})^4 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \times$$

$$\sum_{m=-l}^l [l(l+1)-m(m+1)] (-1)^{\frac{m+|m|}{2} + \frac{m+1+|m+1|}{2}} \left[\frac{(l-|m|)!(l-|m|+1)!}{(l+|m|)!(l+|m|+1)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\left\{ \zeta_{l,\alpha_{\text{MT}}} \bar{a}_{lm+1,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} a_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \ddot{\zeta}_{l,\alpha_{\text{MT}}} \bar{b}_{lm+1,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} b_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \dot{\zeta}_{l,\alpha_{\text{MT}}} \left[\bar{a}_{lm+1,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} b_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} + \bar{b}_{lm+1,\alpha_{\text{MT}}}^{P_2 M_2 N_2, kL} a_{lm,\alpha_{\text{MT}}}^{P_1 M_1 N_1, kL} \right] \right\} \times \quad (2.64)$$

$$\exp \left\{ i \left[(k_{p_1} - k_{p_2} - n \left(M_1 - M_2 \right) \frac{\omega}{\hbar}) Z_{\alpha_{\text{MT}}} + n(M_1 - M_2) \Phi_{\alpha_{\text{MT}}} \right] \right\} \times$$

$$[C_{M_2 N_2}^{J,L} J_{m+1-(L+nM_2)}(k_{|L+nM_2|,N_2} R_{\alpha_{\text{MT}}}) + C_{M_2 N_2}^{Y,L} Y_{m+1-(L+nM_2)}(k_{|L+nM_2|,N_2} R_{\alpha_{\text{MT}}})] \times$$

$$[C_{M_1 N_1}^{J,L} J_{m-(L+nM_1)}(k_{|L+nM_1|,N_1} R_{\alpha_{\text{MT}}}) + C_{M_1 N_1}^{Y,L} Y_{m-(L+nM_1)}(k_{|L+nM_1|,N_1} R_{\alpha_{\text{MT}}})],$$

$$\langle \psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL)\beta | H_{S=0} | \psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL)\beta \rangle =$$

$$-\langle \psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL)\alpha | H_{S=0} | \psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL)\alpha \rangle, \quad (2.65)$$

$$\langle \psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL)\alpha | H_{S=0} | \psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL)\beta \rangle =$$

$$-\langle \psi_{P_2 M_2 N_2}(\mathbf{r}|kL)\beta | H_{S=0} | \psi_{P_1 M_1 N_1}(\mathbf{r}|kL)\alpha \rangle. \quad (2.66)$$

2.6 Метод расчета магнитного поля в хиральных нанотрубках из благородных металлов

Прохождение постоянного электрического тока в хиральной нанотрубке сопровождается циклическим вращением электронов вокруг ее оси, что приводит к появлению циклической компоненты тока и генерации магнитного поля. Согласно закону Фарадея, магнитное поле в соленоиде неограниченной длины можно найти следующим образом [74]:

$$B = \mu_0 \nu j = 4\pi \times 10^{-7} \nu j. \quad (2.67)$$

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

Атомные геометрии нанотрубок из благородных металлов и углерода похожи. Достаточно просто заменить гексагональную сетку из атомов углерода

треугольной сеткой из атомов благородных металлов. Данные нанотрубки обладают винтовой трансляционной симметрией $S(h_z, \omega)$, которая представляет собой сдвиги на расстояние h_z вдоль оси трубки z с одновременным поворотом на угол ω . Поэтому число витков тока на единицу длины в хиральной нанотрубке можно найти следующим образом [94]:

$$\nu = n\omega / (2\pi h_z), \quad (2.68)$$

где n равняется наибольшему общему делителю индексов хиральности трубки n_1 и n_2 и отражает присутствие n эквивалентных цепочек из атомов металла в трубках с вращательной осью порядка n .

Из-за уникальных физико-химических свойств нанотрубок длина свободного пробега электронов обычно больше, чем длина самой трубки, и электронный транспорт – баллистический, описываемый формализмом Ландауэра, рассчитывается уравнением:

$$j = G_0 N_F U, \quad (2.69)$$

где U – приложенное напряжение, N_F – число каналов проводимости, определяемое электронной структурой материала, G_0 – квант проводимости, равный:

$$G_0 = 2e^2/h = 7.748 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}, \quad (2.70)$$

где e – заряд электрона, h – постоянная Планка.

Объединив уравнения (2.67-2.70), получим итоговое выражение для нахождения магнитного поля в хиральной трубке:

$$B = n0.974\nu N_F U \approx n\nu(n_1 + n_2)U. \quad (2.71)$$

2.7 Метод расчета электромагнитного поля в хиральных нанотрубках из благородных металлов

Прохождение переменного электрического тока через хиральные нанотрубки вызывает новый эффект – генерацию переменного электромагнитного поля $B_z(r)\exp(-i\omega t)$, индуцирующего, в соответствии с законом Фарадея образование

азимутального электрического поля $E_\varphi(r)\exp(-i\omega t)$, которое находится следующим образом [95]:

$$\frac{\partial B_z(r)}{\partial r} = i\mu_0\varepsilon_0\omega E_\varphi(r), \quad (2.72)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, равная $4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м, ε_0 – электрическая постоянная, равная c^2/μ_0 , c – скорость света. Аксиальное электрическое поле $E_z(r)$ и азимутальное магнитное поле $B_\varphi(r)$ на порядок слабее, и ими можно пренебречь.

Подставляя E_φ в уравнение (2.72) для B_z , получаем дифференциальное уравнение второго порядка для расчета магнитного поля:

$$\frac{\partial^2 B_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial B_z}{\partial r} + k^2 B_z = 0, \quad (2.73)$$

где $k^2 = \mu_0\varepsilon_0\omega^2$.

Это уравнение Бесселя, решение которого:

$$B_z(r) = A_1 J_0(kr), \quad (2.74)$$

выражается через функцию Бесселя нулевого порядка $J_0(kr)$. Теперь электрическое поле E_φ из уравнения (2.72) соленоида может быть рассчитано в виде:

$$E_\varphi(r) = \frac{i\omega A_1}{k} J_1(kr), \quad (2.75)$$

где $J_1(kr)$ – функция Бесселя первого порядка $J_1(z) = -J_1'(z)$.

Идеальная проводимость нанотрубки подразумевает равенство нулю электрического поля на нанотрубке и магнитного поля за ее пределами.

$$E_\varphi(R) = J_1(kR) = 0, \quad (2.76)$$

$$B_z(R) = A_1 J_0(kR) = \mu_0 I_0 \nu, \quad (2.77)$$

Собственные значения волнового вектора k для полей B_z и E_φ с минимальной собственной частотой f и энергией определяются из условия [96]: произведение kR совпадает с первым корнем $\delta = 3.832$ функции Бесселя первого порядка $k = \delta/R$. При этом:

$$A_1 = \frac{\mu_0 \nu (n_1 + n_2) G_0 U_0}{J_0(kR)}. \quad (2.78)$$

Подставив значение из уравнений (2.76-2.78) в уравнения (2.74) и (2.75), получим:

$$B_z(r) = \frac{J_0(kr)\mu_0\nu(n_1+n_2)G_0U_0}{J_0(kR)}, \quad (2.79)$$

$$E_\varphi(r) = \frac{cJ_1(kr)\mu_0\nu(n_1+n_2)G_0U_0}{J_0(kR)}, \quad (2.80)$$

$$f(B_z) = f(E_\varphi) = \frac{\delta c}{2\pi R}, \quad (2.81)$$

где f – частота колебаний электромагнитного поля, B_z – компонента магнитного, а E_φ – компонента электромагнитного поля.

Выводы по главе 2

На основании теории линеаризованных присоединенных цилиндрических волн представлены соотношения для квантово-химического моделирования и расчета свойств нанотрубок:

- зонной структуры;
- плотности состояний электронов на уровне Ферми, что характеризует проводимость нанотрубок.

На основе теории ЛПЦВ и теории магнитных полей разработаны методы расчета магнитных и электромагнитных полей в хиральных нанотрубках из благородных и цветных металлов.

Глава 3. Разработка алгоритма и программного обеспечения для расчета электронных свойств нанотрубок

3.1 Разработка алгоритма для расчета электронных свойств нанотрубок

Основные этапы квантово-химического расчета

Расчет электронного строения нанотрубок включает в себя 4 основных этапа (рисунок 3.1):

- 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.

Блок схема представлена на рисунке 3.1.

Описание блока 1: Задание исходных данных для 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 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.

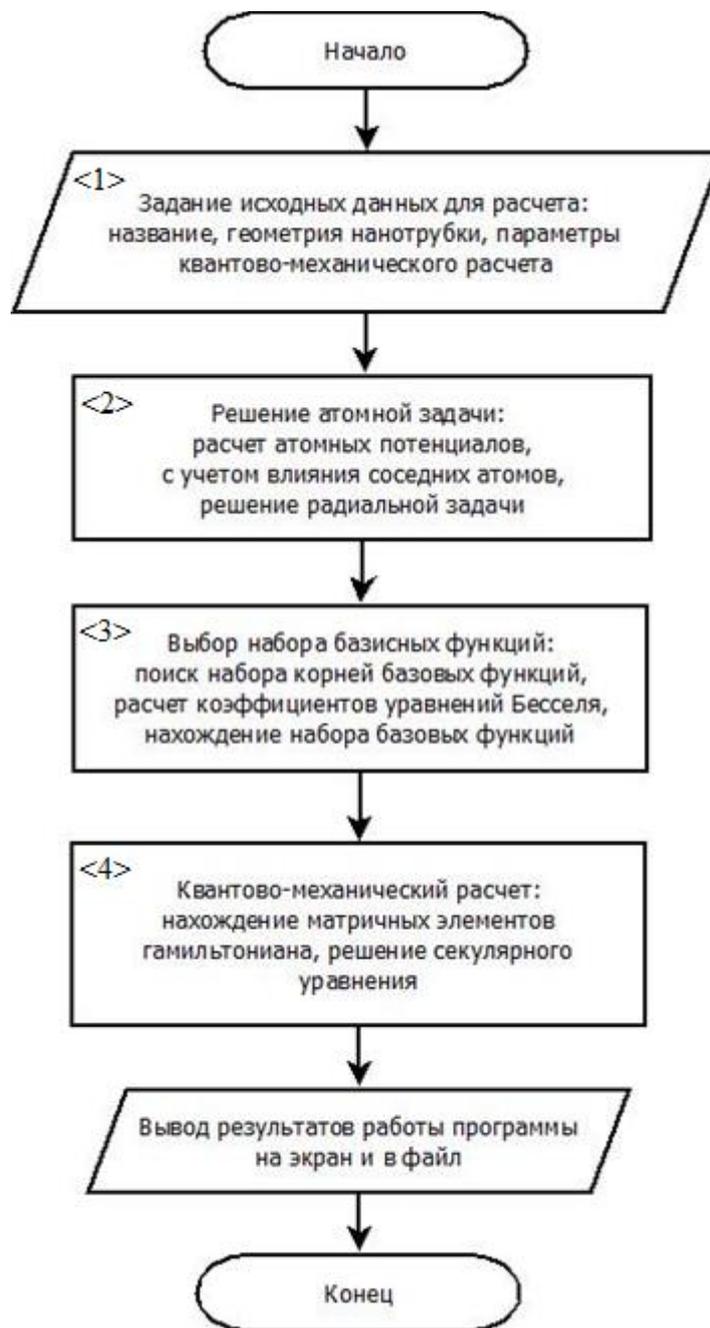


Рисунок 3.1 - Блок-схема алгоритма расчета электронных свойств нанотрубок

Описание блока 2: Решение атомной задачи

После того как корректно введены исходные данные, производится решение атомной задачи (рисунок 3.2). На данном этапе происходит:

- расчет атомных потенциалов;

- решение радиального уравнения Шредингера или Дирака для изолированных атомов;
- расчет сплайна электронной плотности;
- расчет влияния соседних атомов.



Рисунок 3.2 - Блок-схема решения атомной задачи

Описание блока 3: Выбор набора базисных функций

После решения атомной задачи производится выбор набора базисных функций для основного расчета (рисунок 3.3). Он состоит из следующих этапов:

- предварительный поиск корней базовых функций (по соотношению 2.15);
- предварительный поиск базовых функций (по соотношению 2.21);

- уточнение и поиск окончательного набора корней базовых функций (по соотношению 2.22);
- вычисление коэффициентов C уравнений Бесселя (по соотношениям 2.26-2.27);
- вычисление окончательного набора базисных функций (по соотношению 2.44).

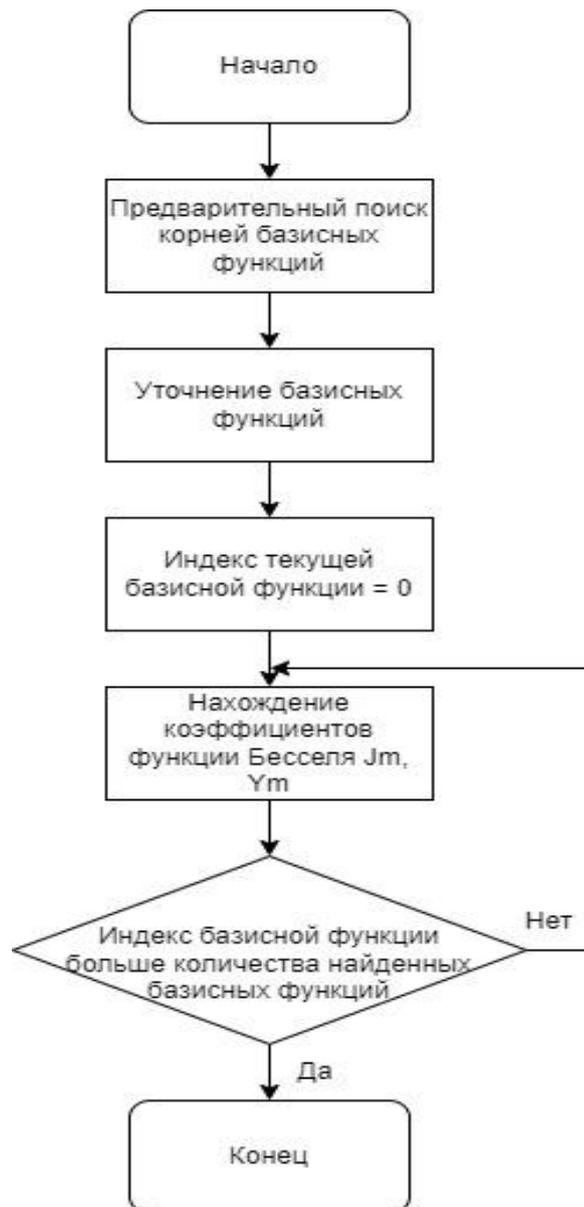


Рисунок 3.3 - Блок-схема поиска базисных функций

Описание блока 4: Квантово-механический расчет электронной структуры нанотрубки

После выбора набора базисных функций проводится квантово-механический расчет электронной структуры нанотрубки (рисунок 3.4). Он состоит из следующих этапов:

- вычисление матричных элементов гамильтониана и перекрытия (по соотношению 2.44);
- решение секулярного уравнения (по соотношению 2.2-2.6);
- расчет спин-орбитального взаимодействия (по соотношениям 2.63-2.66);
- расчет магнитного (по соотношению 2.71) и электромагнитного (по соотношениям 2.79-2.81) полей в хиральных нанотрубках.

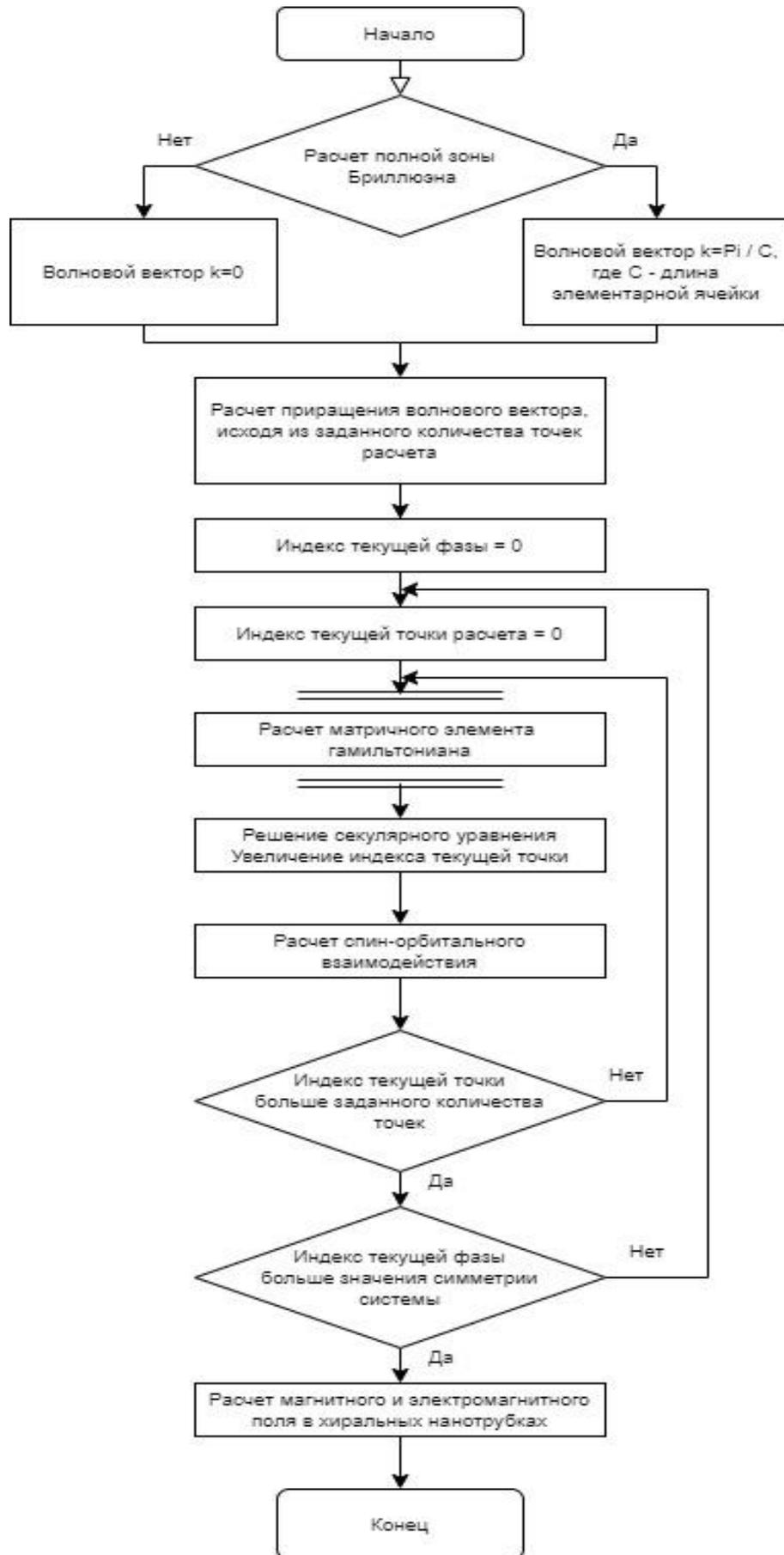


Рисунок 3.4 - Блок-схема квантово-механического расчета

3.2 Переработка программного комплекса

Основным отличием текущей версии программного комплекса от предыдущей является то, что она написана на языке C++ и поддерживает моделирование свойств не только углеродных нанотрубок, но и трубок любого состава. Это было достигнуто за счет того, что во время решения атомной задачи потенциалы рассчитываются с учетом влияния всех соседних атомов.

Необходимость переработки программного комплекса с языка C# на C++ обусловлена следующими причинами: необходимостью повышения производительности программного комплекса, а также сокращения и унифицирования используемых библиотек для математических расчетов.

- **Компиляция машинного кода.** Одним из главных преимуществ C++ является его способность компилироваться непосредственно в машинный код. Это позволяет оптимизировать выполнение программы на уровне процессора. В отличие от C#, который сначала компилируется в промежуточный язык, а затем интерпретируется виртуальной машиной, C++ программы запускаются напрямую, что значительно сокращает накладные расходы на выполнение и увеличивает скорость выполнения.

- **Ручное управление памятью.** C++ предоставляет возможности для ручного управления памятью, что позволяет оптимизировать использование ресурсов по своему усмотрению. В данном программном комплексе это позволяет более эффективно использовать доступную память и избегать накладных расходов, связанных с ее автоматическим управлением. Например, можно использовать выделение памяти на «стеке» вместо «кучи», что значительно ускоряет выполнение программы и уменьшает фрагментацию памяти.

- **Оптимизация алгоритмов и структур данных.** C++ предоставляет возможности для низкоуровневой оптимизации алгоритмов и структур данных. Использование специализированных контейнеров и алгоритмов из стандартной библиотеки алгоритмов значительно повышает производительность программы. А

в данном случае это позволило перейти от использования алгоритмов из нескольких различных источников на библиотеку стандартных алгоритмов. Кроме того, C++ позволяет использовать инструкции и другие расширенные возможности процессоров для параллельной обработки данных. Что также критично при использовании алгоритмов, которые позволяют обрабатывать большие объемы данных независимо друг от друга.

- Многопоточность и параллелизм. C++ предлагает высокую гибкость в работе с многопоточностью и параллелизмом, что особенно важно для вычислительных задач, которые могут быть разделены на независимые части. Библиотеки, такие как OpenMP, предоставляют мощные инструменты для создания многопоточных приложений, что позволяет максимально использовать возможности современных многоядерных процессоров для максимального ускорения расчетов, поддающихся распараллеливанию.

- Оптимизация вычислений на уровне процессора. C++ предоставляет возможности для использования ассемблерных вставок и специфичных для процессоров оптимизаций, что позволяет максимально эффективно использовать аппаратное обеспечение. Например, можно использовать специализированные инструкции процессора для ускорения выполнения определённых операций, таких как матричные умножения или векторные вычисления.

- Отсутствие накладных расходов на сборку «мусора». Одной из особенностей C# является использование сборщика «мусора», который автоматически управляет памятью, освобождая неиспользуемые объекты. А в C++ управление памятью осуществляется вручную, что позволяет избежать задержек очистки неиспользуемой памяти и обеспечить более стабильную и предсказуемую производительность.

3.3 Организация ускорения вычислений

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 без использования ускорения вычислений составляет порядка 45-50 часов. Поэтому возникла задача организовать оптимизацию 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 адаптивным, поскольку он динамически добавляет новые линейные регрессии в хранилище возможных точек поиска. На рисунке 3.5 представлена зависимость времени квантово-химического расчета электронных свойств нанотрубок в зависимости от числа базисных функций. Синей линией обозначено время расчета при использовании только параллельных вычислений, а сплошной – с добавлением адаптивного табулирования. Можно заметить, что время квантово-химического 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.

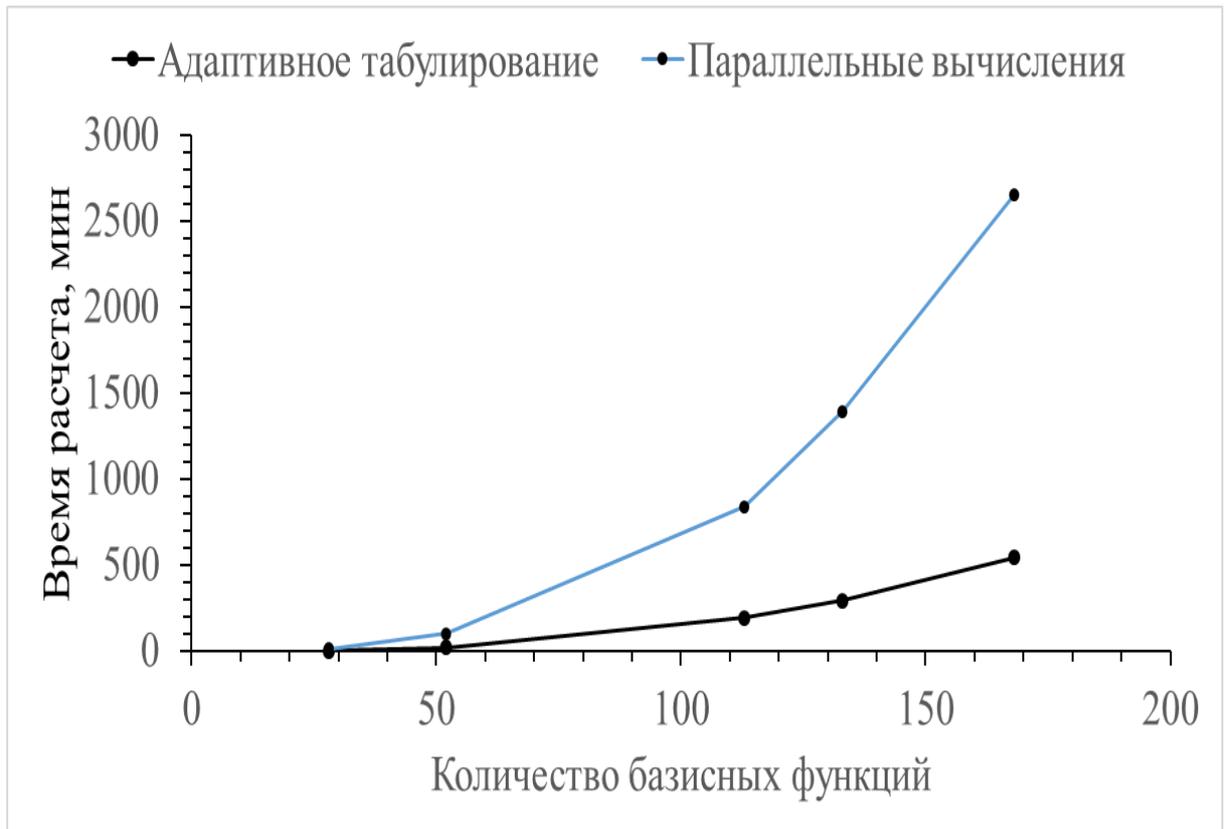


Рисунок 3.5 - Зависимость времени расчета от количества базисных функций на примере золотой нанотрубки (5, 3)

3.4 Описание программного обеспечения для расчета электронных свойств нанотрубок

Общие сведения

Программный модуль предназначен для осуществления квантово-механического расчета электронно-механических нанотрубок с помощью метода ЛПЦВ. На основании входных данных о геометрии нанотрубки и об электронном строении атомов, входящих в состав нанотрубки, производится расчет и в текстовом виде выдаются такие результаты, как плотность состояний (сост./эВ), энергия уровня Ферми (эВ), а также данные о зонной структуре нанотрубки.

Ввод параметров расчета производится путем изменения файла `params.xml`, находящегося в том же каталоге, что и исполняемый файл.

Программный модуль работает на IBM PC x86, x86_64 совместимых ЭВМ. Для функционирования программы требуется операционная система linux или

windows.

Программный модуль написан на языке C++.

Возможности расчета ограничены числом атомов в элементарной ячейке, так как при его увеличении значительно возрастает количество электронов в системе, что в свою очередь приводит к увеличению хранимой информации в оперативной памяти компьютера. Рекомендуемые диапазоны входных данных:

Индекс нанотрубки N и M :	0-100
Длина связи Au-Au:	5.48 а.е.
Отступ от радиуса внутрь и наружу:	2.84 а.е.
Энергия обрезания:	45 эВ
Точность вычисления:	0.0000005

Запуск программы

Программа запускается в окне терминала командой:

```
./start_lacw
```

После запуска программа выводит на экран параметры расчета, которые считываются из конфигурационного файла, находящегося в той же папке, что и программа. В процессе расчета на экран выводится информация о текущем этапе, а также номер фазы расчета (при осуществлении непосредственно квантово-механического расчета). По окончании работы программа записывает результаты в файл results.txt, находящийся в том же каталоге, что и расчетный модуль.

Используемые технические средства

Для работы программы необходим IBM PC x86, x86_64, совместимый с ЭВМ с поддержкой POSIX threads.

Вывод и загрузка

Вызов программы производится командой ./start_lacw

Входные и выходные данные

После запуска программа выводит на экран параметры расчета, которые считываются из конфигурационного файла (рисунок 3.6), находящегося в той же папке, что и программа. По окончании работы программа записывает результаты в файл results.txt, находящийся в том же каталоге, что и расчетный модуль.

```
<?xml version="1.0" encoding="UTF-8"?>
<params>

<nt_project_title><value>5x3AU</value><comment>Название проекта</comment></nt_project_title>
<nt_project_discription><value>E-22.5, 10 points</value><comment>Описание проекта </comment></nt_project_discription>
<nt_index_n><value>5</value><comment>Индекс нанотрубки N</comment></nt_index_n>
<nt_index_m><value>3</value><comment>Индекс нанотрубки M</comment></nt_index_m>
<omega><value>3.893588991</value><comment>Угол смещения по винтовой оси</comment></omega>
<h><value>0.677970433</value><comment>Смещение вдоль винтовой оси</comment></h>
<inner_radius><value>3.265149933</value><comment>Внутренний непроницаемый барьер</comment></inner_radius>
<outer_radius><value>8.945149933</value><comment>Внешний непроницаемый барьер</comment></outer_radius>
<nt_energy_cut><value>20</value><comment>Максимальная энергия для которой ищутся базисные функции(Энергия обрезания) 22.5 </comment></nt_energy_cut>
<nt_calc_eps><value>5e-9</value><comment>Точность вычисления двойных интегралов и сходимости по l</comment></nt_calc_eps>
<nt_brulluen_start_points><value>100</value><comment>Количество точек расчёта</comment></nt_brulluen_start_points>
<nt_brulluen_full_zone><value>0</value><comment>Расчёт по полной зоне Бриллюэна (-pi/c - pi/c)</comment></nt_brulluen_full_zone>

<calculation_l_count><value>-1</value><comment>Количество L, которые необходимо посчитать. [-1 - все L]</comment></calculation_l_count>
<calculation_time><value>6000</value><comment>Время [мин.] выполнения программы</comment></calculation_time>

<atomsInCell><value>1</value><comment>Количество атомов в ячейке</comment></atomsInCell>

<atom1><value>atoms/Au/au.str</value><comment>Файл структуры атома #1</comment></atom1>
<az1><value>79</value><comment>Заряд ядра атома #1</comment></az1>
<el1><value>11</value><comment>Число валентных электронов атома #1</comment></el1>
<s1><value>-6.5</value><comment>Энергия s электронов атома #1</comment></s1>
<p1><value>10</value><comment>Энергия p электронов атома #1</comment></p1>
<d1><value>-7</value><comment>Энергия d электронов атома #1</comment></d1>
<f1><value>-80</value><comment>Энергия f электронов атома #1</comment></f1>
<g1><value>30</value><comment>Энергия g электронов атома #1</comment></g1>
<z1><value>0</value><comment>Смещение вдоль оси Z в цилиндрической системе координат атома #1</comment></z1>
<f11><value>0</value><comment>Поворот атома в цилиндрической системе координат #1</comment></f11>
<r1><value>6.105149933</value><comment>Удаленность от оси Z в цилиндрической системе координат атома #1</comment></r1>

<isUnpure><value>0</value><comment>Расчитывать ли функции Грина [0-нет, 1-да]</comment></isUnpure>
<unpureAtomName><value>atoms/nitrogen.str</value><comment>Файл структуры примесного атома</comment></unpureAtomName>
<uz><value>7</value><comment>Заряд ядра примесного атома</comment></uz>
<unel><value>5</value><comment>Число валентных электронов примесного атома</comment></unel>
<usorben><value>-18.875</value><comment>Энергия s электронов примесного атома</comment></usorben>
<uporben><value>-7.7015</value><comment>Энергия p электронов примесного атома</comment></uporben>
<udorben><value>10</value><comment>Энергия d электронов примесного атома</comment></udorben>
<uforben><value>20</value><comment>Энергия f электронов примесного атома</comment></uforben>
<ugorben><value>30</value><comment>Энергия g электронов примесного атома</comment></ugorben>

<THREADS_ATOM><value>1</value><comment>Число потоков для расчета координат атомов</comment></THREADS_ATOM>
<SCHEDULE_CHUNKS_ATOM><value>1</value><comment>Размер чанка потоков при расчете координат атомов</comment></SCHEDULE_CHUNKS_ATOM>
<THREADS_LACW><value>4</value><comment>Число потоков в главном расчете</comment></THREADS_LACW>
<SCHEDULE_CHUNKS_LACW><value>1</value><comment>Размер чанка потоко при главном расчете</comment></SCHEDULE_CHUNKS_LACW>
</params>
```

Рисунок 3.6 - Пример конфигурационного файла для квантово-химического моделирования электронных свойств золотой нанотрубки (5,3)

3.5 Назначение и условия применения программы

На основании входных данных о геометрии нанотрубки и об электронном строении атомов, входящих в состав нанотрубки, программа рассчитывает и в текстовом виде выдает результаты: плотность состояний (сост./эВ), энергия уровня Ферми (эВ), зонная структура нанотрубки.

Условия, необходимые для работы программы

Программа должна иметь права на чтение входного файла и права на создание и запись выходного файла.

Требования к составу и параметрам периферийных устройств

Для эффективной работы программы необходим процессор не хуже Intel Pentium 1500 MHz с поддержкой многопоточности.

Требования к программному обеспечению

Для функционирования программы необходимы:

ОС Linux или Windows

Компилятор GCC 4.7

3.6 Характеристика программы

После запуска программа выводит на экран параметры расчета, которые считываются из конфигурационного файла, находящегося в той же папке, что и программа. Далее решаются атомные задачи, т. е. находятся энергии и волновые функции изолированных атомов, а также проводится расчет координат атомов в элементарных ячейках. Затем для основного расчета выбирается набор базисных функций. Квантово-механический расчет электронной структуры многоатомной системы занимает почти все время работы программы. В это время вычисляются матричные элементы гамильтониана и перекрытия, решается секулярное уравнение. После окончания работы программа записывает результаты в файл results.txt, находящийся в том же каталоге, что и расчетный модуль.

3.7 Обращение к программе

Запуск программы:

```
./start_lacw
```

Компиляция программы:

Компиляцию программы удобно осуществлять в среде разработки QtCreator, для этого в конфигурационном файле проекта необходимо задать следующие значения:

```
TEMPLATE = app
```

```
CONFIG += console
CONFIG -= qt
QMAKE_CXXFLAGS = -std=c++0x -pthread
LIBS += -pthread
QMAKE_LIBS += -lgomp
QMAKE_CXXFLAGS += -fopenmp
QMAKE_LFLAGS += -fopenmp
SOURCES += main.cpp \
...
libs/alglib210/blasnew.cpp
HEADERS += \
libs/tinyxml/tinyxml.h \
...
libs/alglib210/blasnew.h
```

Выводы по главе 3

На основании соотношений, представленных в главе два, разработан алгоритм квантово-химического моделирования электронных свойств нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия, который можно использовать для широкого класса трубок: нанотрубки из благородных (золото, серебро, платина и палладий) и цветных (медь) металлов, углеродные нанотрубки с различными характеристиками.

Разработано универсальное программное обеспечение, позволяющее проводить расчет электронных свойств нанотрубок с учетом спин-орбитального взаимодействия. Осуществлена оптимизация вычислительного процесса, благодаря которой было ускорено квантово-химическое моделирование в 3-6 раз по сравнению с первоначальным вариантом. Программный модуль предусматривает возможность проведения исследования влияния механических деформаций на свойства нанотрубок.

Глава 4. Моделирование электронных свойств нанотрубок из благородных и цветных металлов

Результаты расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия

На основании методов расчета магнитных и электромагнитных полей хиральных нанотрубок (приведенных в главе 2) и разработанных алгоритмов, а также программного обеспечения (приведенных в главе 3), проведено квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок.

4.1 Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств золотых нанотрубок

В качестве первого примера рассмотрим результаты расчета спин-зависимой зонной структуры и плотностей электронных состояний золотой нанотрубки (5,3) радиуса $3,23 \text{ \AA}$ от центра ($k = 0$) до границы ($k = \pi/h$) зоны Бриллюэна (рисунок 4.1) [97]. Здесь и далее на рисунках 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 $-Z$ [27].

Нанотрубка (5,3) – это хиральная система, в которой отсутствует вращательная симметрия. Трансляционная элементарная ячейка данной трубки содержит 98 атомов золота (таблица 4.1). Однако благодаря тому, что учитывается винтовая симметрия, в истинной элементарной ячейке находится только один атом с одиннадцатью валентными электронами, а потому симметризованная версия метода ЛПЦВ позволяет проведение релятивистского расчета ее зонной структуры. При этом результаты представляются в очень простой форме в виде десяти заполненных и одной полузаполненной зоны. (При учете только трансляционной симметрии в зонной структуре было бы 1078 кривых). Сопоставление с данными нерелятивистского расчета показывает, что спин-орбитальное взаимодействие

появляется как расщепление нерелятивистских дисперсионных кривых. Для дисперсионной кривой, пересекающей уровень Ферми, это расщепление достигает 0,5 эВ, убывая по мере перехода к внутренним состояниям валентной зоны [27]. Для полосы, расположенной ниже – 5 эВ, это расщепление на порядок меньше. Направления поляризации спина противоположны для расщепленных пар полос, и поляризация спина почти идеальная ($>0,9999$).

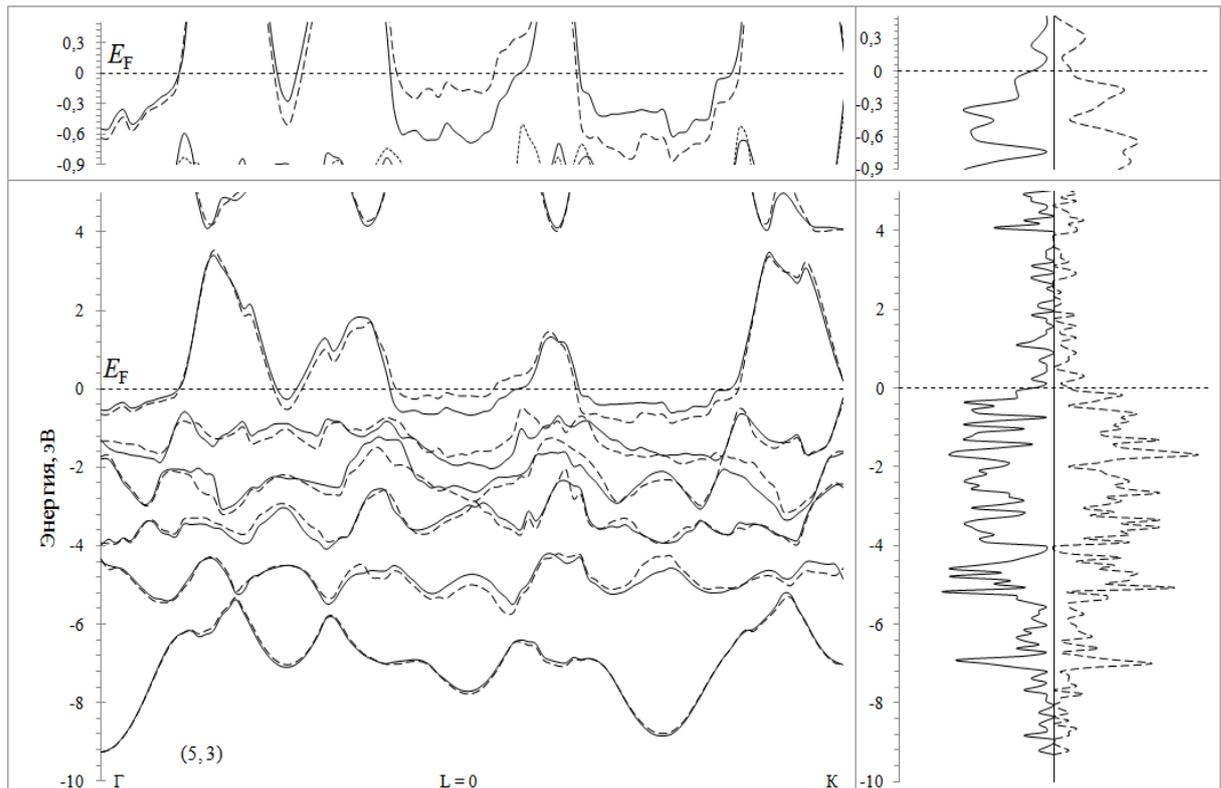


Рисунок 4.1 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (5,3)

Кривые плотности состояний для спинов в направлениях α и β , особенно вблизи уровня Ферми, заметно различаются, что свидетельствует об актуальной для решения задач спинтроники сильной спиновой зависимости электронной проводимости в нанотрубке. Каждая точка пересечения дисперсионной кривой с уровнем Ферми соответствует каналу баллистического транспорта [88]. В нанотрубке (5,3) расчеты обнаруживают восемь таких каналов для спинов α и β .

Еще два примера результатов расчетов спин-зависимой зонной структуры хиральных золотых нанотрубок, не имеющих вращательных осей симметрии, приведены на рисунках 4.2 и 4.3. Это трубки (8,7) и (11,3) с разными величинами углов хиральности, но практически одинаковыми радиусами 5,9 и 6,0 Å и

трансляционными ячейками, образованными 338 и 326 атомами Au. Почти двукратное увеличение радиуса и уменьшение кривизны цилиндрической поверхности этих нанотрубок, по сравнению с трубкой (5,3), приводят к заметному уменьшению спин-орбитального расщепления; максимальные значения спин-орбитальных щелей здесь около 0,2 эВ. Число каналов проводимости в этих трубках, напротив, вдвое больше, чем в (5,3).

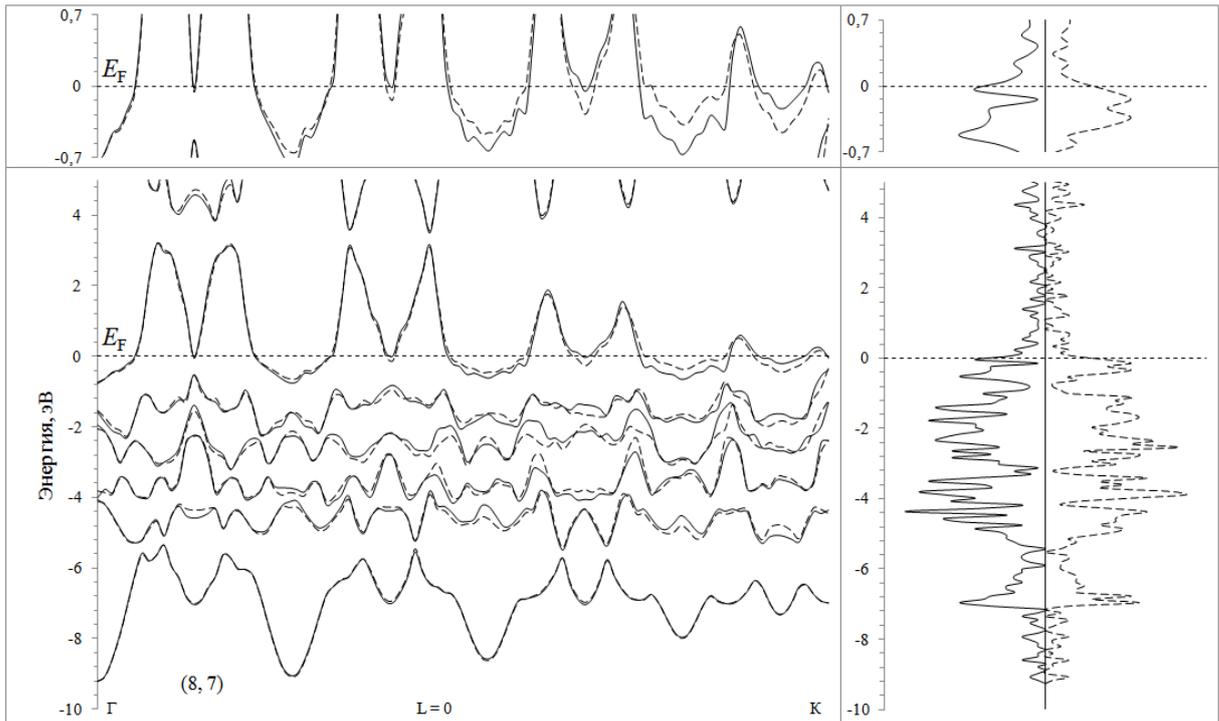


Рисунок 4.2 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (8,7)

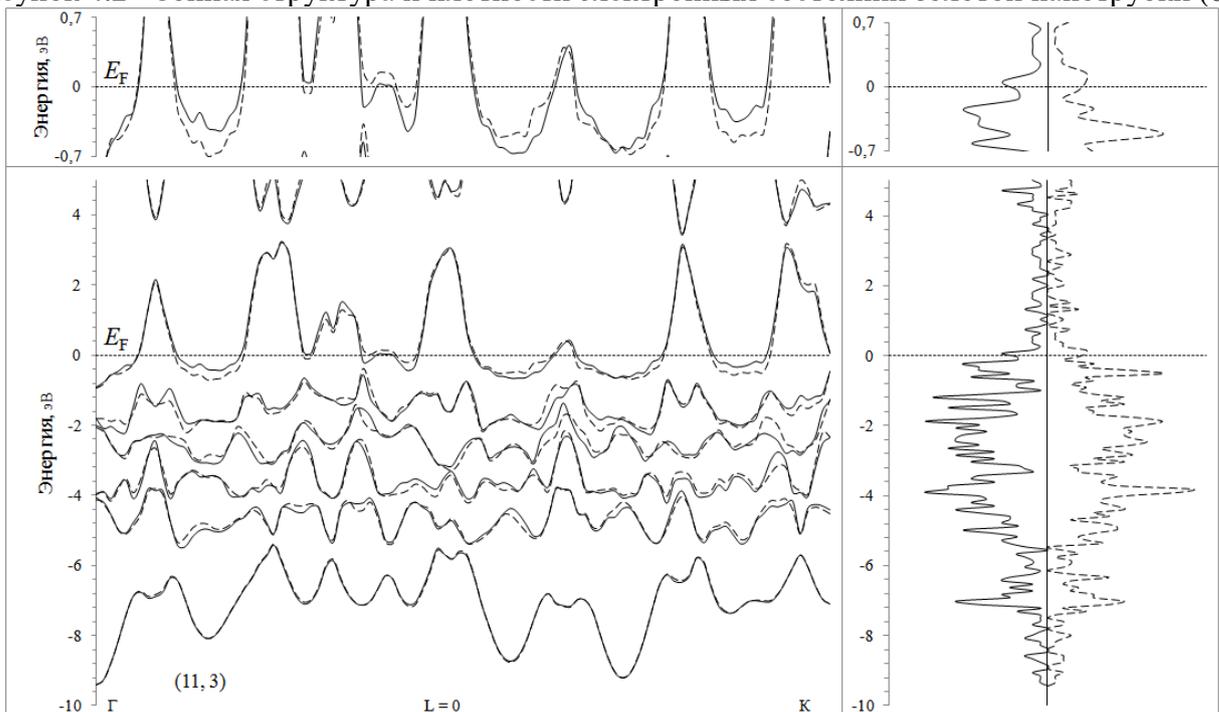


Рисунок 4.3 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (11,3)

Переход к нанотрубке (18,11) при почти неизменном угле хиральности сопровождается почти двукратным увеличением радиуса трубки до 11,7 Å и уменьшением спин-орбитального расщепления уровней максимально до 0,1 эВ за счет снижения кривизны цилиндрической поверхности. При этом двукратный рост радиуса трубки приводит приблизительно к удвоению числа каналов проводимости в трубке (18,11) по сравнению с (8,7) и (11,3) (рисунок 4.4).

Проведенные расчеты показывают, что для золотых нанотрубок количество каналов баллистического транспорта N_F равно сумме индексов хиральности $n_1 + n_2$. При этом экспериментальные значения [98] проводимости хиральных золотых нанотрубок $\sigma(N_F)$ в единицах G_0 следующие: $\sigma(15) = 11,9$, $\sigma(14) = 11,0$, $\sigma(13) = 10,7$, $\sigma(12) = 9,6$, а $\sigma(11) = 8,1$, где G_0 – квант проводимости. Разница в электрической проводимости в эксперименте и теоретическом исследовании возникает из-за рассеяния электронов на границе раздела нанотрубок и электродов.

Дисперсионные кривые для трубок (5,3), (8,7), (11,3) и (18,11) при отрицательных значениях $-\pi/h \leq k < 0$ находят с помощью теоремы Крамерса; они антисимметричны относительно замены k на $-k$, то есть обладают той же энергией, но противоположным спином $E_{\leftarrow}^+(k) = E_{\rightarrow}^+(-k)$.

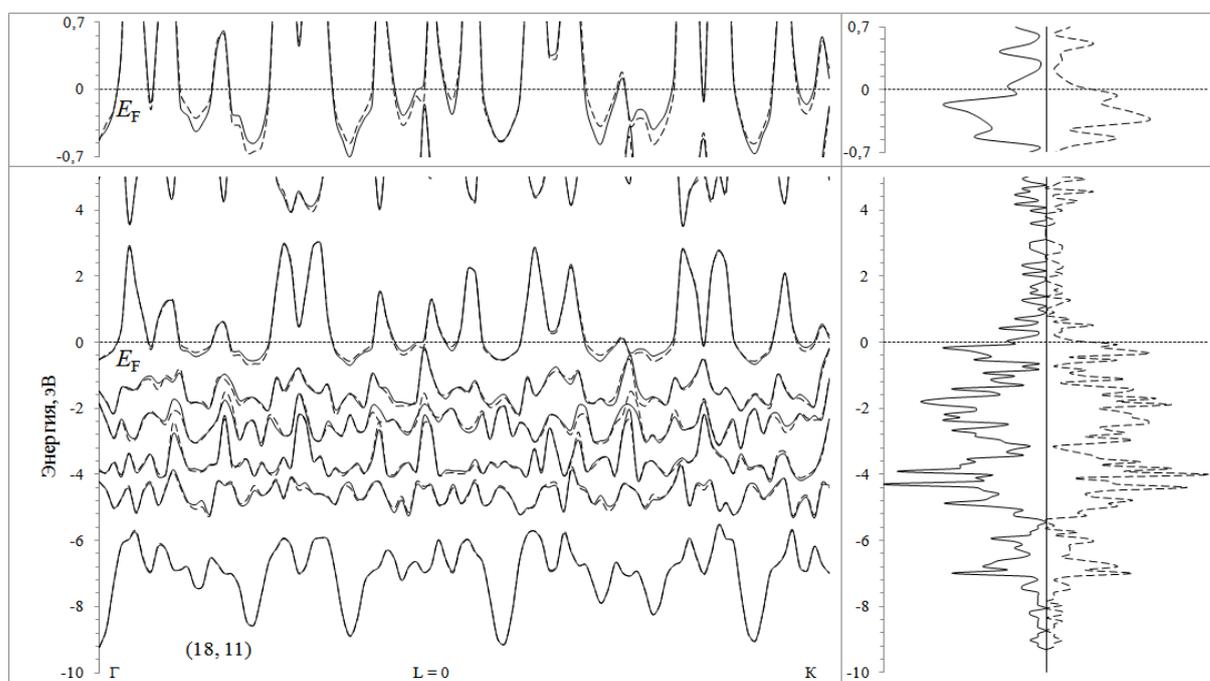


Рисунок 4.4 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (18,11)

Нанотрубка (10,5) – еще один пример хиральной системы, но в этой трубке, кроме винтовой оси имеется еще вращательная ось пятого порядка. На рисунке 4.5 для этой трубки приведены дисперсионные кривые для целых значений L в интервале от 0 до 4 и $0 \leq k \leq \pi/h$. Радиус этой трубки 6,1 Å почти не отличается от радиусов трубок (8,7) и (11,3), потому максимальные энергии спин-орбитальных расщеплений зон 0,2 эВ и число каналов электронного транспорта здесь практически такие же, что и в трубках (8,7) и (11,3).

На рисунках 4.6 и 4.7 представлены результаты расчетов спин-зависимой зонной структуры двух нехиральных трубок (8,8) и (13,0) с вращательными осями симметрии восьмого и тринадцатого порядков, близкими радиусами 6,0 и 6,4 Å и резко различными углами хиральности 0 и 30°. Сопоставление рисунков 4.2, 4.3 и 4.5-5.7 показывает, что радиус нанотрубки или кривизна ее поверхности, но не ее хиральность, определяют приближенные значения энергии спин-орбитальных щелей в системе. Заметим также, что для нанотрубок (10,5), (8,8) и (13,0) с вращательными осями порядков $n = 5, 8$ и 13 при $L = 0$ и отрицательных значениях k дисперсионные кривые удовлетворяют уравнению $E_{\leftarrow}^{\rightarrow}(k) = E_{\rightarrow}^{\leftarrow}(-k)$, то есть они обладают той же энергией, что и при положительных величинах k , но направление спина меняется на противоположное. При $L \neq 0$ одной и той же энергии, но с противоположным спином обладают состояния в точках (k, L) и $(-k, n - L)$. Для нанотрубки (8,8) с инверсионной симметрией состояния при $L = 0$ спин-орбитальное взаимодействие не расщепляет.

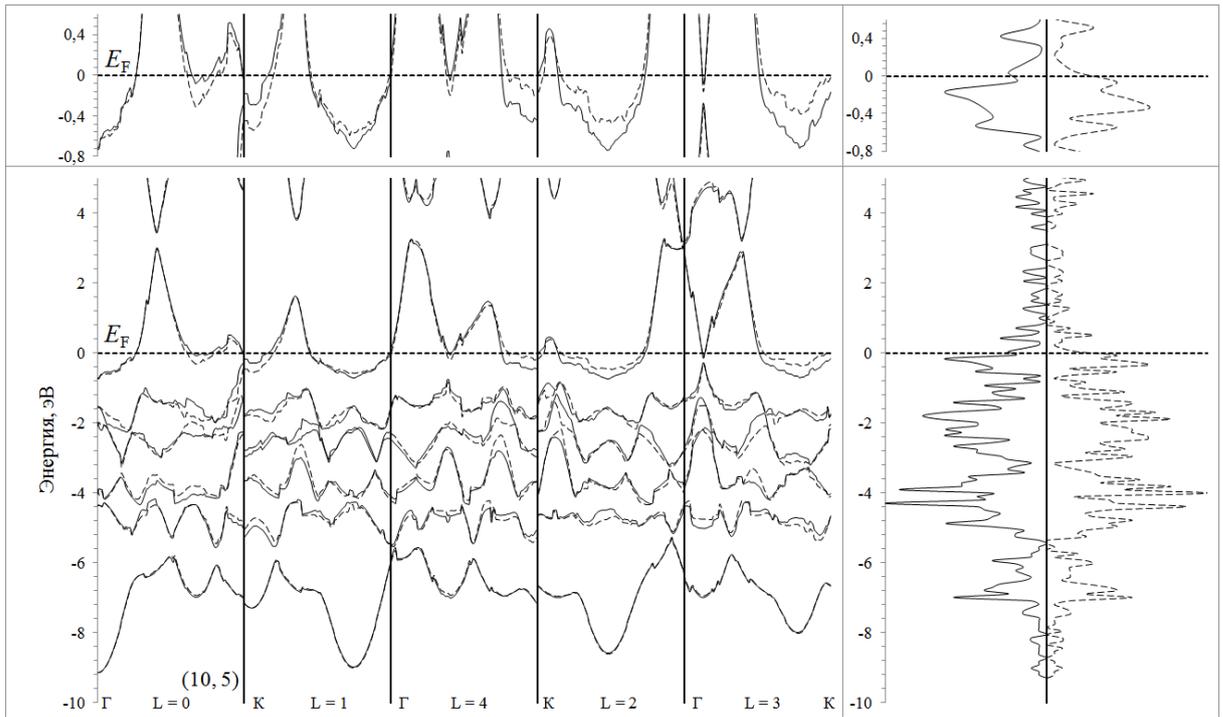


Рисунок 4.5 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (10,5)

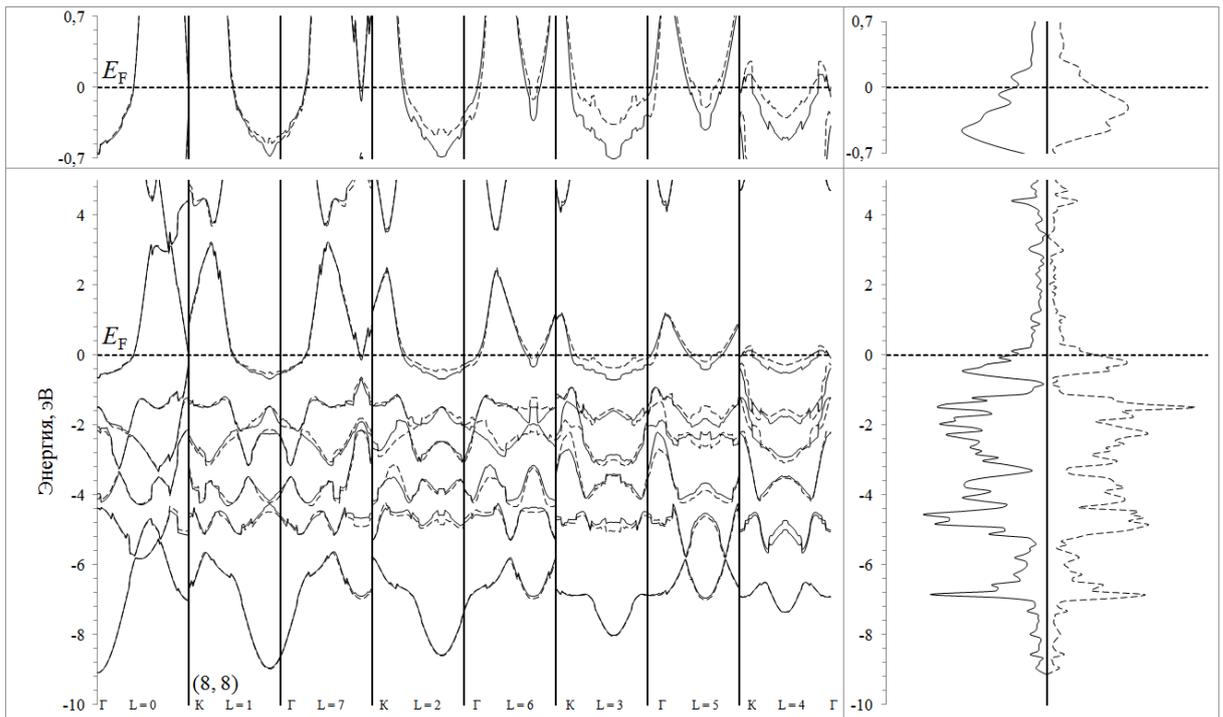


Рисунок 4.6 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (8,8)

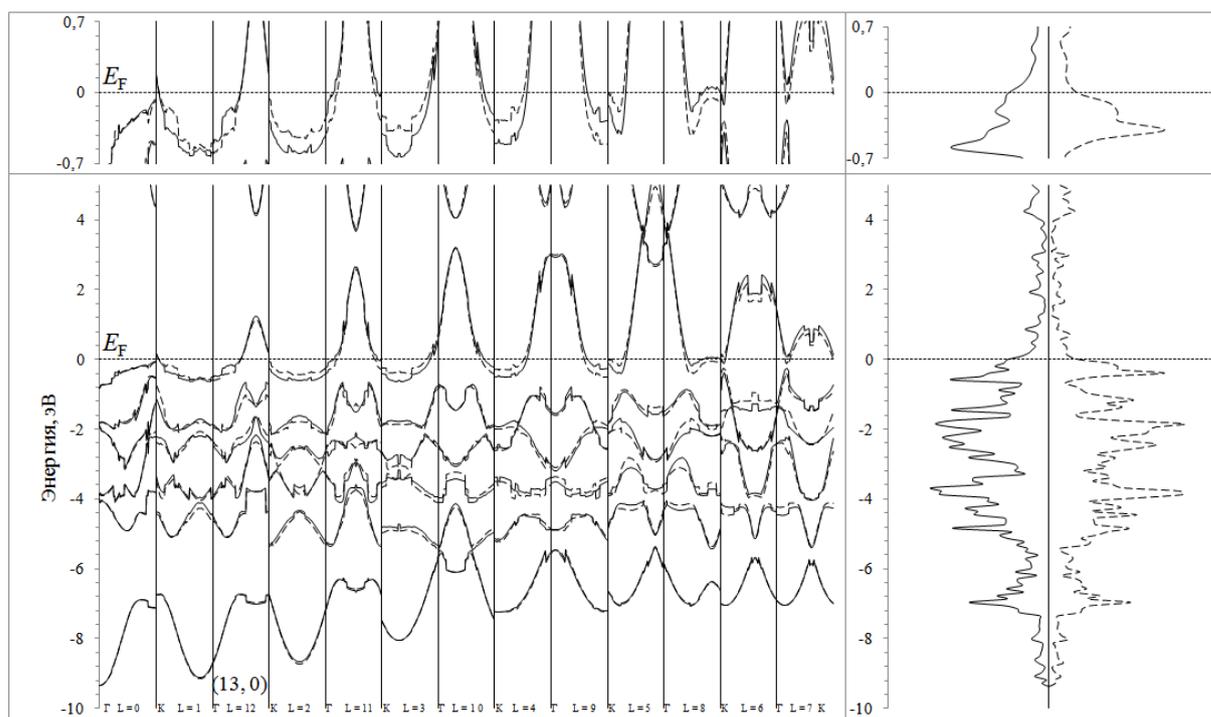


Рисунок 4.7 - Зонная структура и плотности электронных состояний золотой нанотрубки (13,0)

Таблица 4.1 - Параметры геометрической структуры рассчитанных золотых нанотрубок

№	нанотрубка	R, Å	Θ , град	N_{TP}
1	(5, 3)	3,23	21,79	98
2	(8, 7)	6,00	27,79	338
3	(11, 3)	5,90	11,74	326
4	(18, 11)	11,71	22,07	1286
5	(10, 5)	6,10	19,11	70
6	(8, 8)	6,40	30	16
7	(13, 0)	6,00	0	26

В таблице 4.2 представлены результаты расчета магнитного поля неограниченных по длине золотых нанотрубок. Можно заметить, что значения магнитного поля в золотых трубках ряда (5, n_2) лежат в интервале 6.2-13.9 Тл/В. Они возрастают за счет роста числа витков тока и количества каналов проводимости до значений в 13.1-70.6 Тл/В при переходе к нанотрубкам большего радиуса ряда (10, n_2). Полученные значения магнитного поля в золотых

нанотрубках неограниченной длины на 1-2 порядка выше, чем теоретические величины изученных ранее наносолеоидов.

Таблица 4.2 - Значения магнитного поля в неограниченных по длине хиральных золотых нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(5, 1)	6	1,824	10,94
(5, 2)	7	1,052	7,36
(5, 3)	8	1,735	13,88
(5, 4)	9	3,798	6,19
(8, 1)	9	3,006	27,05
(8, 2)	10	0,717	14,34
(8, 3)	11	2,486	27,35
(8, 4)	12	0,169	8,13
(8, 5)	13	1,735	22,56
(8, 6)	14	0,344	9,62
(8, 7)	15	0,689	10,34
(10, 1)	11	3,798	41,78
(10, 2)	12	0,912	21,88
(10, 3)	13	1,435	18,66
(10, 4)	14	0,526	14,73
(10, 5)	15	0,135	10,16
(10, 6)	16	0,867	27,76
(10, 7)	17	4,157	70,67
(10, 8)	18	0,344	12,39
(10, 9)	19	0,689	13,10

В таблице 4.3 представлена зависимость магнитного поля в нанотрубках от числа каналов баллистического транспорта при примерно одинаковых значениях числа витков тока на единицу длины. А в таблице 4.4 – наоборот зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины при одинаковом числе каналов проводимости. Магнитное поле возрастает за счет увеличения и числа каналов проводимости, и числа витков тока на единицу длины (рисунок 4.8). На графике сплошной линией показано изменение магнитного поля в ряду нанотрубок ($n_1, 1$). Как можно заметить, большинство значений на графике зависимости магнитного поля от количества каналов проводимости лежат ниже этой линии, а на графике зависимости магнитного поля от числа витков тока на единицу длины – наоборот выше.

Таблица 4.3 - Зависимость магнитного поля от числа каналов баллистического транспорта в хиральных золотых нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(3, 2)	5	0,685	3,426
(5, 4)	9	0,688	6,194
(6, 5)	11	0,689	7,576
(7, 6)	13	0,689	8,957
(8, 7)	15	0,688	10,337
(9, 8)	17	0,689	11,717
(10, 9)	19	0,687	13,097
(11, 10)	21	0,689	14,477
(12, 11)	23	0,689	15,857
(13, 12)	25	0,689	17,237
(14, 13)	27	0,688	18,616
(15, 14)	29	0,690	19,996

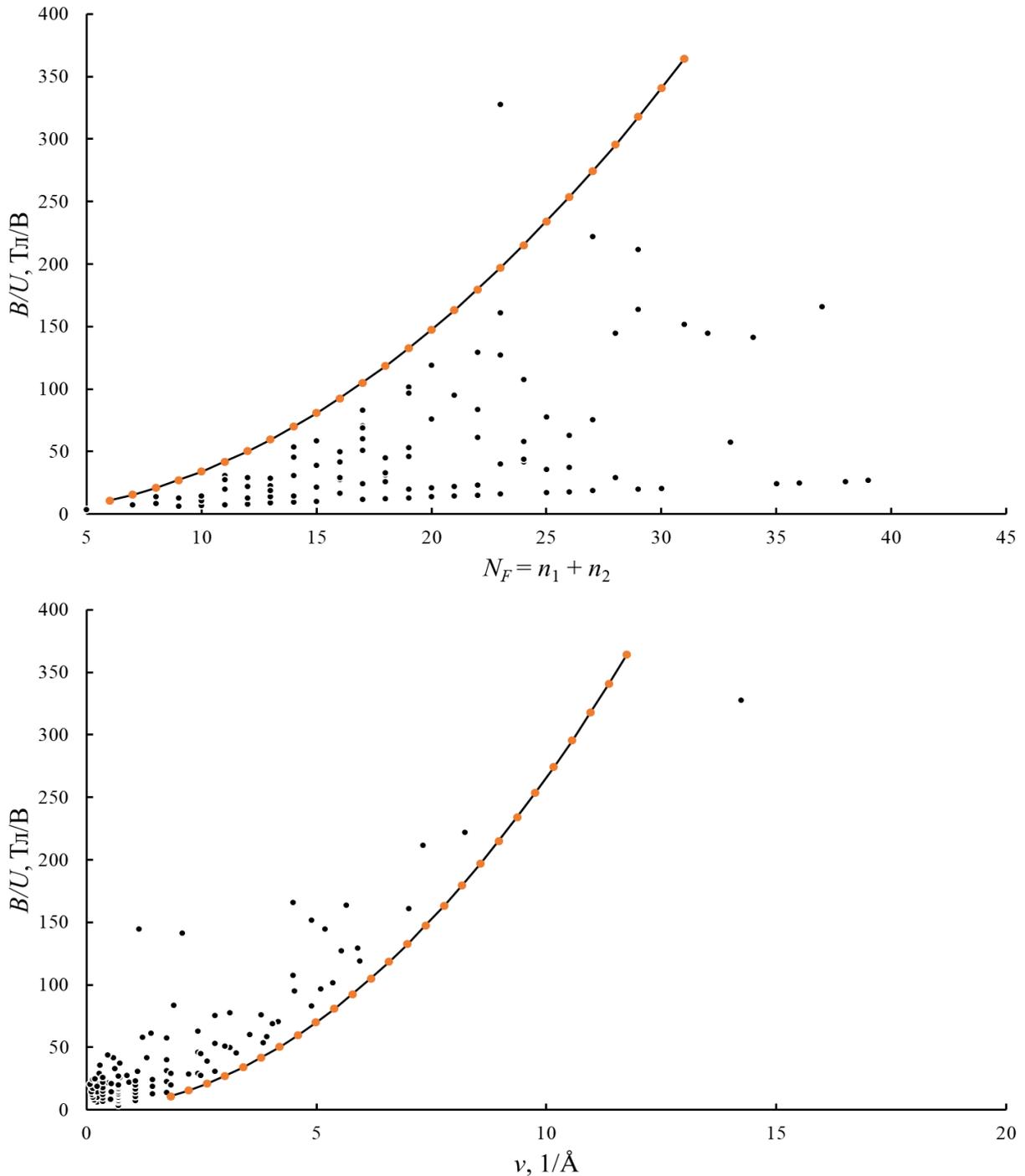


Рисунок 4.8 - Зависимости магнитного поля в хиральных золотых нанотрубках от характеристик их геометрии

На рисунке 4.9 приведены частоты низкоэнергетических собственных колебаний электромагнитного поля в зависимости от радиуса нанотрубок. Видно, что 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 $(20, n_2)$.

Таблица 4.4 - Зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины в хиральных золотых нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$\nu, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(6, 5)	11	0,689	7,576
(9, 2)	11	1,824	20,068
(8, 3)	11	2,486	27,350
(7, 4)	11	2,787	30,657
(10, 1)	11	3,798	41,780

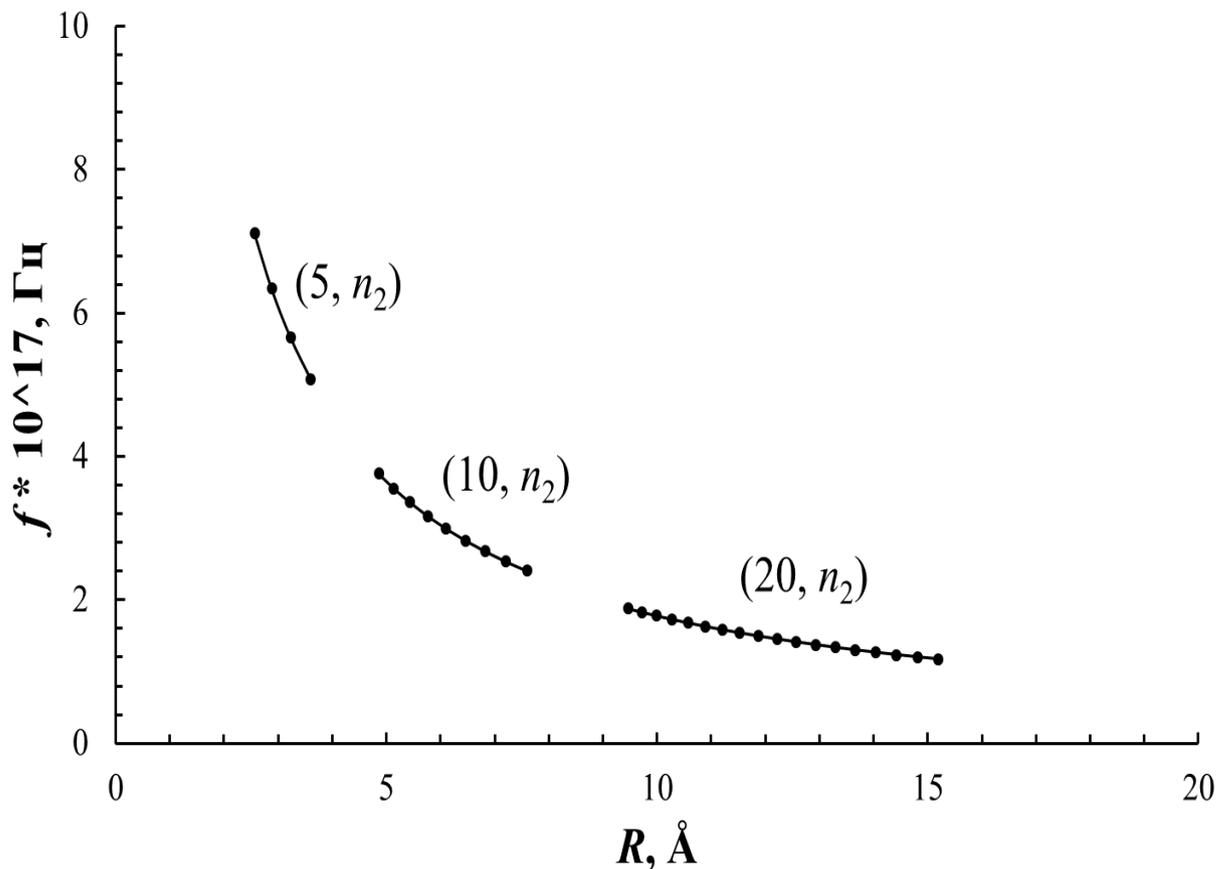


Рисунок 4.9 - Собственные частоты колебаний электромагнитного поля в золотых нанотрубках

На рисунке 4.10 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 .

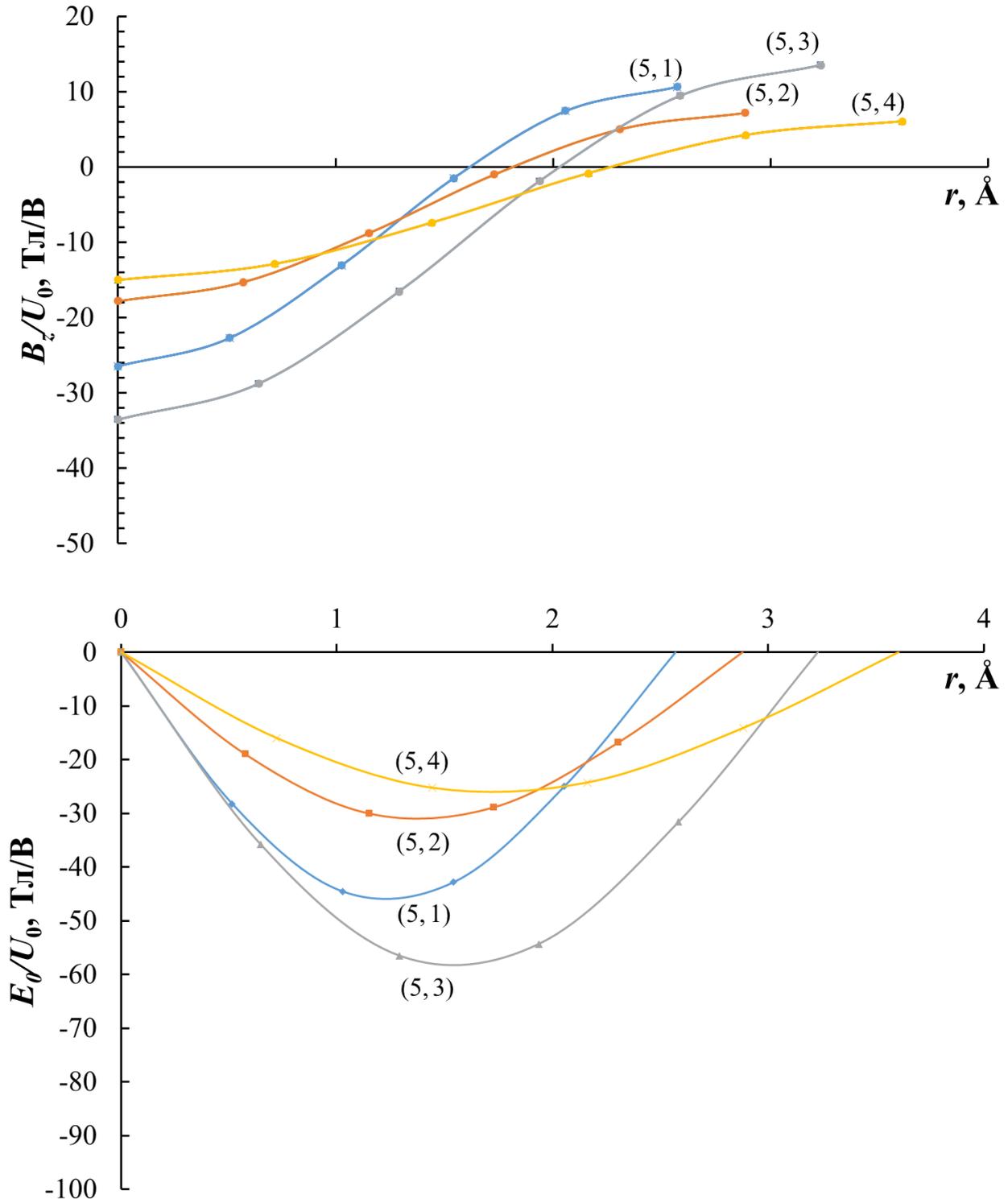


Рисунок 4.10 - Радиальные зависимости компонент магнитного и электрического полей медных $(5, n_2)$ трубок

Сравнение результатов моделирования свойств золотых нанотрубок с результатами, полученными с помощью других программ и методов, является

критически важным этапом проверки научных исследований. Этот процесс позволяет убедиться в точности и надежности вычислений, так как различные программы используют разнообразные методы и алгоритмы для моделирования. Совпадение результатов указывает на высокую вероятность их корректности, а расхождения могут сигнализировать о необходимости корректировки модели или параметров настройки. Поэтому мы сравнили полученные результаты расчетов плотностей состояний в золотых нанотрубках с результатами, опубликованными в мировой литературе.

Стандартные алгоритмы и методы не учитывают винтовую симметрию нанотрубок, поэтому невозможно сравнить результаты расчетов зонных структур трубок, а можно только – плотности состояний. На рисунках 4.11 и 4.12 изображен результат расчета плотности состояний электронов золотой нанотрубки (5, 3) в рамках ТФП в приближении локальной плотности [98] и методом ЛПЦВ. На рисунке 4.11 сплошной черной линией обозначена общая плотность состояний, пунктирной – плотность состояний d-электронов, а точками – s-электронов. На рисунках 4.11 (b, c, d) показано влияние механических деформаций: одноосная деформация, скручивание и сдвиг. Уровень Ферми установлен равным 0. Графики плотности состояний электронов на рисунках 4.11 (a) и 4.12 очень похожи: максимум наблюдается на уровне 1,74 и 1,69 эВ соответственно, а в диапазоне энергии от -1 до 2 эВ – минимум плотности.

На рисунках 4.13 и 4.14 изображен результат расчета плотности состояний электронов золотой нанотрубки (8, 0) в рамках ТФП в пакете SIESTA [99] и методом ЛПЦВ. В целом поведение плотностей состояний на графиках схоже: ширина валентной зоны составляет порядка 9 – 9,5 эВ; на уровне Ферми наблюдается минимум плотности состояний электронов, а максимальные значения – при энергиях примерно 1,75 и 4 эВ.

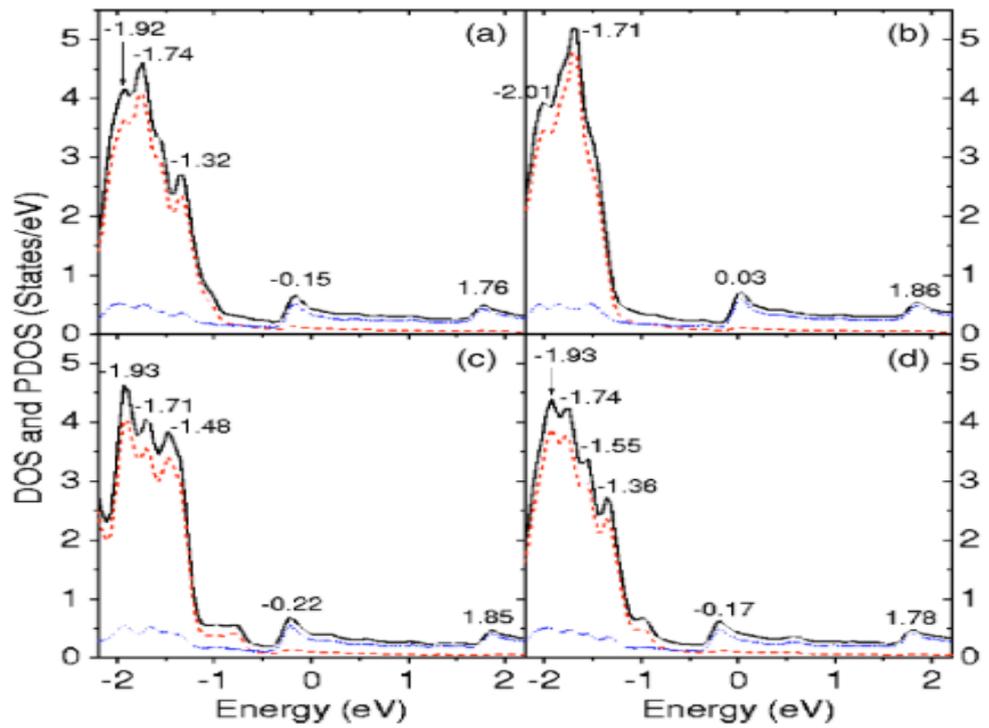


Рисунок 4.11 - Плотность электронных состояний золотой нанотрубки (5, 3), рассчитанная в рамках теории функционала плотности [98]

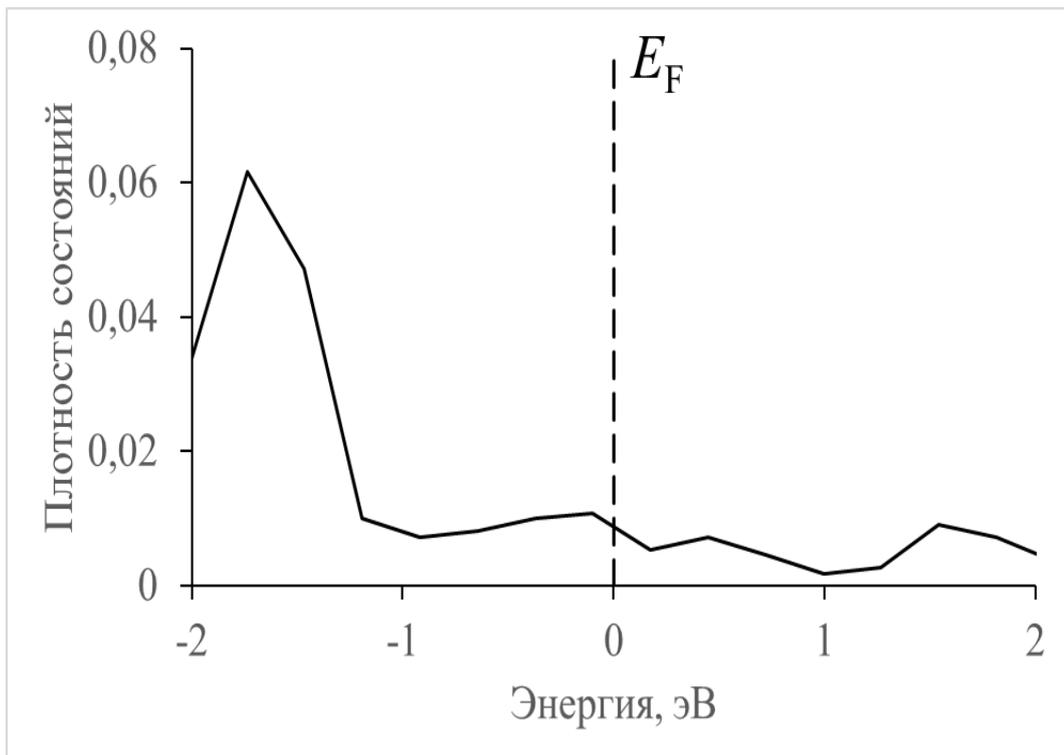


Рисунок 4.12 - Плотность электронных состояний золотой нанотрубки (5, 3), рассчитанная методом ЛПЦВ

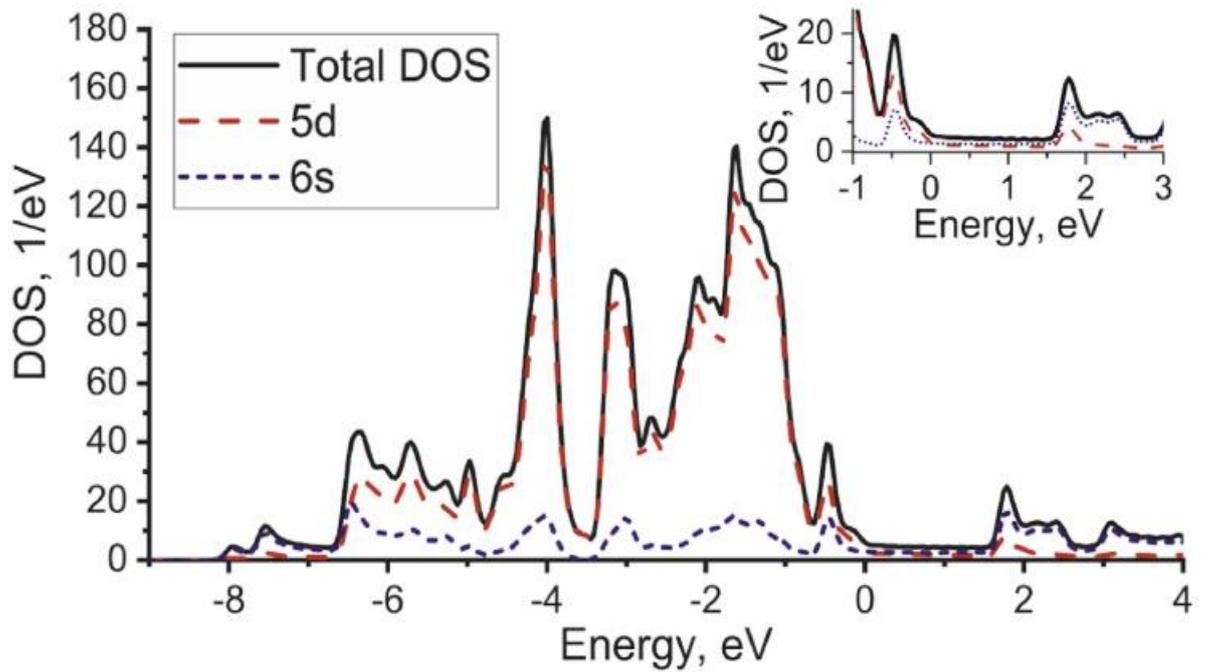


Рисунок 4.13 - Плотность электронных состояний золотой нанотрубки (8, 0), рассчитанная в рамках теории функционала плотности в пакете SIESTA [99]

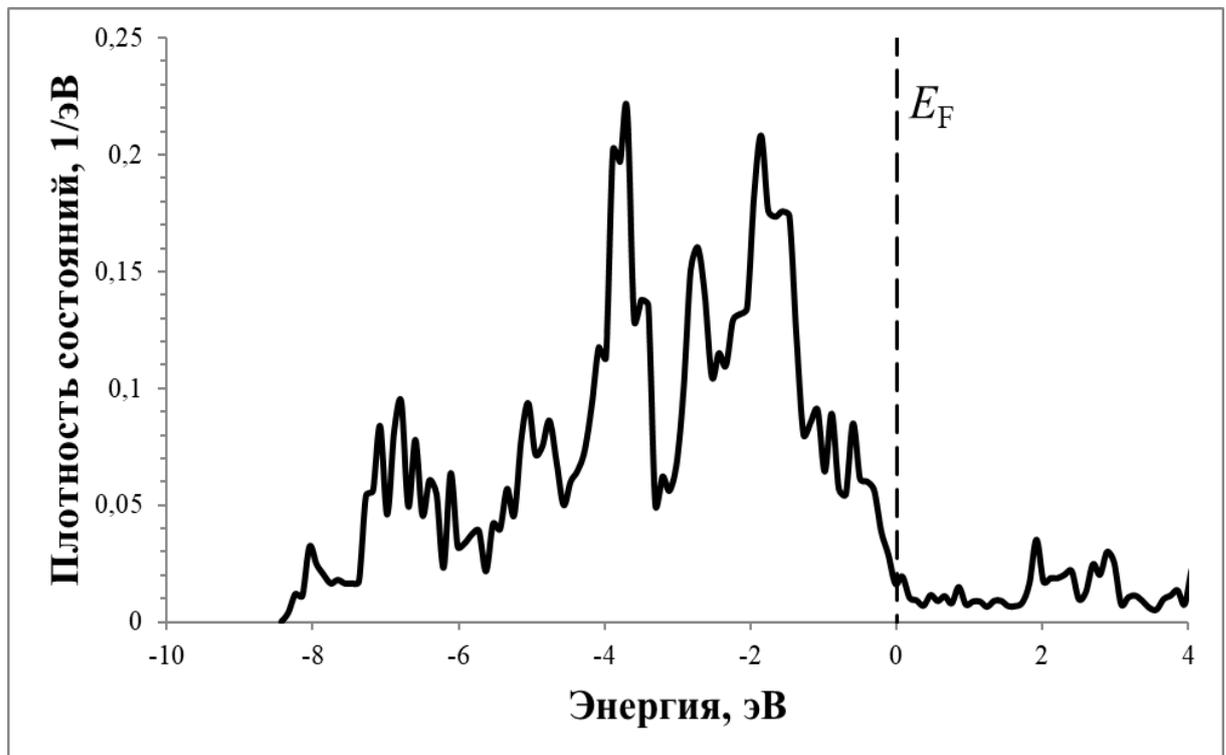


Рисунок 4.14 - Плотность электронных состояний золотой нанотрубки (8, 0), рассчитанная методом ЛПЦВ

4.2 Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств серебряных нанотрубок

В качестве следующего примера рассмотрим результаты расчета серебряных нанотрубок (рисунки 4.15-4.18). У серебра и золота длины связи между атомами примерно равны и составляют соответственно 2,866 и 2,9 Å. Так как оба атома обладают 11 валентными электронами, а структура нанотрубок совпадает, то и графики зонной структуры и плотностей электронных состояний похожи. Уровень Ферми пересекается полузаполненной дисперсионной кривой. Спин-орбитальное взаимодействие проявляется также в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых, но у серебряных нанотрубок оно на порядок меньше, поскольку атом серебра легче.

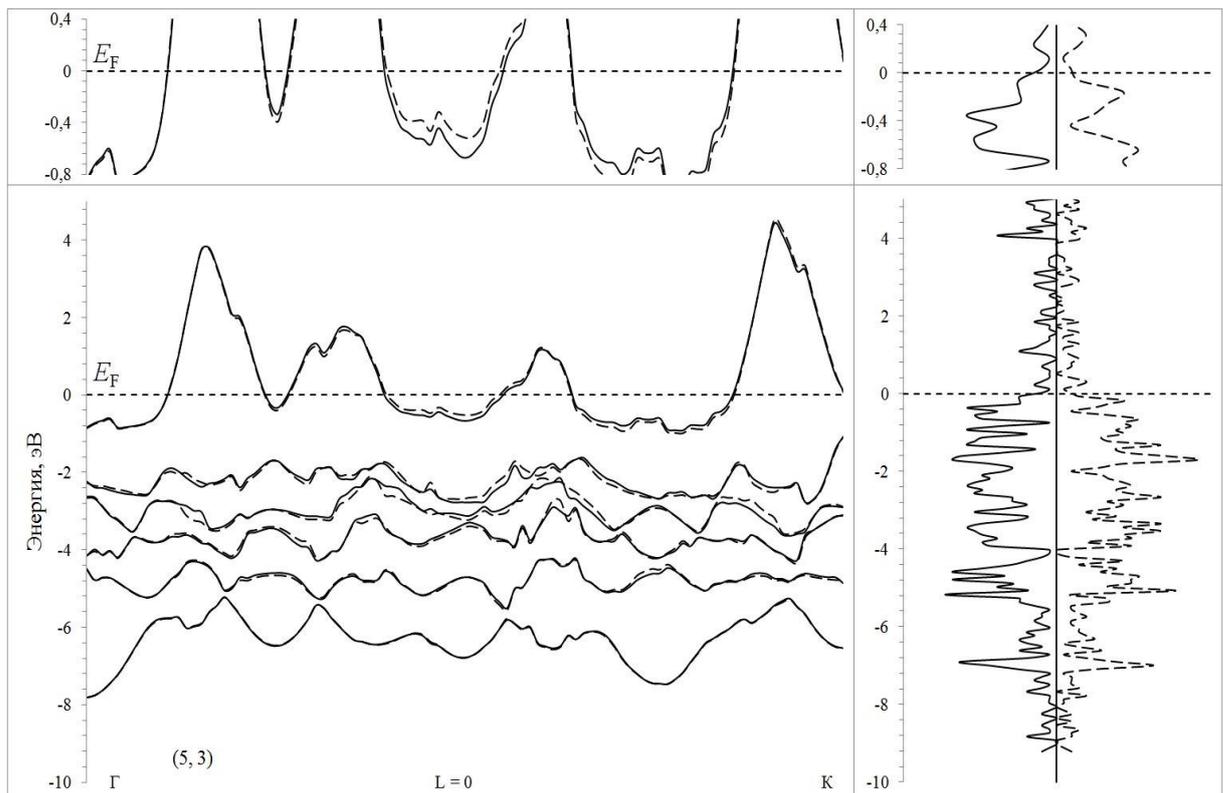


Рисунок 4.15 - Зонная структура и плотности электронных состояний серебряной нанотрубки (5,3)

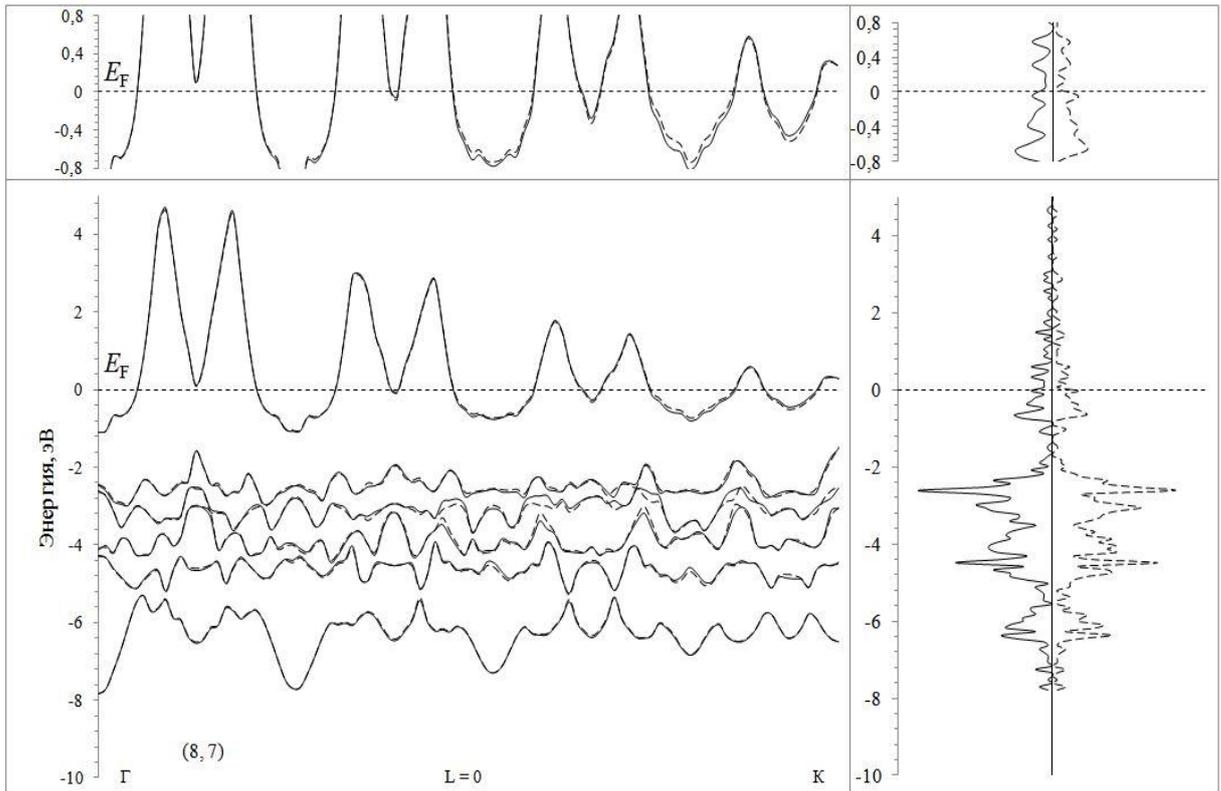


Рисунок 4.16 - Зонная структура и плотности электронных состояний серебряной нанотрубки (8,7)

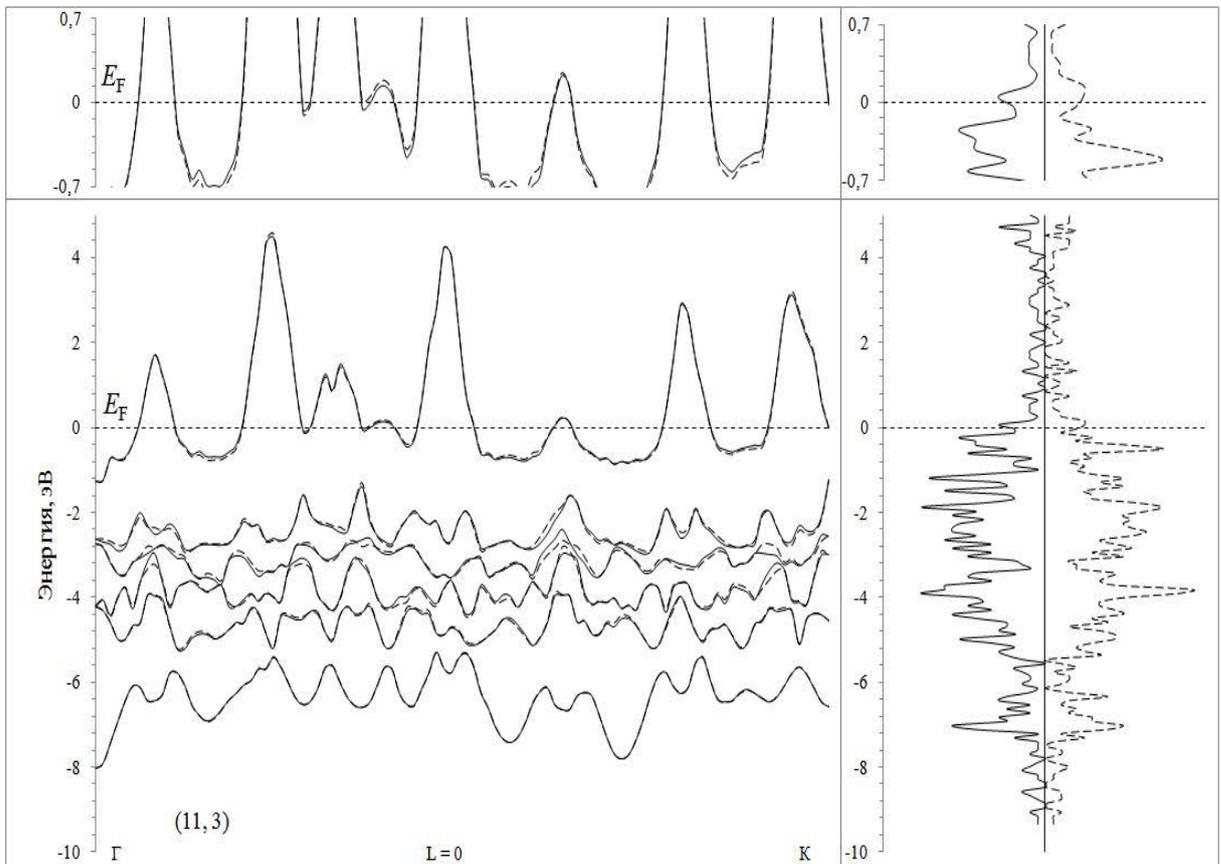


Рисунок 4.17 - Зонная структура и плотности электронных состояний серебряной нанотрубки (11,3)

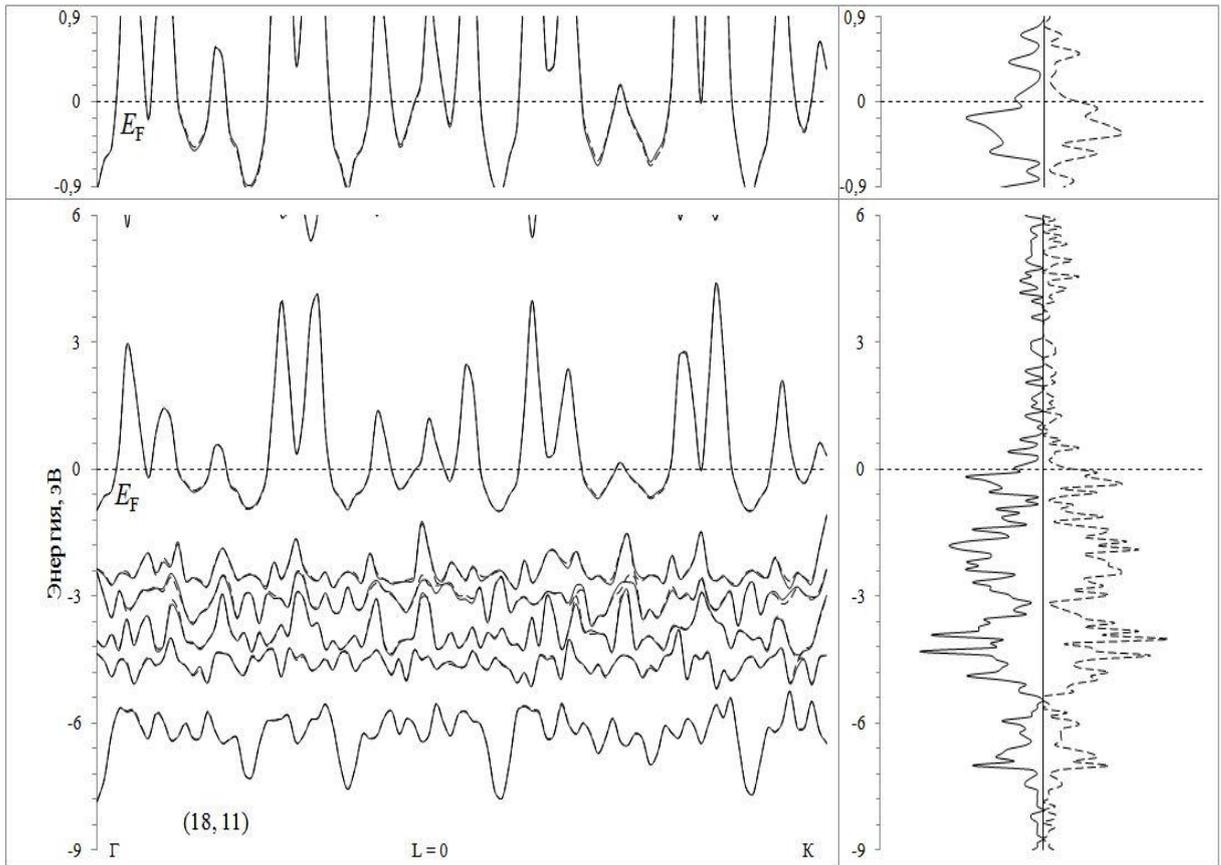


Рисунок 4.18 - Зонная структура и плотности электронных состояний серебряной нанотрубки (18,11)

В таблице 4.5 представлены примеры результатов расчета магнитного поля, возникающего в хиральных нанотрубках из серебра при прохождении через них постоянного электрического тока. Магнитное поле B может изменяться в очень большом диапазоне: от 3,5 до нескольких сотен Тл/В. В случае трубок ряда $(5, n_2)$ этот интервал лежит в пределах 6,3-14 Тл/В, то для трубок большего радиуса R ряда $(20, n_2)$ этот интервал уже составляет 20,6-331,4 Тл/В.

Таблица 4.5 - Параметры структуры и магнитное поле неограниченных наносолоноидов на основе некоторых хиральных нанотрубок из серебра

n_1, n_2	$h_z, \text{Å}$	$w, \text{рад}$	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$R, \text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(3, 2)	0,569	2,48	5	0,693	1,99	3,47
(5, 1)	0,446	5,168	6	1,845	2,54	11,07
(5, 2)	0,397	2,658	7	1,064	2,85	7,45
(5, 3)	0,355	3,911	8	1,755	3,19	14,04

Продолжение таблицы 4.5

n_1, n_2	$h_z, \text{Å}$	$w, \text{рад}$	N_F	$\nu, 1/\text{Å}$	$R, \text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(5, 4)	0,318	1,391	9	0,696	3,56	6,27
(9, 1)	0,26	5,627	10	3,442	4,35	34,42
(9, 2)	0,245	2,837	11	1,846	4,63	20,31
(9, 3)	0,688	1,531	12	0,354	4,93	12,74
(9, 4)	0,215	1,441	13	1,066	5,26	13,85
(9, 5)	0,202	4,931	14	3,885	5,61	54,39
(9, 6)	0,569	0,827	15	0,231	5,96	10,40
(9, 7)	0,179	3,532	16	3,147	6,34	50,35
(9, 8)	0,168	0,738	17	0,697	6,72	11,86
(20, 1)	0,121	5,977	21	7,864	9,36	165,15
(20, 2)	0,236	2,844	22	1,922	9,61	84,55
(20, 3)	0,115	10,376	23	14,409	9,88	331,40
(20, 4)	0,446	1,292	24	0,461	10,16	44,29
(20, 5)	0,542	0,987	25	0,29	10,45	36,27
(20, 6)	0,211	0,961	26	0,726	10,76	37,76
(20, 7)	0,102	5,35	27	8,325	11,07	224,79
(20, 8)	0,397	0,665	28	0,266	11,39	29,81
(20, 9)	0,097	3,465	29	5,712	11,73	165,65
(20, 10)	0,938	0,404	30	0,069	12,07	20,56
(20, 11)	0,091	2,836	31	4,951	12,42	153,48
(20, 12)	0,355	2,549	32	1,144	12,77	146,42
(20, 13)	0,086	0,951	33	1,756	13,13	57,95

Продолжение таблицы 4.5

n_1, n_2	$hz, \text{Å}$	$w, \text{рад}$	NF	$v, 1/\text{Å}$	$R, \text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(20, 14)	0,168	2,216	34	2,103	13,50	143,01
(20, 15)	0,408	0,357	35	0,139	13,87	24,34
(20, 16)	0,318	0,348	36	0,174	14,25	25,07
(20, 17)	0,077	2,207	37	4,540	14,63	167,99
(20, 18)	0,151	0,33	38	0,349	15,02	26,51
(20, 19)	0,073	0,322	39	0,698	15,41	27,21

В таблице 4.4 представлена зависимость магнитного поля в нанотрубках от числа каналов баллистического транспорта при примерно одинаковых значениях числа витков тока на единицу длины. А в таблице 4.5 представлена зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины при одинаковом числе каналов проводимости. Аналогично золотым нанотрубкам магнитное поле в серебряных трубках возрастает за счет увеличения и числа каналов проводимости, и числа витков тока на единицу длины (рисунок 4.19). На графике сплошной линией показано изменение магнитного поля в ряду нанотрубок ($n_1, 1$).

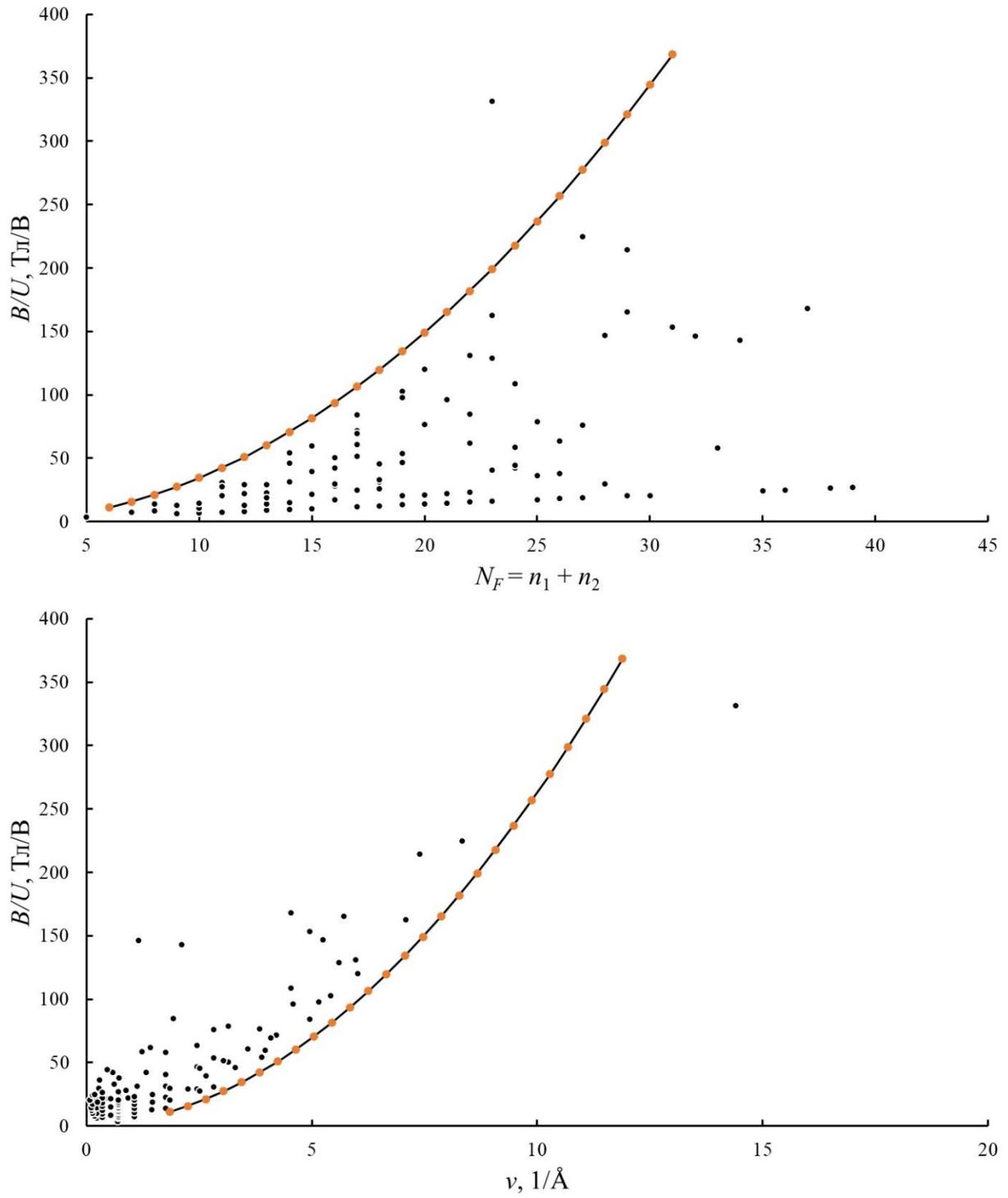


Рисунок 4.19 - Зависимости магнитного поля в хиральных серебряных нанотрубках от характеристик их геометрии

Таблица 4.6 - Зависимость магнитного поля от числа каналов баллистического транспорта в хиральных серебряных нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(3, 2)	5	0,693	3,466
(5, 4)	9	0,696	6,268
(6, 5)	11	0,697	7,666
(7, 6)	13	0,697	9,063
(8, 7)	15	0,697	10,460
(9, 8)	17	0,697	11,856
(10, 9)	19	0,698	13,253
(11, 10)	21	0,698	14,649
(12, 11)	23	0,698	16,045
(13, 12)	25	0,698	17,441
(14, 13)	27	0,698	18,837
(15, 14)	29	0,698	20,233

Таблица 4.7 - Зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины в хиральных серебряных нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(6, 5)	11	0,697	7,666
(9, 2)	11	1,846	20,306
(8, 3)	11	2,516	27,674
(7, 4)	11	2,820	31,020
(10, 1)	11	3,843	42,276

На рисунке 4.20 приведены частоты низкоэнергетических собственных колебаний электромагнитного поля в зависимости от радиуса нанотрубок. Серебряные нанотрубки излучают в рентгеновском диапазоне $f = (1-9) \times 10^{17}$ Гц, а

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 $(20, n_2)$.

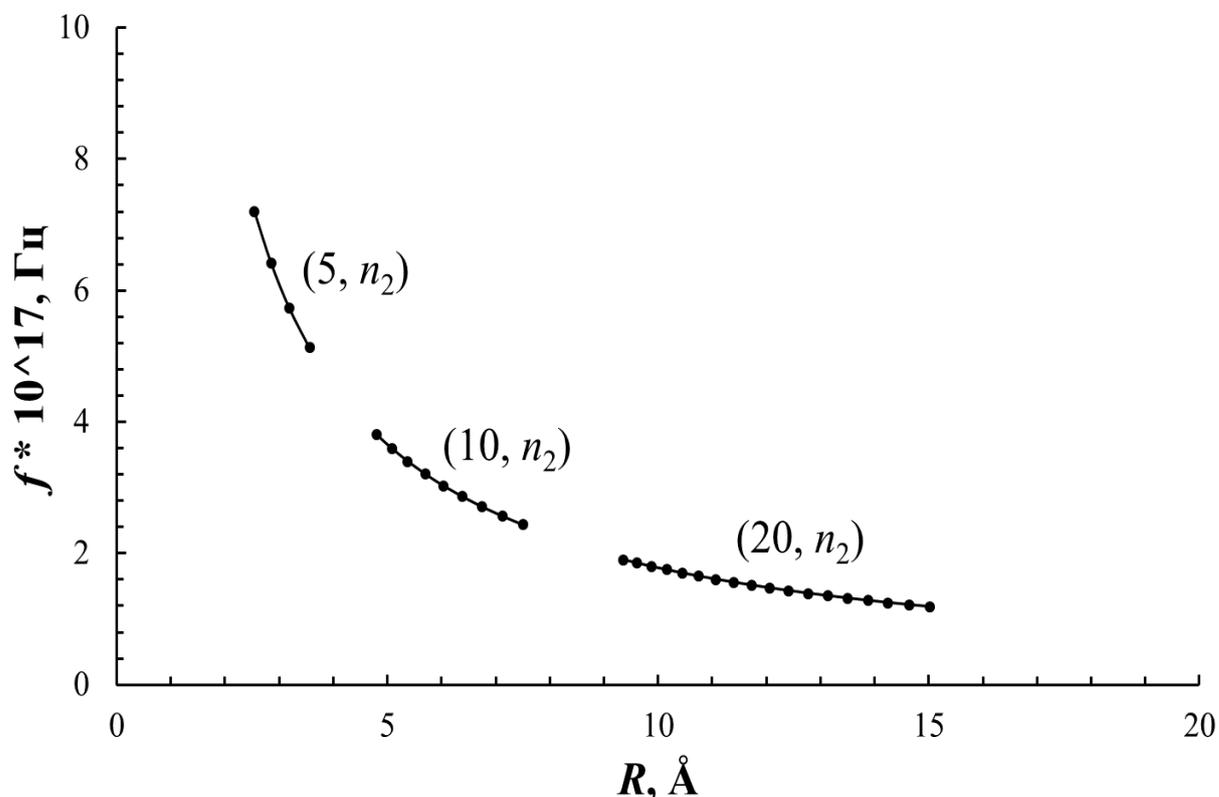


Рисунок 4.20 - Собственные частоты колебаний электромагнитного поля в серебряных нанотрубках

На рисунке 4.21 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 .

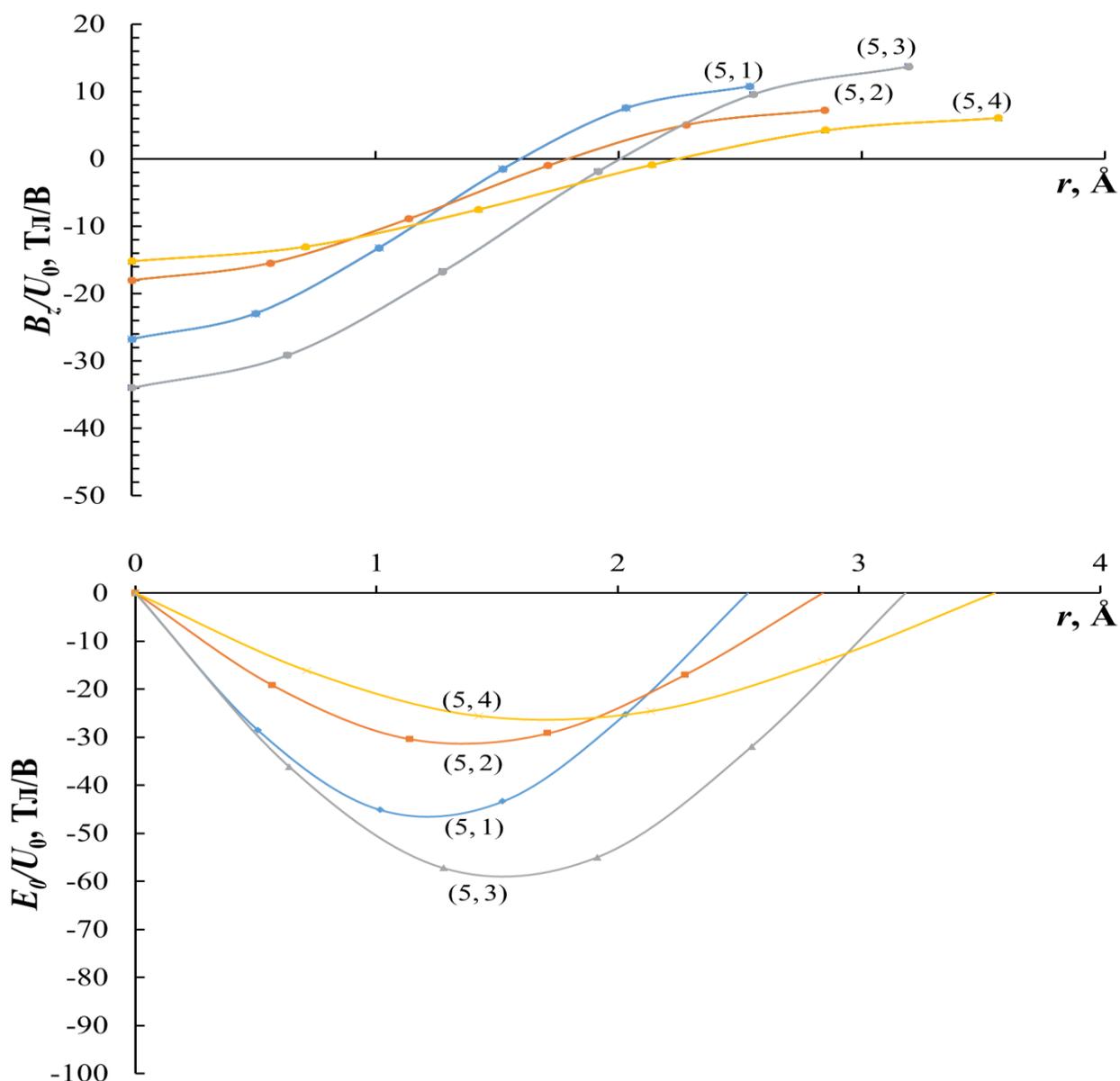


Рисунок 4.21 - Радиальные зависимости компонент магнитного и электрического полей медных $(5, n_2)$ трубок

4.3 Результаты расчета зонной структуры, магнитных и электромагнитных свойств медных нанотрубок

В качестве следующего примера рассмотрим результаты расчета медных нанотрубок (рисунки 4.22-4.25). У меди 11 валентных электронов (конфигурация $3d^{10}4s^1$), а длина связи между атомами составляет $2,48 \text{ \AA}$. Полная зонная структура нанотрубки выглядят очень просто: в валентной зоне имеется пять заполненных дисперсионных кривых и одна полузаполненная кривая, лежащая на границе между валентной зоной и зоной проводимости. Для дисперсионной кривой,

пресекающей уровень Ферми, спин-орбитальное расщепление (ΔE) достигает 0,14 эВ, убывая по мере перехода к внутренним состояниям валентной зоны. Для полосы, расположенной ниже 4 эВ, это расщепление на порядок меньше, всего 0,06 эВ.

Еще два примера результатов расчетов спин-зависимой зонной структуры хиральных нанотрубок, не имеющих вращательных осей симметрии, приведены на рисунках 4.23 и 4.24. Это трубки (8,7) и (11,3) с разными величинами углов хиральности, но практически одинаковыми радиусами 5,12 и 5,04 Å. Почти двукратное увеличение радиуса и уменьшение кривизны цилиндрической поверхности этих нанотрубок, по сравнению с трубкой (5,3), приводят к заметному уменьшению спин-орбитального расщепления; максимальные значения спин-орбитальных щелей здесь около 0,095 эВ. Число каналов проводимости в этих трубках, напротив, вдвое больше, чем в (5,3).

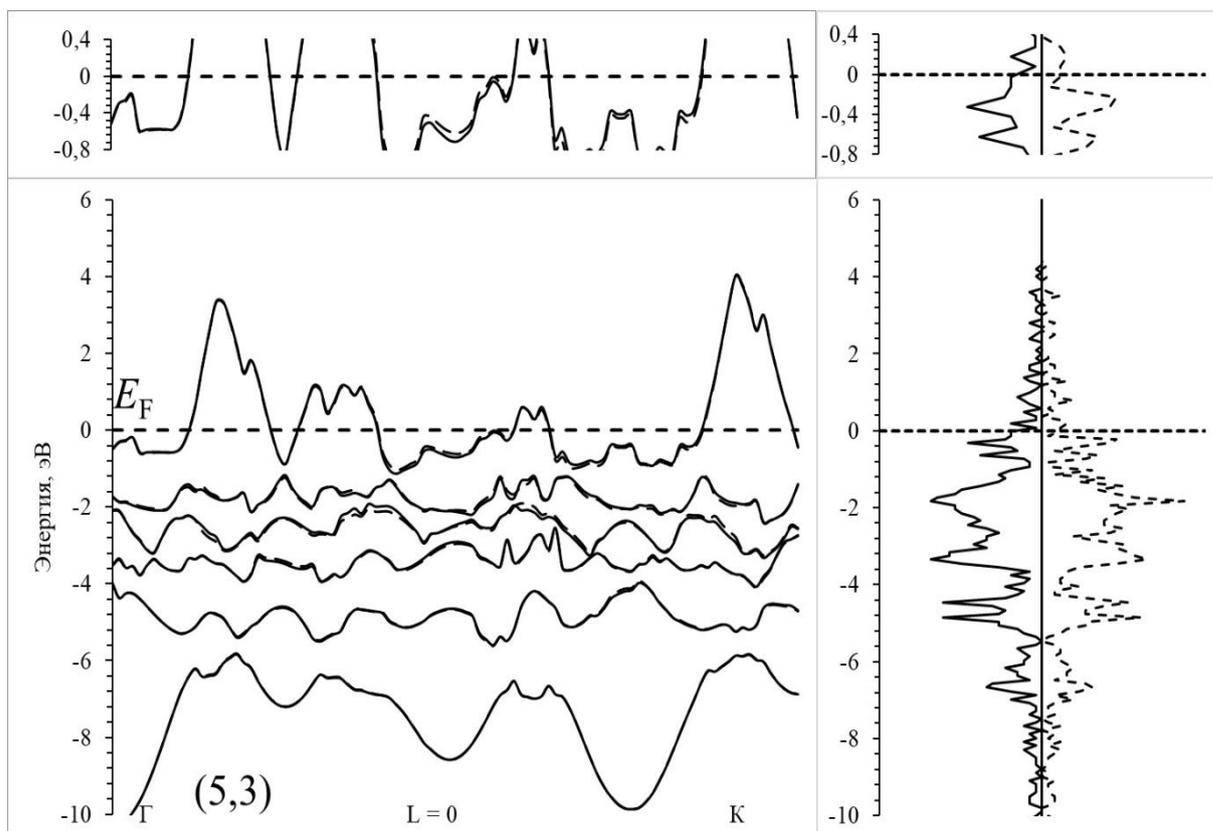


Рисунок 4.22 - Зонная структура и плотности электронных состояний медной нанотрубки (5,3)

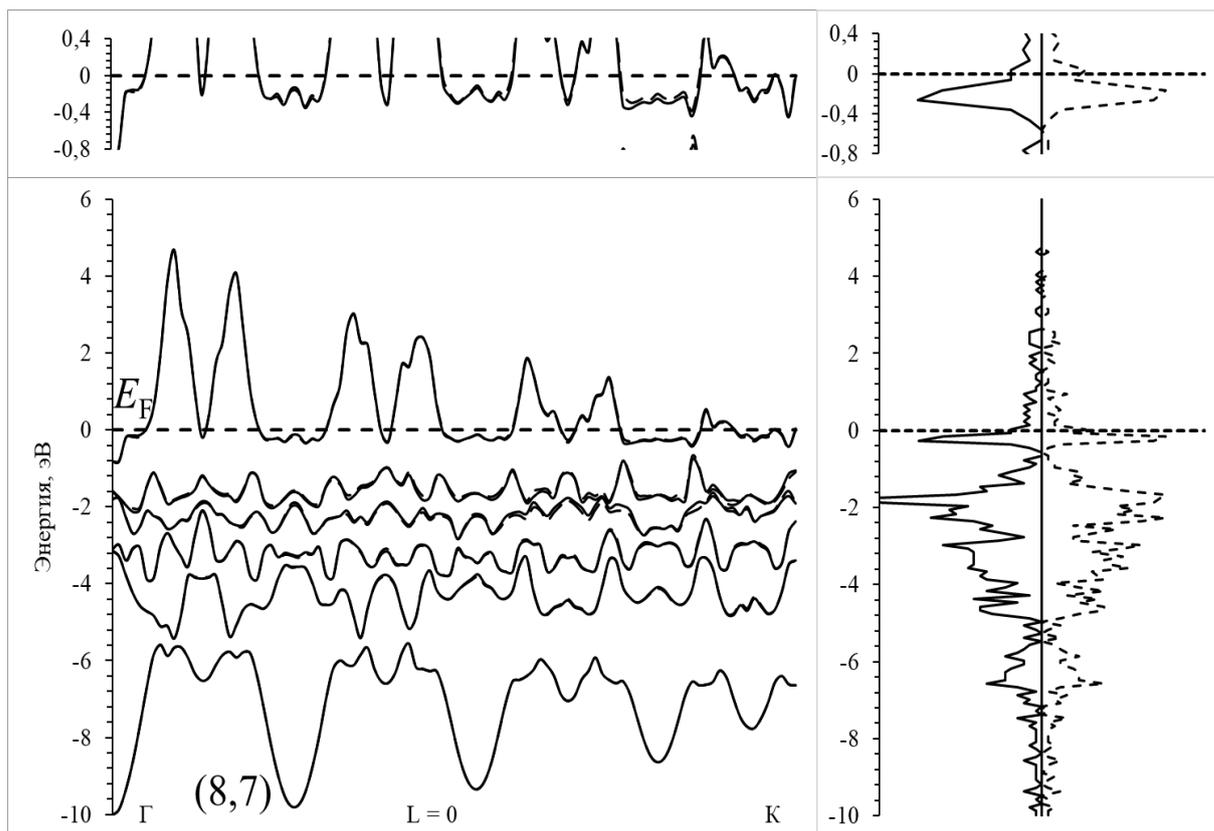


Рисунок 4.23 - Зонная структура и плотности электронных состояний медной нанотрубки (8,7)

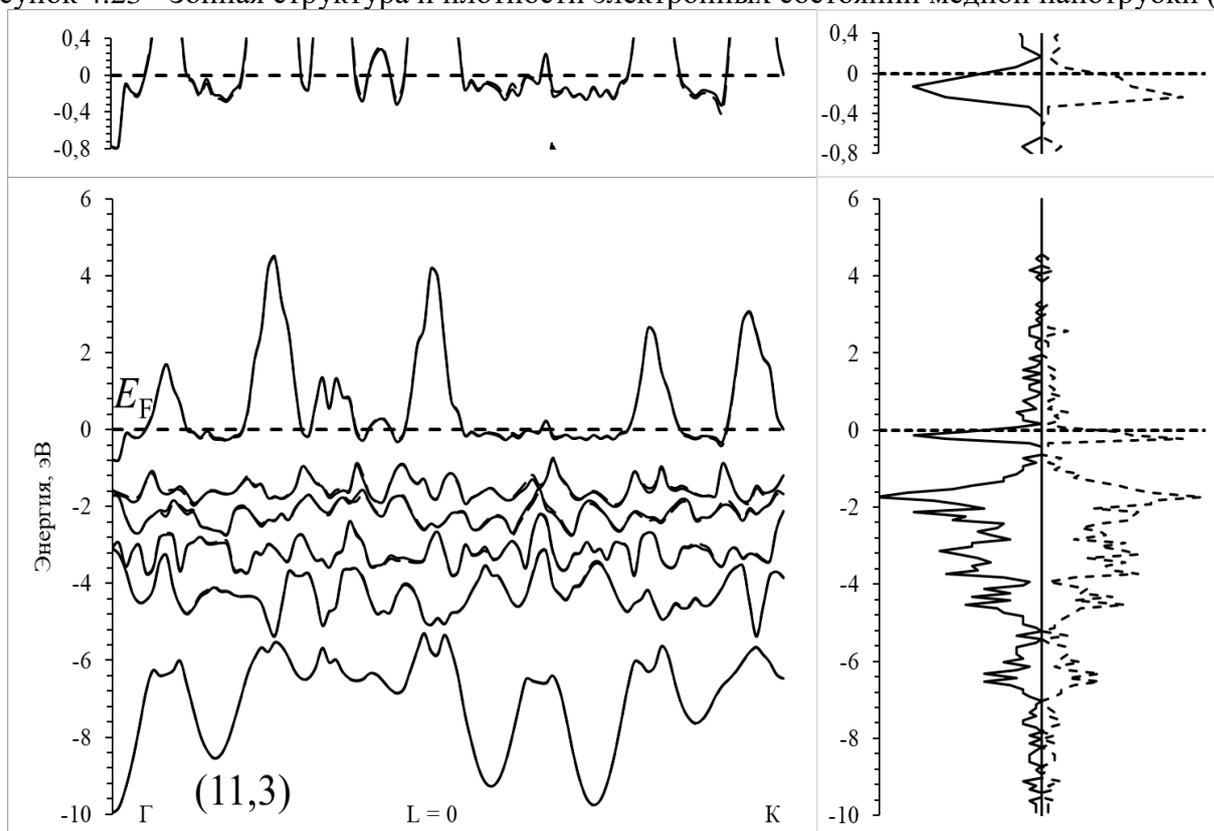


Рисунок 4.24 - Зонная структура и плотности электронных состояний медной нанотрубки (11,3)

Переход к нанотрубке (18,11) при почти неизменном угле хиральности сопровождается почти двукратным увеличением радиуса трубки до 10 Å и

уменьшением спин-орбитального расщепления уровней максимально до 0,08 эВ за счет снижения кривизны цилиндрической поверхности (рисунок 4.25).

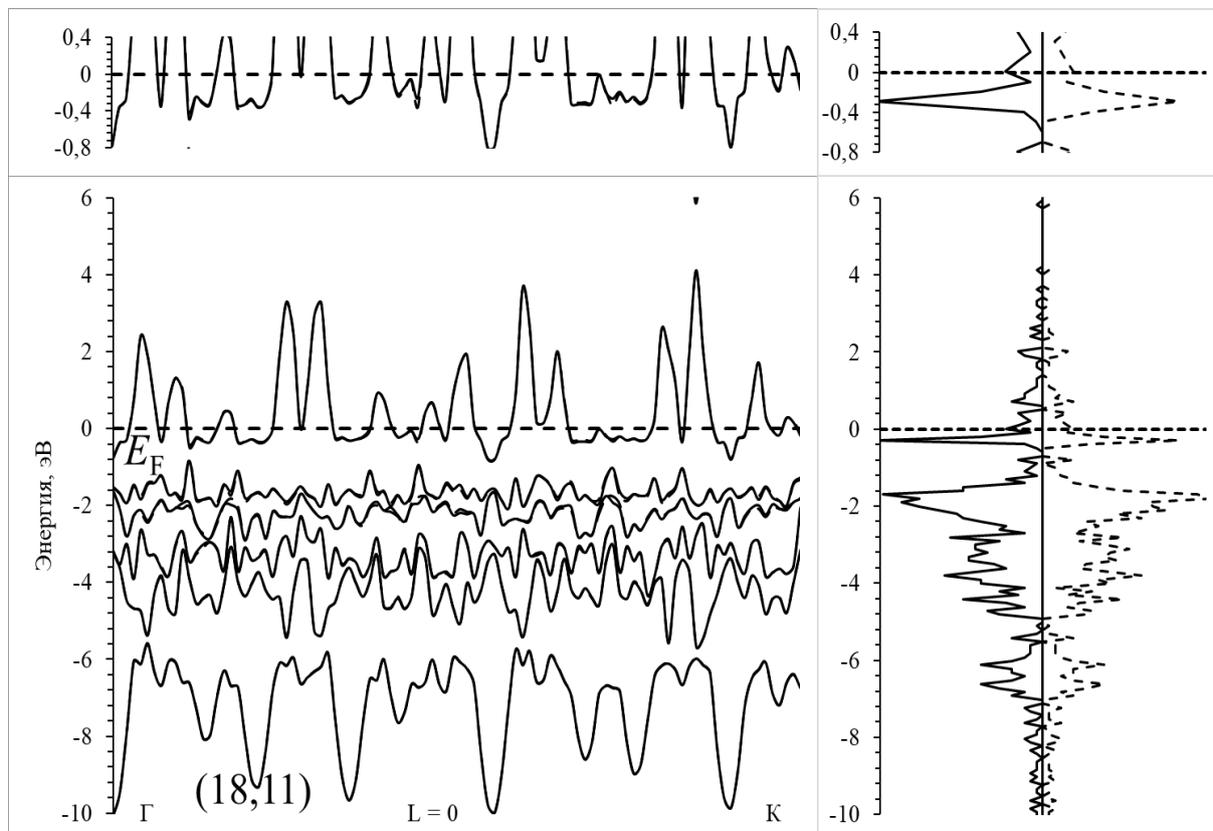


Рисунок 4.25 - Зонная структура и плотности электронных состояний медной нанотрубки (18,11)

В таблице 4.8 представлены результаты расчета магнитного поля, возникающего в хиральных нанотрубках из меди при прохождении через них постоянного электрического тока. Можно заметить, что значения магнитного поля B в хиральных нанотрубках могут варьироваться в очень больших пределах: от нескольких единиц до пары сотен Тл/В. Если для трубок ряда $(5, n_2)$ этот интервал лежит в пределах 7,2-16,2 Тл/В, то для трубок большего радиуса R ряда $(20, n_2)$ этот интервал уже составляет 23,8-383 Тл/В. Также из полученных результатов видно, что с ростом размера нанотрубки магнитное поле B становится более зависимым от количества витков тока на единицу длины трубки ν , чем от числа каналов проводимости N_F [74].

Таблица 4.8 - Параметры структуры и магнитное поле неограниченных наносолеоидов на основе некоторых хиральных нанотрубок из меди

n_1, n_2	$h_z, \text{Å}$	$w, \text{рад}$	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$R, \text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(3, 2)	0,493	2,48	5	0,801	1,72	4,01
(5, 1)	0,386	5,168	6	2,132	2,20	12,79
(5, 2)	0,344	2,658	7	1,23	2,46	8,61
(5, 3)	0,307	3,911	8	2,029	2,76	16,23
(5, 4)	0,275	1,391	9	0,805	3,08	7,24
(9, 1)	0,225	5,627	10	3,978	3,77	39,78
(9, 2)	0,212	2,837	11	2,133	4,01	23,47
(9, 3)	0,596	1,531	12	0,409	4,27	14,72
(9, 4)	0,186	1,441	13	1,231	4,55	16,01
(9, 5)	0,175	4,931	14	4,49	4,85	62,86
(9, 6)	0,493	0,827	15	0,267	5,16	12,02
(9, 7)	0,155	3,532	16	3,636	5,48	58,18
(9, 8)	0,146	0,738	17	0,806	5,81	13,70
(20, 1)	0,105	5,977	21	9,088	8,10	190,85
(20, 2)	0,204	2,844	22	2,221	8,32	97,71
(20, 3)	0,099	10,376	23	16,651	8,55	382,98
(20, 4)	0,386	1,292	24	0,533	8,79	51,18
(20, 5)	0,469	0,987	25	0,335	9,04	41,91
(20, 6)	0,182	0,961	26	0,839	9,31	43,64
(20, 7)	0,088	5,35	27	9,621	9,58	259,77
(20, 8)	0,344	0,665	28	0,308	9,86	34,45
(20, 9)	0,084	3,465	29	6,601	10,15	191,43

Продолжение таблицы 4.8

n_1, n_2	$hz, \text{Å}$	$w, \text{рад}$	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$R, \text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(20, 10)	0,812	0,404	30	0,079	10,44	23,76
(20, 11)	0,079	2,836	31	5,721	10,74	177,36
(20, 12)	0,307	2,549	32	1,322	11,05	169,21
(20, 13)	0,075	0,951	33	2,029	11,36	66,97
(20, 14)	0,145	2,216	34	2,430	11,68	165,27
(20, 15)	0,353	0,357	35	0,161	12,00	28,13
(20, 16)	0,275	0,348	36	0,201	12,33	28,97
(20, 17)	0,067	2,207	37	5,247	12,66	194,14
(20, 18)	0,13	0,33	38	0,403	13,00	30,63
(20, 19)	0,064	0,322	39	0,806	13,33	31,45

Таблица 4.9 - Зависимость магнитного поля от числа каналов баллистического транспорта в хиральных медных нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$v, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(3, 2)	5	0,801	4,006
(5, 4)	9	0,805	7,243
(6, 5)	11	0,805	8,859
(7, 6)	13	0,806	10,474
(8, 7)	15	0,806	12,088
(9, 8)	17	0,806	13,702
(10, 9)	19	0,806	15,316
(11, 10)	21	0,806	16,929
(12, 11)	23	0,806	18,543
(13, 12)	25	0,806	20,156

В таблице 4.9 представлена зависимость магнитного поля в нанотрубках от числа каналов баллистического транспорта при примерно одинаковых значениях числа витков тока на единицу длины. А в таблице 4.10 – зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины при одинаковом числе каналов проводимости. Магнитное поле возрастает за счет увеличения и числа каналов проводимости, и числа витков тока на единицу длины (рисунок 4.26). На графике сплошной линией показано изменение магнитного поля в ряду нанотрубок ($n_1, 1$).

Таблица 4.10 - Зависимость магнитного поля от числа витков тока на единицу длины в хиральных медных нанотрубках

n_1, n_2	N_F	$\nu, 1/\text{Å}$	$B/U, \text{Тл/В}$
(6, 5)	11	0,805	8,859
(9, 2)	11	2,133	23,466
(8, 3)	11	2,907	31,982
(7, 4)	11	3,259	35,849
(10, 1)	11	4,441	48,856

На рисунке 4.27 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 $(20, n_2)$.

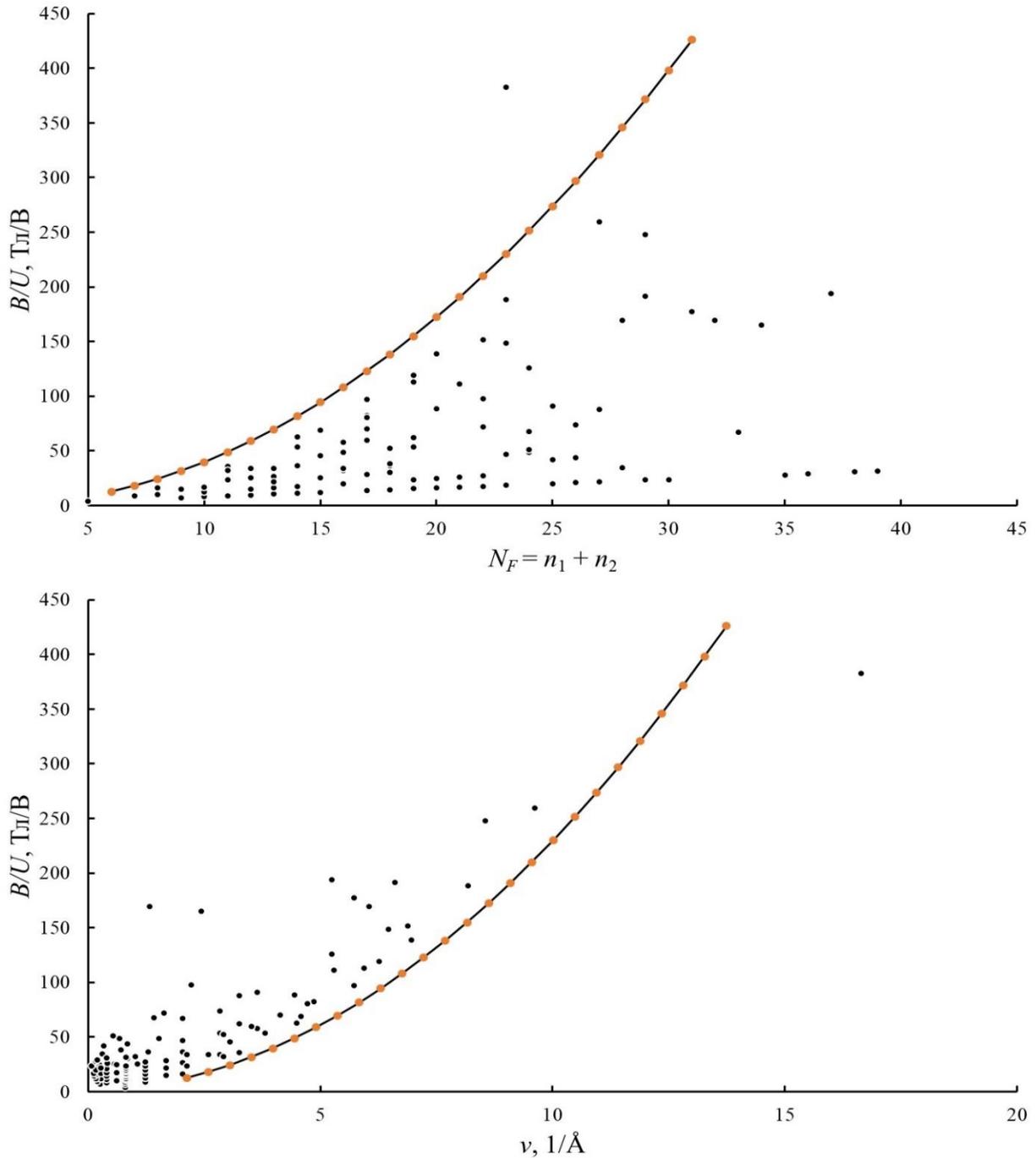


Рисунок 4.26 - Зависимости магнитного поля в хиральных медных нанотрубках от характеристик их геометрии

На рисунке 4.28 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 .

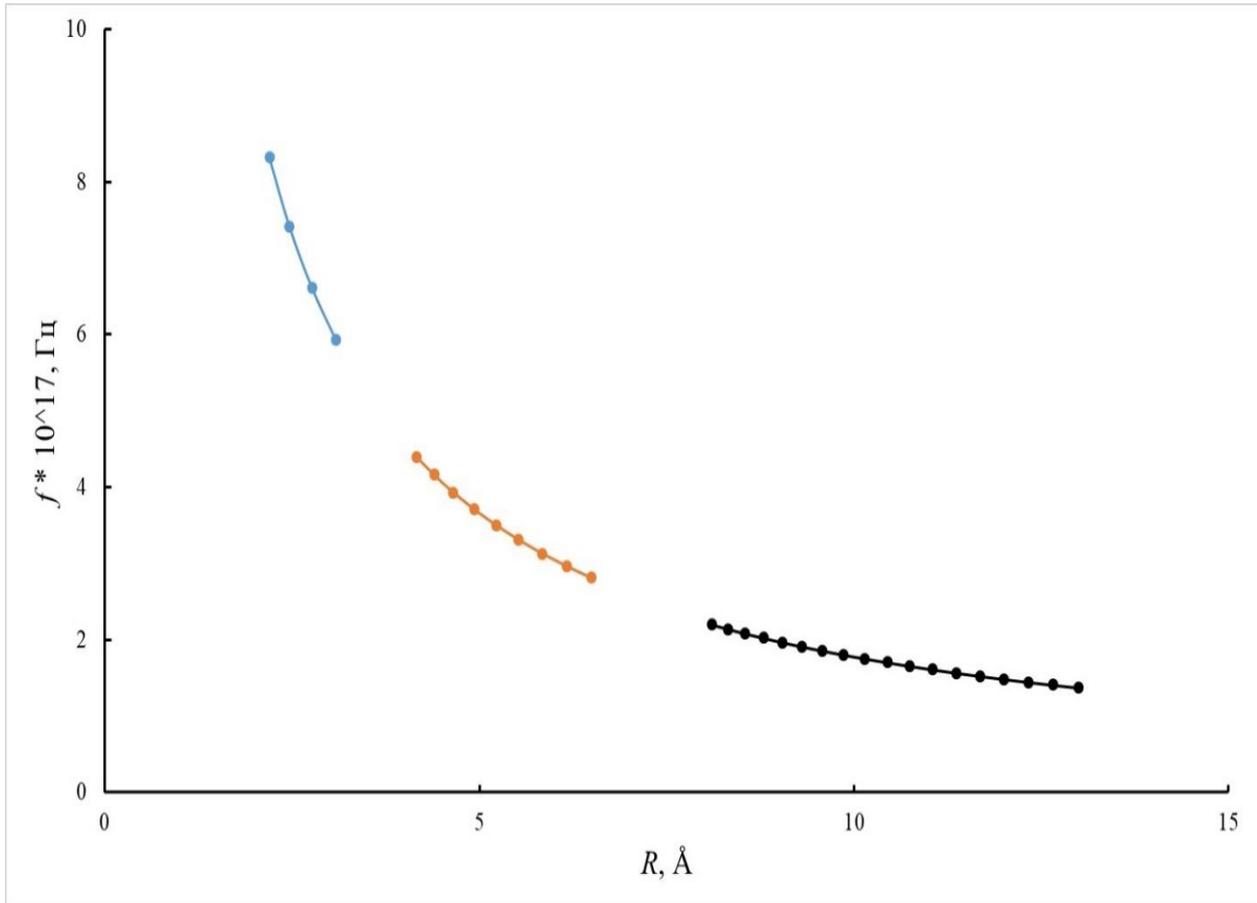


Рисунок 4.27 - Собственные частоты колебаний электромагнитного поля в медных нанотрубках. Результаты для трубок ряда (5, n_2) обозначены синим цветом, (10, n_2) – оранжевым и (20, n_2) – черным

Электрическое поле $E_\phi(r)$ обнуляется в центре нанотрубки и на ее поверхности. При переходе от центра трубки к поверхности поле по абсолютной величине сначала возрастает, а затем падает. Радиальные вариации электрического поля $E_\phi(r)$ отражают изменения функции Бесселя первого порядка, так как $E_\phi(r) \sim J_1(kr)$. Наиболее сильное поле у нанотрубки (5, 3), так как она обладает наибольшим количеством витков тока на единицу длины трубки в ряду (5, n_2) [95].

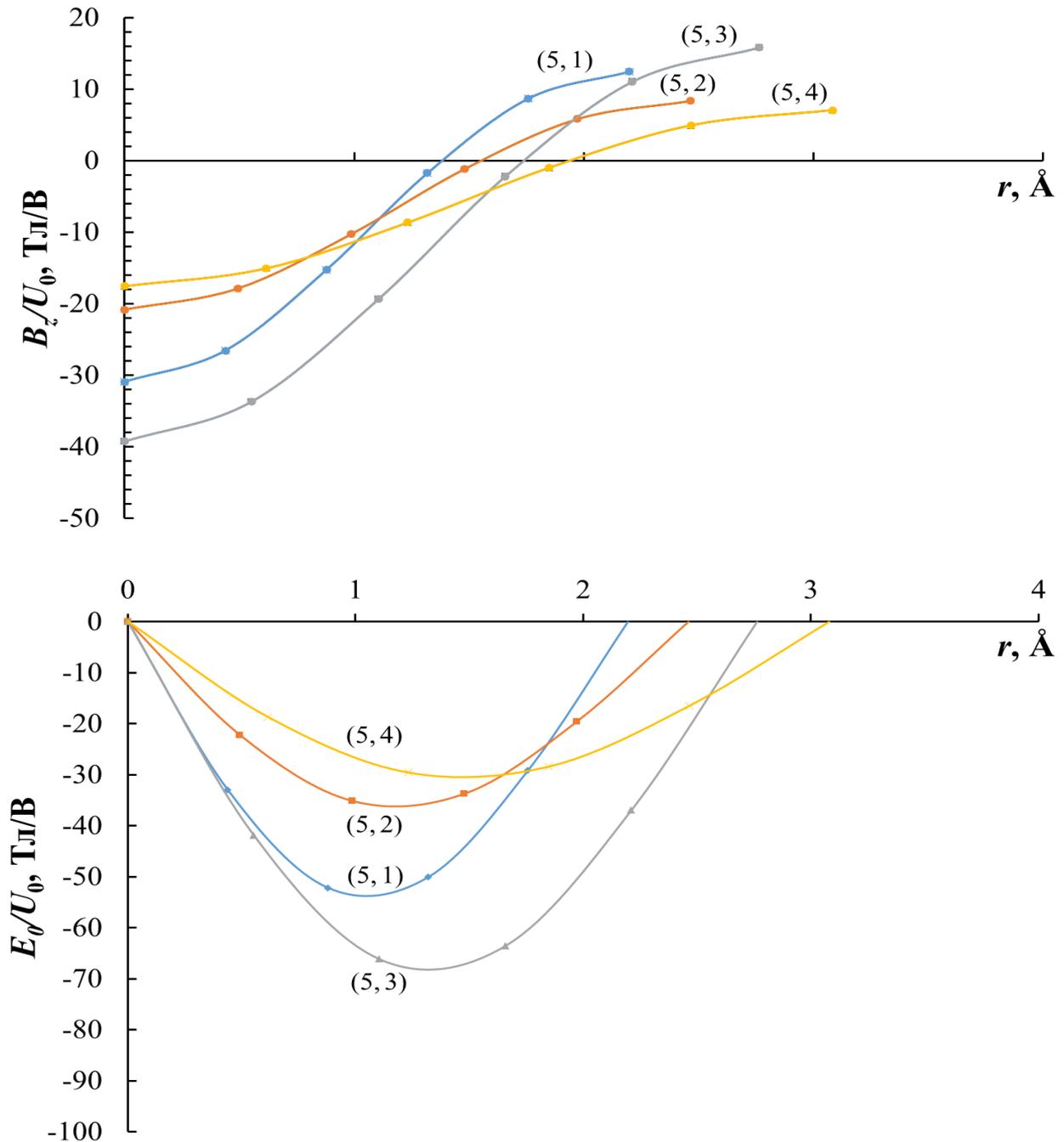


Рисунок 4.28 - Радиальные зависимости компонент магнитного и электрического полей медных $(5, n_2)$ трубок

4.4 Результаты расчета зонной структуры и влияния механических деформаций на электронные свойства платиновых нанотрубок

На рисунках 4.29-4.32 представлены плотности электронных состояний и зонные структуры платиновых нанотрубок. У платины 10 валентных электронов (конфигурация $5d^86s^2$). Учитывая винтовую симметрию, в элементарной ячейке

находится один атом, поэтому полная зонная структура выглядит очень просто: в ней десять заполненных дисперсионных кривых в валентной зоне. Они отделены дисперсионной кривой от зоны проводимости. Можно увидеть характерное для полуметаллических материалов слабое перекрывание потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. На уровне Ферми спин-орбитальное расщепление схоже со значениями в золотых нанотрубках. Плотность состояний электронов со спинами α и β на уровне Ферми различается почти в пять раз. На основании этого можно предположить, что их возможно использовать в качестве нанопроводов с преимущественным переносом электронов с заданным спином.

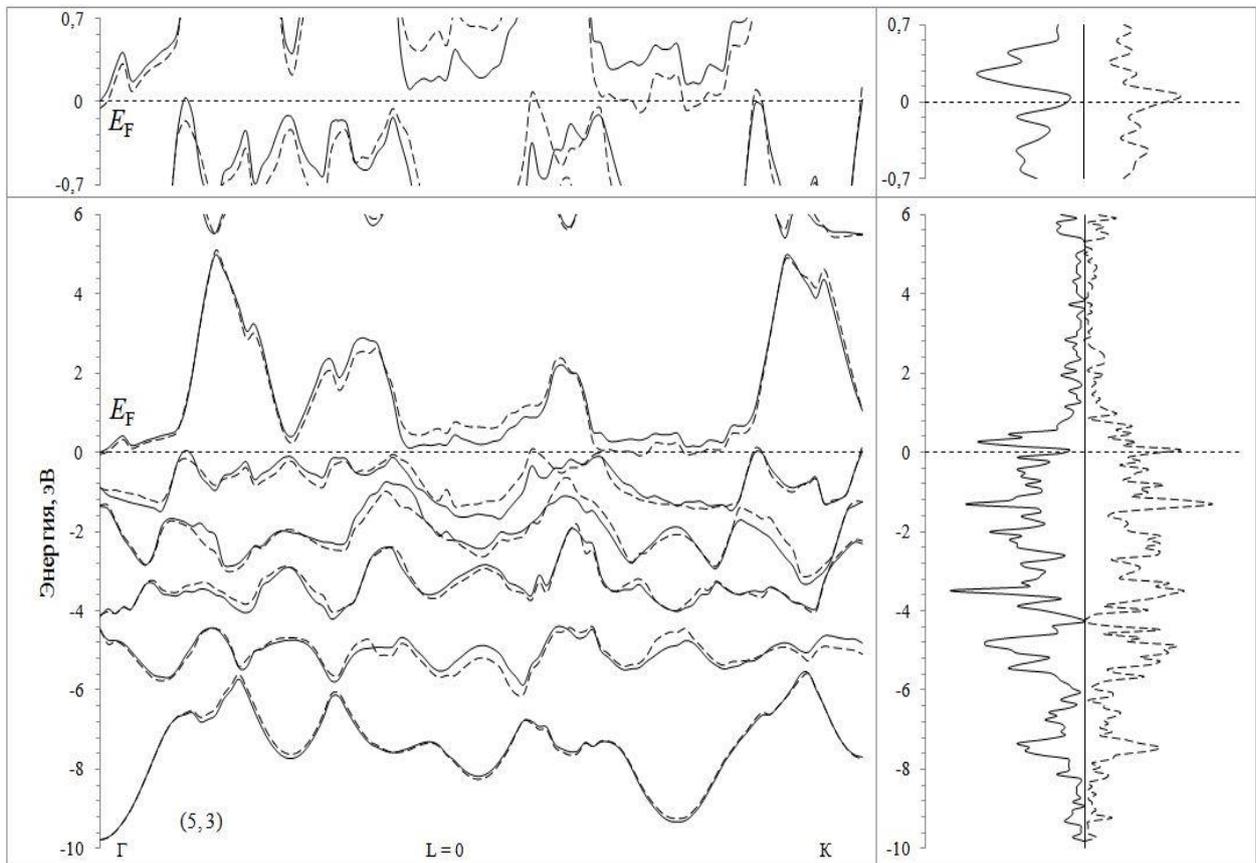


Рисунок 4.29 - Зонная структура и плотности электронных состояний платиновой нанотрубки (5,3)

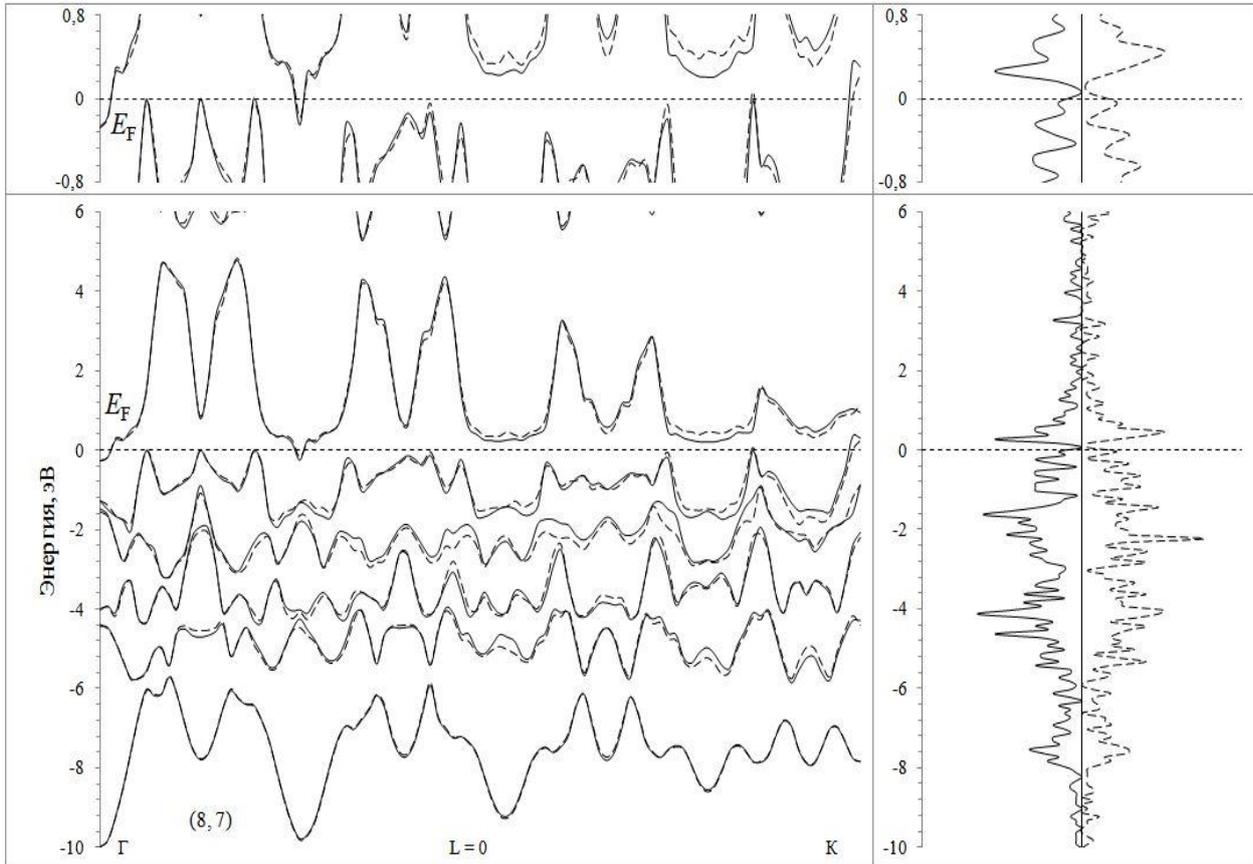


Рисунок 4.30 - Зонная структура и плотности электронных состояний платиновой нанотрубки (8,7)

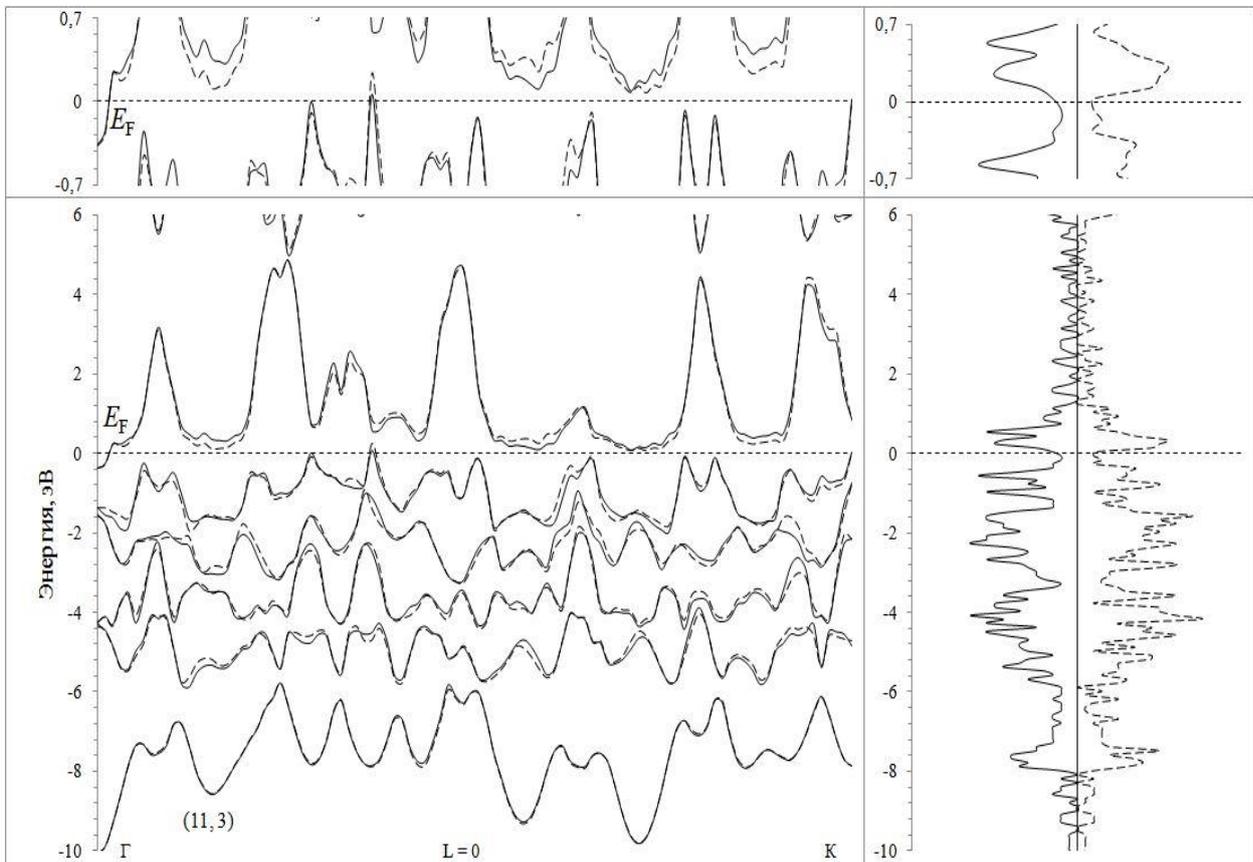


Рисунок 4.31 - Зонная структура и плотности электронных состояний платиновой нанотрубки (11,3)

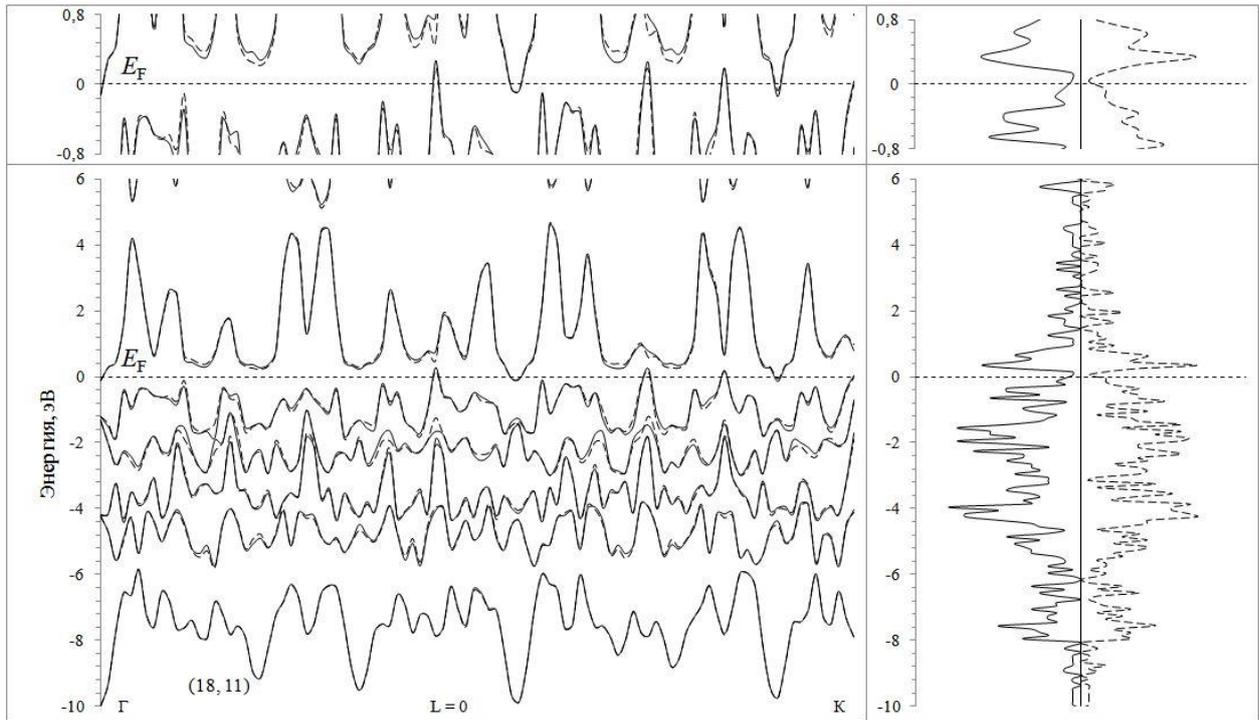


Рисунок 4.32 - Зонная структура и плотности электронных состояний платиновой нанотрубки (18,11)

Зонная структура представлена только для положительных значений волновых векторов k , поскольку в случае хиральной трубки дисперсионные кривые антисимметричны относительно замены k на $-k$; по теореме Крамерса они имеют одинаковые энергии, но противоположную поляризацию спинов.

$$E(k, \alpha) = E(-k, \beta), \quad (4.1)$$

Более того, как обычно для молекул спиральной симметрии, в случае представленных нанотрубок пары состояний $E(k, \alpha)$ и $E(-k, \beta)$ с одинаковыми энергиями, но противоположными спинами, характеризуются противоположные скорости электронов.

$$\frac{dE(k, \alpha)}{dk} = -\frac{dE(-k, \beta)}{dk}, \quad (4.2)$$

На рисунке 4.33 показаны рассчитанные спин-зависимые значения плотности энергии на уровне Ферми для электронов со спином вверх $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и со спином вниз $N_F(\beta)|_{k>0}$ для зоны Бриллюэна $k>0$. Для ненапряженной Pt трубки (5,3) $N_F(\alpha)|_{k>0}$ примерно в три раза больше, чем $N_F(\beta)|_{k>0}$, поэтому концентрация мобильных электронов со спином α в три раза больше, чем со спином β при движении электрона вдоль оси трубки в положительном направлении.

В случае платиновой нанотрубки (5,3) плотность состояний мобильных электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ с разными спинами может изменяться с помощью крутильных, одноосных и однородных деформаций. На рисунке 4.33 показаны изменения $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ за счет крутильных и одноосных деформаций нанотрубок, описываемых через параметры $\Delta\omega$ и Δh , а также за счет изменения длины связи Pt-Pt Δd . Кручение нанотрубки (5, 3) с положительными и отрицательными значениями $\Delta\omega$ соответствует увеличению и уменьшению хиральности. Изменение ω примерно на ± 1 градус приводит к быстрому увеличению $N_F(\beta)|_{k>0}$ и выравниванию концентрации мобильных α - и β -электронов. Скручивание трубки (5, 3) с $\Delta\omega = \pm 2$ градуса 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 . Равномерное 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.

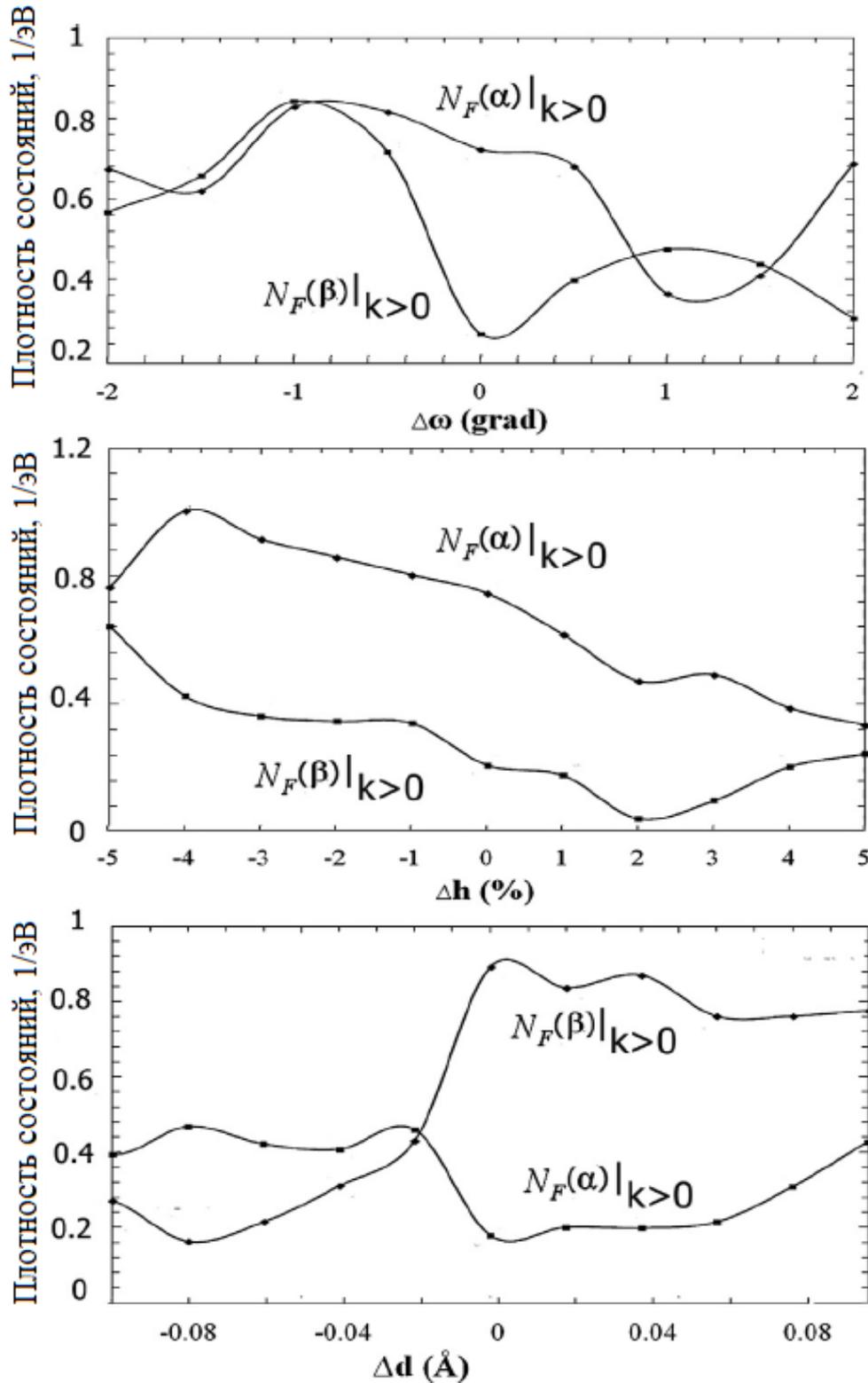


Рисунок 4.33 - Изменение плотности электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ на уровне Ферми в случаях крутильных $\Delta\omega$ и одноосных деформаций, а также изменение длины связи Pt-Pt в хиральной платиновой нанотрубке (5, 3). Здесь $\Delta\omega>0$ при увеличении хиральности и $\Delta\omega<0$ при уменьшении; $\Delta h>0$ при растяжения и $\Delta h<0$ при сжатии; $\Delta d>0$ при растяжении и $\Delta d<0$ при сжатии

На рисунке 4.34 показана зонная структура нанотрубки (5, 5), которая помимо винтовых трансляций характеризуется осями вращения пятого порядка. В

схеме повторяющихся зон имеется три набора дисперсионных кривых: для вращательных квантовых чисел $5-L$ полосы являются непрерывным продолжением зоны L . Опять же, кривые для валентных состояний и состояний проводимости разделены, и нанотрубка является полуметаллической со значительным спин-орбитальным расщеплением. Благодаря инверсионной симметрии этой трубки транспорт электронов не зависит от спинов мобильных электронов.

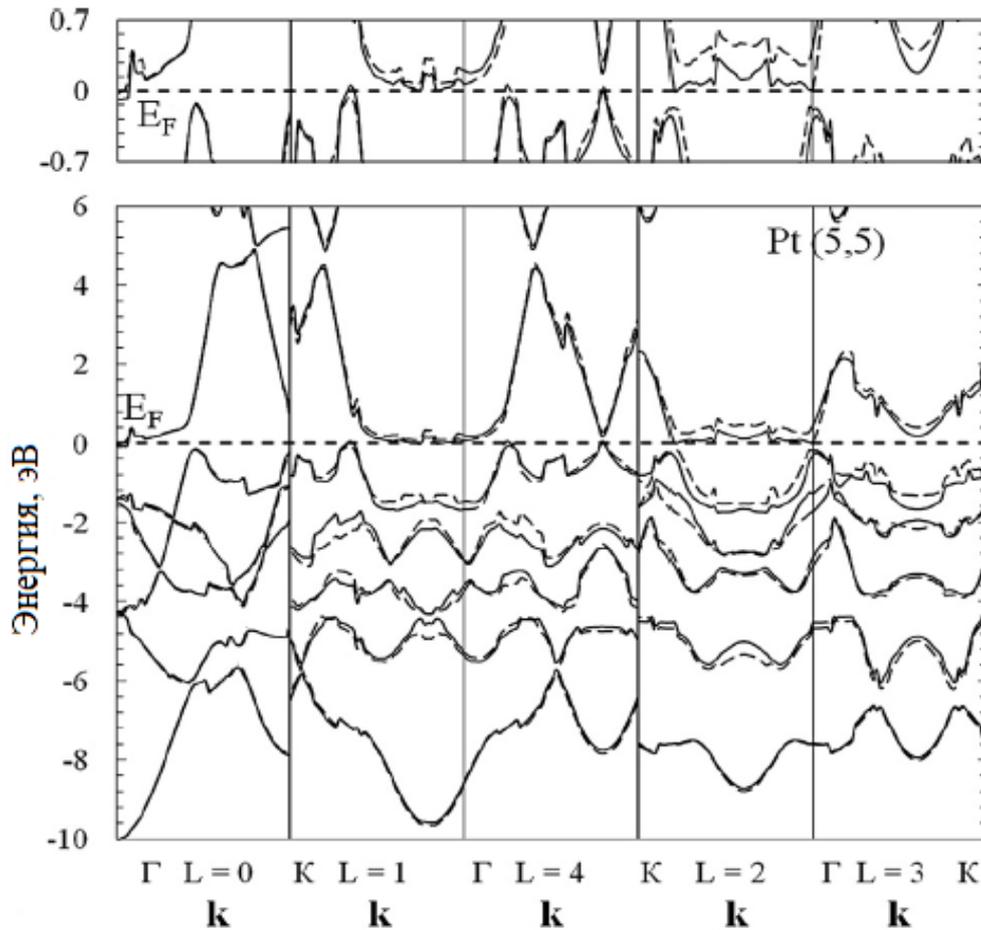


Рисунок 4.34 - Зонная структура и плотность состояний платиновой нанотрубки (5, 5)

Одноосное сжатие сопровождается небольшими изменениями N_F , но одноосное растяжение приводит к быстрому уменьшению N_F , при этом оптическая щель открывается при $\Delta h \geq 3\%$ и возрастает до $E_g = 50 \text{ мэВ}$ при $\Delta h = 5\%$ (рисунок 4.35). Уменьшение N_F является результатом небольших положительных и отрицательных изменений длины связи Pt-Pt, а между валентной зоной и зоной проводимости открывается оптическая щель до 50 мэВ при $\Delta d \leq -0,15 \text{ \AA}$. Скручивание $\pm \Delta \omega$ превращают нехиральную трубку в хиральную, причем эффект не зависит от

направления скручивания. Плотность состояний электронов N_F представляет собой убывающую функцию $\Delta\omega$ для $0 < \Delta\omega < 1$ градуса, но N_F увеличивается для $\Delta\omega$ между 1 и 2 градусами. Спиновая селективность, вызванная хиральностью, пренебрежимо мала для этих малых кручений нанотрубки (5, 5).

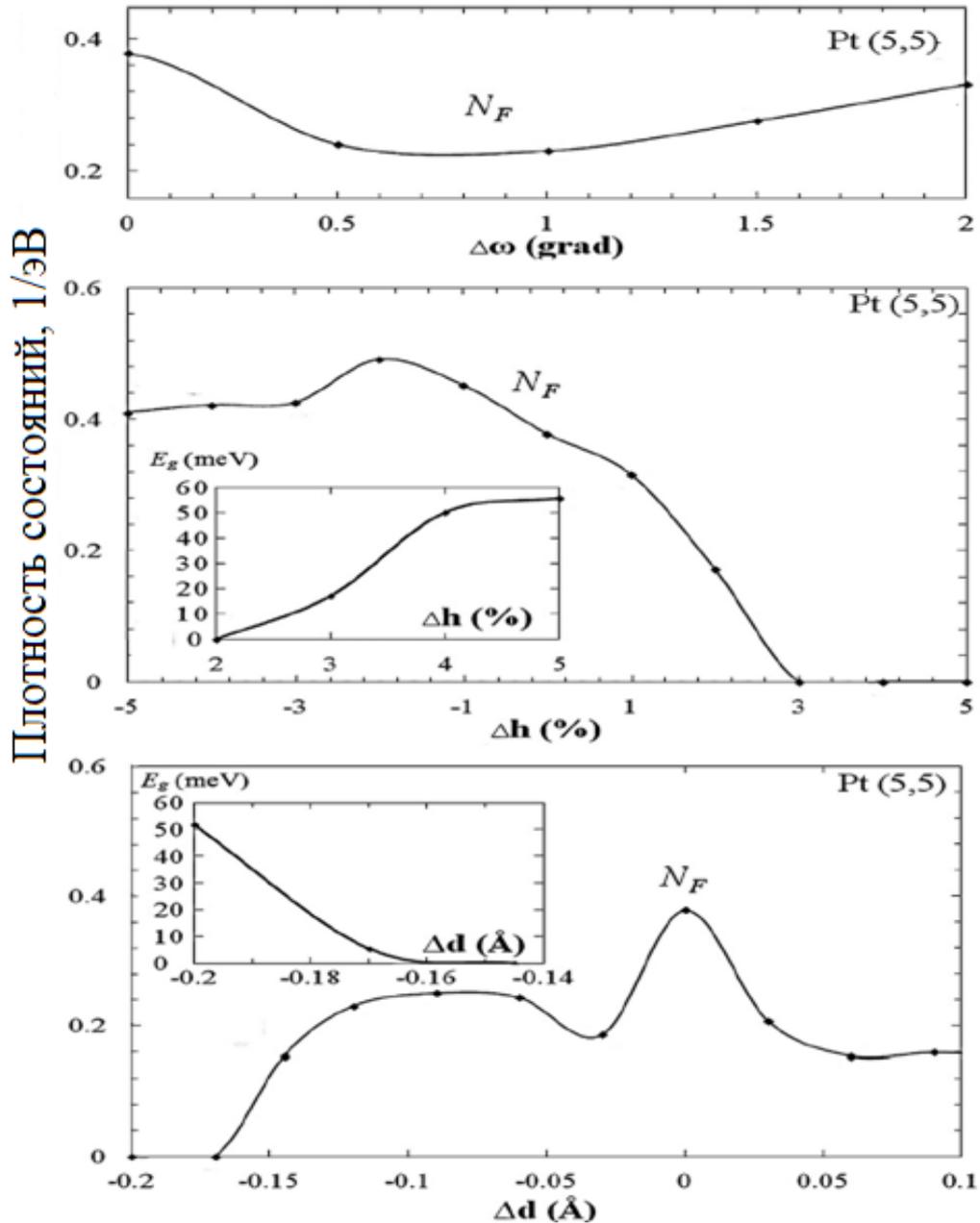


Рисунок 4.35 - Влияние деформации платиновой нанотрубки (5, 5) на плотность состояний электронов N_F уровень Ферми

4.5 Результаты расчета зонной структуры и влияния механических деформаций на электронные свойства палладиевых нанотрубок

В качестве еще одного примера рассмотрим палладиевые нанотрубки (рисунки 4.36-4.39). У палладия, как и у платины, 10 валентных электронов, но конфигурация $4d^{10}$. У части палладиевых нанотрубок состояния валентной зоны и зоны проводимости не перекрываются, и образуется запрещенная зона, а трубки являются полупроводниками. Например, в палладиевой трубке (5, 3) (рисунок 4.36) оптическая щель достигает ширины 0,2 эВ. В трубке (8, 7) (рисунок 4.37) ее нет, наблюдается слабое перекрытие потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. На этом основании можно сказать, что нанотрубка проявляет полуметаллические свойства подобно платиновым трубкам. Спин-орбитальное расщепление в палладиевых трубках слабее, чем в платиновых. На уровне Ферми оно равно 0,15 эВ и при переходе к внутренним состояниям валентной зоны убывает.

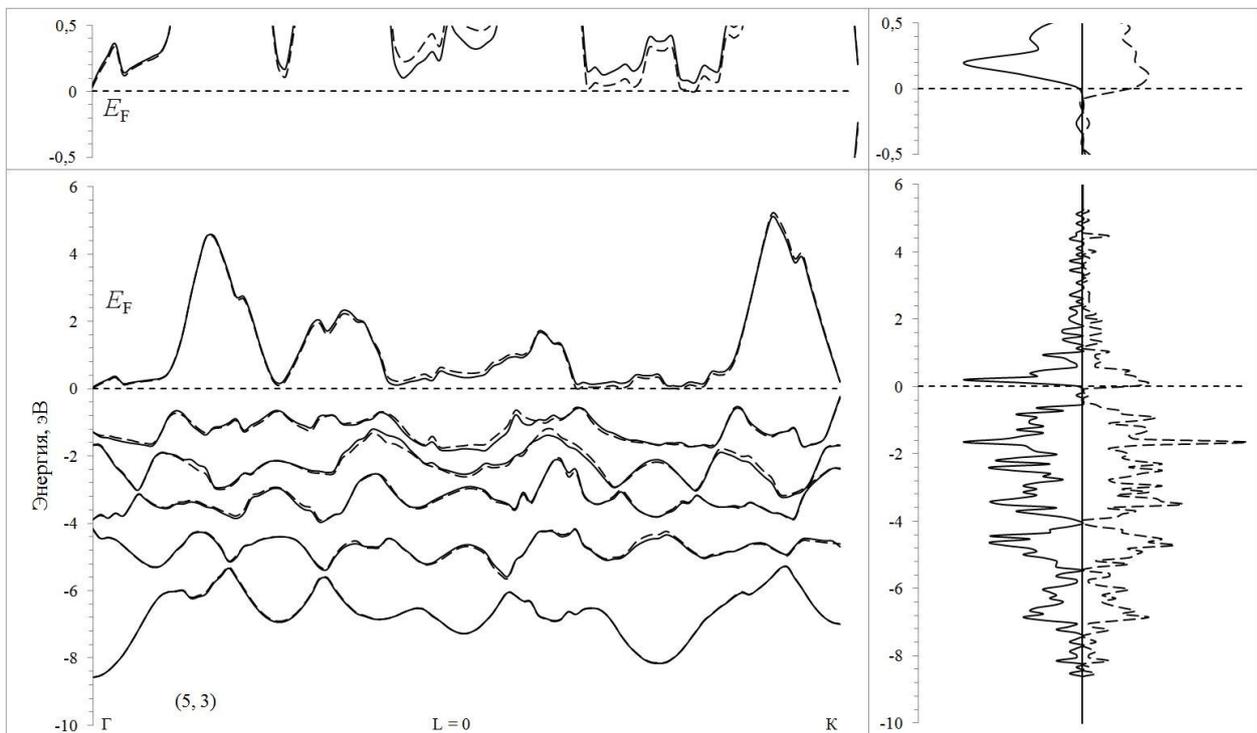


Рисунок 4.36 - Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (5,3)

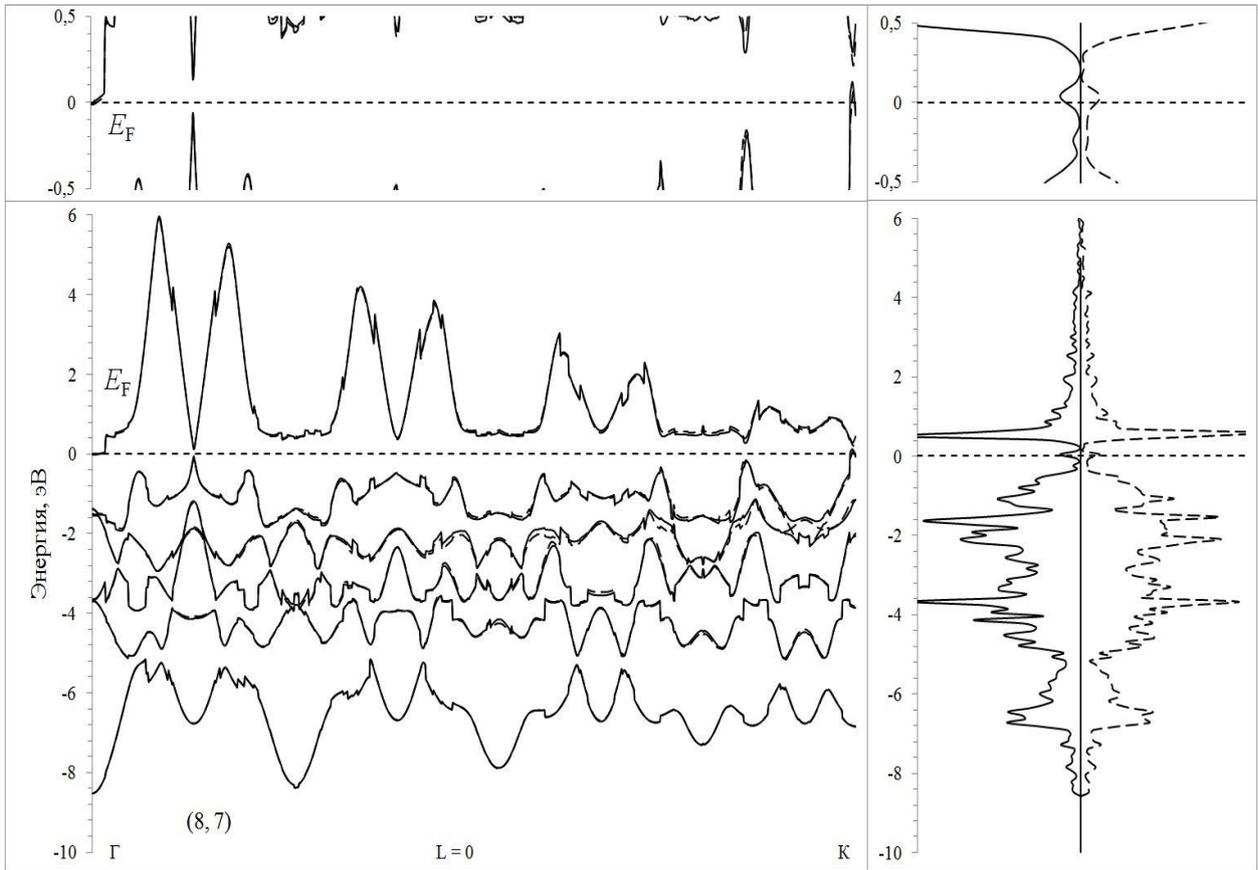


Рисунок 4.37 - Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (8,7)

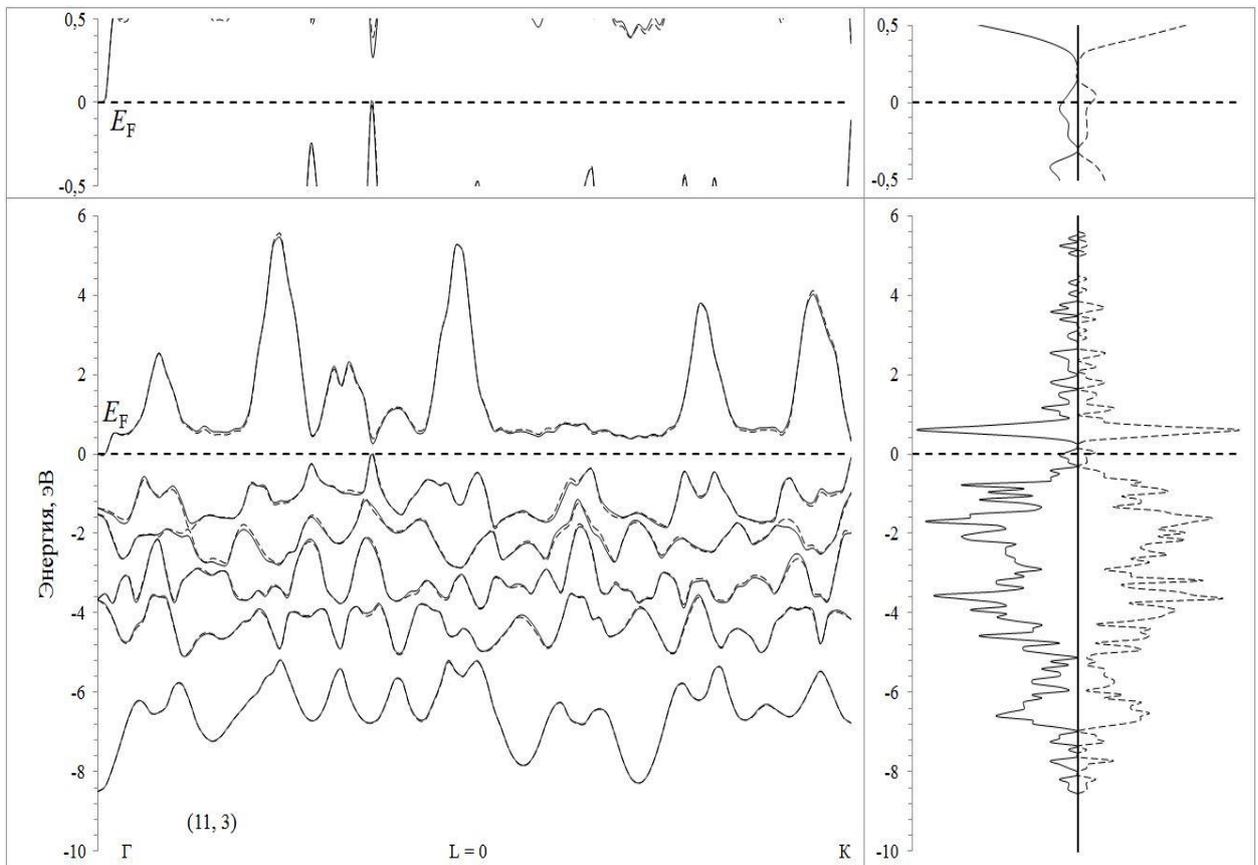


Рисунок 4.38 - Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (11,3)

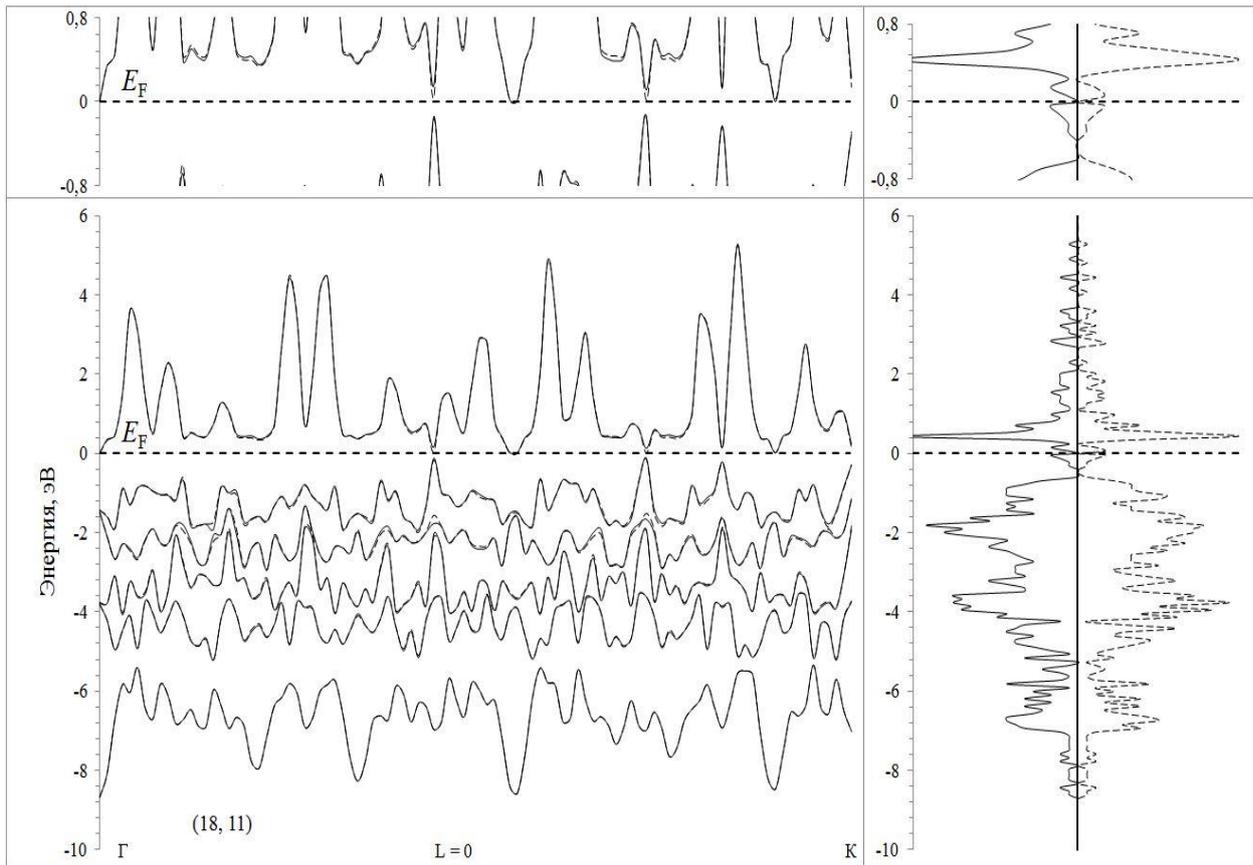


Рисунок 4.39 - Зонная структура и плотности электронных состояний палладиевой нанотрубки (18,11)

Также было изучено влияние механических воздействий на электронные свойства палладиевых нанотрубок, в частности, сжатия и растяжения. На рисунке 4.40 показаны рассчитанные спин-зависимые значения плотности энергии на уровне Ферми для электронов со спином вверх $N_F(\alpha)|k>0$ и со спином вниз $N_F(\beta)|k>0$ для зоны Бриллюэна $k>0$. Для ненапряженной палладиевой трубки (5,3) $N_F(\alpha)|k>0$ слабо отличается от $N_F(\beta)|k>0$.

В случае палладиевой трубки (5,3) плотность состояний мобильных электронов $N_F(\alpha)|k>0$ и $N_F(\beta)|k>0$ с разными спинами может изменяться с помощью однородных деформаций. Равномерное сжатие нанотрубки на $\Delta d = 0,05 \text{ \AA}$ вызывает быстрое увеличение $N_F(\alpha)|k>0$, что приводит к тому, что $N_F(\alpha)|k>0$ становится примерно в 5 раз больше, чем $N_F(\beta)|k>0$, поэтому концентрация мобильных электронов со спином α в 5 раз больше, чем со спином β при движении электрона вдоль оси трубки в положительном направлении. На рисунке 4.41 представлена

зависимость ширины запрещенной зоны палладиевой трубки (5, 3) от равномерного сжатия и растяжения.

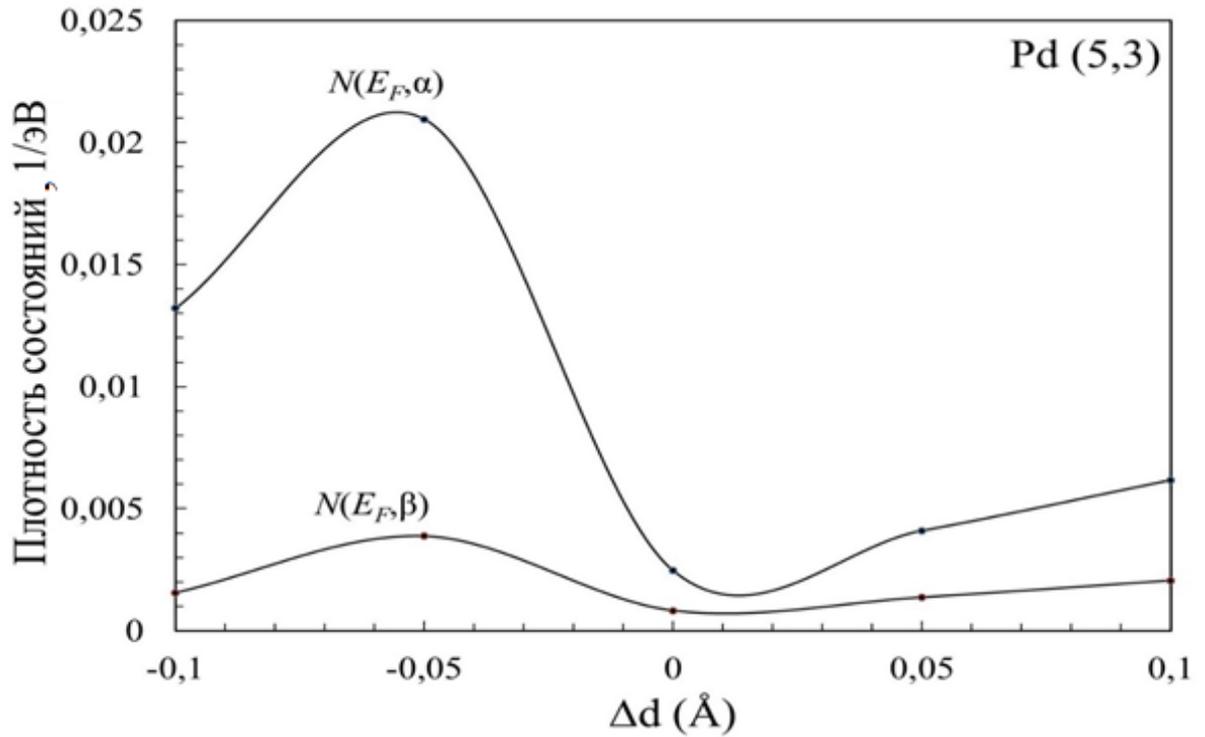


Рисунок 4.40 - Изменение плотности электронов $N_F(\alpha)|_{k>0}$ и $N_F(\beta)|_{k>0}$ на уровне Ферми палладиевой нанотрубки (5, 3) в случае растяжения и сжатия

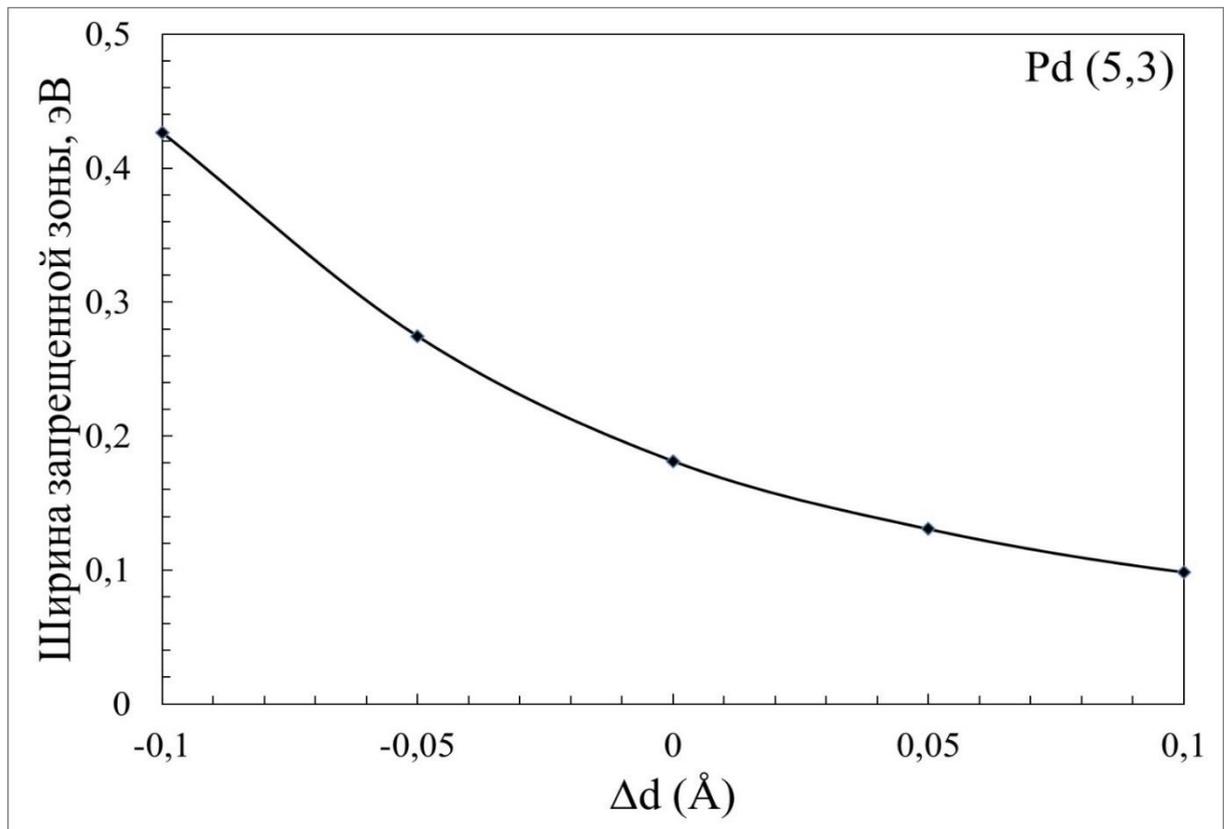


Рисунок 4.41 - Зависимость ширины запрещенной зоны палладиевой нанотрубки (5, 3) на уровне Ферми от длины связи в случае растяжения и сжатия

Выводы по главе 4

Благодаря тому, что атомы благородных металлов обладают близкими химическими свойствами, зонные структуры нанотрубок из благородных металлов качественно аналогичны, однако количественно заметно различаются.

Спин-орбитальное взаимодействие в нанотрубках из благородных металлов проявляется в виде расщепления нерелятивистских дисперсионных кривых с энергиями до 0,5 эВ. Это расщепление убывает при переходе к внутренним состояниям валентной зоны и нанотрубкам большего радиуса. Однако при увеличении длины связи между атомами в нанотрубке спин-орбитальное расщепление, наоборот, увеличивается.

Число каналов баллистического транспорта возрастает с увеличением радиуса трубки и примерно равно сумме индексов хиральности нанотрубки, что подтверждается результатами экспериментов по изучению электропроводности золотых нанотрубок.

Все золотые, серебряные и медные нанотрубки обладают только металлическим типом зонной структуры.

Палладиевые трубки проявляют металлические и полупроводниковые свойства, а платиновые – квазиметаллические с сильной спиновой зависимостью электронного транспорта.

Было исследовано влияние всех видов механических деформаций: сжатия, растяжения и скручивания на электронные свойства нанотрубок. Результаты расчетов показали, что механические деформации ни качественно, ни количественно не влияют на зонную структуру нанотрубок из золота, серебра и меди. Это связано с тем, что атомы этих металлов обладают 11 валентными электронами и только металлическим типом зонной структуры. Однако у платины и палладия 10 валентных электронов. Поэтому с помощью растяжения и сжатия трубок можно управлять их электронными свойствами, регулируя ширину запрещенной зоны в палладиевых трубках и спиновую плотность состояний в платиновых нанотрубках.

Были рассчитаны магнитные и электромагнитные поля в хиральных золотых и серебряных нанотрубках. Установлены зависимости между геометрией, баллистическим электронным транспортом и магнитными полями, генерируемыми в них при прохождении постоянного электрического тока. Показано, что очень большие поля могут быть реализованы в нанобъемах с помощью нанополосок из хиральных нанотрубок. Собственные частоты компонентов поля лежат в рентгеновском диапазоне.

Использование золотых, серебряных и медных хиральных нанотрубок в качестве наносоленоидов имеет как преимущества, так и ограничения. Наиболее перспективными с точки зрения практичности и экономичности являются медные нанотрубки, которые, как показали расчеты, генерируют наибольшие значения магнитных полей. Хотя в случае, в котором важна химическая стабильность и уникальные свойства, золотые нанотрубки могут быть более предпочтительными, поскольку золото не окисляется и не подвергается коррозии, что обеспечивает долговечность и стабильность при эксплуатации. Хиральные нанотрубки из золота, серебра и меди в присутствии переменного магнитного поля ведут себя как принимающие рамочные антенны [100], в них возникают осцилляции ЭДС и тока, что может быть использовано при создании компонентов наноэлектроники. В любом случае, для каждого вида нанотрубок требуется дальнейшее исследование его свойств и поведения в конкретных условиях применения.

Глава 5. Моделирование электронных свойств углеродной нанотрубки с внутренними нанопроводами из переходных металлов

Электронный транспорт в наноматериалах представляет не только научный интерес, но и перспективен для нанoeлектроники. Возможности использования нанотрубок для этой цели неизмеримо возрастают при переходе от чисто углеродных к химически модифицированным трубкам. Например, можно создать тонкие металлические нанопроволки путем заполнения углеродных нанотрубок цепочками тяжелых и переходных металлов [91]. Также возможно добавление аддендов на внешнюю поверхность трубки. Во всех этих случаях получаются материалы с новыми, уникальными свойствами. Однако подобно тому, как в начале 90-х годов перед квантовой химией стояла задача прогнозирования свойств чисто углеродных нанотрубок, в данный момент необходимы расчеты свойств, модифицированных нанотрубок любого состава.

Сверхтонкие металлические нанопровода могут быть получены при внедрении металлических атомов в углеродные нанотрубки. Они представляют интерес, так как металлические одноатомные цепочки наблюдаются на кристаллических подложках, а также в свободном состоянии. Такие провода можно приближенно рассматривать как системы, в которых металлическая подсистема окружена непроницаемым для электронов цилиндрическим потенциальным барьером из углеродной оболочки, а перенос электронов осуществляется по металлической подсистеме [101].

Электрическая проводимость углеродной нанотрубки (УНТ) зависит от её хиральности. Известно, что нанотрубки типа «кресло» (n,n) обладают металлическим типом электронной структуры. Нанотрубки со структурой «зигзаг» $(n,0)$ при n кратном трём будут металлическими, а в противном случае полупроводниковыми. Поэтому нанотрубка $(10, 0)$ должна быть полупроводником, что подтверждается исследованием ее электронной структуры. Исходя из данных, представленных на рисунках 5.1-5.3, видно, что на уровне Ферми присутствует щель ~ 0.344 эВ между валентной зоной и зоной проводимости. Так как величина

запрещенной зоны достаточно мала, электроны из валентной зоны могут быть выбиты на верхние уровни в зону проводимости тепловой энергией. Электрическая проводимость представленной нанотрубки с ростом температуры будет увеличиваться.

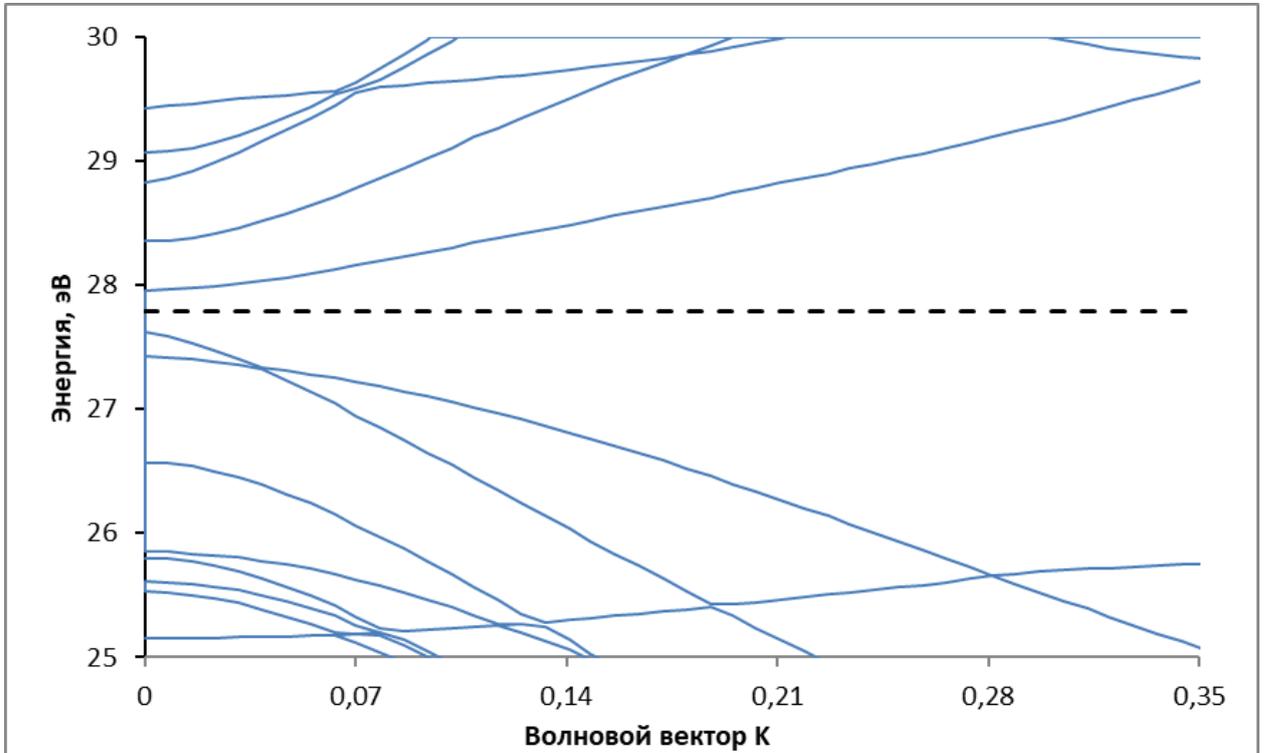


Рисунок 5.1 - Дисперсионные кривые электронов в углеродной нанотрубке (10, 0)

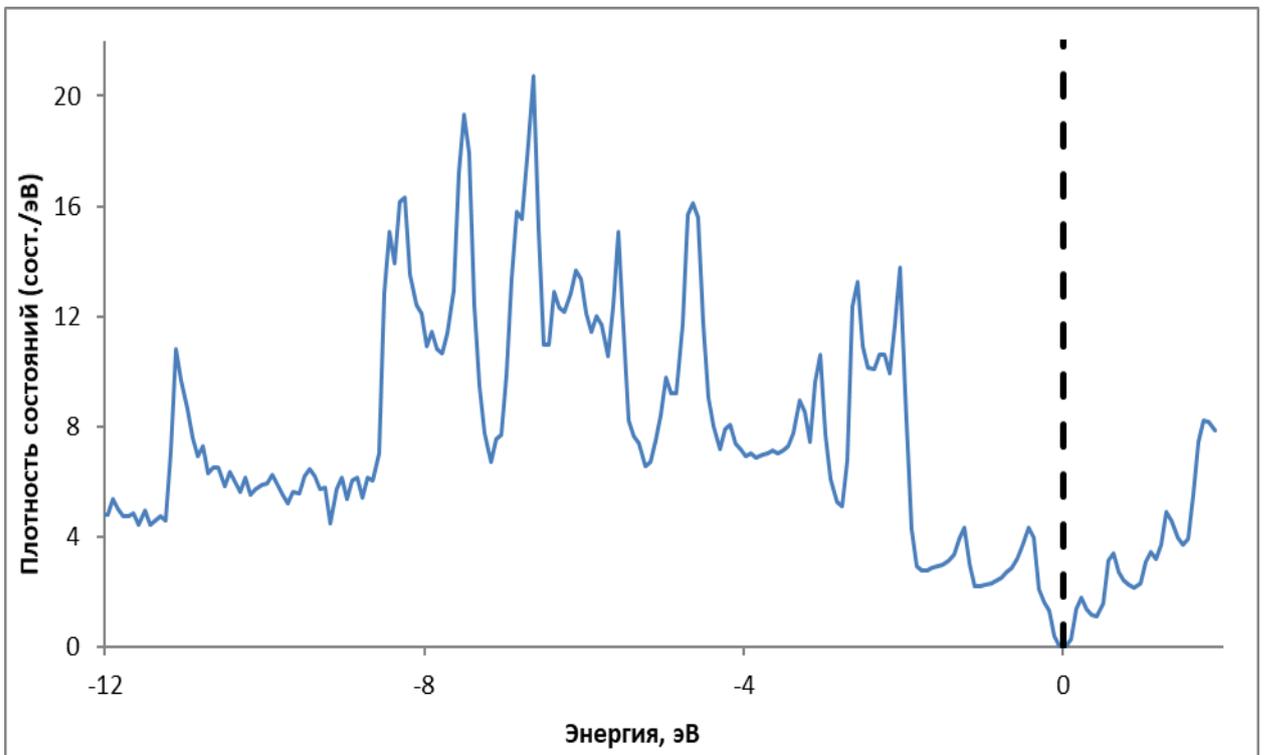


Рисунок 5.2 - Плотность состояний электронов в углеродной нанотрубке (10, 0)

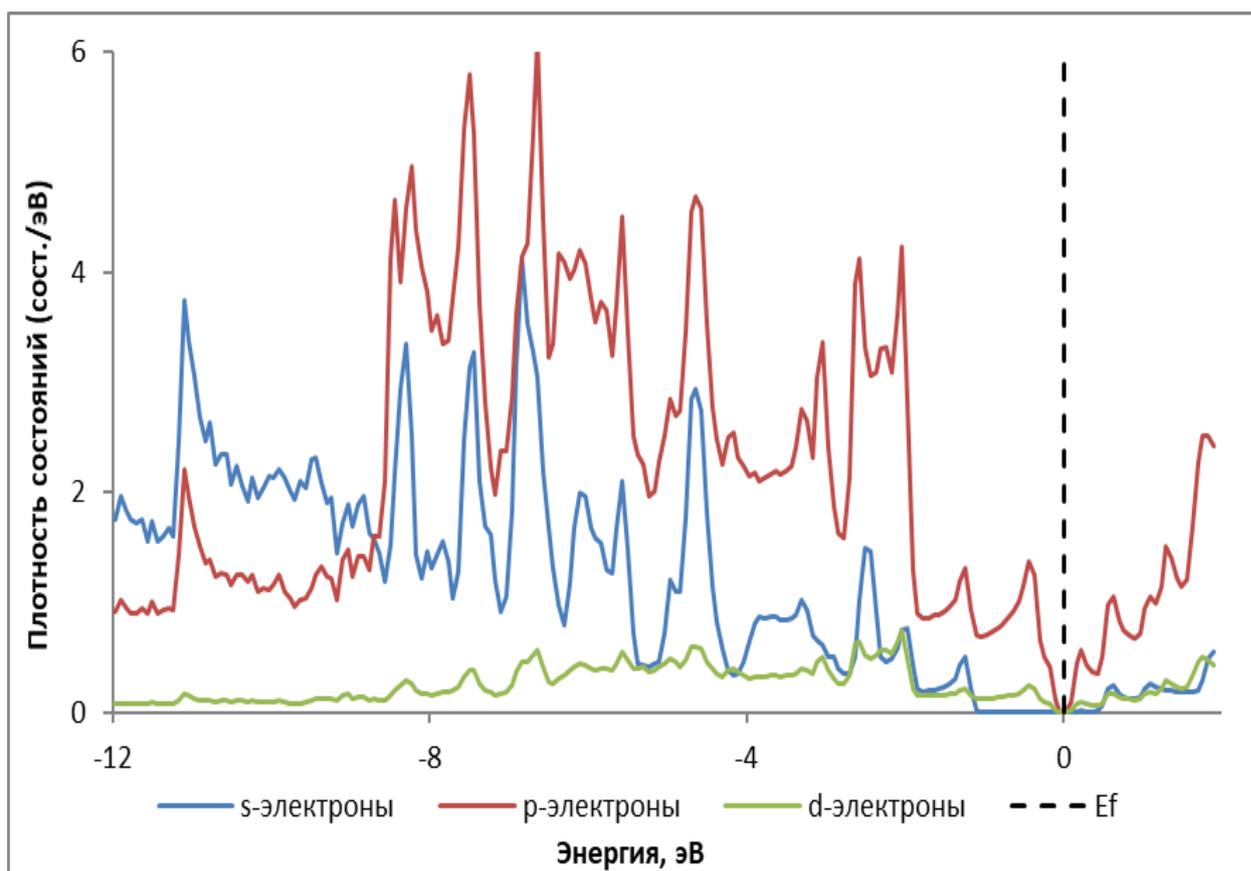


Рисунок 5.3 - Парциальная плотность состояний электронов в углеродной нанотрубке (10,0) *Сердечники из атомов переходных металлов*

Чтобы интерпретировать электронную структуру углеродных нанотрубок с внутренними нанопроводами из переходных металлов, необходима информация о зонной структуре металлического стержня, помещаемого в полость нанотрубки. В данной работе рассматриваются металлические сердечники, содержащие один, два, три и четыре атома переходных металлов в поперечном сечении элементарной ячейки.

5.1 Нанопровод, содержащий три атома металла в поперечном сечении элементарной ячейки

Расстояние между атомами металла вдоль трансляционной оси, а также размер элементарной ячейки равны двум атомным радиусам R_{AT} металла. Внутренний цилиндрический барьер отсутствует. Длина элементарной ячейки $C=2R_{AT}$, радиус внешнего цилиндрического слоя:

$$A = \frac{2R_{AT} + \sqrt{3}R_{AT}}{\sqrt{3}} = \frac{2\sqrt{3} + 3}{3}R_{AT} \quad (5.1)$$

откуда $A = 2,1547 R_{AT}$.

Графически строение такого металлического сердечника и элементарной трансляционной ячейки выглядит, как показано на рисунке 5.4 и рисунке 5.5 соответственно.

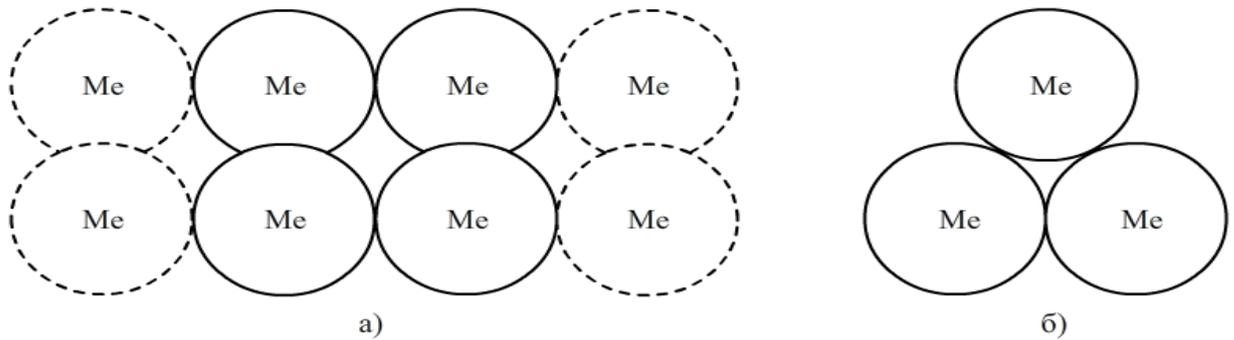


Рисунок 5.4 - Структура бесконечного металлического сердечника

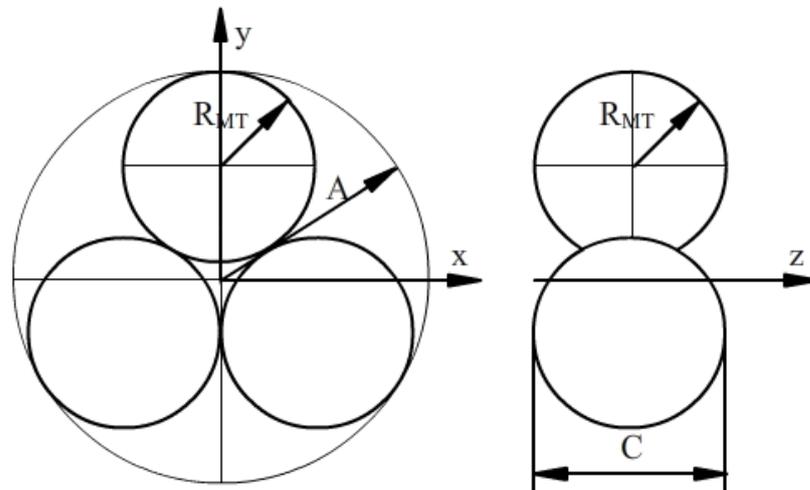


Рисунок 5.5 - Структура элементарной ячейки

Электронные структуры сердечников, состоящих из атомов переходных металлов, заданной геометрии приведены на рисунках 5.5-5.8. На рисунке 5.6 можно видеть, что данные металлические сердечники могут считаться одномерными металлами, так как дисперсионные кривые пересекают уровень Ферми, и нет запрещенной щели между валентной зоной и зоной проводимости. Исходя из данных, представленных на рисунках 5.7-5.8, видно, что плотность

состояний на уровне Ферми не равна нулю, что свидетельствует о металлическом характере сердечников. Причем основываясь на графике парциальных плотностей состояний электронов (рисунок 5.8), можно видеть, что во всех сердечниках вклады р-электронов и d-электронов в общую электрическую проводимость приблизительно равны.

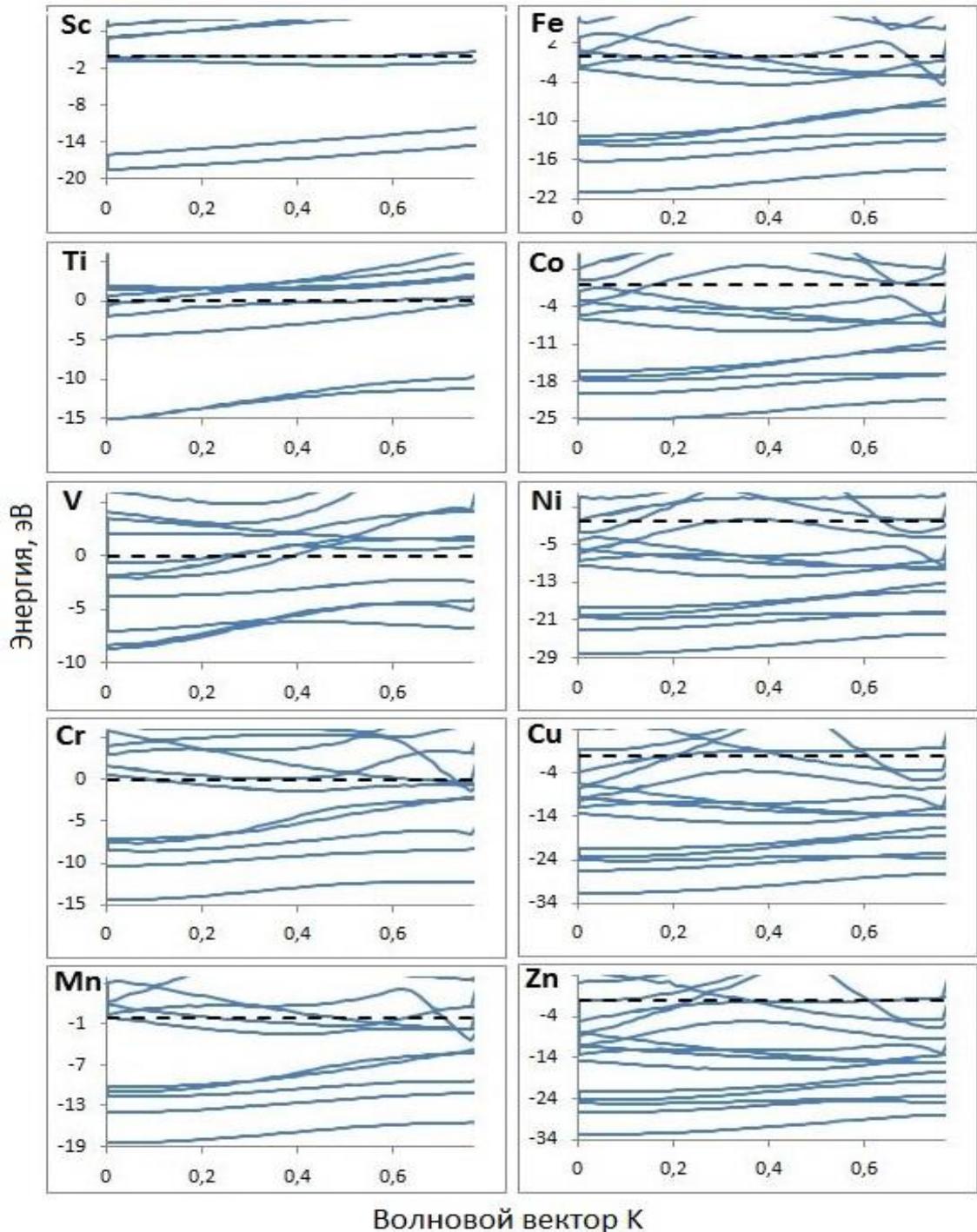


Рисунок 5.6 - Дисперсионные кривые электронов металлических сердечников

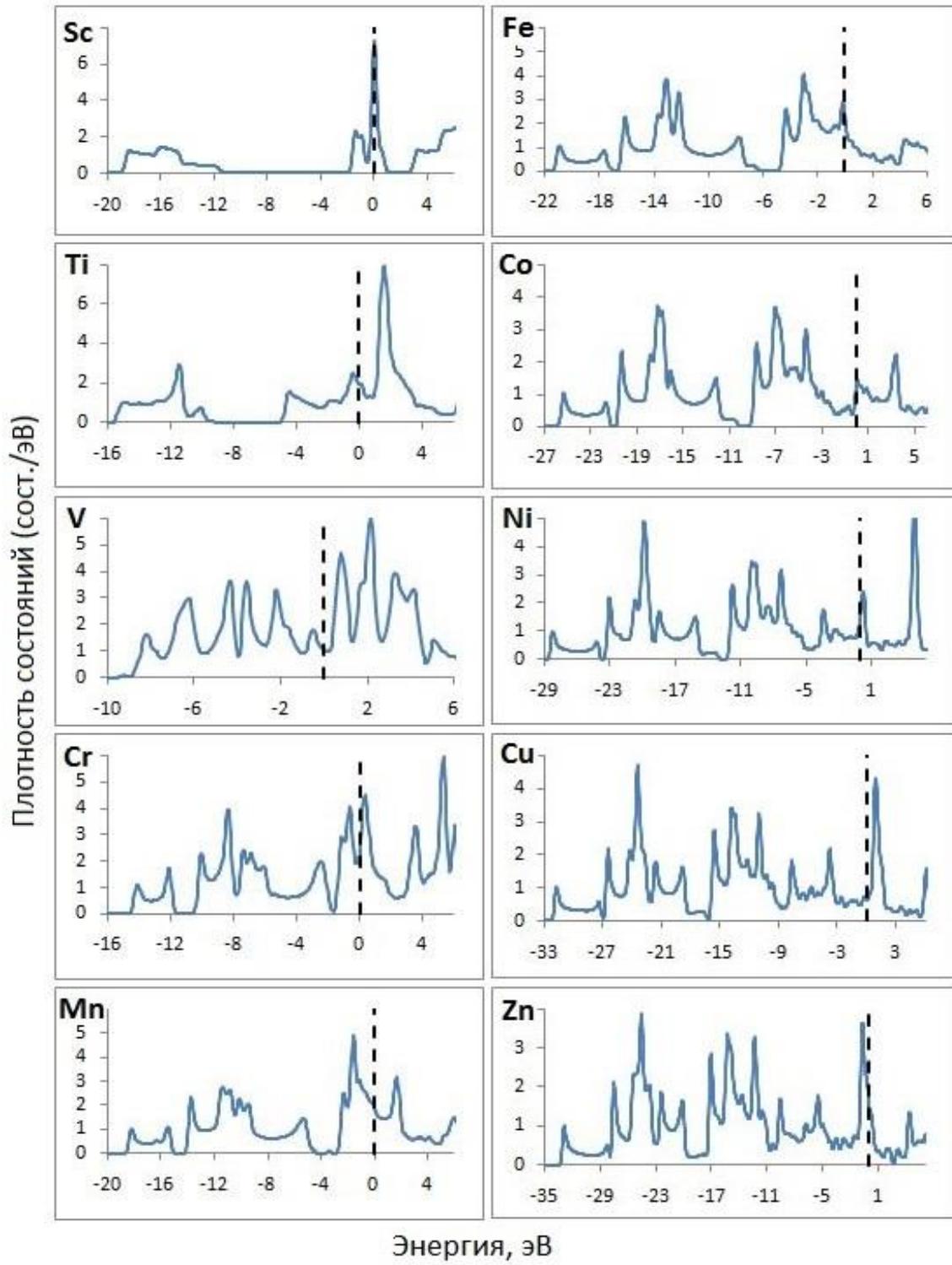


Рисунок 5.7 - Плотность состояний электронов металлических сердечников

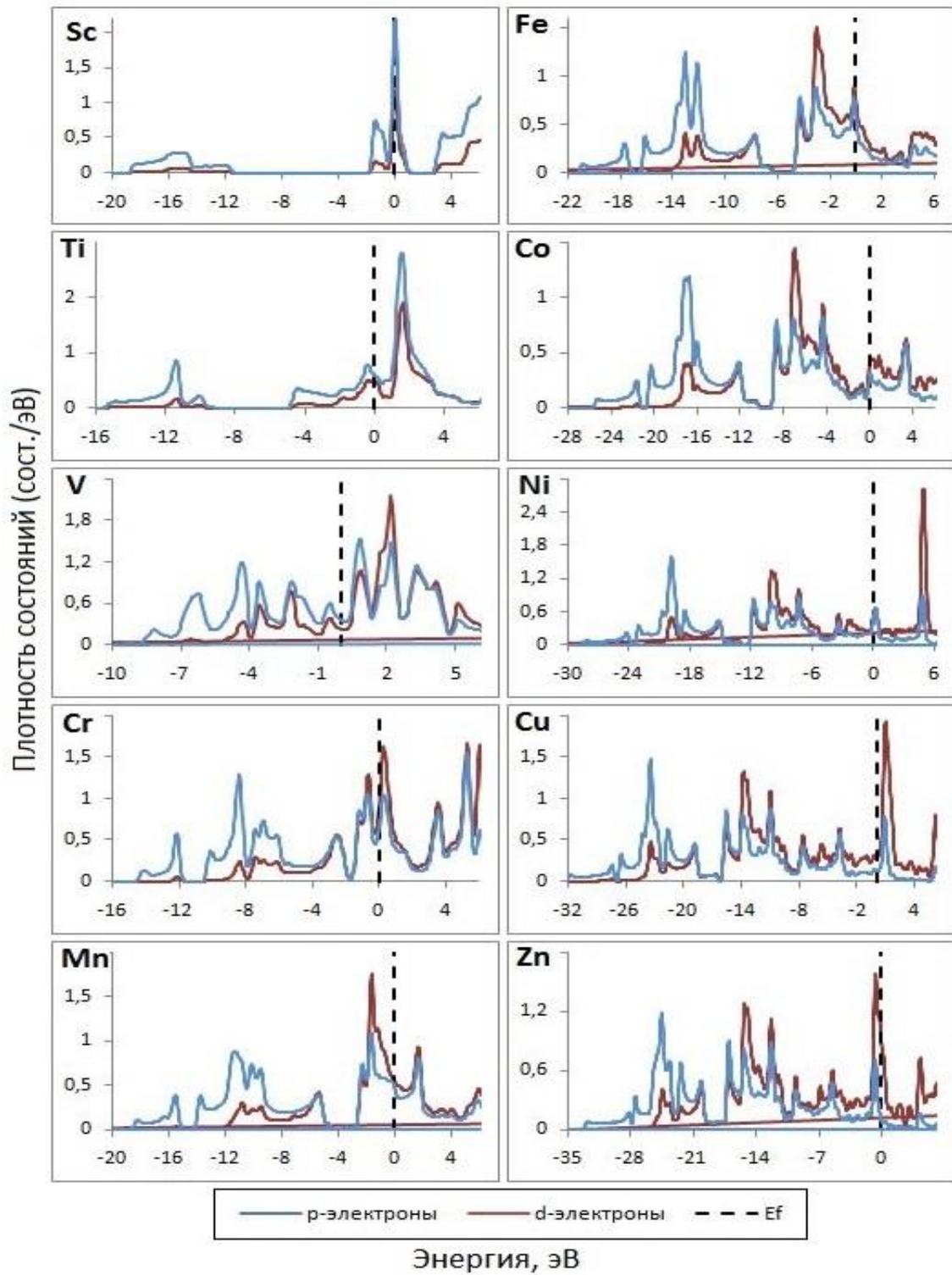


Рисунок 5.8 - Парциальные плотности состояний электронов металлических сердечников

5.2 Нанопровод, содержащий четыре атома металла в поперечном сечении элементарной ячейки

Расстояние между атомами металла вдоль трансляционной оси, а также размер элементарной ячейки равны двум атомным радиусам металла. Внутренний цилиндрический барьер отсутствует. Длина элементарной ячейки $C=2R_{AT}$, радиус внешнего цилиндрического слоя:

$$A = R_{AT} + R_{AT}\sqrt{2} = R_{AT}(1 + \sqrt{2}) \quad (5.2)$$

откуда $A = 2,4142 R_{AT}$.

Графически строение такого металлического сердечника и элементарной трансляционной ячейки выглядит, как показано на рисунке 5.9 и рисунке 5.10 соответственно.

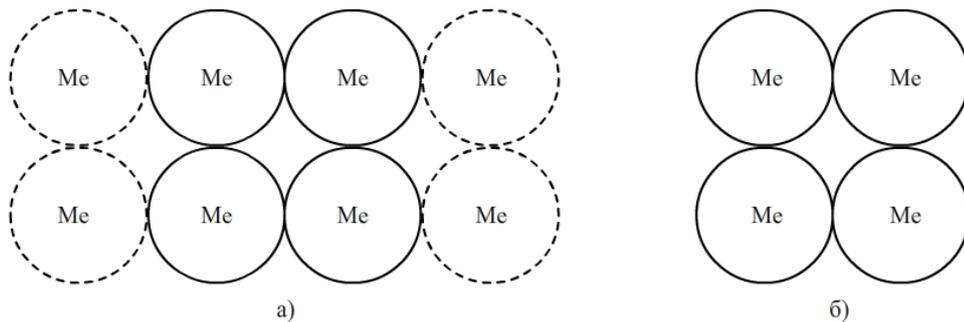


Рисунок 5.9 - Структура бесконечного металлического сердечника

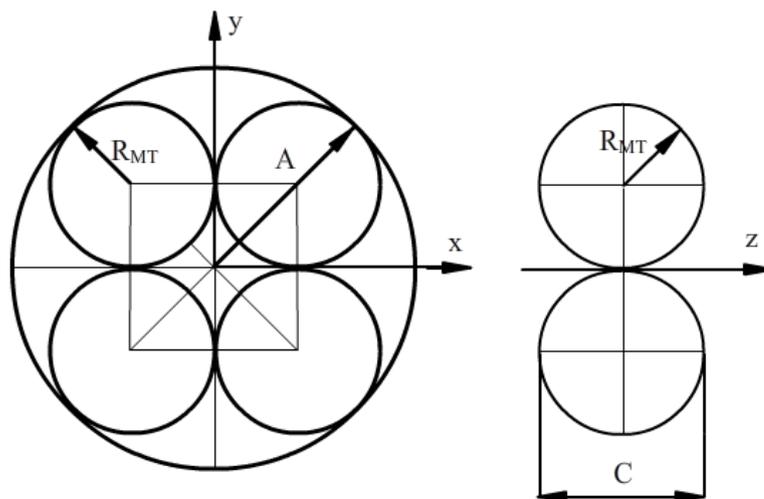


Рисунок 5.10 - Структура элементарной ячейки

Электронные структуры сердечников, состоящих из атомов переходных металлов, заданной геометрии приведены на рисунках 5.11-5.13. На рисунке 5.11 можно видеть, что данные металлические сердечники могут считаться одномерными металлами, так как дисперсионные кривые пересекают уровень Ферми, и нет запрещенной щели между валентной зоной и зоной проводимости. Прочность связи в цепочках обусловлена связывающим и разрыхляющим характером зон и заполнением их электронами. Заполнение разрыхляющей σ -зоны приводит к ослаблению химической связи. Наибольшей прочностью из представленных будет обладать сердечник, выполненный из хрома. Исходя из данных, представленных на рисунке 5.12 и рисунке 5.13, видно, что плотность состояний на уровне Ферми не равна нулю, что свидетельствует о металлическом характере сердечников. Причем основываясь на графике парциальных плотностей состояний электронов (рисунок 5.13) можно увидеть, что практически во всех сердечниках (кроме Sc и Ti) вклад p-электронов и d-электронов в общую электрическую проводимость приблизительно равны.

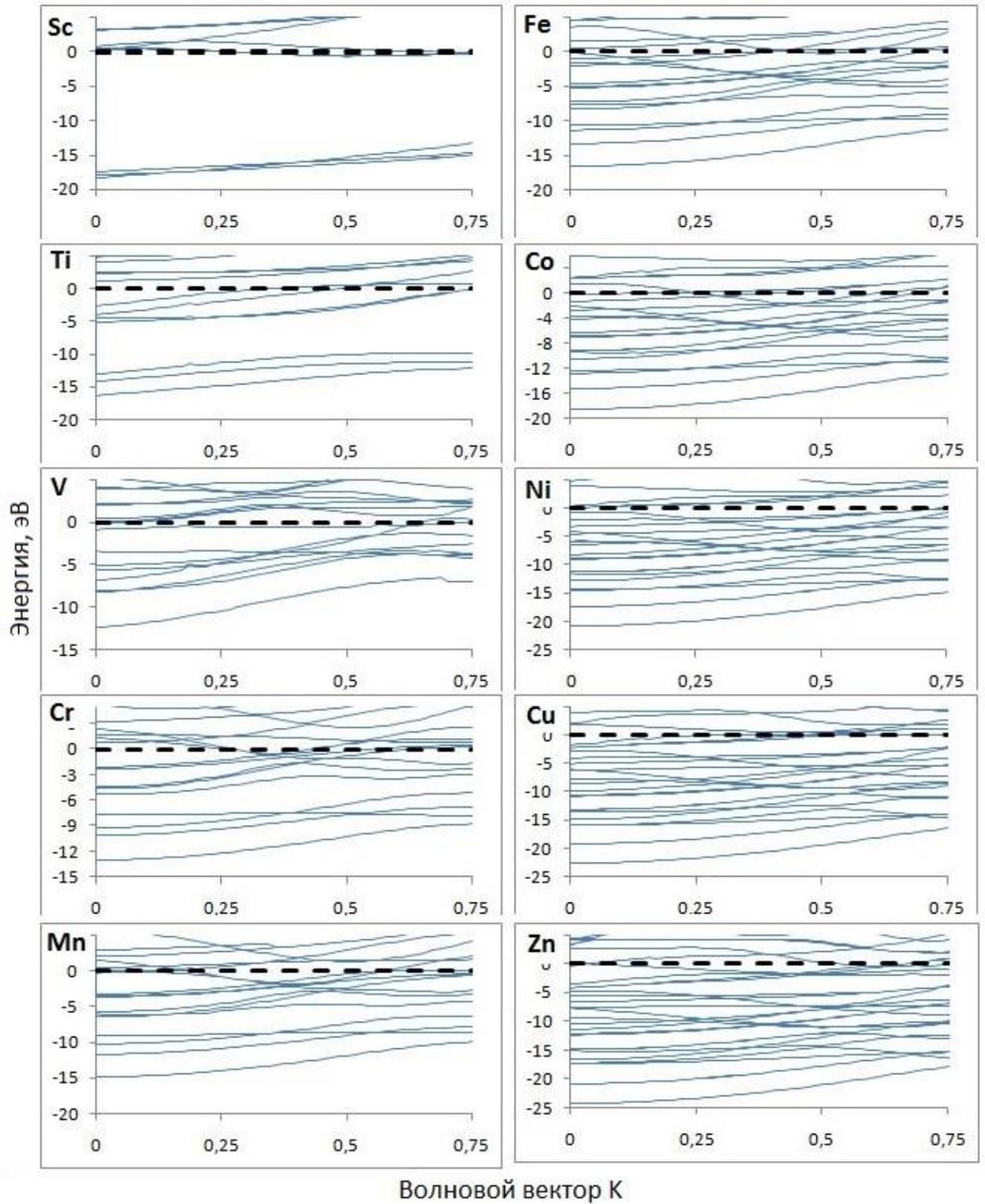


Рисунок 5.11 - Дисперсионные кривые электронов металлических сердечников

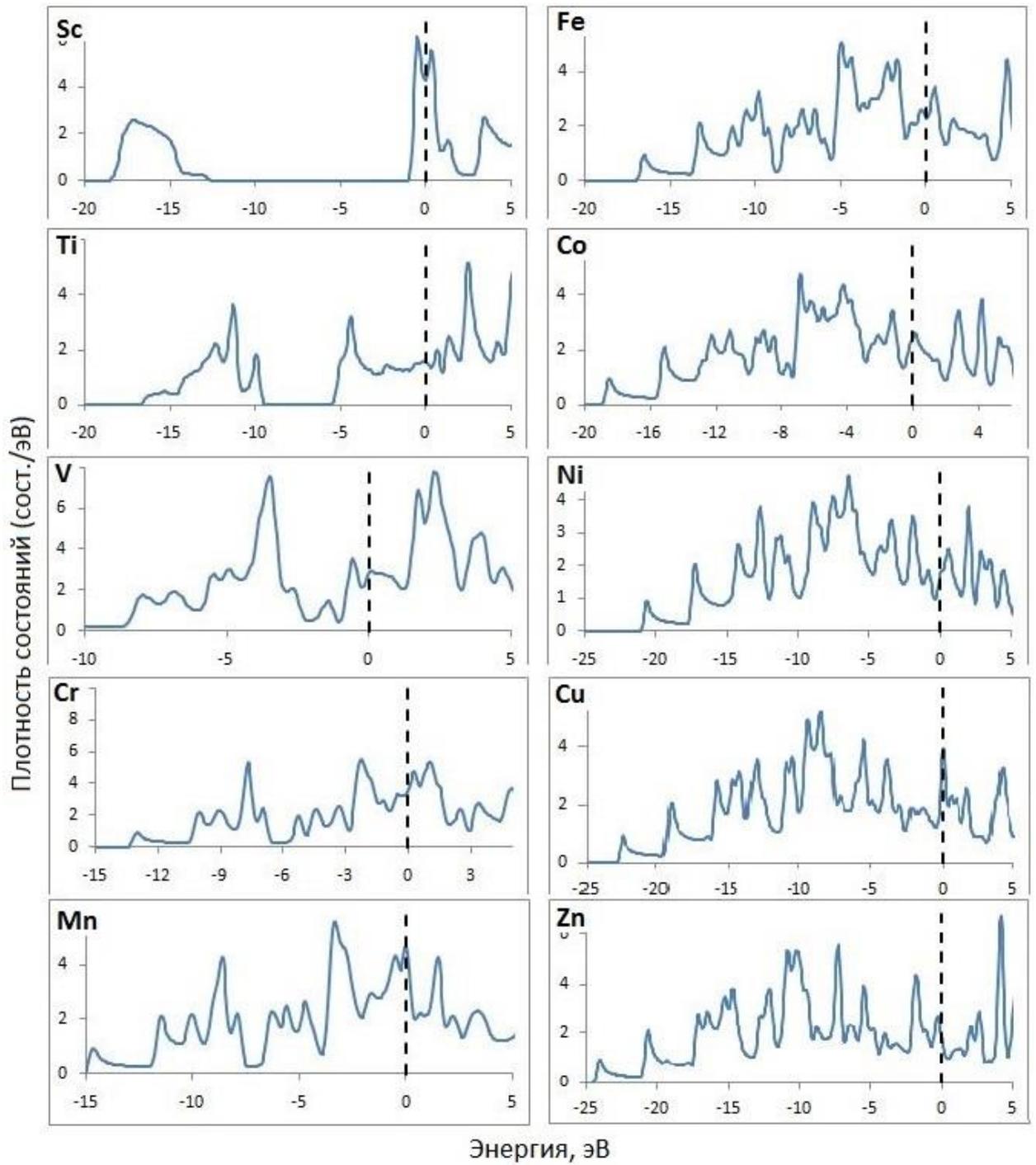


Рисунок 5.12 - Плотность состояний электронов металлических сердечников

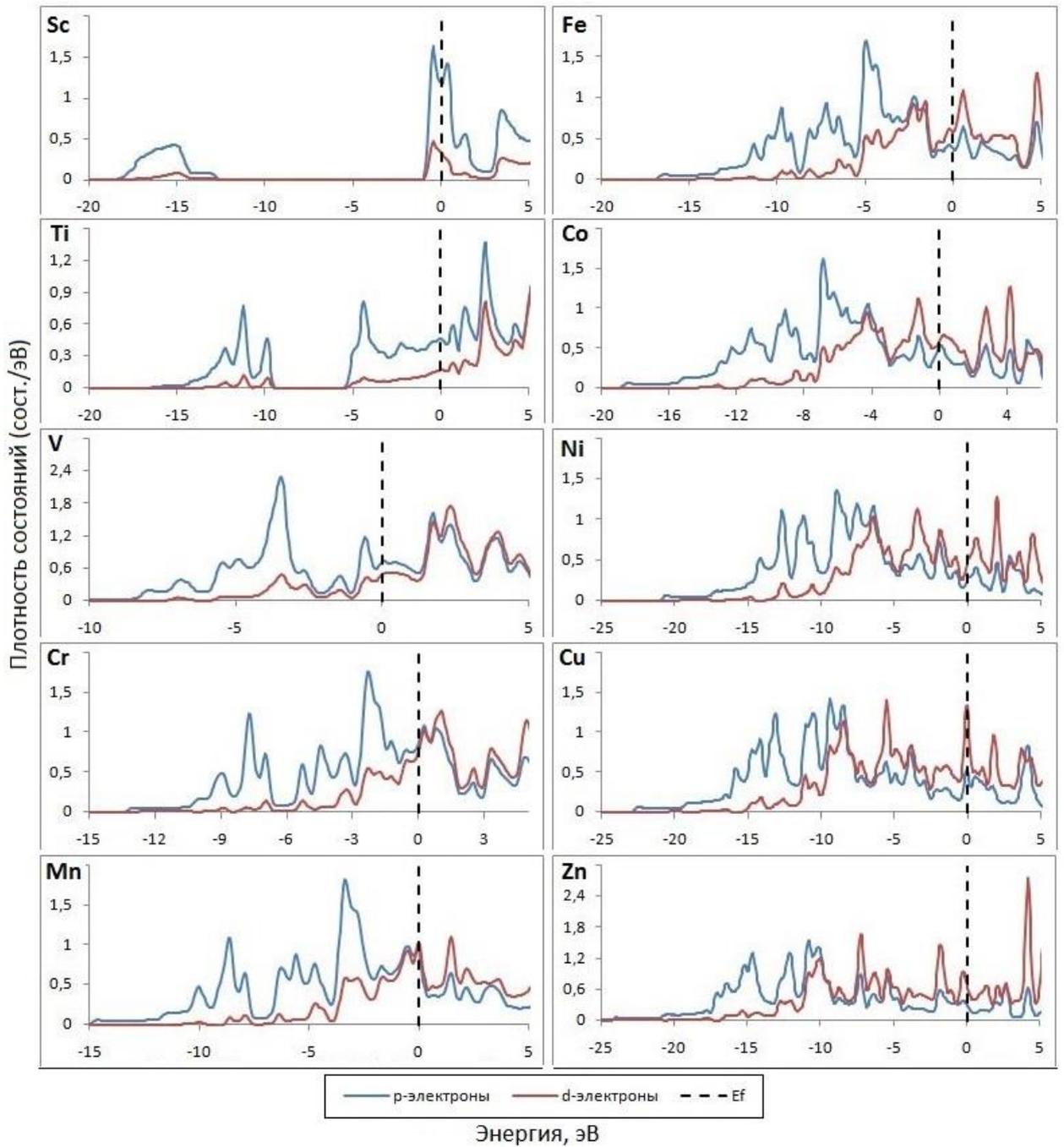


Рисунок 5.13 - Парциальные плотности состояний электронов металлических сердечников

5.3 Углеродная нанотрубка (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех и четырех атомов переходных металлов в поперечном сечении

По результатам расчета структуры элементарной ячейки было построено трёхмерное представление углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех и четырех атомов переходных металлов в пакете 3D моделирования MAYA (рисунок 5.14 и 5.15):

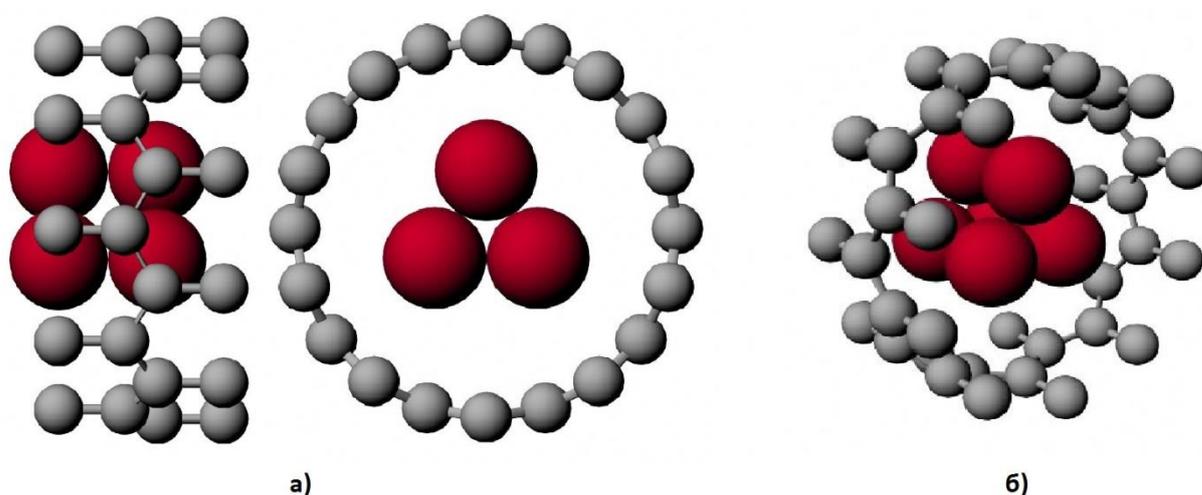


Рисунок 5.14 - Элементарная ячейка углеродной нанотрубки (10, 0), интеркалированной тремя атомами металла в поперечном сечении

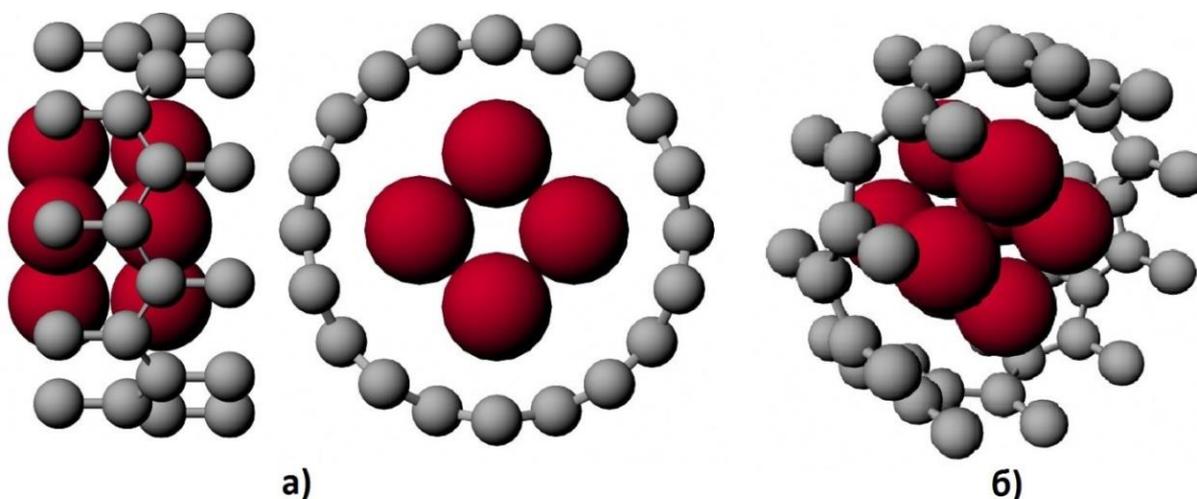


Рисунок 5.15 - Элементарная ячейка углеродной нанотрубки (10, 0), легированной четырьмя атомами металла в поперечном сечении

Электронные структуры углеродной трубки (10, 0) с внутренними нанопроводами приведены на рисунках 5.16-5.17. Исходя из данных, представленных на рисунках, видно, что плотность состояний на уровне Ферми не

равна нулю для всех представленных нанопроводов, что свидетельствует о металлическом характере сердечников.

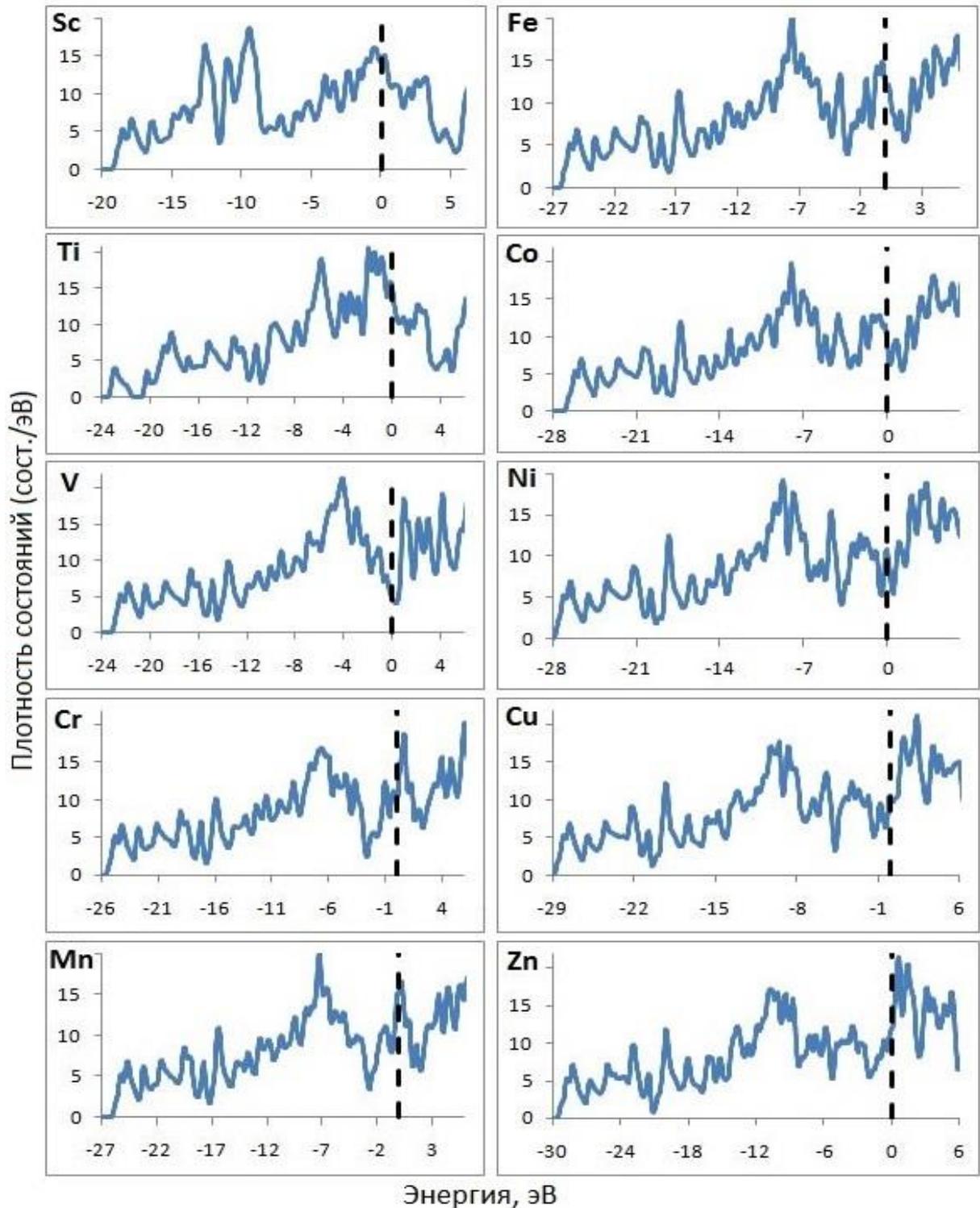


Рисунок 5.16 - Плотность состояний электронов углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из трех атомов переходных металлов в поперечном сечении

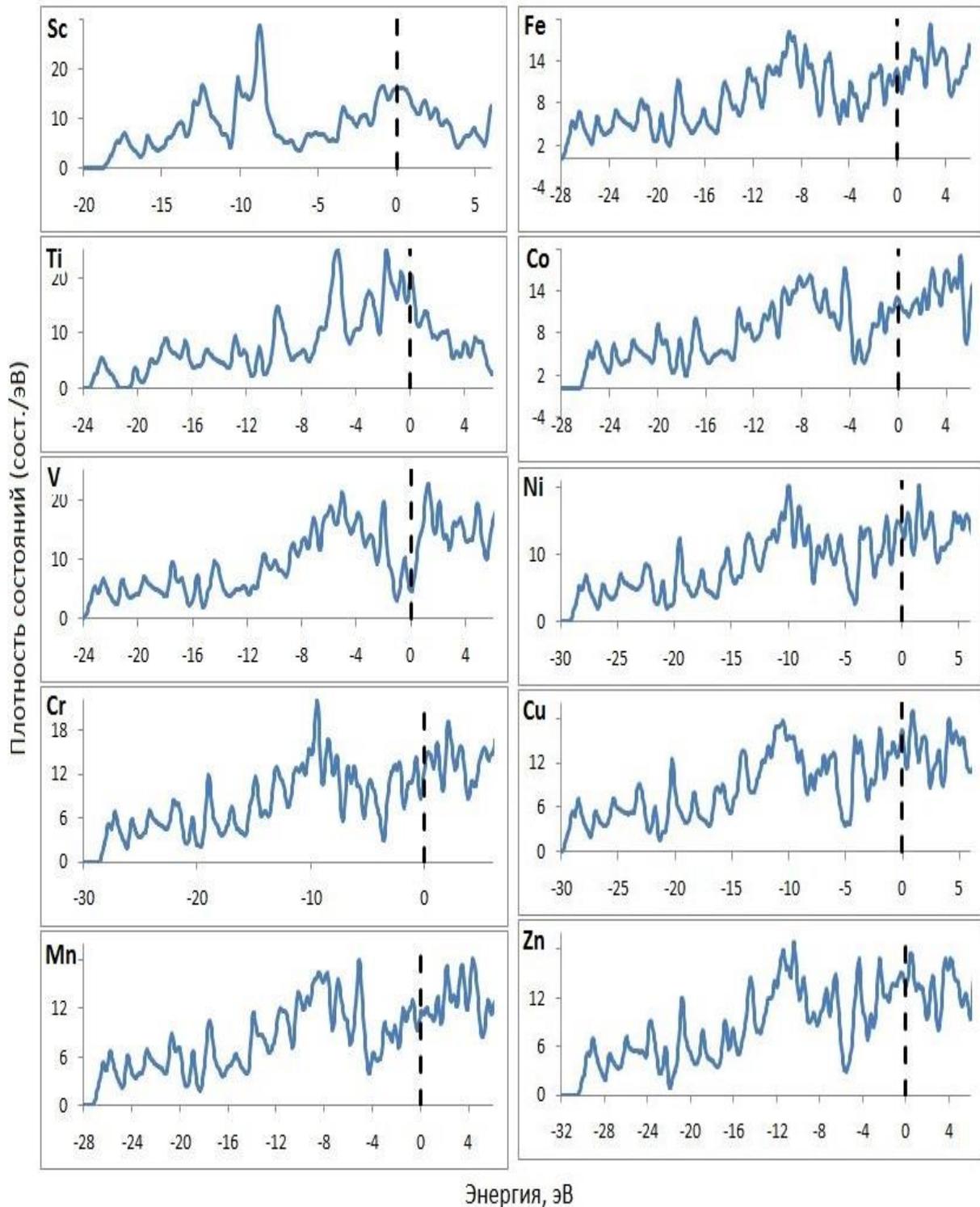


Рисунок 5.17 - Плотность состояний электронов углеродной нанотрубки (10, 0) с внутренними нанопроводами из четырех атомов переходных металлов в поперечном сечении

Электрическая проводимость углеродной нанотрубки прямо пропорциональна количеству электронов на уровне Ферми. Поэтому для удобства сравнения все результаты расчетов были объединены в таблице 5.1:

Таблица 5.1 - Значения плотности состояний (сост./эВ) в углеродных нанотрубках, интеркалированных переходными металлами

	Количество атомов металла в поперечном сечении	
	3	4
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

Из приведенных данных в таблице 5.1 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.

Выводы по главе 5

Внедрение нанопроводов из атомов переходных металлов внутрь углеродных нанотрубок улучшает их электронные и магнитные свойства, что позволяет использовать эти новые материалы в наноэлектронике и спинтронике. Кроме того, такие композиты демонстрируют повышенную механическую прочность и гибкость, что полезно в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Таким образом, интеграция нанопроводов из переходных металлов в углеродные трубки существенно расширяет их функциональные возможности и применение в различных областях науки и промышленности.

Расчеты показали, 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.

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 сокращений и условных обозначений

VASP – Vienna Ab initio Simulation Package

ЛППВ – метод линеаризованных присоединенных плоских волн

ЛПЦВ – метод линеаризованных присоединенных цилиндрических волн

МТ – маффин-тин

ППВ – метод присоединенных плоских волн

ТФП – теория функционала плотности

Список литературы

1. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
2. Harada M., Adachi M. Surfactant-Mediated Fabrication of Silica Nanotubes // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 839-841.
3. Bong D. T., Clark T. D., Granja J. R. et al. Self-Assembling Organic Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 989-1011.
4. Tenne R. Advances in the Synthesis of Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 5124-5132.
5. Dai L., Patil A., Gong X. et al. Aligned Nanotubes // *Chem. Phys. Chem.* – 2003. – V. 4. – P. 1150-1169.
6. Maiti A. Bandgap engineering with strain // *Nature Mater.* – 2003. – V. 2. – P. 440-442.
7. Mayers B., Jiang X., Sunderland D. et al. Hollow Nanostructures of Platinum with Controllable Dimensions Can Be Synthesized by Templating Against Selenium Nanowires and Colloids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 13364-13365.
8. Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating // *Science*. – 1998. – V. 282. – P. 1111-1114.
9. Caruso F. Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6. – P. 413-419.
10. Yin Y., Lu Y., Gates B. et al. Synthesis and Characterization of Mesoscopic Hollow Spheres of Ceramic Materials with Functionalized Interior Surfaces // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 1146-1148.
11. Park J. H., Oh C., Shim S. I. Preparation of hollow silica microspheres in W/O emulsions with polymers // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2003. – V. 266. – P. 107-114.
12. Park J. H., Bae S. Y., Oh S. G. Fabrication of Hollow Silica Microspheres through the Self-assembly Behavior of Polymers in W/O Emulsion // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – P. 598-599.

13. Zhang D., Qi L., Ma J. Synthesis of Submicrometer-Sized Hollow Silver Spheres in Mixed Polymer–Surfactant Solutions // *Adv. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 1499-1502.
14. Hu J., Bando Y., Golberg D. et al. Gallium Nitride Nanotubes by the Conversion of Gallium Oxide Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 3493-3497.
15. Li Y., Bando Y., Golberg D. Single-Crystalline In_2O_3 Nanotubes Filled with In // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 581-585.
16. Liu S. M., Gan L. M., Liu L. H. et al. Synthesis of Single-Crystalline TiO_2 Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 1391-1397.
17. Bao J., Xu D., Zhou Q. et al. An Array of Concentric Composite Nanostructure of Metal Nanowires Encapsulated in Zirconia Nanotubes: Preparation, Characterization, and Magnetic Properties // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4709-4713.
18. Yang L., Han J. Electronic structure of deformed carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85. – P. 154.
19. Hu J. Q., Li Q., Meng X. M. et al. Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 305-308.
20. Lahav M., Sehayek T., Vaskevich A. et al. Nanoparticle Nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 5576-5579.
21. Sun Y., Mayers B. T., Xia Y. Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors // *Nano Lett.* – 2002. – V. 2. – P. 481-485.
22. Bao J., Tie C., Xu Z. et al. Template Synthesis of an Array of Nickel Nanotubules and Its Magnetic Behavior // *Adv. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 1631-1633.
23. Steinhart M., Jia Z., Schaper A. K. et al. Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 706-709.
24. Luo Y., Lee S. K., Hofmeister H. et al. Pt Nanoshell Tubes by Template Wetting // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 143-147.

25. Dresselhaus M. S. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. – San Diego: Academic Press, – 1996. – 965 p.
26. Saito R., Dresselhaus M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. – Singapore: World Scientific. – 1998. – 259 p.
27. Краснов Д. О., Дьячков П. Н., Кольцова Э. М. Программный комплекс для расчета электронного строения нанотрубок из благородных металлов с учетом спин-орбитального взаимодействия // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32. – №. 11. – С. 27-29.
28. Дьячков П. Н. *Углеродные нанотрубки. Структура, свойства, применения*. – Москва: Бином. – 2006. – 487 с.
29. Jiang L., Sun Y., Huo F. et al. Free-Standing One-dimensional Plasmonic Nanostructures // *Nanoscale*. – 2012. – V. 4. – P. 66–75.
30. Bhattacharyya D., Yang R. and Gleason K.K. High aspect ratio, functionalizable conducting copolymer nanobundles // *Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 17147–17152.
31. Zhu C., Guo S. and Dong S. Facile synthesis of trimetallic AuPtPd alloy nanowires and their catalysis for ethanol electrooxidation // *Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 14851–14855.
32. Kohli P., Wharton J. E., Braide O. et al. Template synthesis of gold nanotubes in an anodic alumina membrane // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2004. – V. 4. – P. 605-610.
33. Steinhart M., Wendorff J. H., Greiner A. et al. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates // *Science*. – 2002. – V. 296. – P. 1997.
34. Bridges C. R., DiCarmino P. M. and Seferos D. S. Solution-Suspendable Hollow Gold Nanotubes // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 963–965.
35. Tian Z. Q., Ren B. and Wu D. Y. Surface-enhanced Raman scattering: From noble to transition metals and from rough surface to ordered nanostructures // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – V. 106. – P. 9463–9483.
36. Lahav M., Sehayek T., Vaskevich A. and Rubinstein I. Nanoparticle nanotubes // *Angew Chem., Int. Ed.* – 2003. – V. 42. – P. 5576–5579.

37. Wirtz M. and Martin C.R. Template-fabricated gold nanowires and nanotubes // *Adv. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 455–458.
38. Hendren W. R., Murphy A., Evans P. et al. Fabrication and optical properties of gold nanotube arrays // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 362203.
39. Lahav M., Weiss E. A., Xu Q. and Whitesides G. M. Core-shell and segmented polymer-metal composite nanostructures // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – P. 2166–2171.
40. Bridges C. R., DiCarmino P. M., Fokina A. et al. Synthesis of gold nanotubes with variable wall thicknesses // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 1. – P. 1127-1133.
41. Muench F., Rauber M., Stegmann C. et al. Ligand-optimized electroless synthesis of silver nanotubes and their activity in the reduction of 4-nitrophenol // *Nanotechnol.* – 2011. – V. 22. – P. 415602.
42. Yingpu Bi, Gongxuan Lu Control growth of uniform platinum nanotubes and their catalytic properties for methanol electrooxidation // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 45-49.
43. Huang Z., Raciti D., Yu S. et al. Synthesis of platinum nanotubes and nanorings via simultaneous metal alloying and etching // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – V. 138. – P. 6332-6335.
44. Li Z., Lu, H., Li, Q. et al. Template synthesis of palladium nanotubes and their electrocatalytic properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2015. – V. 464. – P. 129-133.
45. Tian N., Zhou Z. Y., Sun S. G. Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets // *Chem. Commun.* – 2009. – V. 12. – P. 1502-1504.
46. Huang X., Tang, S., Mu, X. et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties // *Nature Nanotechnol.* – 2011. – V. 6. – P. 28-32.
47. Shufang Y., Ulrich W., Leonard Z. Fabrication of Palladium Nanotubes and Their Application in Hydrogen Sensing // *Chem. Mater.* 2005. – V. 17. – P. 3445-3450.
48. Badri V., Hermann A. M. Metal hydride batteries: Pd nanotube incorporation into the negative electrode // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2000. – V. 25. – P. 249-253.

49. Liu L., Park S. Direct formation of thin-walled palladium nanotubes in nanochannels under an electrical potential // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1456-1460.
50. Волков В. А. Плазмоны и магнитоплазмоны: объемные, поверхностные, двумерные и краевые; влияние на отклик полупроводниковых структур в гига- и терагерцовом диапазоне // Москва: ИРЭ. – 2005. – 7 с.
51. Zhu J. Theoretical study of the light scattering from gold nanotubes: Effects of wall thickness // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2007. – V. 454. – P. 685-689.
52. Huang, D., Liao, F., Molesa, S., Redinger, D., Subramanian Plastic-compatible low-resistance printable gold nanoparticle conductors for flexible electronics// *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. – P. 412-417.
53. Thompson D. T. Using gold nanoparticles for catalysis // *Nano Today.* – 2007. – V. 2. – P. 40-43.
54. Bosetti M., Masse A., Tobin E. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity // *Biomaterials.* – 2002. – V. 23. – P. 887-892.
55. Yeo S., Lee H., Jeong S. Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect // *J. Mater. Sci.* – 2003. – V. 38. – P. 2143-2147.
56. Manno D., Filippo E., Giulio M. Synthesis and characterization of starch-stabilized Ag nanostructures for sensors applications // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – V. 354. – P. 5515-5520.
57. Kholoud M. Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha Synthesis and applications of silver nanoparticles // *Arabian J. Chemistry.* – 2010. – V. 3. – P. 135-140.
58. Kossyrev P., Yin A., Cloutier S. et al. Electric Field Tuning of Plasmonic Response of Nanodot Array in Liquid Crystal Matrix // *Nano letters.* – 2005. – V. 5. – P. 1978-1981.
59. He B., Yan X. An amperometric zearalenone aptasensor based on signal amplification by using a composite prepared from porous platinum nanotubes, gold nanoparticles and thionine-labelled graphene oxide // *Microchimica Acta.* – 2019. – V. 186. – P. 1-10.

60. Sun A., Qi Q., Wang X. Porous platinum nanotubes labeled with hemin/G-quadruplex based electrochemical aptasensor for sensitive thrombin analysis via the cascade signal amplification // *Biosens. Bioelectron.* – 2014. – V. 57. – P. 16-21.

61. Xu W., Wu Y., Yi H. Porous platinum nanotubes modified with dendrimers as nanocarriers and electrocatalysts for sensitive electrochemical aptasensors based on enzymatic signal amplification // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 1451-1453.

62. Alia S., Zhang G., Kisailus D. Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V. 20. – P. 3742-3746.

63. Yu S., Welp U., Hua L. Z. et al. Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 3445-3450.

64. Alia S., Jensen K., Pivovar B. Platinum-Coated Palladium Nanotubes as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts // *Acs Catalysis.* – 2012. – V. 2. – P. 858-863.

65. Кепп О. М. Квантовая химия углеродных нанотрубок с переходными металлами: диссертация ... к.х.н.: 02.00.04 / Кепп Олег Михайлович; ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Москва, – 1999. – 140 с.

66. Кирин Д. В. Методы линейных присоединенных цилиндрических волн и сильной связи в теории электронного строения нанотрубок: диссертация ... к.ф.-м.н.: 01.04.17 / Кирин Дмитрий Валерьевич; ИХФ РАН им. Н.Н. Семенова. Москва, – 2001. – 120 с.

67. Макаев Д. В. Строение углеродных нанотрубок, погруженных в кристаллическую матрицу, двустенных и содержащих изоэлектронные примеси: диссертация ... к.ф.-м.н.: 02.00.04 / Макаев Дмитрий Викторович; ИБФ РАН им. Н.М. Эмануэля. Москва, – 2006. – 110 с.

68. Кутлубаев Д. З. Электронная структура углеродных нанотрубок, карбина и металлических нанопроводов с точечными дефектами замещения: диссертация ... к.х.н.: 02.00.04 / Кутлубаев Денис Зуфарович; ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова. Москва, – 2012. – 107 с.

69. D'yachkov P. N., Makaev D. V. Account of helical and rotational symmetries in the linear augmented cylindrical wave method for calculating the electronic structure of nanotubes: Towards the ab initio determination of the band structure of a (100, 99) tubule // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – №. 19. – P. 195411.

70. Макаев Д. В., Дьячков П. Н. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн для хиральных нанотрубок // *ДАН.* – 2008. – Т. 419. – №. 1. – С. 65-70.

71. Макаев Д. В., Дьячков П. Н. Зонная структура нанотрубок конформации "кресло" по данным метода цилиндрических волн при учете винтовой и вращательной симметрии // *ДАН.* – 2009. – Т. 424. – №. 2. – С. 210-213.

72. Хорошавин Л. О., Кольцова Э. М. Архитектура высокопроизводительного клиент-серверного приложения для квантово-механического расчета однослойных углеродных нанотрубок, содержащих дефекты атомного масштаба // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2014. – Т. 28. – №. 1. – С. 26-29.

73. Хорошавин Л. О., Краснов Д. О., Дьячков П. Н., Кольцова Э. М. Программный комплекс для моделирования электронных свойств однослойных нанотрубок // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2016. – Т. 30. – №. 4. – С. 33-35.

74. Краснов Д. О., Женса А. В., Кольцова Э. М. Магнитные свойства хиральных медных нанотрубок // *Comput. Nanotechnol.* – 2022. – Т. 9. – №. 3. – С. 68-72.

75. Краснов Д. О., Кольцова Э. М. Изучение генерации магнитного поля в хиральных медных нанотрубках // *Comput. Nanotechnol.* – 2022. – Т. 9. – №. 4. – С. 17-21.

76. D'yachkov P. N., Krasnov D. O. Electronic and transport properties of deformed platinum nanotubes calculated using relativistic linear augmented cylindrical wave method // *Chem. Phys. Lett.* – 2019. – V. 720. – P. 15-18.

77. Dyachkov. P. N. Augmented waves for nanomaterials, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* // *Am. Sci. Publ.* – 2004. – V. 11. – P. 191-212.

78. D'yachkov P. N., Makaev D. V. Ab initio spin-dependent band structures of carbon nanotubes // *Int. J. Quantum Chem.* – 2016. – V. 116. – P. 316-324.
79. D'yachkov P. N. Linear augmented cylindrical wave method for nanotubes electronic structure // *Int. J. Quantum Chem.* – 2016. – V. 116. – P. 174-188.
80. Хорошавин Л. О., Краснов Д. О., Дьячков П. Н., Кольцова Э. М. Электронные свойства нехиральных и хиральных золотых нанотрубок // *Ж. неорган. химии.* – 2017. – Т. 62. – № 6. – С. 800-806.
81. Slater J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Crystals.* New York: McGraw-Hill. – 1974. – 563 p.
82. Conklin J. B., Johnson L. E., Pratt G. W. Energy Bands in PbTe // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 137. – P. 1283-1294.
83. Loucks T. L. Relativistic Electronic Structure in Crystals. I. Theory // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 139. – P. 1333-1337.
84. Andersen O. K. Linear methods in band theory // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12. – P. 3060-3083.
85. Дьячков П. Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. Монография. БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2012.
86. D'yachkov P. N., Kepp O. M., Nikolaev A. V. Augmented cylindrical wave method in the theory of electronic structure of quantum nanowires // *Macromol. Symp.* – 1998. – P. 17-24.
87. Дьячков П. Н. Метод линейных присоединенных цилиндрических волн в теории электронной структуры нанопроводов // *ДАН.* – 1999. – Т. 365. – С. 215-220.
88. Kepp O. N. Linear augmented cylindrical wave method for nanotubes: band structure of [Cu@C₂₀] // *Tomanek and R. J. Enbody.* – 2000. – P. 95-98.
89. Дьячков П. Н. Учет внутренней полости в методе линейных присоединенных цилиндрических волн для электронной структуры нанотрубок // *ДАН.* – 1999. – Т. 44. – С. 934-946.
90. Ландау Л. Д. *Квантовая механика.* - Москва: Наука, – 1974. – 684 с.
91. Давыдов А. С. *Квантовая механика.* - Москва: Наука, – 1973. – 703 с.

92. Слэтер Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. Москва: Мир, – 1978. – 664 с.
93. Slater J.C. Wave functions in a periodic potential // *Phys. Rev.* – 1937. – V. 51. – №. 10. – P. 846.
94. Дьячков П. Н., Дьячков Е. П. Магнитные свойства хиральных золотых нанотрубок // *Ж. неорганической химии.* – 2020. – Т. 65. – №. 8. – С. 1073-1081.
95. Краснов Д. О. и др. Генерация электромагнитного поля в хиральных медных нанотрубках // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2023. – Т. 37. – №. 4. – С. 109-111.
96. Дьячков П. Н., Муравьев Э. Н. Электромагнитные свойства соленоидов на основе хиральных золотых нанотрубок // *Инженерная физика.* – 2021. – №. 8. – С. 12-21.
97. Краснов Д. О. Изучение спинзависимой электронной структуры золотых нанотрубок // VIII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. – 2018. – С. 142-143.
98. Oshima Y., Mouri K., Hirayama H. et al. Quantized electrical conductance of gold helical multishell nanowires // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2006. – V. 75. – №. 5. – P. 053705-053705.
99. Yang X., Dong J. Geometrical and electronic structures of the (5, 3) single-walled gold nanotube from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – №. 23. P. 233403.
100. Дьячков П. Н., Дьячков Е. П. Взаимодействие хиральных золотых нанотрубок с переменным магнитным полем // *Ж. неорганической химии.* – 2022. – Т. 67. – №. 2. С. 203-207.
101. Koelling D. D., Arbman G. O. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1975. – V. 5. – P. 2041-2054.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы



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

Миусская пл., д. 9, Москва, 125047
Тел.: +7 (499) 978-86-60; Факс: +7 (495) 609-29-64
E-mail: pochta@muctr.ru; https://www.muctr.ru
ОКПО 02066492; ОГРН 1027739123224
ИНН/КПП 7707072637/770701001

02.02.2024 № Пр.10
на № _____ от _____

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
Краснова Дмитрия Олеговича
«Квантово-химическое моделирование электронно-
механических свойств нанотрубок»

г. Москва

«__» _____ 2024 г.

Настоящим актом подтверждается, что результаты диссертационной работы Краснова Дмитрия Олеговича «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок», выполненной на кафедре информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева при поддержке гранта РФФИ № 20-33-90215, внедрены в РХТУ им. Д.И. Менделеева при изучении студентами бакалавриата по направлениям «Информатика и вычислительная техника»; «Информационные системы и технологии» дисциплины «Цифровое моделирование физико-химических систем» в модуле «Квантово-химическое моделирование».

Проректор по учебной работе
РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н.

Ф.А. Колоколов

Декан факультета ЦиТХИн, к.т.н., доцент

С.П. Дударов

Зам. заведующего кафедры ИКТ, к.т.н., доцент

А.В. Женса



Кольцова Э.М.
тел. +7 (495) 495-21-26
e-mail: koltsova.e.m@muctr.ru

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Справка об использовании программного обеспечения**Справка**

об использовании программного обеспечения, созданного Красновым Дмитрием Олеговичем. в результате выполнения кандидатской диссертации по теме «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок»

г. Москва

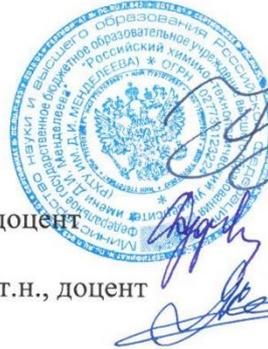
« 02 » 02 2024 г.

Настоящей справкой подтверждается, что результаты диссертационной работы Краснова Дмитрия Олеговича «Квантово-химическое моделирование электронно-механических свойств нанотрубок», используются для практических работ студентов второго курса, обучающихся по специальностям «Информатика и вычислительная техника»; «Информационные системы и технологии» в курсе «Цифровое моделирование физико-химических систем» для изучения электронной плотности, определения потенциала, изучения электромагнитных свойств нанотрубок благородных и цветных металлов; изучения влияния деформации на свойства и электронное строение нанотрубок.

Проректор по учебной работе
РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.х.н.

Декан факультета ЦиТХИн, к.т.н., доцент

Зам. заведующего кафедры ИКТ, к.т.н., доцент



Ф.А. Колоколов

С.П. Дударов

А.В. Женса