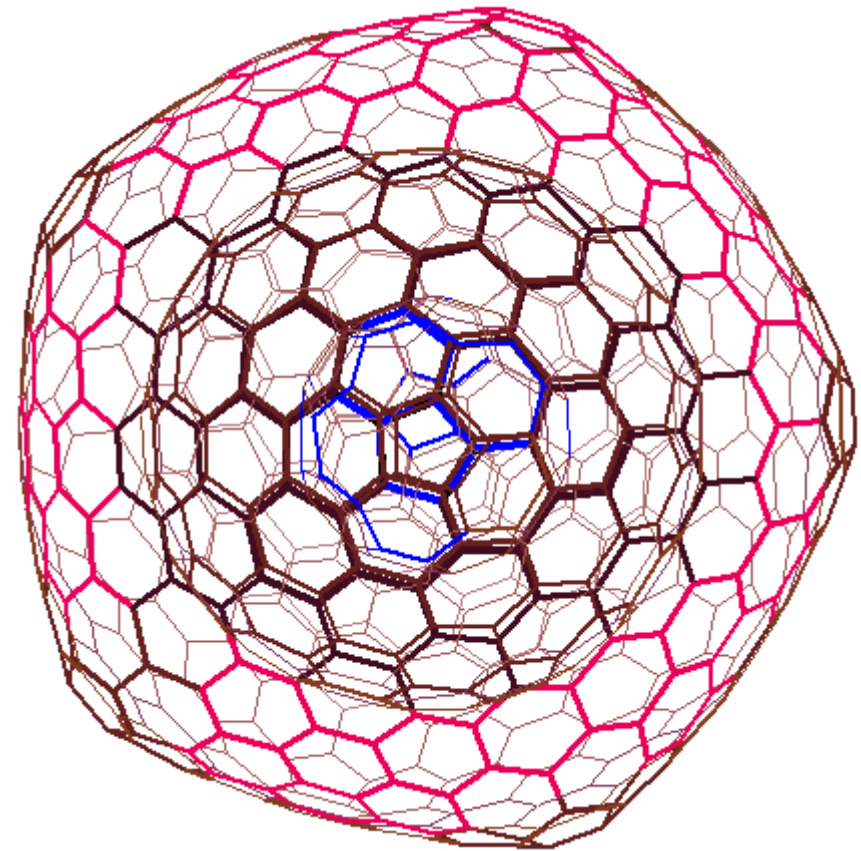


Углеродные нанокластеры: строение, классификация, размерные эффекты

Лекция 3. Углеродные нанокластеры в электрическом поле.

Электростатические свойства.

Влияние электрического поля на атомное строение и электронные свойства.



Поляризуемость углеродных нанокластеров

Во внешнем электрическом поле дипольный момент и напряженность связаны соотношением:

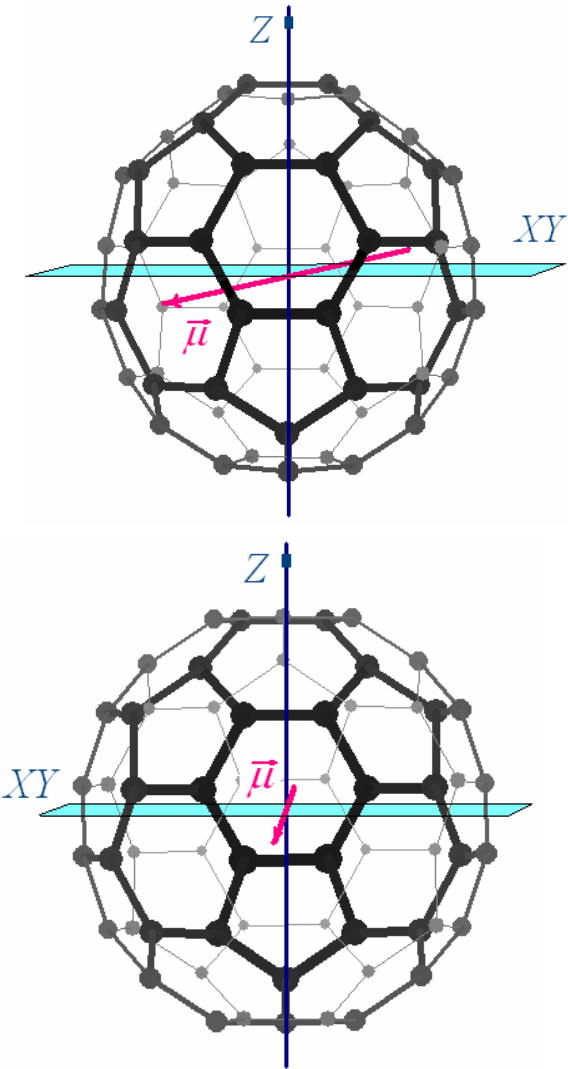
$$\mu = \varepsilon_0 \alpha F,$$

где ε_0 – электрическая постоянная, α – тензор поляризуемости.

Фуллерен C_{60}

Известно, у сфероподобных молекул, как фуллерен C_{60} , поляризуемость не зависит от направления и равна кубу радиуса: 45 \AA^3 [*] (аналитическая оценка), $45,7 \text{ \AA}^3$ (расчет полуэмпирическими методами).

*Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes // Phys.Rev.B.– 1995.– V.52.– N 11.–P.8541(9).

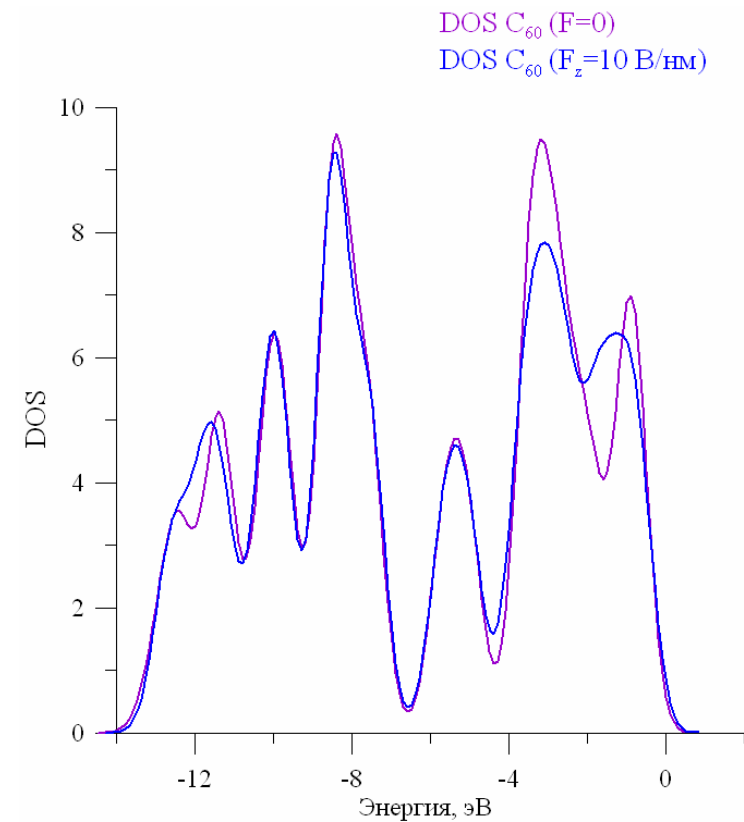
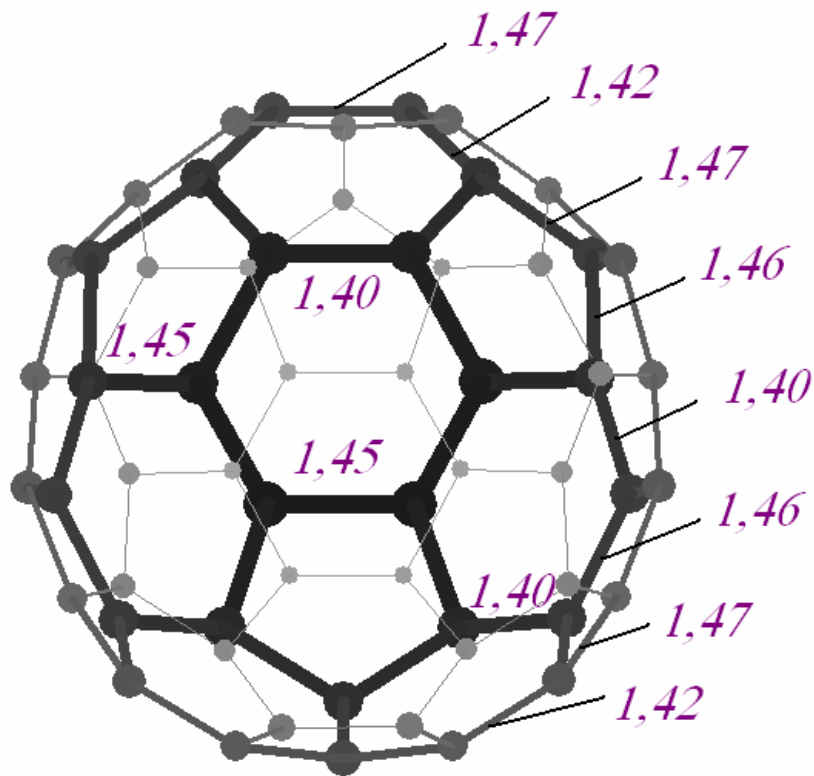


Фуллерен C_{60} в электрическом поле
 $F_z = 10 \text{ В/нм}$

Тензор поляризуемости фуллерена C_{60} $\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$, \AA^3 :

$$\begin{pmatrix} 2,8 & 9,5 & 9,5 \\ 9,5 & 2,8 & 9,5 \\ 9,5 & 9,5 & 2,8 \end{pmatrix}$$

В сильных электрических полях относительное изменение диаметра фуллерена составляет несколько процентов. Например, при $F_z=10 \text{ В/нм}$ каркаса фуллерена C_{60} сжимается на 3%; $E_g = 1,79 \text{ эВ}$, $IP = 7,46 \text{ эВ}$.



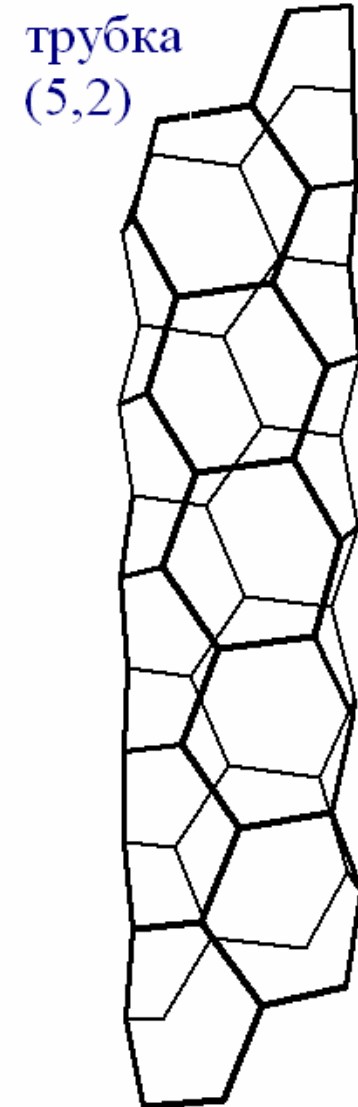
Тубулярные нанокластеры

Тензор поляризуемости тубулярного кластера ($F = 3 \text{ В/нм}$)

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

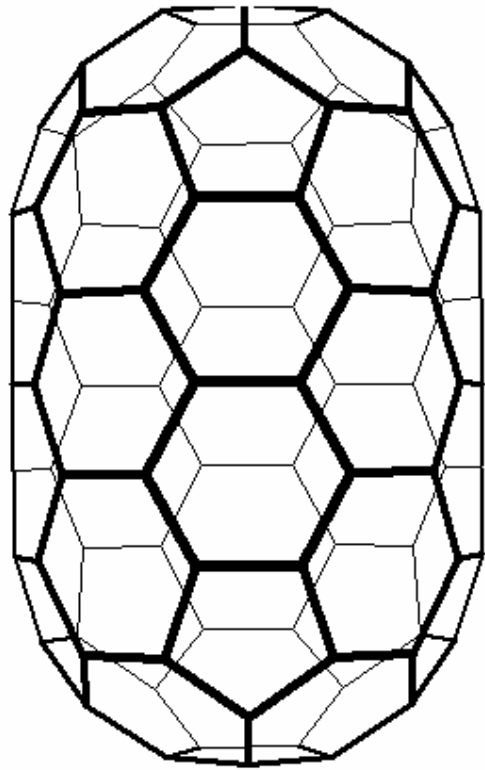
Компоненты тензора поляризуемости инфинитных углеродных нанотрубок

Tube (n_1, n_2)	R	α_{zz}	α_{xx}
(9,0)	3.57		40.6
(10,0)	3.94	174.7	48.5
(11,0)	4.33	171.6	57.8
(12,0)	4.73		65.7
(13,0)	5.12	292.4	76.1
(14,0)	5.52	268.3	87.4
(15,0)	5.91		97.4
(16,0)	6.30	445.5	109.9
(17,0)	6.70	401.4	123.6
(18,0)	7.09		136.3
(19,0)	7.49	651.1	150.6
(4,4)	2.73		26.6
(5,5)	3.41		37.4
(6,6)	4.10		49.8
(4,2)	2.09	49.1	18.8
(5,2)	2.46		23.1



Нанокластер, закрытый с обеих сторон фуллереновыми шапочками

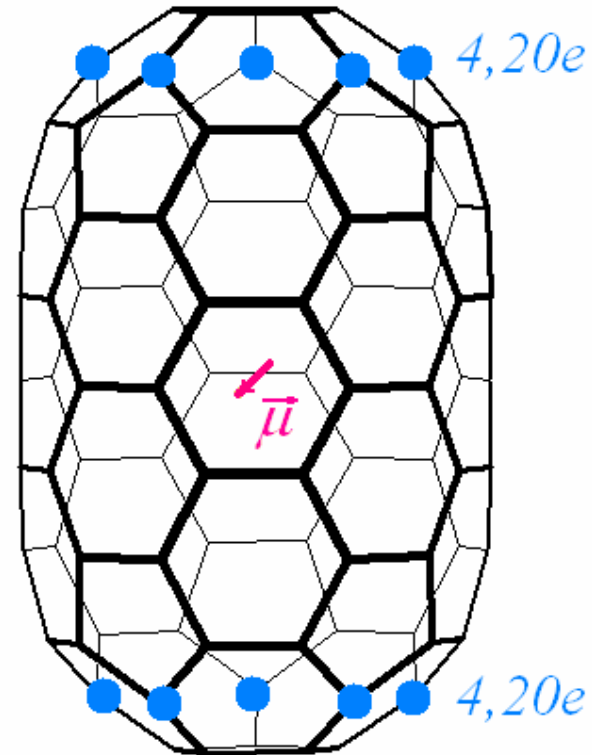
(5,5) C₉₀



$L = 10,82 \text{ \AA}$

$d = 3,45 \text{ \AA}$

$E_z = 10 \text{ В/нм}$



$|\vec{\mu}| = 2,85 \text{ debyes}$

$\Delta L / L = 3,8\%$ $\Delta d / d = 1,7\%$

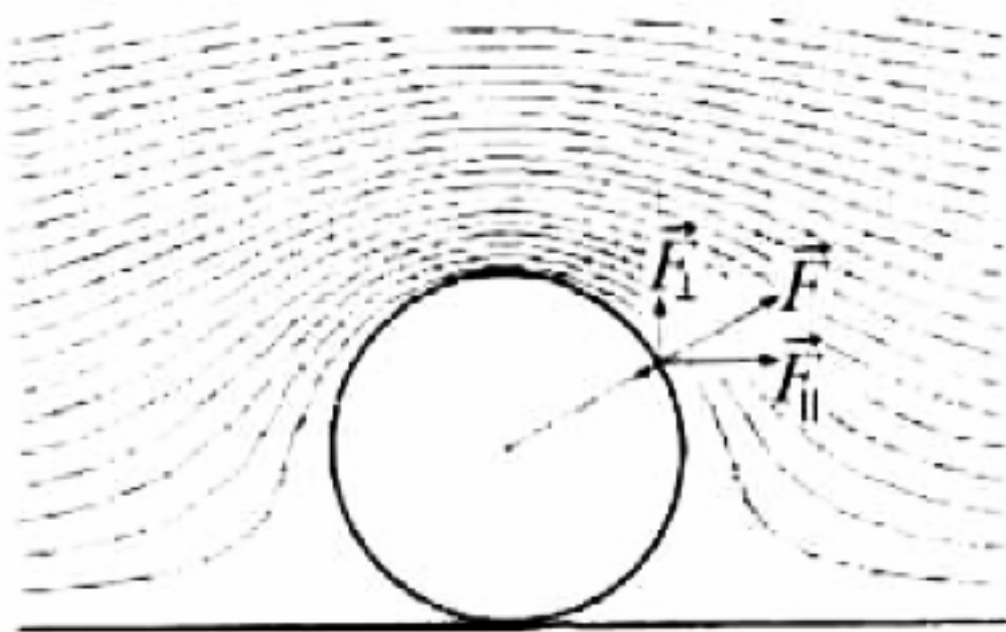
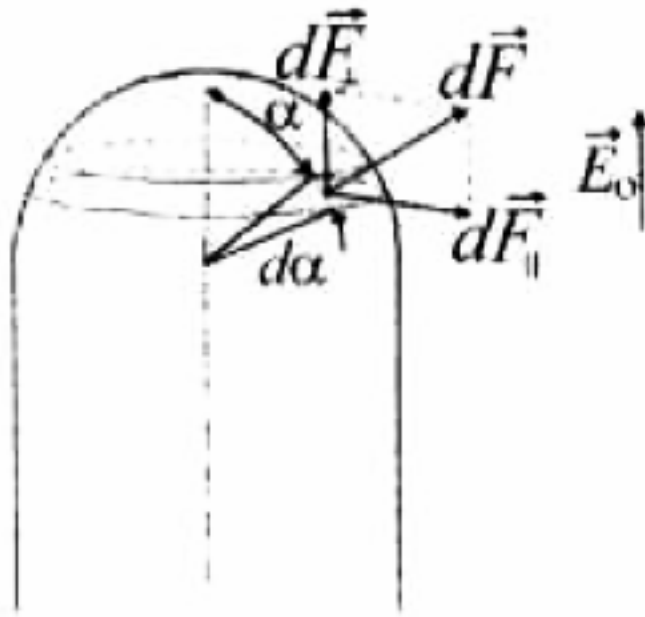
$\mu = 9,5 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, $\alpha_{xz} = 70 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{yz} = 70 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{zz} = 13 \text{ \AA}^3$

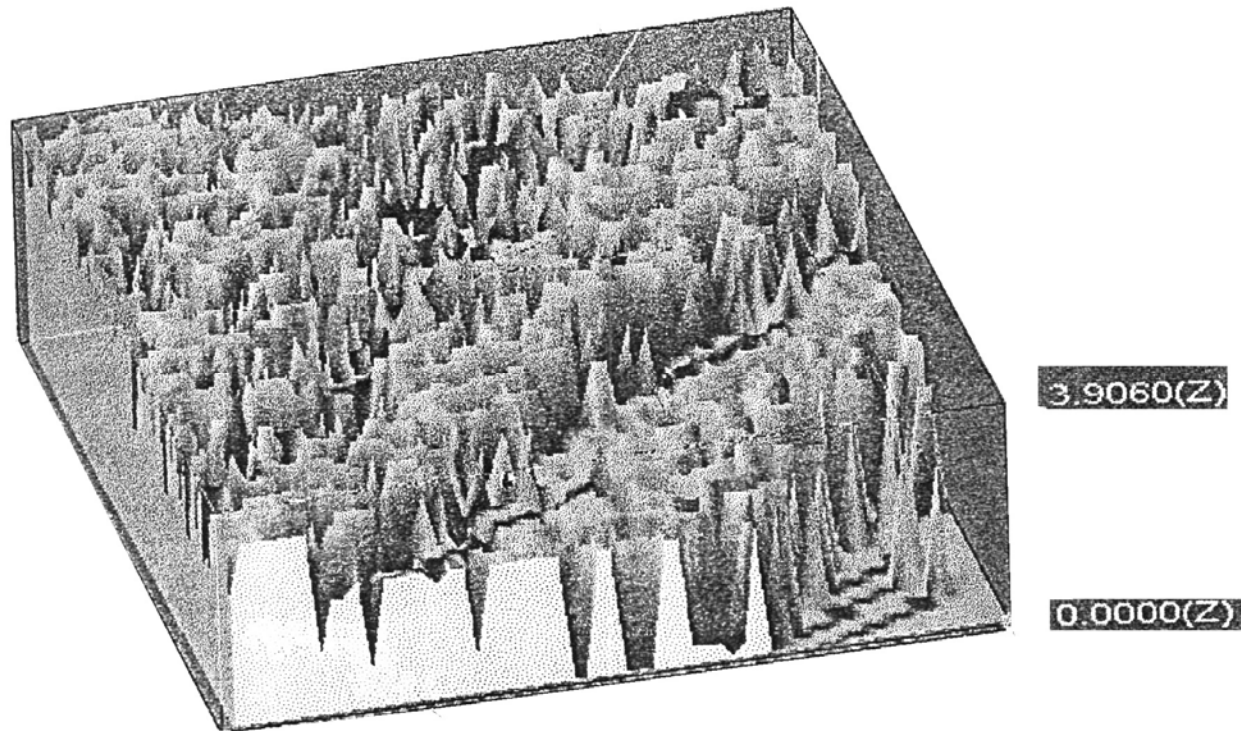
Аналитические расчеты пондеромоторной силы

Пондеромоторная сила, действующая на фуллереновую шапочку вычисляется по формуле

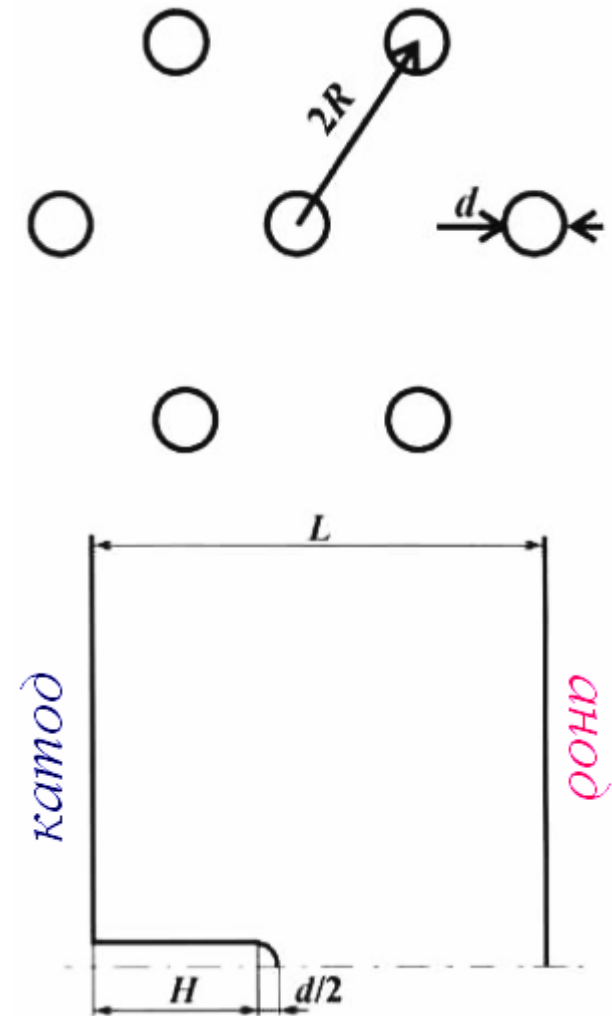
$$F_p = \varepsilon_0 \frac{E_{\max}^2 \pi d^2}{8} \int_0^{90} (1 - A\alpha^2)^2 \sin 2\alpha \, d\alpha,$$

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





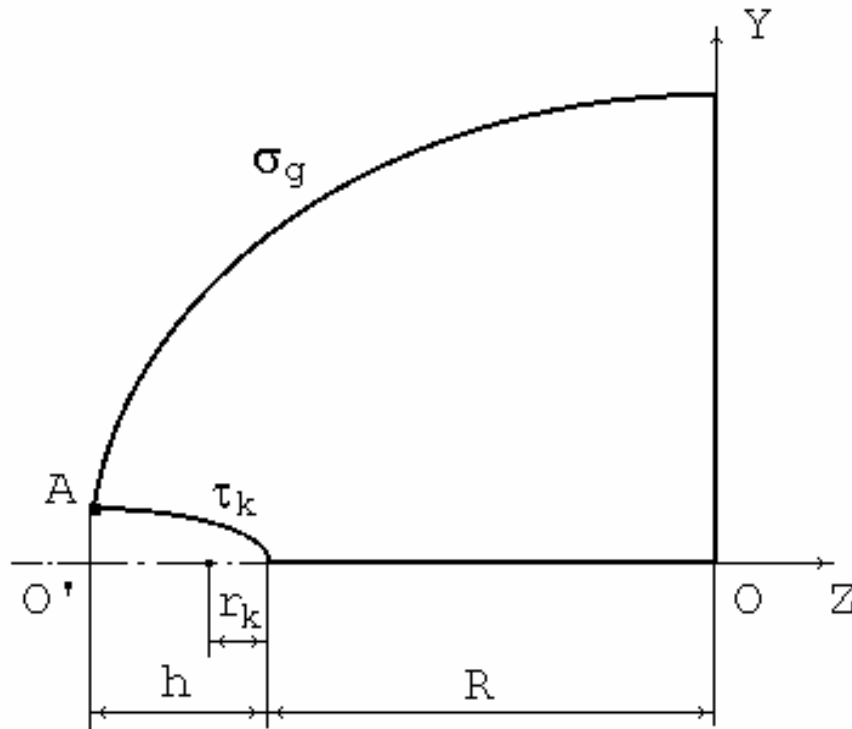
Снимок углеродной нанотрубной пленки, сделанный с помощью туннельного микроскопа в СФ ИРЭ РАН



*Модель
нанотрубной пленки*

Расчет напряженности электрического поля на вершине нанотрубки, закрытой фуллереновой шапочкой

1. Аналитический расчет напряженности



Область, заданная в криволинейной системе
координат σ и τ вытянутого
эллипсоида вращения

*Криволинейная система координат
вытянутого эллипсоида вращения.*

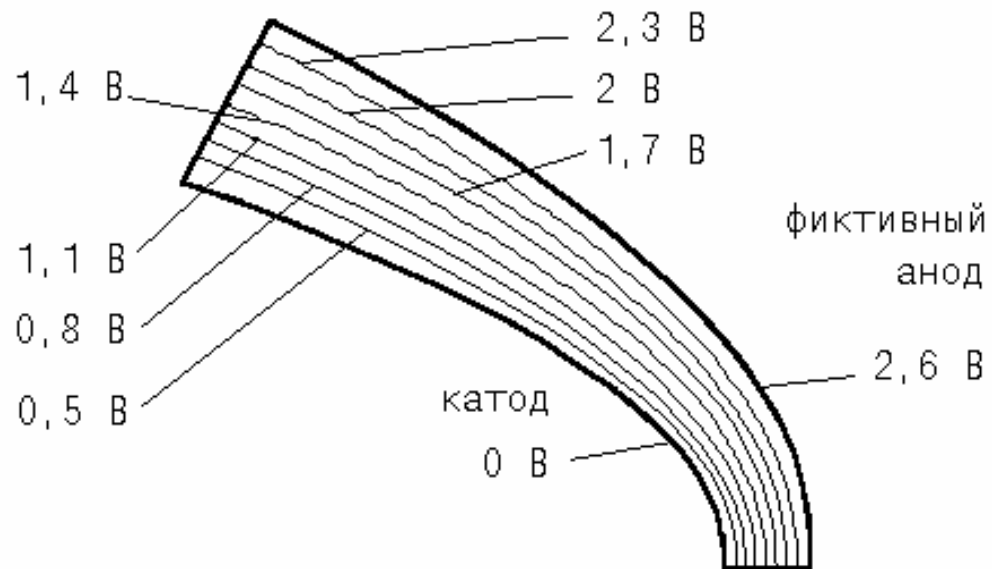
Граничная силовая линия определя-
ется эллипсом:

$$\sigma_g = 2 \frac{R + r_k}{r_1 + r_2} ,$$

где r_1 и r_2 – фокальные радиусы в
точке А.

Форма эмиттера задается гиперболой:

$$\tau_k = \frac{R}{R + r_k} .$$



Область, заданная в криволинейной системе координат σ и τ вытянутого эллипсоида вращения:

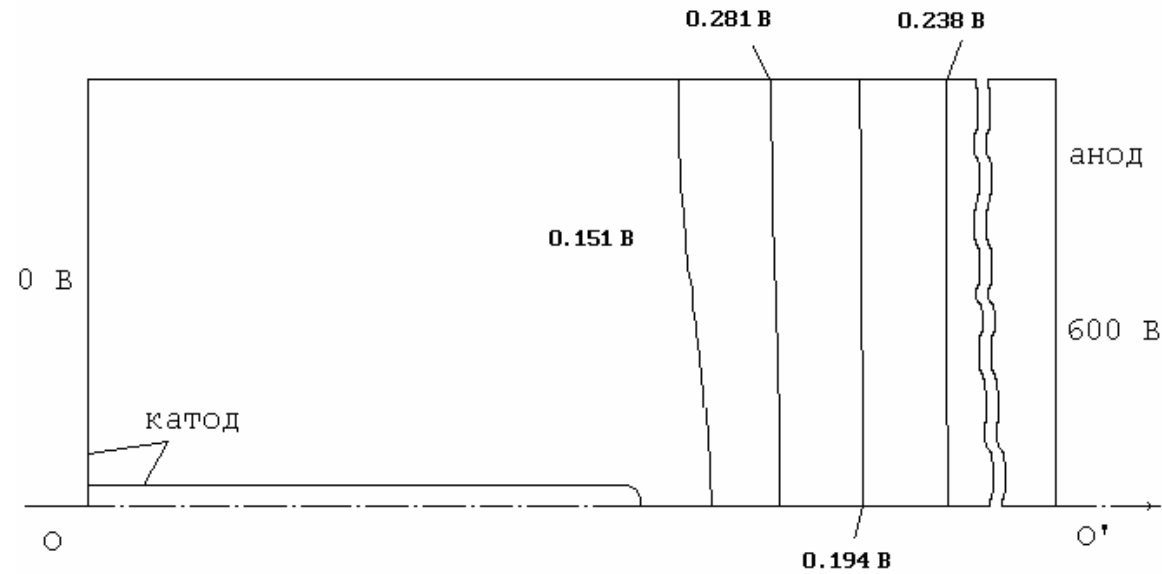
картина распределения электрического потенциала вблизи поверхности катода

Напряженность рассчитывается:

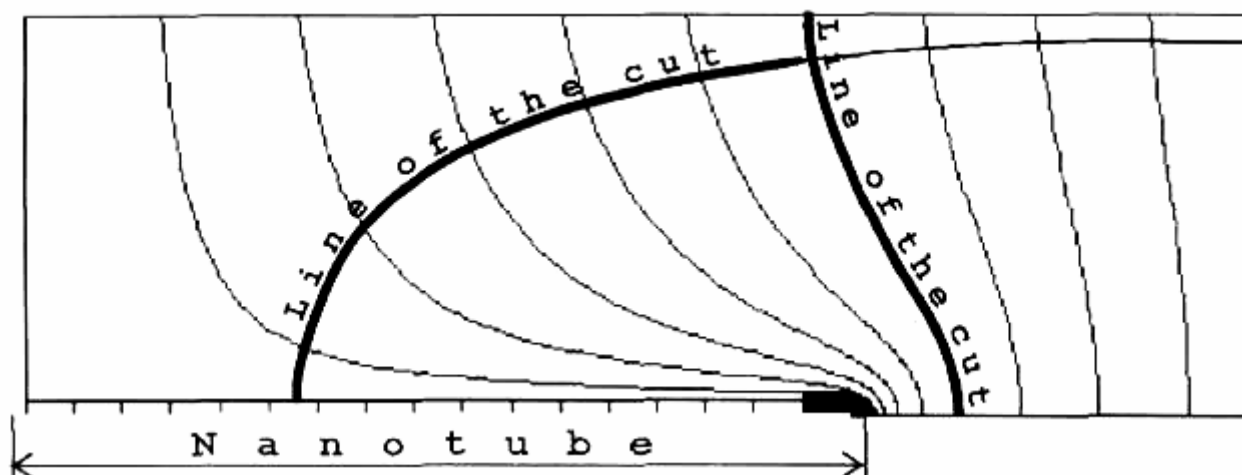
$$E = \frac{U_a - U_k}{a \cdot \operatorname{arth}\left(\frac{R}{a}\right) \sqrt{(\sigma^2 - \tau^2)(1 - \tau^2)}}.$$

$$F = 3,2 \text{ В/нм.}$$

2. Численный расчет напряженности



Расчетная область для вычисления напряженности на поверхности нанокластера



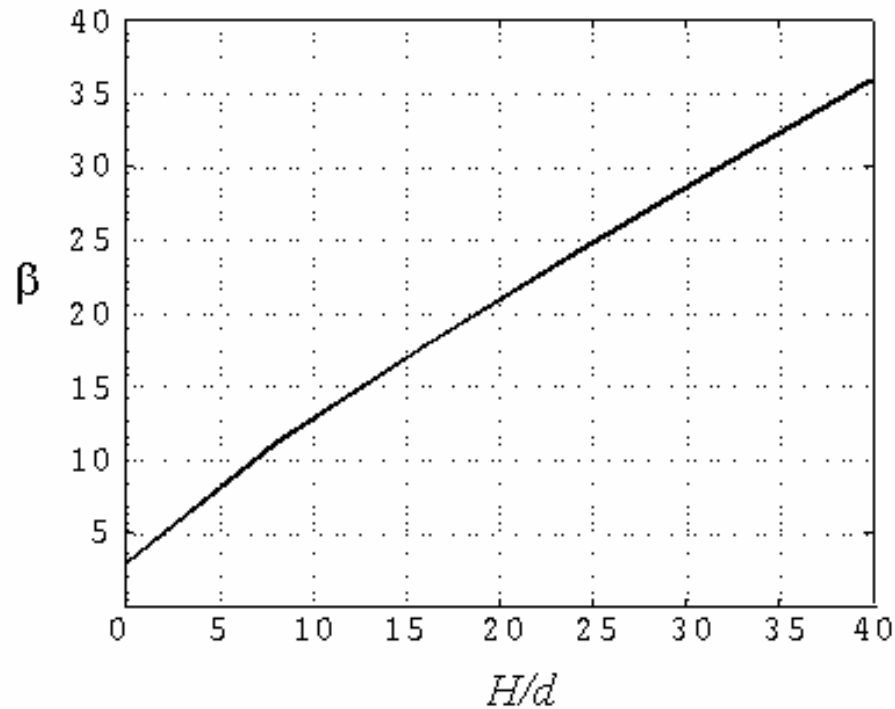


График зависимости коэффициента усиления поля от отношения геометрических параметров нанозмиттера

При напряжении на катоде 0 В, на аноде 800 В, $\beta = 115$, $E_{\max} = 4,6 \cdot 10^9$ В/м **пондеромоторная сила, растягивающая трубку**, $F = 0,054$ нН. Максимальное значение напряженности на вершине фуллереновой шапочки нанотрубки составляет **4,6 В/нм**.

Формула для коэффициента усиления поля на вершине нанозмиттера:

$$\beta = 1 + (2 + Bx^D)(1 - \exp[C(1 - y)]),$$

где $x = H/d$; $y = 2R/d$; $B = 2,947$; $C = 0,04554$; $D = 0,7922$.

Распределение напряженности электрического поля по квазисферической фуллереновой шапочке нанокластера описывается:

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

где E_{\max} – максимальная напряженность на вершине нанозмиттера, α – минимальный угол между радиусом, проведенным к произвольной точке на полусфере и осью симметрии, параметр $A = 3,89 \cdot 10^{-5}$.

Численные расчеты пондеромоторной силы

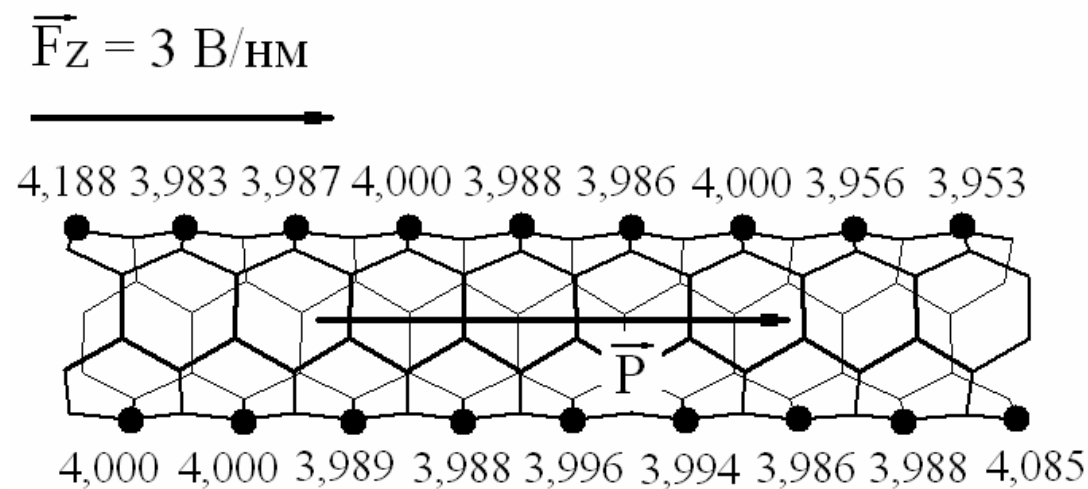
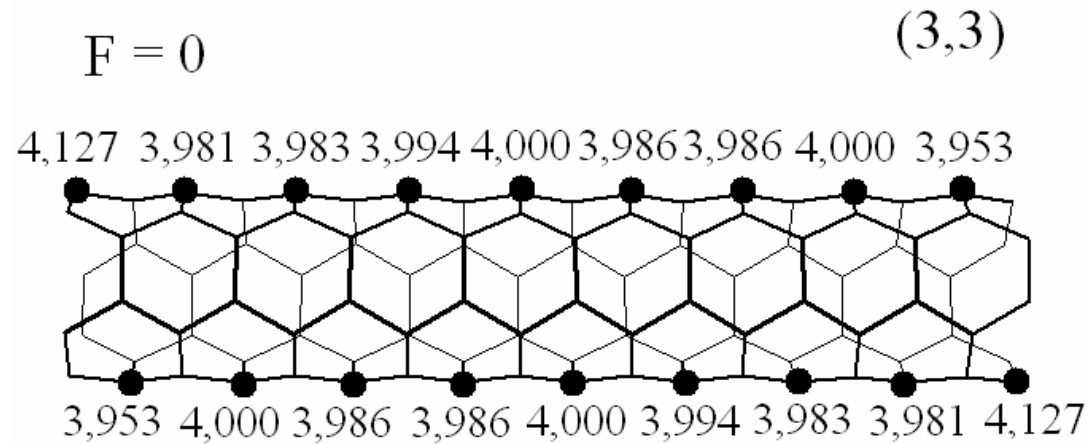
Пондеромоторная сила электростатического поля F_{p1} , действующая на единицу площади открытого конца трубки, вычисляется:

$$F_{p1} = Y \frac{\Delta L}{L},$$

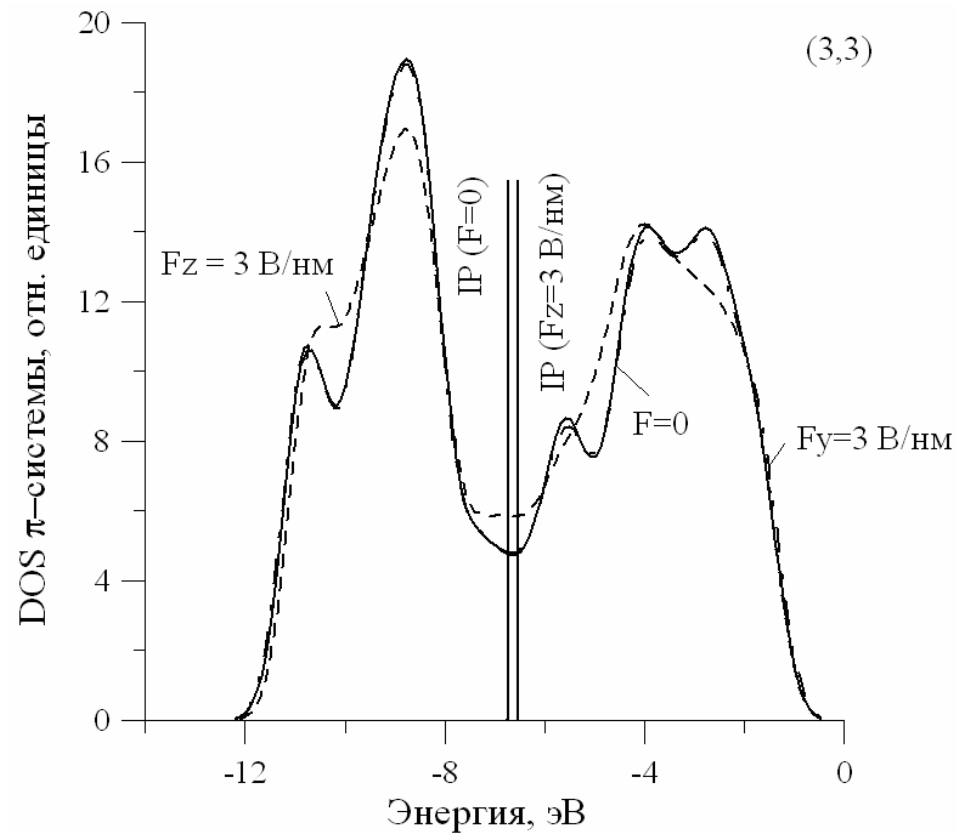
где $\Delta L / L$ – относительное удлинение тубуса нанокластера.

	F (F_x, F_y, F_z), В/нм	(5,5) 180 атомов	(4,4) 144 атома	(3,3) 108 атомов
L, Å	0	20,81	20,83	20,79
D, Å		6,87	5,50	4,19
$\Delta D / D$	3 (0;3;0)	0,2 %	0,2 %	0,2 %
$\Delta L / L$		-0,6 %	-0,6 %	-0,7 %
$\Delta D / D$	3 (0;0;3)	-0,4 %	-0,4 %	-0,5%
$\Delta L / L$		1,2 %	1,40 %	1,52%
F _{p1} , нН		6,6	6,0	4,7
F _{p1} , нН/атом		0,037	0,042	0,044

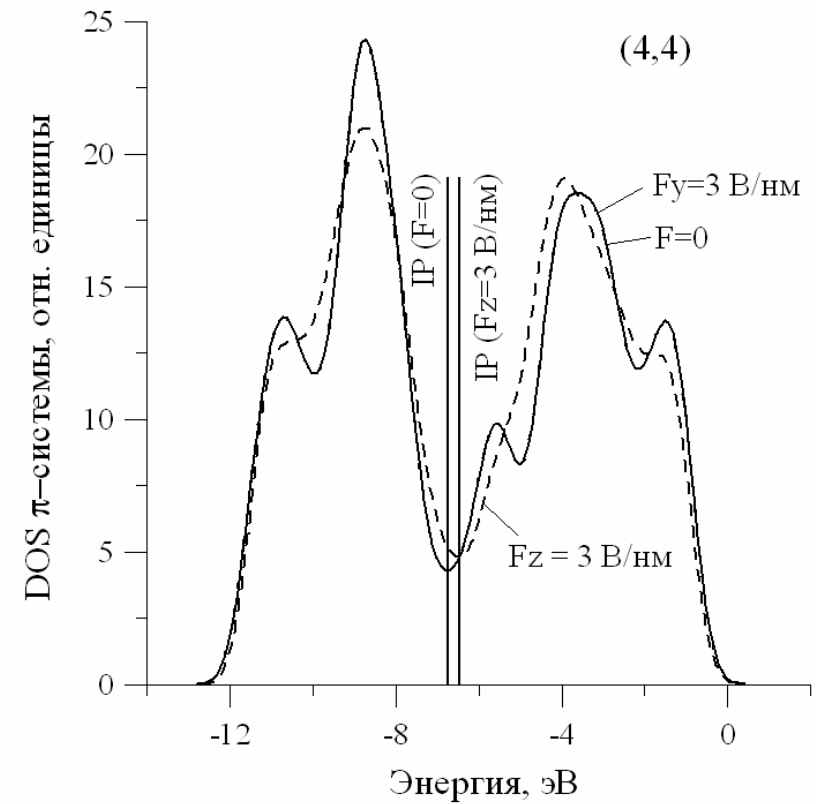
Влияние электрического поля на атомное строение и электронные свойства



Распределение заряда валентных электронов по атомам вдоль оси тубуса нанокластера (3,3):
в отсутствие электростатического поля
и в электростатическом поле



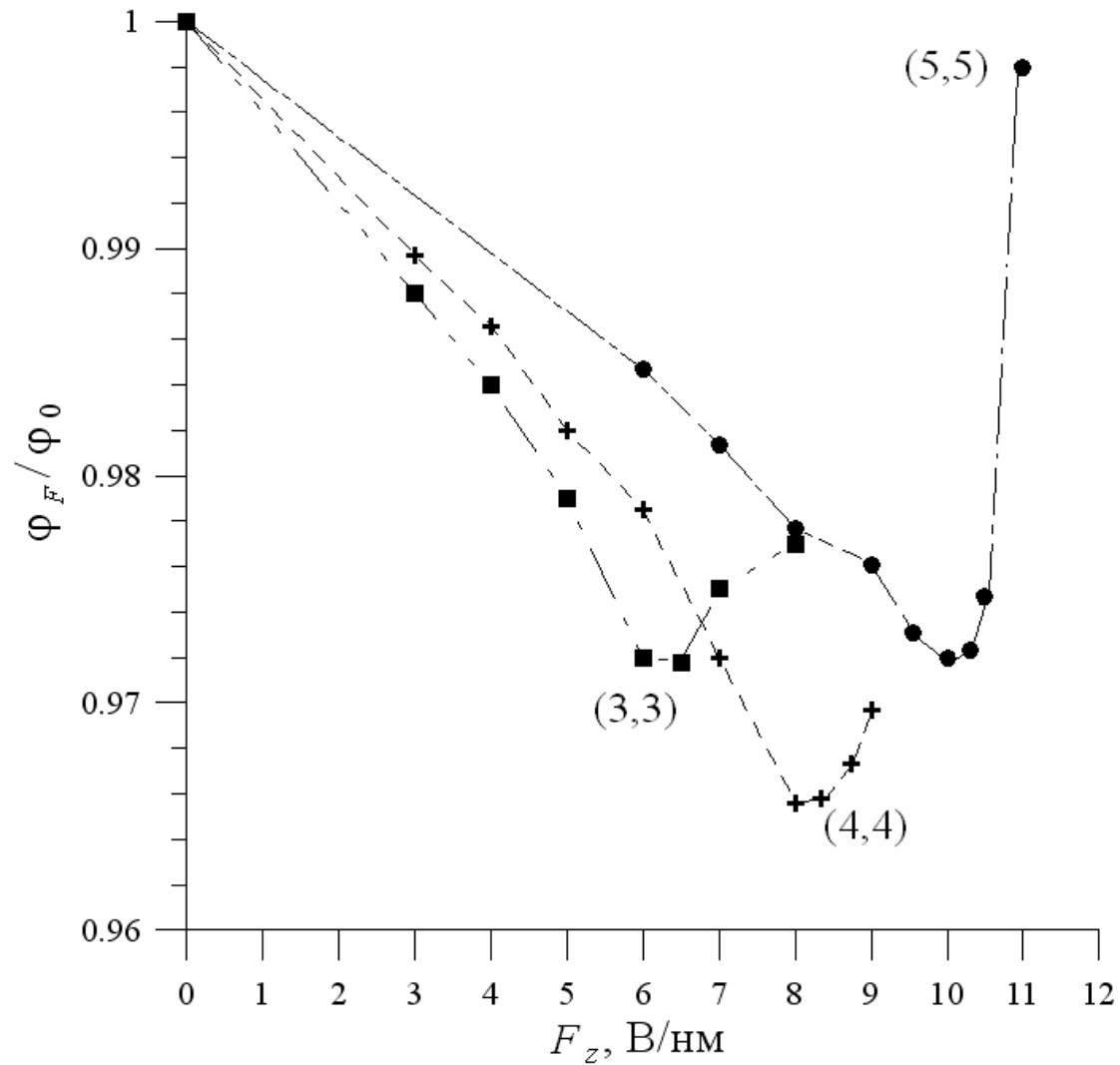
Плотность электронных состояний нанокластера (3,3) длиной 20,8 Å в продольном электростатическом пространственно-однородном поле напряженностью 3 В/м



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

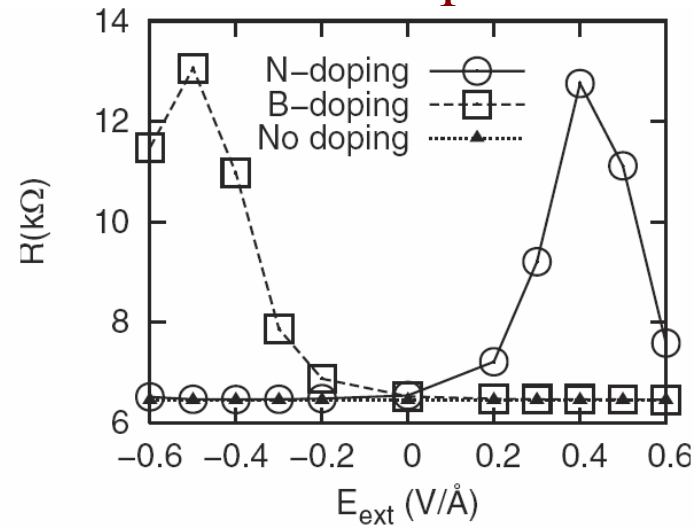
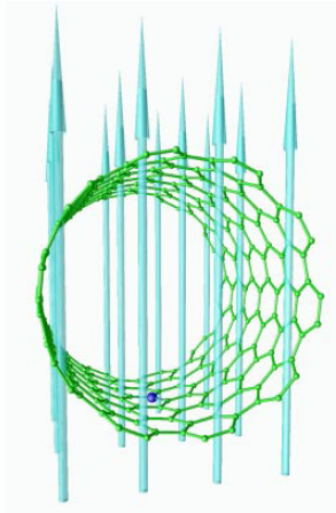
Энергетические и эмиссионные параметры тубулярных нанокластеров в электростатическом пространственно-однородном поле

Параметры	F (F_x, F_y, F_z), В/нм	(5,5)	(4,4)	(3,3)
IP, эВ	0	6,20	6,21	6,26
Eg, эВ		0,21	0,13	0,08
φ , эВ		4,52	4,5	4,43
IP, эВ	3 (0;3;0)	6,20	6,25	6,26
Eg, эВ		0,21	0,19	0,09
φ , эВ		4,7	4,68	4,69
$\Delta\varphi$, эВ		0,22	0,18	0,26
IP, эВ	3 (0;0;3)	6,12	6,16	6,21
Eg, эВ		0,09	0,08	0,23
φ , эВ		4,41	3,95	3,88
$\Delta\varphi$, эВ		-0,39	-0,45	-0,52

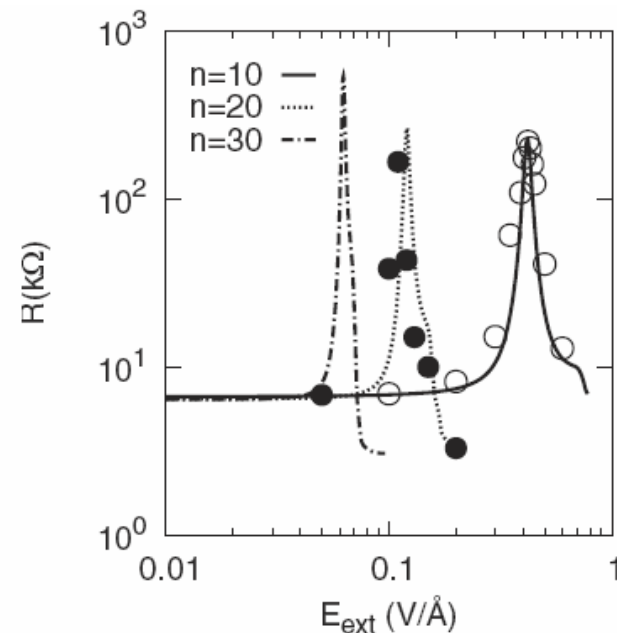
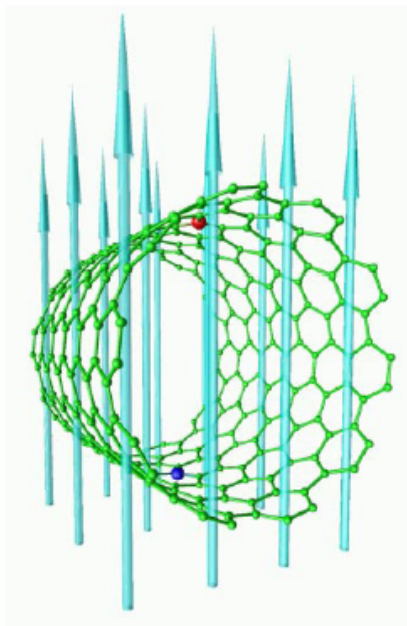


Зависимости относительной величины работы выхода φ_F / φ_0 (φ_0 – работа выхода вне поля, φ_F – в поле с напряженностью F) УТН (3,3), (4,4), (5,5) от напряженности электростатического поля.

Изменение электрического сопротивления нанотрубки в электрическом поле



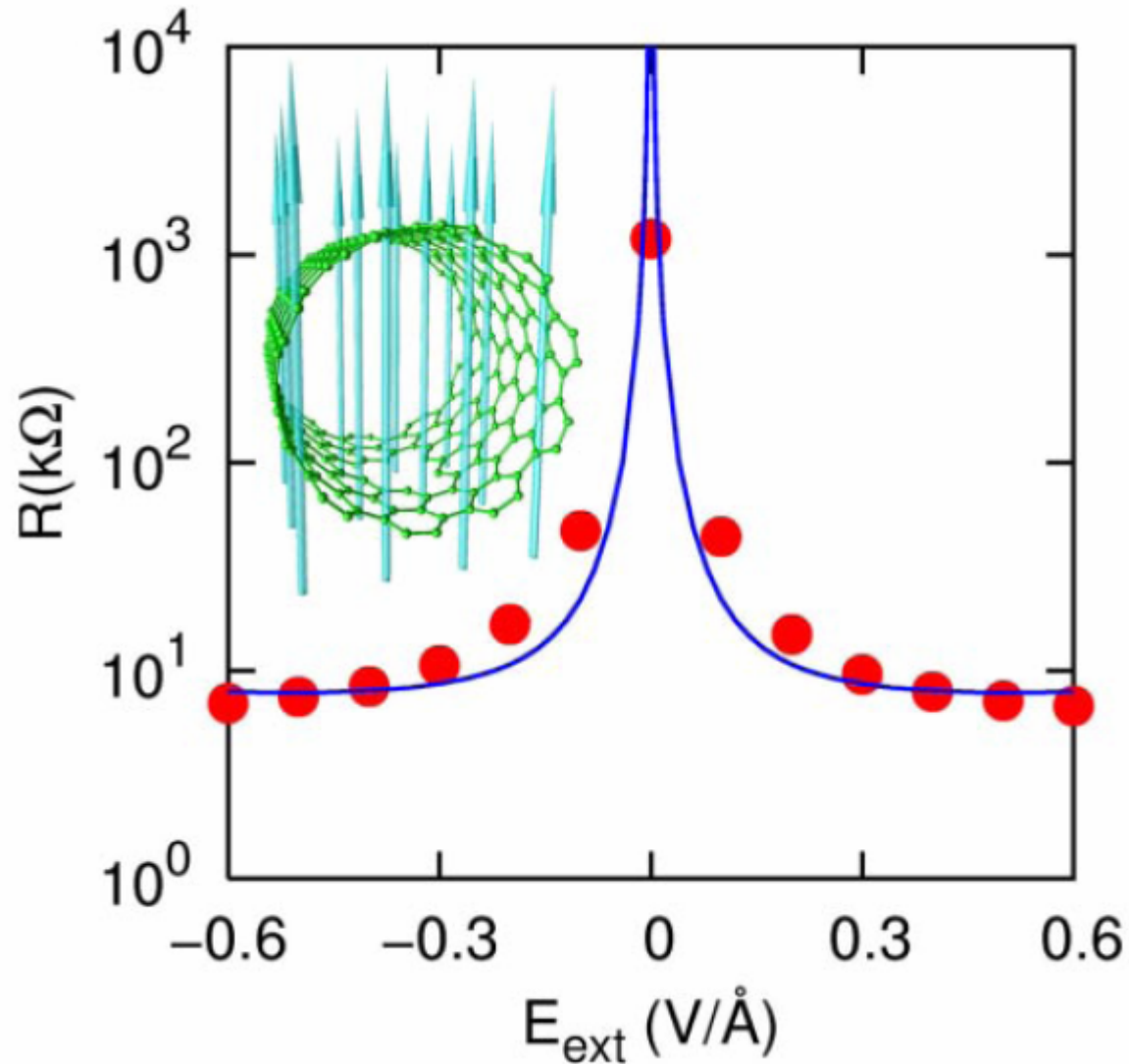
Изменение электрического сопротивления нанотрубки с одним дефектом при наложении внешнего поперечного электрического поля



Синий кружок – атом азота

Красный – атом бора

Сплошная/пунктирная кривая – результат расчета методом сильной связи;
точки – результат *ab initio* расчетов для трубки (10,10) и (20,20)



Изменение электрического сопротивления нанотрубки с дефектом типа *вакансия атома углерода* при наложении внешнего поперечного электрического поля.

Сплошная кривая – результат расчета методом сильной связи;

красные кружки – результат *ab initio* расчетов для трубки (10,10)