

Углеродные нанокластеры в электрическом поле: строение, размерные эффекты, электронные свойства, работа выхода



Глухова
Ольга
Евгеньевна

доцент кафедры радиотехники
и электродинамики
Саратовского госуниверситета
им. Н.Г.Чернышевского

glukhovaoe@info.sgu.ru

Квантово-химический метод ЛКАО, **адаптированный для изучения углеродных нанокластеров и нанокластеров**, содержащих связи типа $C-N$ и/или $Si-C$.

Состояние электрона описывается волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$. Собственные значения энергии электрона E определяются как решения стационарного уравнения Шредингера

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Одноэлектронная волновая функция в кластере C_n – линейная комбинация волновых функций валентных электронов $|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ всех атомов:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^n c_i |s_i\rangle + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i |p_{xi}\rangle + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i |p_{yi}\rangle + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i |p_{zi}\rangle$$

где n – количество атомов, $c_1..c_{4n}$ – весовые коэффициенты.

Оператор Гамильтона определяется выражением

$$H = \sum_{i=1}^{n_e} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + V(\mathbf{r}_i) \right].$$

Здесь N – количество ядер, Z_I – заряд остова атома с номером I , выраженный в единицах заряда протона, \mathbf{R}_I – радиус-вектор ядра атома с номером I , n_e – количество электронов в системе, e – заряд электрона, \mathbf{r}_i – радиус-вектор электрона с номером i , m_e – масса электрона, \hbar – постоянная Планка, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Среднее, или ожидаемое, значение энергии электрона (где i принимает значения от 1 до $4n$):

$$\frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle}{\sum_{i=1}^{4n} \sum_{j=1}^{4n} c_i^* c_j} .$$

Минимизацией правой части по коэффициентам c_i^* получается наименьшее значение энергии, соответствующее основному состоянию системы. В итоге – система уравнений

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j=1}^{4n} H_{1j} c_j &= E c_1 \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{2j} c_j &= E c_2 \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{3j} c_j &= E c_3 \\ \dots \\ \sum_{j=1}^{4n} H_{4n j} c_j &= E c_{4n} \end{aligned} \right\} ,$$

Энергия заполненных уровней электронного спектра, образованного собственными значениями гамильтониана – E_{bond} .

Полная энергия E_{tot} кластера рассчитывается как сумма:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{bond}},$$

где E_{rep} – феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия. В рамках данного полуэмпирического метода диагональные элементы гамильтониана суть атомные термы, а недиагональные элементы определяются выражением:

$$V_{\alpha\beta}(r) = V_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\},$$

где r – расстояние между атомами;

α – индекс, указывающий взаимодействующие орбитали (ss, sp или pp) ;

β – индекс, указывающий тип связи (σ или π).

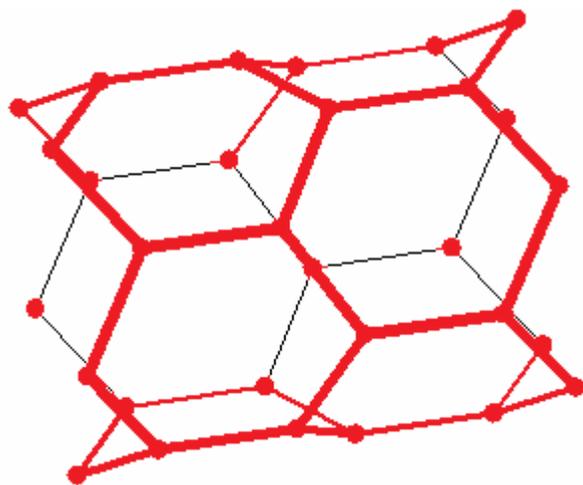
Феноменологическая энергия представляется суммой парных отталкивательных потенциалов

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|r_i - r_j|),$$

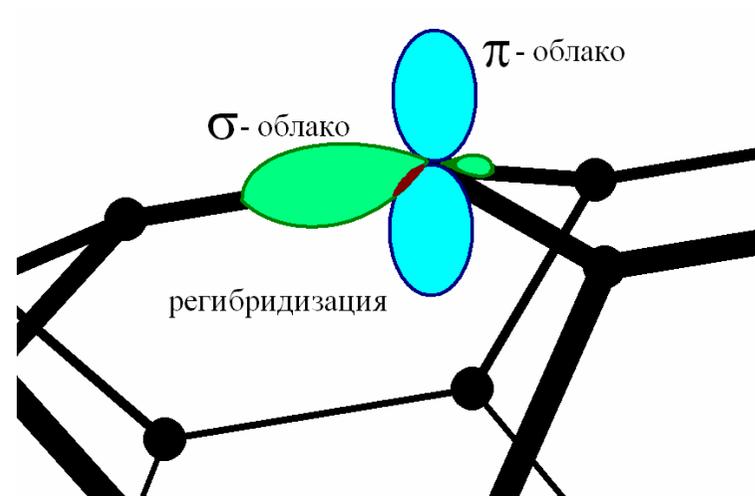
где i, j – номера взаимодействующих атомов; r_i, r_j – декартовы координаты.

Функция V_{rep} рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{rep}}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}.$$



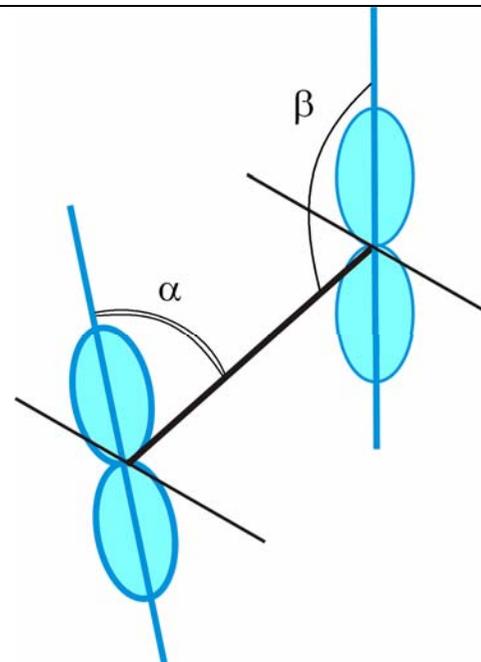
Тубулярный нанокластер (5,0)



Гибридизация электронных облаков учитывается для каждого атома.

Энергия взаимодействия электронных облаков рассчитывается с учетом кривизны атомного каркаса:

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = V_{\alpha\sigma}^0 \cos \alpha \cdot \cos \beta + V_{\alpha\pi}^0 \sin \alpha \cdot \sin \beta$$



Определен набор равновесных интегралов перекрытия $V_{ss\sigma}^0$, $V_{sp\sigma}^0$, $V_{pp\sigma}^0$, $V_{pp\pi}^0$, а также атомных термов углерода ε_s , ε_p и параметров p_n ($n=1..6$) функций, описывающих энергию межатомного взаимодействия. Перечисленные параметры, позволяющие моделировать С-С связь нанокластера, будем называть характеристическими параметрами. Характеристические параметры являются решением минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_{\mathbf{A}} \max_{\mathbf{A}} S(\mathbf{A}), \quad \text{где} \quad S(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^2 |r_i - r_i^0| + |IP - IP^0| + |E_g - E_g^0|$$

$$\mathbf{A} = (\varepsilon_s, \varepsilon_p, V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$$

– вектор варьируемых параметров, $\{r_i\}$ – множество С-С длин связей, $\{r_i^0\}$, IP_0 , E_{g0} – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ С-С СВЯЗИ

ε_s , эВ	ε_p , эВ	$V_{ss\sigma}^0$, эВ	$V_{sp\sigma}^0$, эВ	$V_{pp\sigma}^0$, эВ	$V_{pp\pi}^0$, эВ
-10,932	-5,991	-4,344	3,969	5,457	-1,938
p_1	p_2 , Å	p_3 , Å	p_4	p_5 , эВ	p_6
2,796	2,32	1,54	22	10,92	4,455

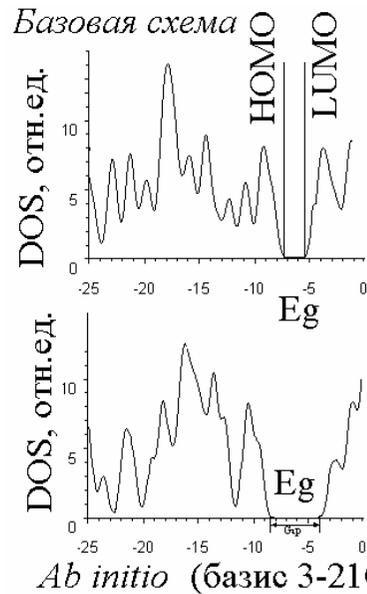
АТОМНЫЕ ТЕРМЫ И НЕДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТОНИАНА (ЭВ)

СВЯЗЬ	ε_s	ε_p	$V_{ss\sigma}^0$	$V_{sp\sigma}^0$	$V_{pp\sigma}^0$	$V_{pp\pi}^0$
<i>C-N</i>	–	-7,2	0	0	5,1	-7,1
<i>Si-C</i>	-5,25	-0,811	-4,8	4,3	4,75	-2,6

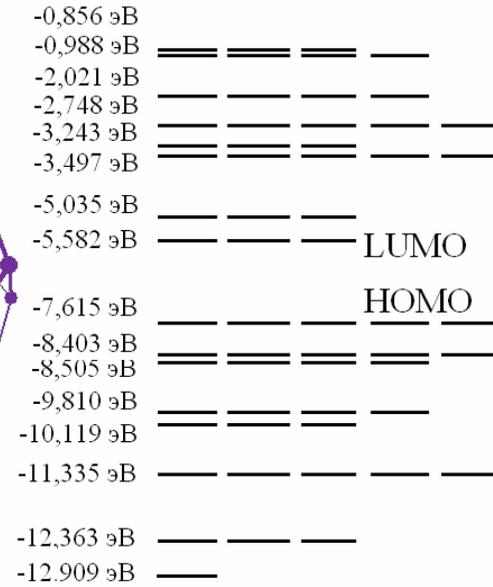
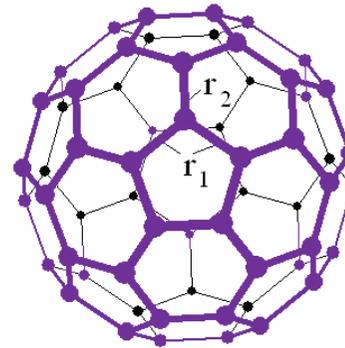
ПАРАМЕТРЫ p_n ФУНКЦИЙ ЭНЕРГИИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

СВЯЗЬ	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
<i>C-N</i>	3	2,32	1,54	22,9	4	8
<i>Si-C</i>	2,796	2,15	1,92	22	10,92	4,455

Решение тестовой задачи. Фуллерен C₆₀



a)¹



б)

$$\Gamma_{el}^{\pi} = A_g + F_{1g} + 2F_{1u} + F_{2g} + 2F_{2u} + 2G_g + 2G_u + 3H_g + 2H_u$$

Полная плотность электронных состояний фуллерена C₆₀ (а) и электронный спектр π-системы фуллерена C₆₀ (б)

1. G.F.Bertsch et al. // Phys.Rev.Lett.– 1991.– V.67.– N 19.– P.2690-2693.

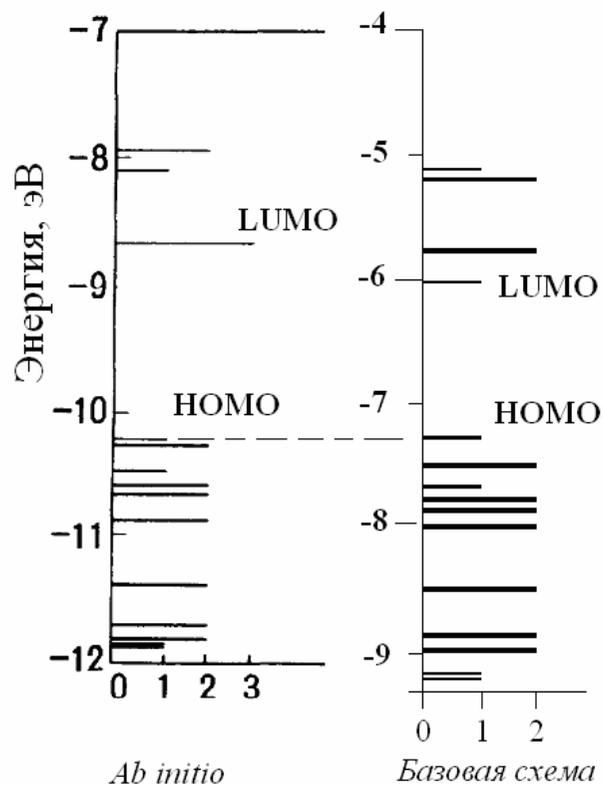
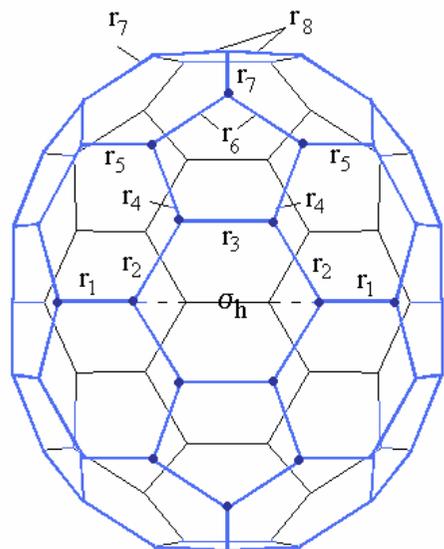
2. Schmidt M.W. et al. // J. Comp. Chem. –1993.– V.14. – P.1347-1363; Beck R. D. et al. // Surface Review and Letters (SRL).–1996.–V.3.–N 1.– P.771-775; Shirley E.L. et al.// Phys. Rev. Lett.– 1993.– V. 71.– N 1.– P.133-136.

3. Copley J.R.D. et al. // Phys. Chem. Solids.– 1992.– V. 53.– N 11.– P. 1353-1371; Wang Y. et al. // Phys. Rev. B.– 1992.– V. 45.– N 24.– P. 14396-14399; Сидоров Л.Н. // ФТТ– 2002.– Т.44.– Вып.3.– С.401-405.

Некоторые характеристики фуллерена C₆₀

Параметры	<i>Ab initio</i> ²	Эксперимент ³	Базовый метод
r ₁ , Å	1,45	1,45 ± 0,01	1,45
r ₂ , Å	1,39	1,40 ± 0,01	1,40
IP, эВ	7,58; 7,62	7,6	7,61
E _g , эВ	2,15; 1,5	1,7 ÷ 2,35	2,0

Решение тестовой задачи. Фуллерен C₇₀



Фуллерен C₇₀ и спектр π-электронов

Таблица 1.3

Некоторые характеристики фуллерена C₇₀ (D_{5h})

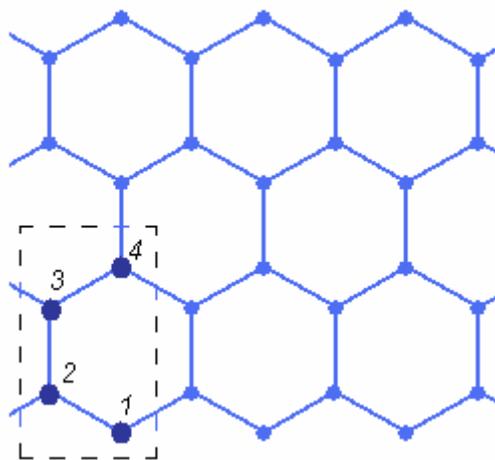
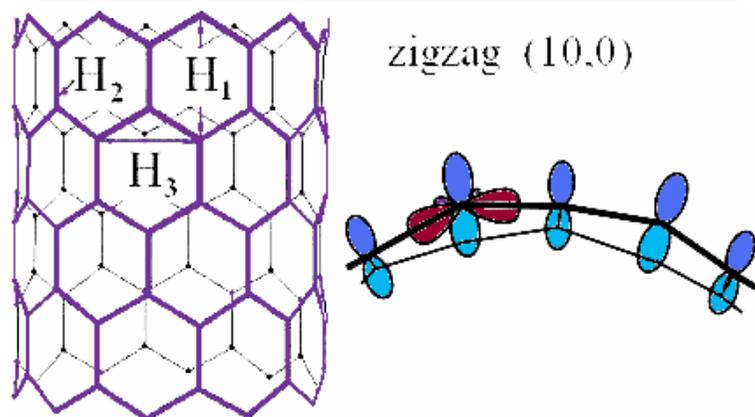
Параметры	Эксперимент ^{3, 4}	<i>Ab initio</i> ⁵	Базовая схема
r ₁ , Å	1,41 1,46	1,48; 1,475	1,45
r ₂ , Å	1,39 1,42	1,44; 1,407	1,42
r ₃ , Å	1,47 1,44	1,45; 1,415	1,43
r ₄ , Å	1,46 1,43	1,46; 1,457	1,45
r ₅ , Å	1,37 1,37	1,41; 1,37	1,40
r ₆ , Å	1,47 1,45	1,46; 1,45	1,45
r ₇ , Å	1,37 1,38	1,41; 1,38	1,40
r ₈ , Å	1,464 1,46	1,47; 1,46	1,45
IP, эВ	7,3	10,2	7,29
E _g , эВ	-	1,55	1,29

4. Hwang K.C. et al. // Nature.— 1993.— V. 361.— P.138–139.

Balch A.L. et al. // J. Chem. Soc.— 1991.— V.113.— P.8953-8956.

5. Nakao K. et al. // Review B.— 1994.— V. 49.— N 16.— P. 11415(6).

Трехпараметрический метод вычисления координат



Сегмент нанокластера,
используемого для построения координат

В качестве продольной оси нанокластера выбрана ось Z . Координаты X и Y атомов вычисляются в виде: $X_k = R \cdot \cos \alpha_k$, $Y_k = R \cdot \sin \alpha_k$, где $R = n \cdot H_3 / 2\pi$ – радиус нанокластера, α – угол, соответствующий сегменту и номеру атома в сегменте (вычисляется по формулам, приведенным ниже), $k = 1..4$ – номер атома в сегменте.

Координата Z и угол α атомов сегмента вычисляются по следующим формулам:

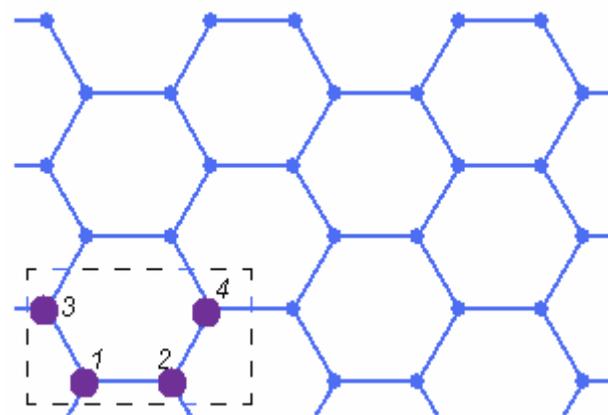
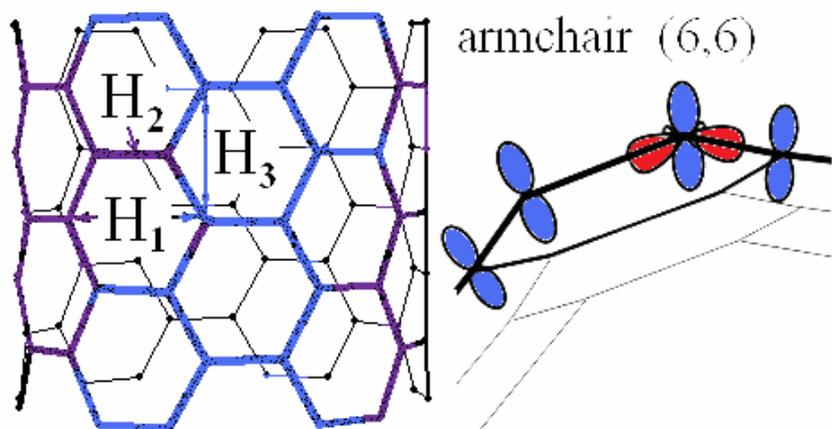
$$Z_1 = i \cdot (H_1 + H_2), \quad \alpha_1 = j \cdot \frac{2\pi}{n},$$

$$Z_2 = i \cdot (H_1 + H_2) + \frac{H_1 - H_2}{2}, \quad \alpha_2 = (j \cdot 2 - 1) \cdot \frac{\pi}{n},$$

$$Z_3 = \left(i + \frac{1}{2}\right) \cdot (H_1 + H_2), \quad \alpha_3 = (j \cdot 2 - 1) \cdot \frac{\pi}{n},$$

$$Z_4 = i \cdot (H_1 + H_2) + H_1, \quad \alpha_4 = j \cdot \frac{2\pi}{n},$$

где $i = 0..(M/2 - 1)$ – номер сегмента вдоль оси Z ,
 $j = 0..(n - 1)$ – номер сегмента по окружности.



Сегмент нанокластера,
используемого для построения координат

Координаты X и Y атомов:

$X_k = R \cdot \cos \alpha_k$, $Y_k = R \cdot \sin \alpha_k$, где $R = m \cdot (H_1 + H_2) / 2\pi$ – радиус нанокластера, α – угол, соответствующий сегменту и номеру атома в сегменте (вычисляется по формулам, приведенным ниже), $k = 1..4$ – номер атома в сегменте.

Координата Z и угол α атомов сегмента вычисляются по следующим формулам:

$$Z_1 = i \cdot H_3, \quad (\text{п1.9}) \quad \alpha_1 = j \cdot \frac{2\pi}{m}, \quad Z_2 = i \cdot H_3,$$

$$\alpha_2 = \left[j + \frac{H_2}{H_1 + H_2} \right] \cdot \frac{2\pi}{m}, \quad Z_3 = \left(i + \frac{1}{2} \right) \cdot H_3,$$

$$\alpha_3 = \left[j - \frac{H_1 - H_2}{2 \cdot (H_1 + H_2)} \right] \cdot \frac{2\pi}{m}, \quad Z_4 = \left(i + \frac{1}{2} \right) \cdot H_3,$$

$$\alpha_4 = \left[j + \frac{H_2}{H_1 + H_2} - \frac{H_1 - H_2}{2 \cdot (H_1 + H_2)} \right] \cdot \frac{2\pi}{m},$$

где $i = 0..(N/2 - 1)$ – номер сегмента вдоль оси Z,
 $j = 0..(m - 1)$ – номер сегмента по окружности.

Методика изучения нанокластеров в электрическом поле

В рамках применяемой квантовой модели гамильтониан, модифицируется введением дополнительного слагаемого, учитывающего величину "диполя на связях".

Положение центра тяжести плотности электронов, участвующих в связи, относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами, определяется векторной величиной

$$\langle \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (5.3)$$

где $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона, зависящая от координат.

Изменение энергии электронов под действием поля \mathbf{F} определяется выражением:

$$-(-e)\mathbf{F} \cdot \langle \psi(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \psi(\mathbf{r}) \rangle. \quad (5.4)$$

С появлением внешнего поля напряженностью \mathbf{F} матричные элементы определяются следующим выражением:

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = V_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{\mathbf{p}_3}{\mathbf{r}} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{p}_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{\mathbf{p}_3}{\mathbf{p}_2} \right)^{p_4} \right] \right\} + (-e)\mathbf{F} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle \quad (5.5)$$

где r – расстояние между атомами; α – индекс, указывающий взаимодействующие орбитали (ss, sp, pp); β – индекс, указывающий тип связи (σ или π); i, j – типы орбиталей.

Выражение $-e \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle$ определяет вектор дипольного момента на связи.

Для данного состояния с энергией E_k и волновой функцией ψ_k заряд распределяется по n атомам углеродного нанокластера следующим образом:

$$Q_{MO}^k = e \cdot \left(\sum_{i=1}^n c_i^2(s_i) + \sum_{i=n+1}^{2n} c_i^2(p_{xi}) + \sum_{i=2n+1}^{3n} c_i^2(p_{yi}) + \sum_{i=3n+1}^{4n} c_i^2(p_{zi}) \right) \cdot n_e,$$

n_e – число электронов на молекулярной орбитали (МО). По условиям нормировки сумма квадратов весовых коэффициентов всех атомных орбиталей, реализующих данное состояние, равна единице. Величина, подобная $e \cdot c_i^2(p_{xi}) \cdot n_e$, – заряд, приходящийся на p_{xi} -атомную орбиталь, соответственно.

дипольный момент вычисляем в виде геометрической суммы [9]:

$$\mu = e \cdot \sum_I Z_I \mathbf{R}_I - e \cdot \sum_i \mathbf{r}_i,$$

где \mathbf{r}_i , \mathbf{R}_I – радиус-векторы электрона и ядра атома, Z_I – эффективный заряд ядра атома, соответствующий по абсолютной величине суммарному заряду валентных электронов.

Таким образом, для данного квантового состояния углеродного нанокластера диполь на связи, к примеру $p_{xi} - p_{yj}$ (i, j – номера взаимодействующих атомов), вычисляется по формуле:

$$\mathbf{p}_{ij} = e \cdot \left(c_i^2(p_{xi}) \cdot \mathbf{r}_i + c_j^2(p_{yj}) \cdot \mathbf{r}_j \right) \cdot n_e$$

где $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – радиус-векторы атомов с номерами i и j . Равновесное состояние диполя на связи при наличии электрического поля определяется в результате минимизации полной энергии нанокластера, которая складывается из энергии заполненных электронных уровней и феноменологической энергии, учитывающей межъядерное, межэлектронное и обменно-корреляционное взаимодействия.

Во внешнем электрическом поле дипольный момент и напряженность связаны соотношением:

$$\mu = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{F},$$

где ε_0 – электрическая постоянная, α – тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

У сфероподобных молекул, как фуллерен C₆₀, поляризуемость не зависит от направления и равна кубу радиуса – 0,045 нм³.

Расчет:

В случае поля с F = 3 В/нм получены следующие результаты: IP=7,58 эВ, E_g = 2,03 эВ, α=45,7 Å³.

Альтернативные расчеты отдельных компонентов тензора поляризуемости¹¹ трубки (4,4) α_{xx}= 26 Å².

Тензор поляризуемости тубулярного кластера
(F = 3 В/нм)

Параметры	$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \text{Å}^2$	$\mu (\mu_x, \mu_y, \mu_z) \cdot 10^{30},$ Кл·м F _z = 3 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 Å
(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 Å

11. Benedict L.X. // Phys.Rev.B.– 1995.– V.52.– N 11.–P.8541(9).

Программно вычислительный комплекс (ПК) **RING**, в котором предусмотрено также:

- вычисление координат с помощью теории групп точечной симметрии,
- модификация структуры путем растяжения (сжатия), изгиба и кручения,
- оптимизация геометрии каркаса нанокластера путем минимизации полной энергии по заданным линейным параметрам (с помощью метода Хука-Дживса),
- расчет плотности электронных состояний, распределения объемной плотности электронного заряда по атомам, дипольного момента структуры и др.

ПК **RING** позволяет исследовать УТН, заменяя, в ряде случаев, дорогостоящий эксперимент.

Авторы: О.А.Терентьев, О.Е.Глухова

RING

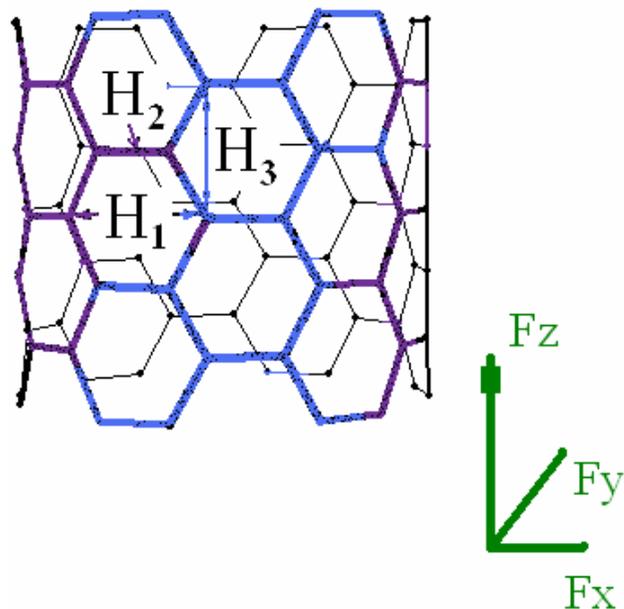
The screenshot displays the RING software interface. The main window has a menu bar (File, Window, Data, Tools, About, View) and a toolbar with buttons for NT Create, MD, Kvazar, Modify, DataView, OpSimm, Info, DOS, Auto, Hami, and Objects. The interface is divided into several sections:

- Parameters:** Initial step (0.1), Final step (0.001), and Electric field components (Ex, Ey, Ez in V/m, all set to 0).
- Options:** Radio buttons for 'Коорд.', 'Парам.', and 'Окружн.'.
- Variables:** A table with 15 rows and 3 columns (X, Y, Z) for variables 1 through 15. All checkboxes are checked.
- Output/Status:** A text area showing 'Подождите, пожалуйста...' and a list of calculated energy values in eV: Erep, Ebond, Elit, Esum, Ea, ER, Pioniz, Einter, and EsumObj.
- View Window:** A separate window showing a 3D ball-and-stick model of a C60 fullerene molecule.

At the bottom of the main window, there is a status bar with the text 'Расчет энергии методом Харрисона' and a label 'C60_MY' with the value '60'.

Влияние электрического поля на атомную структуру нанокластеров

Геометрические параметры тубулярных
нанокластеров



	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
H_1 , Å		2,813	2,92	2,945
H_2 , Å		1,408	1,42	1,441
H_3 , Å		2,448	2,45	2,446
$\Delta D/D$	3 (0;3;0)	0,2 %	0,2 %	0,2 %
$\Delta L/L$		-0,6 %	-0,6 %	-0,7 %
H_1 , Å		2,812	2,822	2,823
H_2 , Å		1,406	1,409	1,412
H_3 , Å		2,450	2,442	2,441
$\Delta D/D$	3 (0;0;3)	-0,4 %	-0,4 %	-0,5%
$\Delta L/L$		1,2 %	1,40 %	1,52%
H_1 , Å		2,852	2,851	2,856
H_2 , Å		1,410	1,407	1,409
H_3 , Å		2,478	2,442	2,484

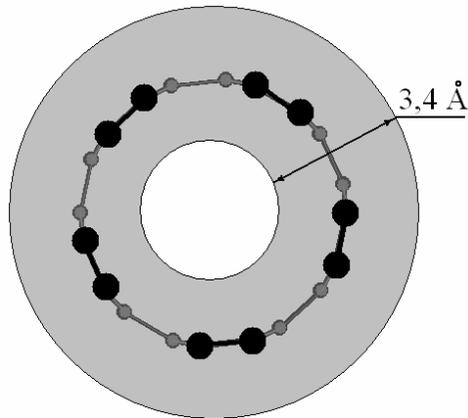
Известно, что пондеромоторная сила P , действующая на углеродную нанотрубку, закрытую с одного конца фуллереновой шапочкой, равна $0,054$ нН для трубки длиной 100 нм, $D > 25$ нм в поле $F_z = 4,6$ В/нм.

Здесь вычисляется пондеромоторная сила P_1 электростатического поля, действующая на единицу площади открытого конца трубки, при помощи известного значения модуля Юнга Y нанотрубки

$$P_1 = Y \frac{\Delta L}{L},$$

где $\Delta L/L$ - относительное удлинение тубуса.

Модули Юнга кресельных трубок были рассчитаны ранее при помощи модифицированного метода ЛКАО.



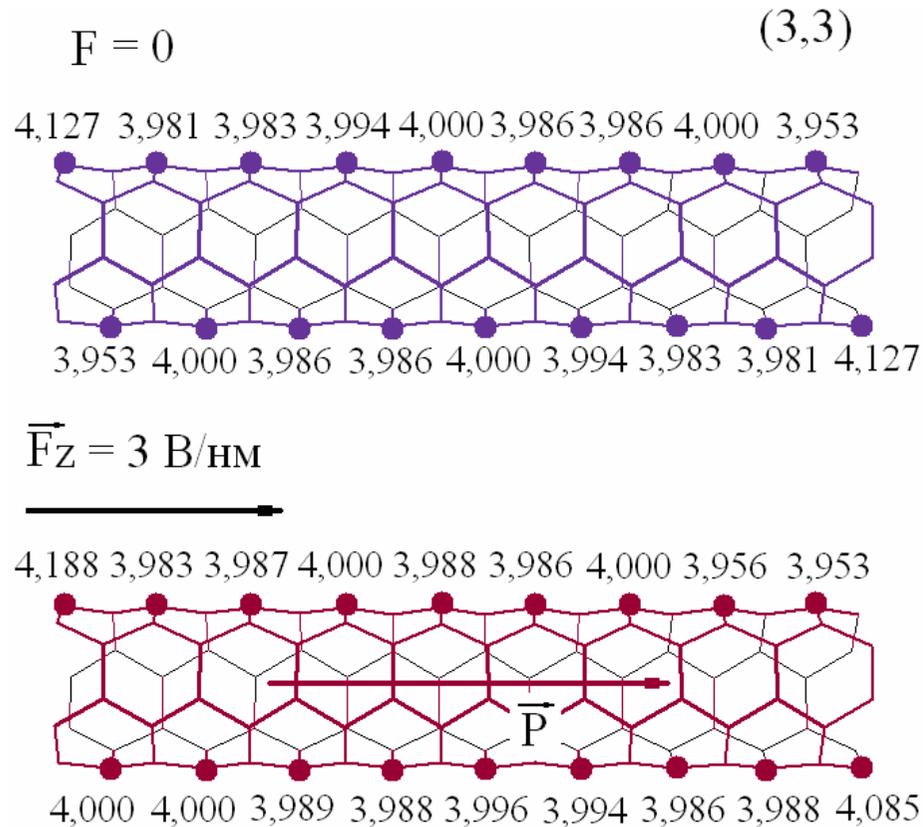
Геометрические параметры тубулярных нанокластеров

$F_z = 3$ В/нм	(5,5) 180 атомов	(4,4) 144 атома	(3,3) 108 атомов
Fp_1 , нН	6,6	6,0	4,7
Fp_1 , нН/атом	0,037	0,042	0,044
$\Delta L/L$, %	1,22	1,43	1,55

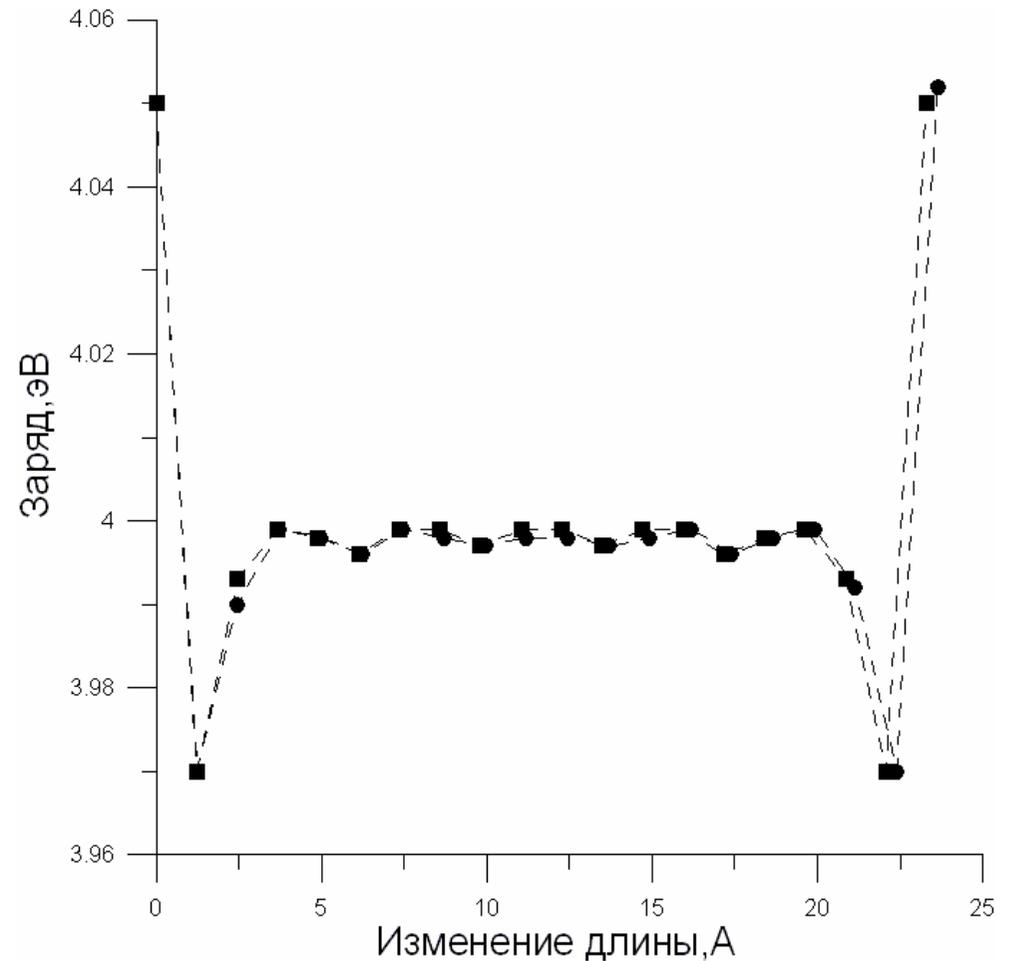
Изменение параметров упругости нанокластеров кресло с увеличением диаметра

N	(m,n)	d, Å	Y, ТПа	Y_p , ТПа ·нм	μ
120	(3,3)	4,18	0,68	0,23	0,44
160	(4,4)	5,51	0,72	0,24	0,44
200	(5,5)	6,85	0,74	0,25	0,45
240	(6,6)	8,19	0,75	0,25	0,45
280	(7,7)	9,54	0,76	0,26	0,45

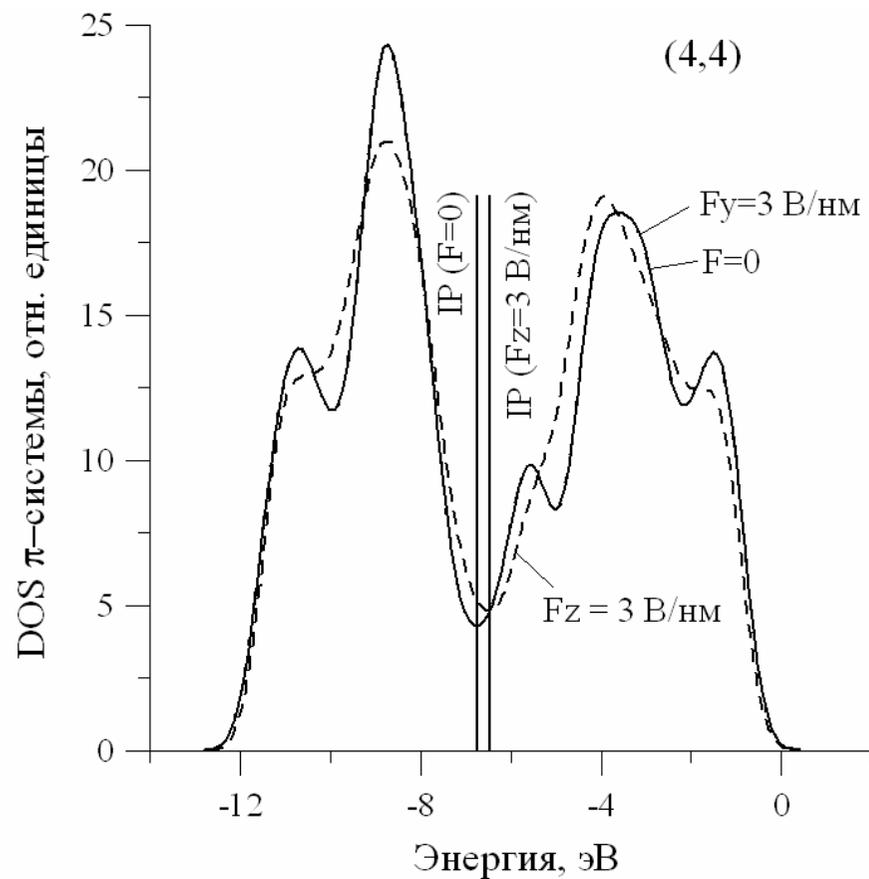
Влияние электрического поля на электронную структуру. Размерные эффекты



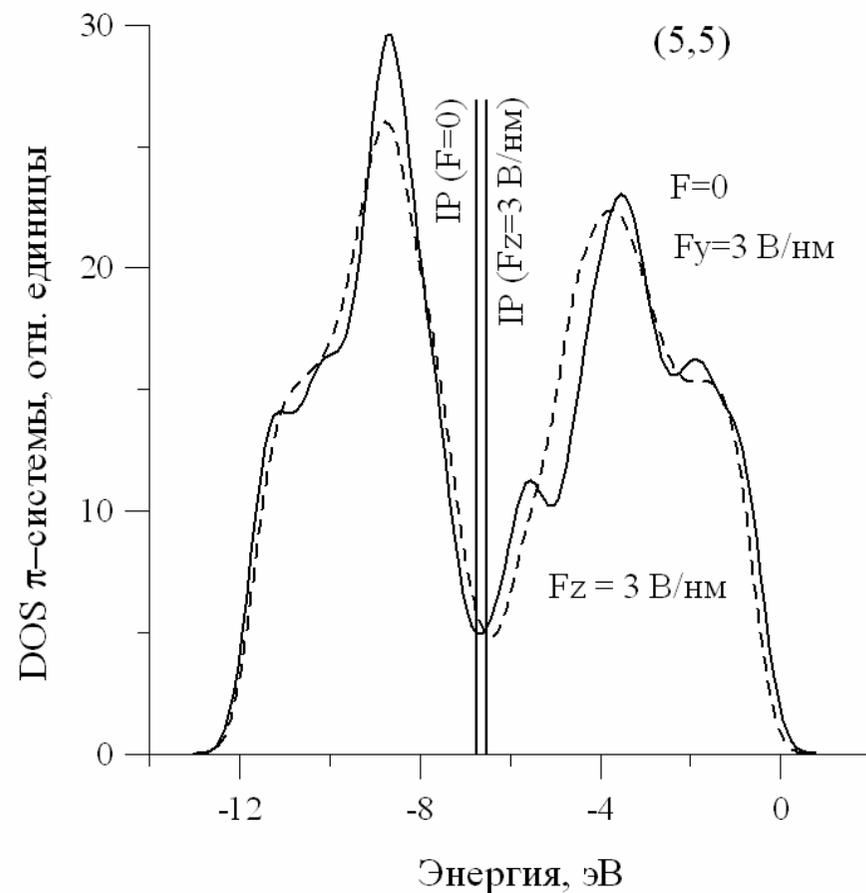
Распределение заряда валентных электронов по атомам вдоль оси тубуса нанокластера (3,3):
вне и в электростатическом поле



Распределение заряда

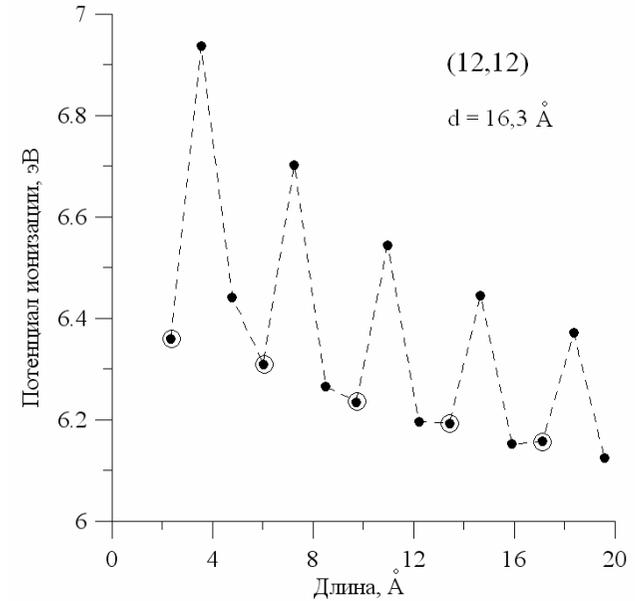
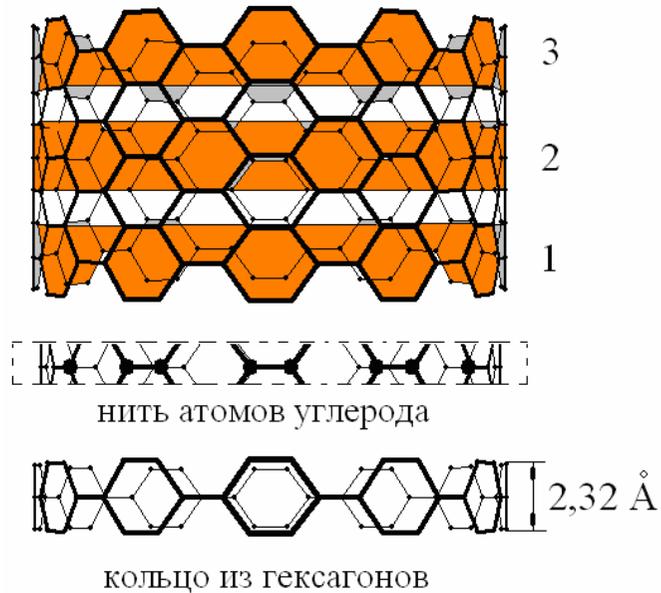
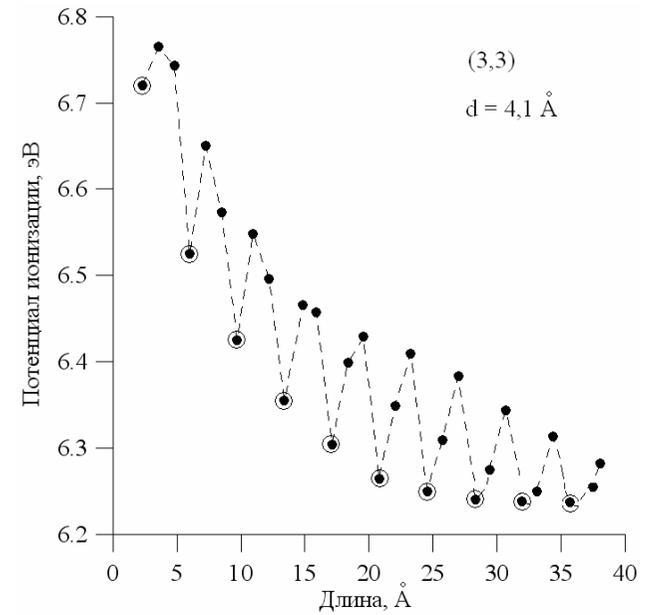
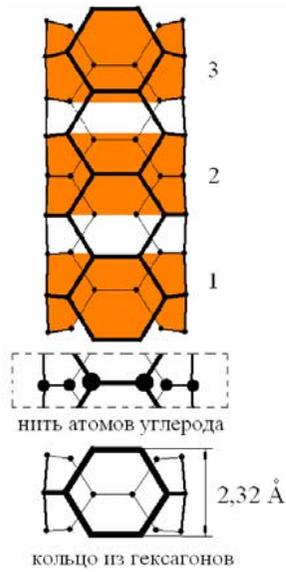


Плотность электронных состояний нанокластера (4,4) длиной 20,8 Å в продольном пространственно-однородном электростатическом поле напряженностью 3 В/м

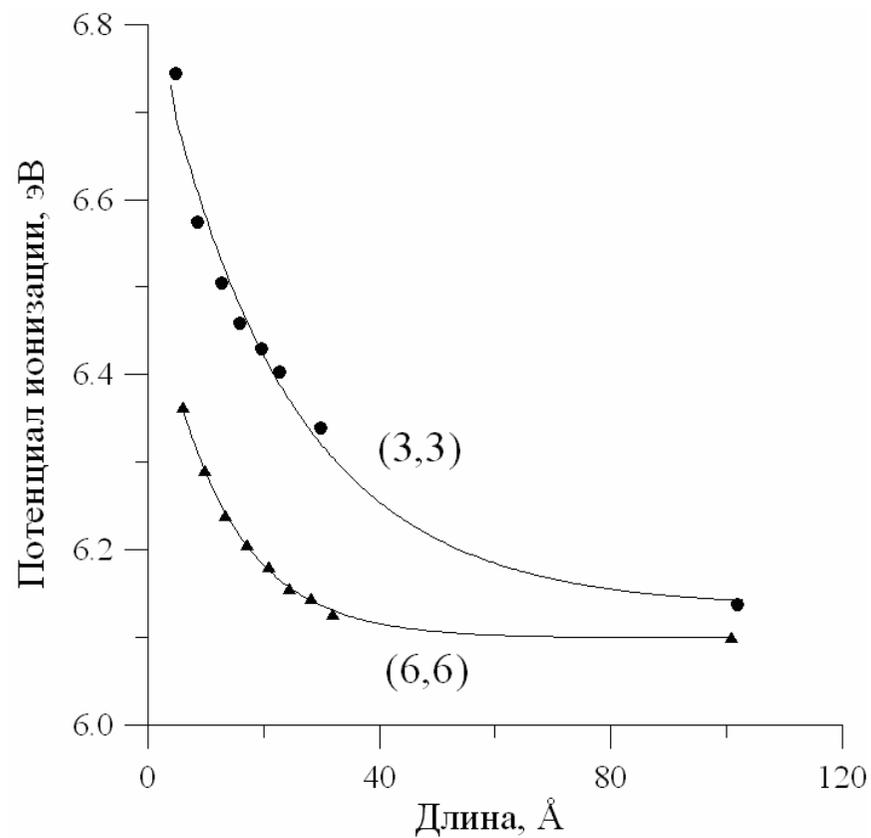


Плотность электронных состояний нанокластера (5,5) длиной 20,8 Å в продольном электростатическом пространственно-однородном поле напряженностью 3 В/м

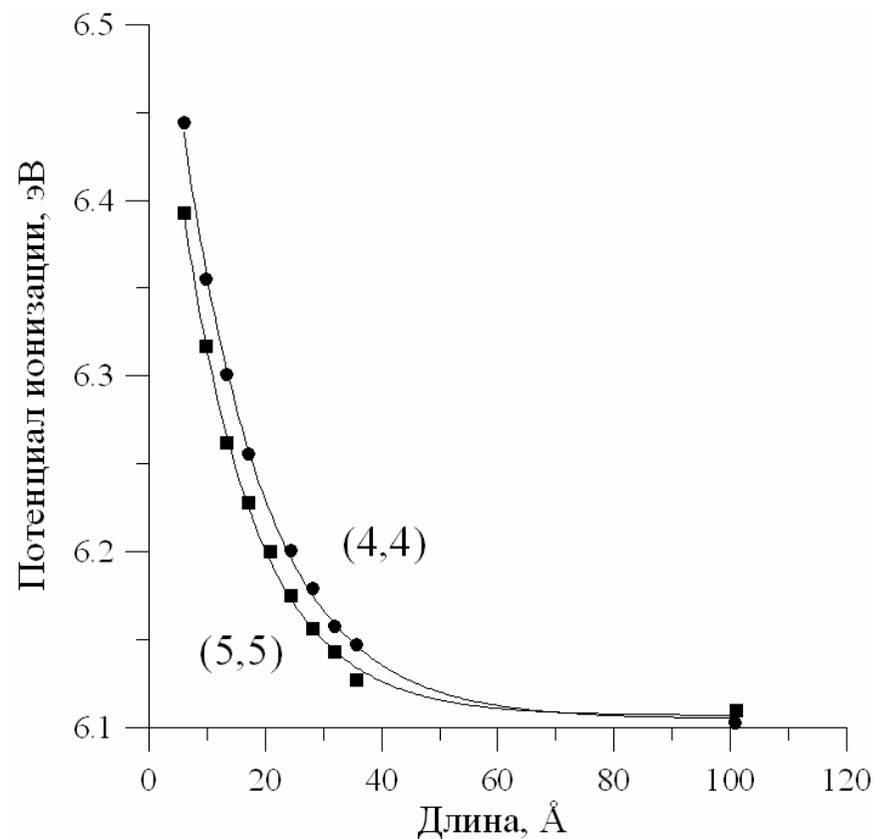
Размерные эффекты нанотрубок в отсутствие электрического поля



Изменение потенциала ионизации нанокластера *кресло* с длиной (при фиксированном диаметре)

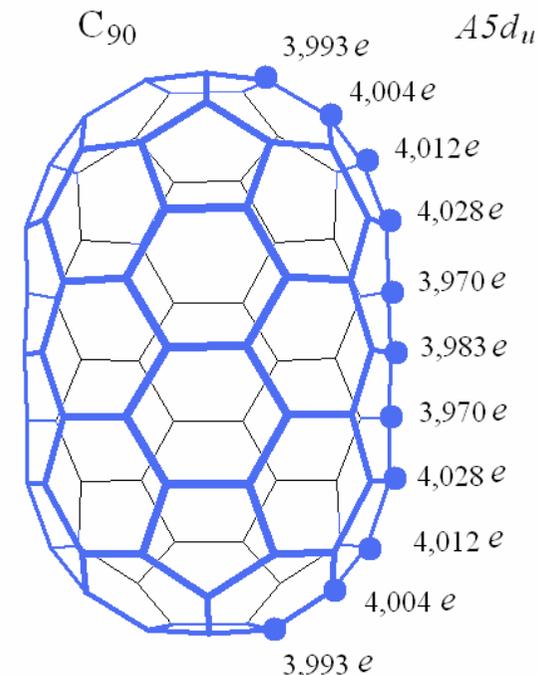
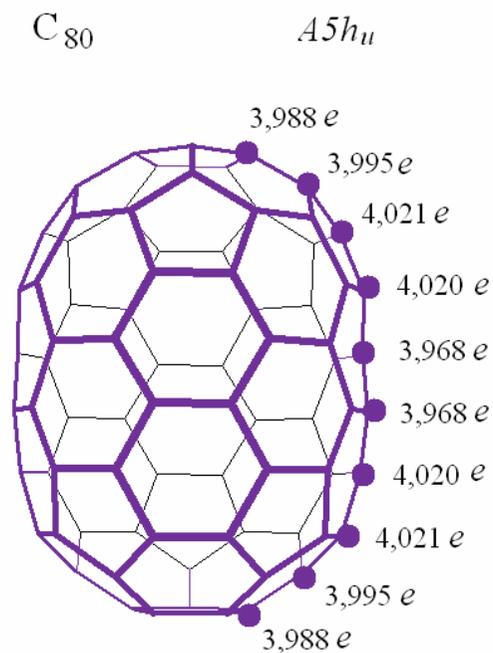
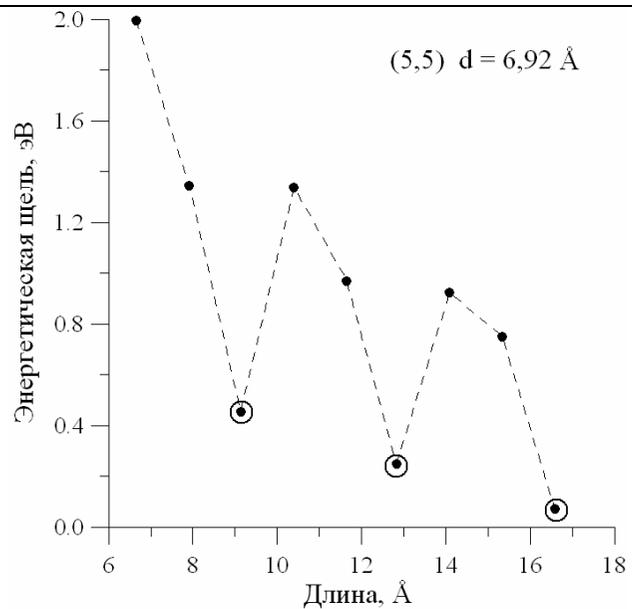
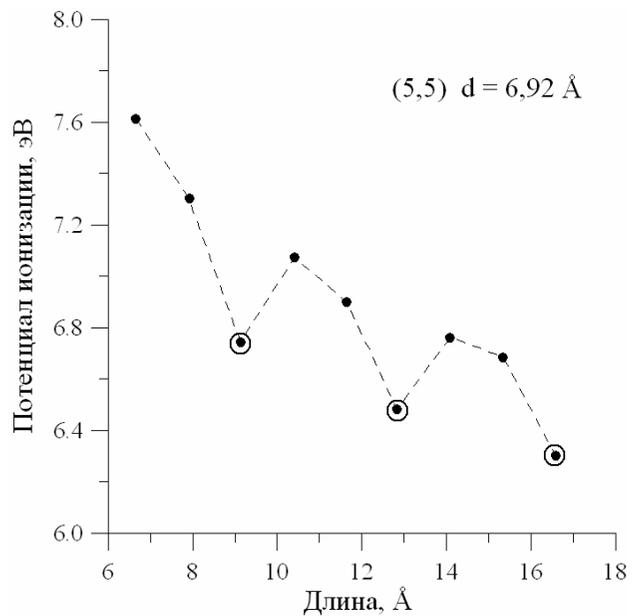


а



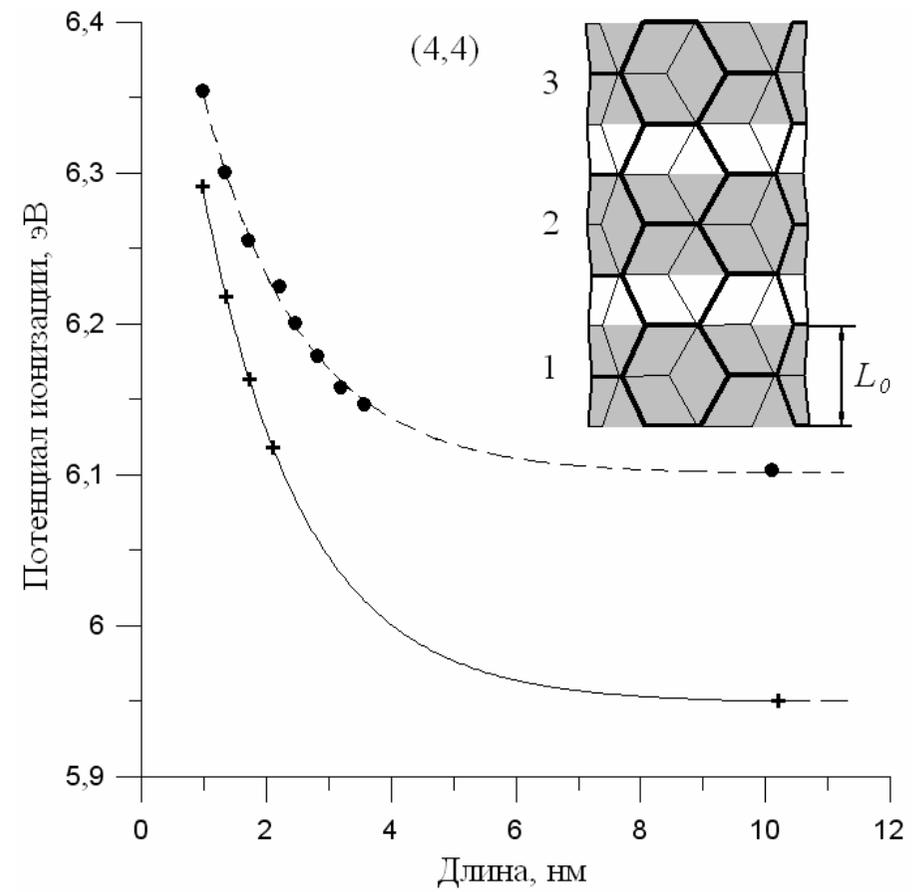
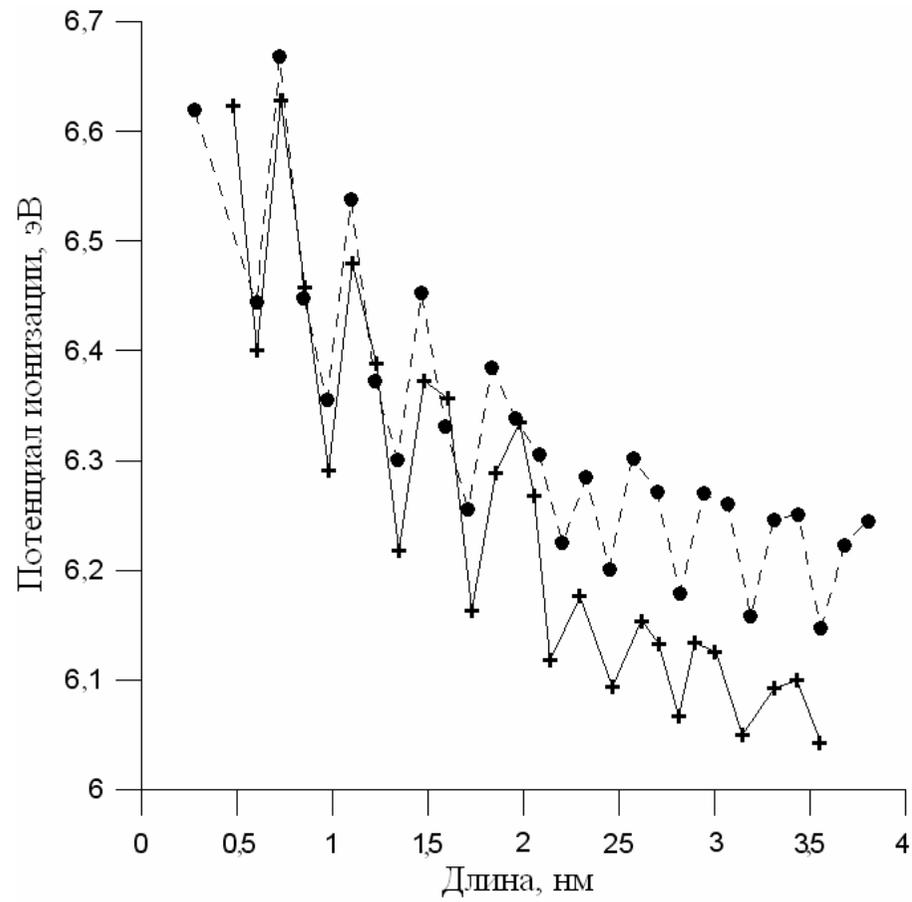
б

Зависимость потенциала ионизации тубулярных нанокластеров (m,m) – кресло, от длины атомного каркаса при наращивании каркаса слоями: а) для УТН с числом m кратным трем, б) для УТН с прочими числами m



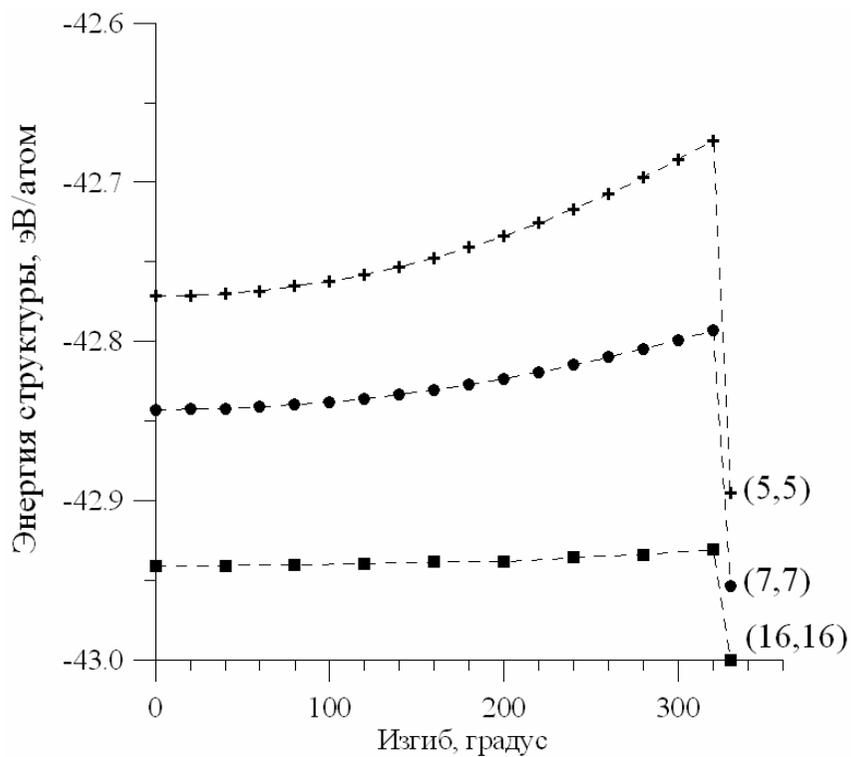
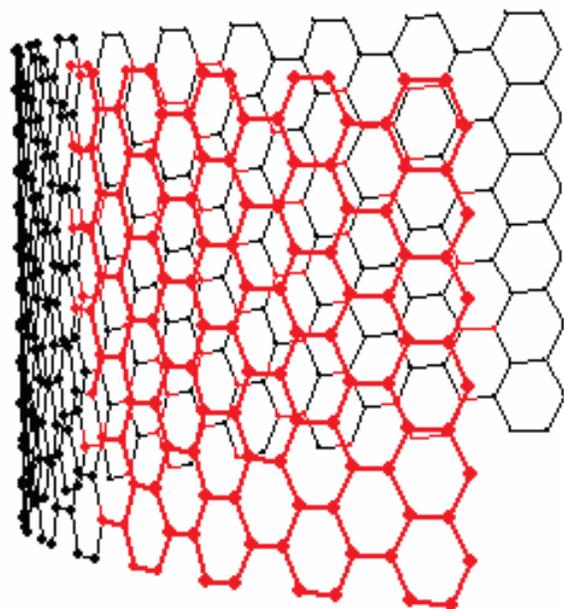
Распределение заряда валентных электронов по атомам вдоль оси симметрии тубуса у нанокластеров C_{80} и C_{90} (e – абсолютная величина заряда электрона)

Потенциал ионизации нанотрубок в электрическом поле

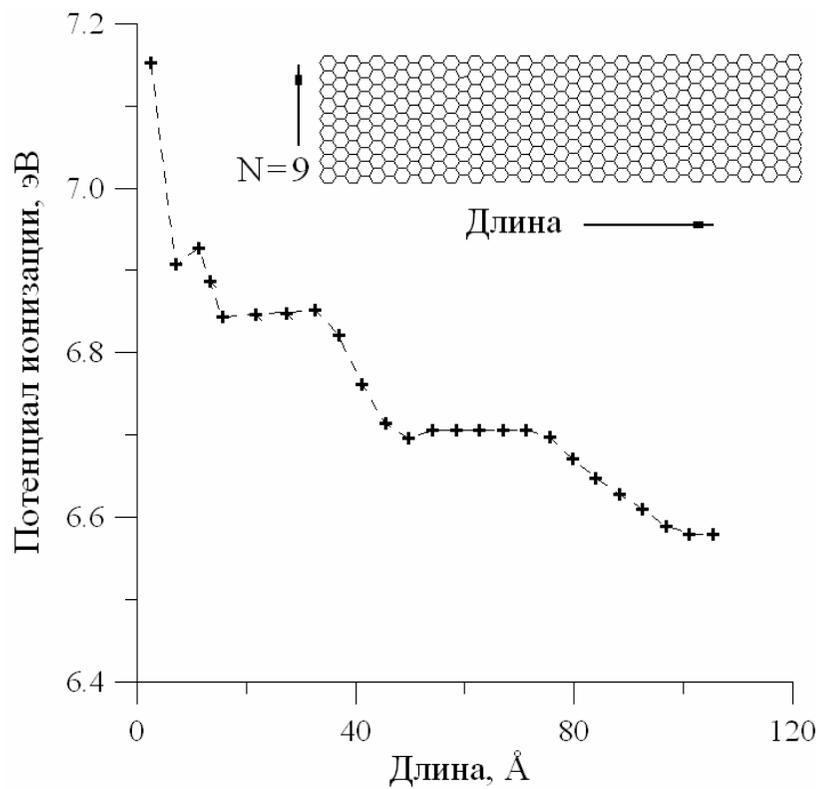
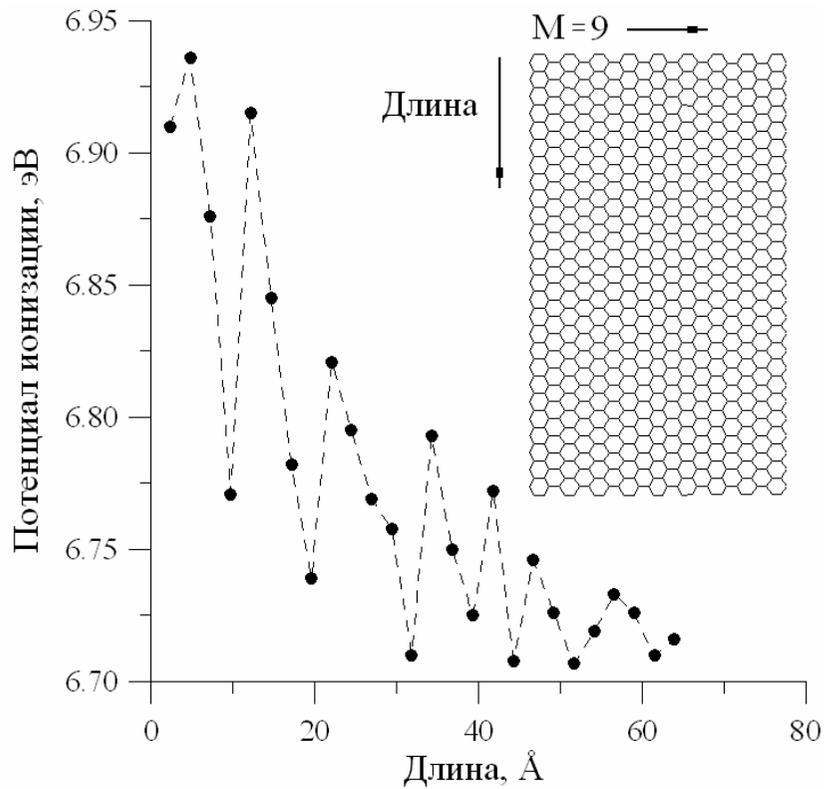


Работа выхода нанотрубок в отсутствие и во внешнем пространственно-однородном электрическом поле

Графеновые ленты

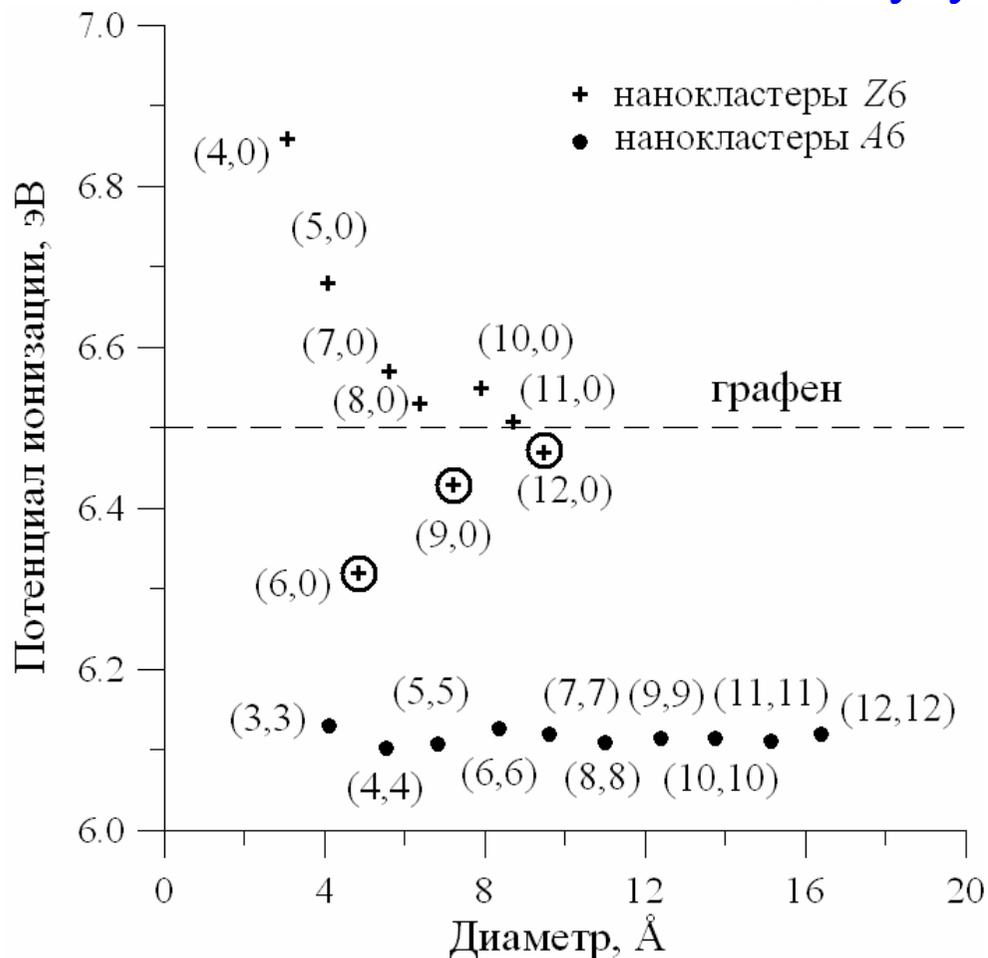


Сворачивание графеновой полосы в тубус



Зависимость
потенциала
ионизации
графена от
длины:
а) при
увеличении
длины в
направлении
параметра N ,
б) при
увеличении
длины в
направлении
параметра M

Работа выхода тубулярных нанокластеров



Потенциал ионизации тубулярных нанокластеров длиной ~ 100 Å и индивидуального графитового листа (параметр $N=9$, протяженность края вида *кресло* — ~ 100 Å)

Результаты расчета работы выхода

Тип трубки	Диаметр, Å	Базовый метод	Метод функционала плотности*, <i>ab initio</i> **
(3,3)	4,10	4,43	4,5**
(4,4)	5,52	4,5	4,55**
(5,5)	6,84	4,52	4,6** ; 4,68*
(6,6)	8,36	4,5	4,71* ; 4,86
(12,12)	16,30	4,5	4,66** ; 4,77*
графит	∞	-	4,66** ; 4,91*
(4,0)	3,34	5,25	5,95**
(5,0)	4,14	4,97	5,28**
(6,0)	4,84	4,63	4,90**
(7,0)	5,66	4,83	5,10** ; 5,45*
(8,0)	6,42	4,85	4,80**
(9,0)	7,20	4,73	4,6**
(10,0)	8,00	4,81	4,66** ; 5,25*
(12,0)	9,52	4,77	4,66** ; 4,73*

* Zhao J.//Phys.Rev.B.—2002.—V.65.—N.19.—P. 193401(4).

** Shan B.//Phys. Rev. Lett.—2005.—V.94.—N23.—P. 236602

Эксперимент:

для пучков нанотрубок — [4,8; 5,1] эВ;

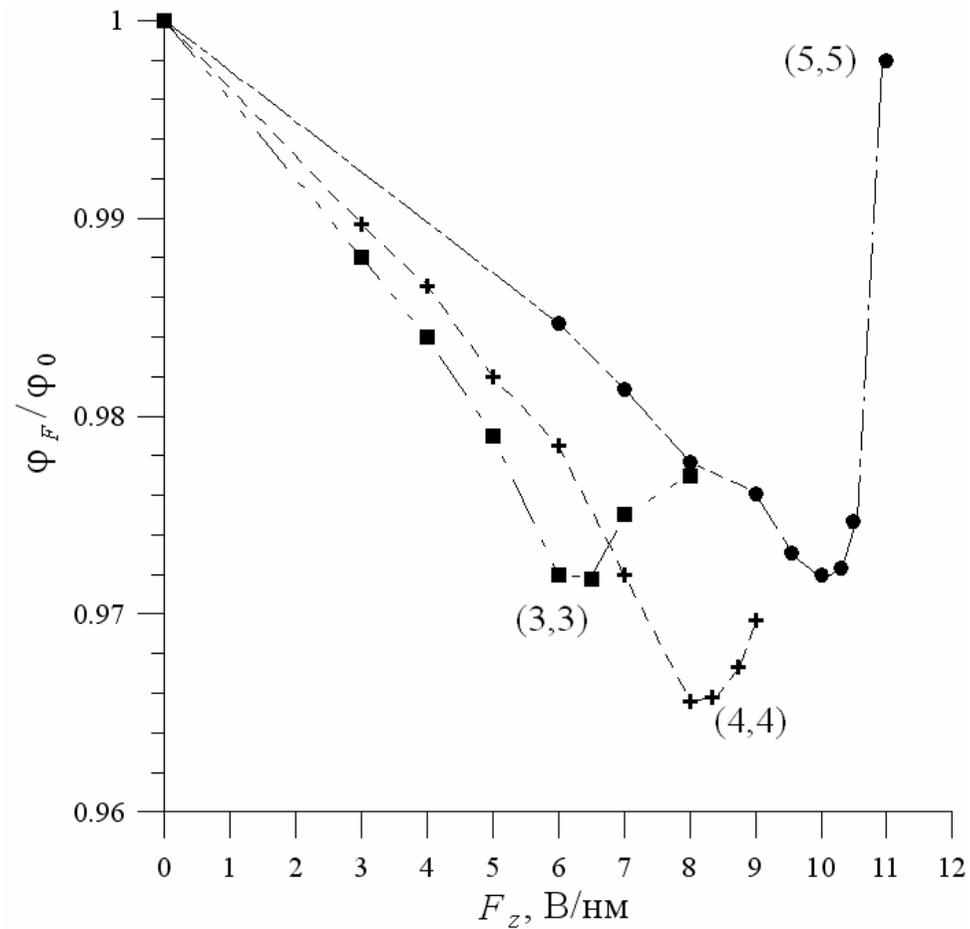
для индивидуальных трубок — 3,7 эВ; 4,5-5,0 эВ

Sun J.P., Zhang Z.X., Hou S.M. et al.// Appl. Phys.A: Mater.

Sci. Process.—2002.—V.75.—P.479-481.

Энергетические и эмиссионные параметры
тубулярных нанокластеров

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
Δφ, 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
Δφ, 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.

Спасибо за внимание!