

На правах рукописи

СОЛОВЬЕВ ИЛЬЯ АНДРЕЕВИЧ

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ТЕОРЕТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ
НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ АТОМНЫХ
КЛАСТЕРОВ, УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОДОВ**

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Константинов Олег Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Черепков Николай Алексеевич, Санкт-Петербургский Государственный Университет Аэрокосмического Приборостроения;

кандидат физико-математических наук, доцент Король Андрей Владимирович, Санкт-Петербургский Государственный Морской Технический Университет

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Политехнический Университет.

Защита состоится “__” _____ 2009 г. в __ часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 Учреждения Российской академии наук Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН по адресу:

ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН, ул.Политехническая, д.26, 194021 Санкт-Петербург, Россия.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по указанному адресу ученому секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан “__” _____ 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор

Сорокин Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей диссертационной работы является теоретическое изучение стабильности и роста углеродных нанотрубок, фуллеренсодержащих нанопроводов, и тесно связанных с ними атомных кластеров.

Нанотрубки, фуллерены и углеродсодержащие нанопровода имеют множество важных прикладных применений, многие из которых до сих пор исследованы не в полной мере. Например, высокая механическая прочность углеродных нанотрубок предопределила их использование для создания высокопрочных композитных материалов [1]. Благодаря уникальным электронным свойствам углеродсодержащие структуры используют в качестве полевых эмиттеров, зондов туннельных микроскопов [2]. Большая удельная поверхность и наличие внутренних полостей позволяет использовать углеродные нанотрубки и фуллерены в качестве аккумуляторов газов и сорбентов [3].

Из вышесказанного можно заключить, что в настоящее время изучение углеродсодержащих наносистем актуально и востребовано в различных отраслях науки и техники. Настоящая работа представляет собой теоретическое исследование свойств углеродсодержащих наноструктур, комбинирующее различные методы и затрагивающее важные неразрешенные вопросы фундаментальной и прикладной науки. Наиболее ярким примером служат нанотрубки, которые были открыты в 1991 году [4], но природа их роста до сих пор не понятна. Фуллеренсодержащие нанопровода были обнаружены относительно недавно [5], но открытым остается вопрос об их необычно большой анизотропии (отношение длины к ширине превышает 3000).

Атомные кластеры являются неотъемлемым элементом, участвующим в процессе синтеза как нанотрубок, так и нанопроводов, и поэтому их описание напрямую связано с детальным пониманием процессов роста. Одним из важных свойств кластеров являются так называемые магические числа, соответствующие размерам системы с повышенной устойчивостью. В настоящей работе рассмотрено несколько примеров металлических кластеров (натрия, магния, стронция), а также кластеры благородных газов. На этих примерах

проиллюстрировано соревнование различных факторов, влияющих на структуру кластеров, и продемонстрировано применение различных теоретических методов для описания кластерных структур.

Научная новизна работы состоит в решении конкретных задач:

- (i) Развить новую модель расчета энергий одностенных углеродных нанотрубок произвольной хиральности с замкнутой и открытой границами;
- (ii) Проанализировать влияние каталитических наночастиц на стабильность и энергетику растущих нанотрубок;
- (iii) На основе модельного расчета определить основные механические свойства одностенных нанотрубок (модуль Юнга и константу кривизны);
- (iv) Определить энергетически выгодные структуры элементарной ячейки фуллеренсодержащего нанопровода; Определить энергию присоединения молекул к различным кристаллическим граням нанопровода; Исследовать влияние эффекта взаимной поляризации молекул на выделенность роста нанопровода;
- (v) Развить кинетическую модель роста нанопроводов;
- (vi) Рассмотреть и изучить возможные реакции полимеризации в фуллеренсодержащих нанопроводах.
- (vii) Изучить особенности структуры и провести анализ энергий связи атомных кластеров на примере металлических кластеров (натрий, магний, стронций) и кластеров благородных газов, а также применимость различных теоретических методов для их описания.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней впервые произведено детальное исследование энергетики и стабильности углеродных нанотрубок и фуллеренсодержащих нанопроводов. Энергия играет определяющую роль в процессах роста, самоорганизации и стабильности наносистем, и

поэтому возможность предсказывать энергию системы имеет не только фундаментальное, но также крайне важное прикладное значение.

В работе развит новый метод расчета энергии одностенных углеродных нанотрубок произвольной хиральности, обладающих замкнутой и открытой границами. Важным применением этого метода, отмеченным в работе, является возможность детального расчета энергии нанотрубки в зависимости от ее параметров (радиус нанотрубки, хиральность), что является важным шагом в понимании процесса роста нанотрубок. По настоящий день причина роста нанотрубок понята не до конца. Существующие модели не в состоянии объяснить все экспериментально наблюдаемые особенности и зачастую зависят от большого числа параметров. Предложенный метод также позволяет рассчитывать упругие свойства одностенных нанотрубок, что и проиллюстрировано в работе.

В работе исследованы энергетика и процесс роста фуллеренсодержащих нанопроводов. Построена теоретическая модель, на основе которой объяснена аномально большая анизотропия экспериментально обнаруженных нанопроводов. Для описания взаимодействий в фуллеренсодержащих нанопроводах развит метод, который может быть использован для теоретического исследования наносистем со схожими взаимодействиями. Фуллеренсодержащие нанопровода обнаружены относительно недавно и могут обладать целым рядом применений. Одним из ярких применений является потенциальное применение в биологии, поскольку нанопровода имеют резко выраженную квази одномерную структуру, что важно при создании биологических наноигл. В отличие от нанотрубок, нанопровода получены без участия атомов металла, что крайне важно, поскольку активные металлы могут оказывать токсичное влияние при работе с живыми клетками.

В работе исследовано несколько типов атомных кластеров с целью продемонстрировать применимость различных теоретических подходов к описанию многоатомных систем. Для определения структуры кластеров в работе предложен новый алгоритм определения структуры энергетически выгодных

изомеров, основанный на динамическом поиске наиболее устойчивых структур в процессе синтеза. Основным преимуществом разработанного метода по сравнению с предложенными ранее является возможность изучать не только устойчивые геометрии кластеров, но также процесс их образования.

Основные положения, выносимые на защиту:

- (i) Структура металлических кластеров (на примере кластеров натрия, магния, стронция) в основном определяется квантовыми свойствами электронной подсистемы, а в случае кластеров благородных газов может быть описана классически;
- (ii) Выявлена зависимость энергии структуры одностенных углеродных нанотрубок от хиральности на основе расчета, проведенного с помощью модельных потенциалов порядка;
- (iii) Разработанная модель (модель жидкой поверхности), учитывающая особенности структуры и влияние каталитической наночастицы, позволяет описывать энергетику нанотрубок с относительной ошибкой, не превышающей 0.3 %;
- (iv) Продемонстрировано, что большая анизотропия структуры элементарной ячейки фуллеренсодержащего нанопровода определяется взаимодействием между молекулами C_{60} и органического растворителя;
- (v) Разработанная кинетическая модель роста фуллеренсодержащих нанопроводов объясняет выделенность направления роста нанопроводов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на девяти международных конференциях и симпозиумах, докладывалась на семинарах в Физико-Техническом Институте им. А.Ф. Иоффе, РАН; Петербургском Институте Ядерной Физики, РАН; Санкт-Петербургском Политехническом Университете; Санкт-Петербургском Государственном Университете.

Публикации. Настоящая диссертационная работа основана на оригинальных результатах, опубликованных в ведущих международных и Российских журналах, перечисленных в заключении к автореферату.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из вводной главы, четырех последующих глав, заключения и списка литературы. Она содержит 159 страниц текста, включая 34 рисунка и пять таблиц. Список цитируемой литературы содержит 216 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Вводной главе обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации.

Вторая глава посвящена описанию основных теоретических методов, использованных в работе. Изложение теоретических методов начинается с уравнение Шредингера в §2.1, которое точно описывает электронную и ионную структуру многочастичной системы. Важным упрощением при описании многочастичной системы является приближение Борна-Опенгеймера, рассмотренное в §2.2, позволяющее разделить движение электронной и ионной подсистем. Это приближение справедливо, поскольку масса типичного ядра в тысячи раз превосходит массу электрона. В §2.3 сформулированы основные ограничения, наложенные на электронную волновую функцию системы, такие как нормировка и антисимметричность.

Поскольку точное решение уравнения Шредингера представляет собой достаточно сложную математическую задачу, то для описания многочастичной системы необходимо использовать способы приближенного решения. Одним из таких методов является теория Хартри-Фока, рассмотренная в §2.4. Основная идея теории Хартри-Фока – заменить многочастичную задачу эффективной одночастичной и представить волновую функцию основного состояния системы в виде произведения одночастичных волновых функций ϕ_i , которые часто называют молекулярными орбиталями. Параграф 2.4 посвящен обсуждению

уравнения Хартри-Фока:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{U}_{ions} + \hat{U}_{HF}\right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (1)$$

где ε_i – энергия i -ой молекулярной орбитали. Каждый член в (1) имеет простую физическую интерпретацию. Первый и второй члены описывают кинетическую энергию i -ого электрона и его притяжение к атомным ядрам, соответственно. Потенциал \hat{U}_{HF} описывает среднее кулоновское и обменное взаимодействие i -ого электрона с другими электронами системы.

Для эффективного численного решения (1) молекулярные орбитали ϕ_i часто аппроксимируют линейной комбинацией наперед заданного ортонормированного базисного набора. Разложение имеет следующий вид:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad (2)$$

где коэффициенты $c_{\mu i}$ – коэффициенты разложения молекулярной орбитали, N – количество базисных функций. Базисное разложение волновой функции описано в §2.5 диссертации. При использовании базисного разложения решение (1) сводится к определению коэффициентов $c_{\mu i}$.

Теория Хартри-Фока не учитывает многоэлектронные корреляции. Учету этих поправок посвящены §2.6.1 и §2.6.2 работы, где рассмотрены основы теории возмущений и метода конфигурационного взаимодействия, соответственно. Метод теории возмущений учитывает многоэлектронные корреляции как малую поправку к основным взаимодействиям в системе. В рамках теории конфигурационного взаимодействия волновую функцию системы можно представить как определитель, полученный заменой нескольких занятых орбиталей в определителе Хартри-Фока виртуальными орбиталями.

Теория функционала плотности – альтернативный метод учета многоэлектронных корреляций описанный в §2.7. Теория функционала плотности (ТФП) учитывает многоэлектронные корреляции в системе через феноменологический функционал электронной плотности. Основное уравнение ТФП – уравнение Кона-Шама

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{U}_{ions} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc}\right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (3)$$

где первый член соответствует кинетической энергии i -го электрона, \hat{U}_{ions} описывает притяжение электрона к ядрам системы, \hat{V}_H – часть межэлектронного взаимодействия Хартри, определенная как

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность. \hat{V}_{xc} в (3) локальный обменно-корреляционный потенциал. Обменно-корреляционный потенциал определен как функциональная производная обменно-корреляционного функционала энергии:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (5)$$

В §2.7 выписаны выражения для обменно-корреляционных функционалов энергии, использованных в работе. Наиболее важными являются функционал Беке (B3LYP) и функционал Пердюю и Ванга (B3PW91). Для решения (3) в работе использовано базисное разложение (2).

В §2.8 описана желе модель, имеющая важное значение для понимания свойств металлических кластеров. Главная идея желе модели состоит в том, что электроны движутся в эффективном поле положительно заряженного ионного остова, при этом точная геометрия ионного остова не рассматривается.

В §2.9 обсуждается классический подход для описания структуры многочастичной системы. Классический подход полезен, когда взаимодействие между атомами можно параметризовать введением некоторого эффективного межатомного взаимодействия. В подразделе §2.9.1 описан парный потенциал Леннарда-Джонса, который использован в работе для описания взаимодействий Ван-дер-Ваальса. В подразделе §2.9.2 описан потенциал нековалентного взаимодействия между ароматическими углеводородами, описывающий межмолекулярные взаимодействия в фуллеренсодержащих нанопроводах. Потенциал нековалентного взаимодействия между ароматическими углеводородами складывается из взаимодействий Ван-дер-Ваальса и Кулона. Для системы, состоящей из молекул двух типов (A и B), в общем виде этот потенциал имеет вид

$$\begin{aligned}
U = & \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha < \beta}}^{N_A} \sum_{\substack{I \in \alpha \\ J \in \beta}} \left(\varepsilon^{(IJ)} \left[\left(\frac{\sigma^{(IJ)}}{r_{IJ}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma^{(IJ)}}{r_{IJ}} \right)^6 \right] + \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} \right) + \\
& + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha < \beta}}^{N_B} \sum_{\substack{i \in \alpha \\ j \in \beta}} \left(\varepsilon^{(ij)} \left[\left(\frac{\sigma^{(ij)}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma^{(ij)}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) + \\
& + \sum_{\alpha=1}^{N_A} \sum_{\beta=1}^{N_B} \sum_{\substack{I \in \alpha \\ J \in \beta}} \left(\varepsilon^{(IJ)} \left[\left(\frac{\sigma^{(IJ)}}{r_{IJ}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma^{(IJ)}}{r_{IJ}} \right)^6 \right] + \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} \right), \quad (6)
\end{aligned}$$

где N_A и N_B – полное число молекул типа A и B в системе; α и β – индексы нумерующие молекулы. Индексы I, J нумеруют атомы внутри молекул A , а индексы i, j – внутри молекул B . $(\varepsilon^{(IJ)}$ и $\sigma^{(IJ)})$, $(\varepsilon^{(ij)}$ и $\sigma^{(ij)})$ и $(\varepsilon^{(Ij)}$ и $\sigma^{(Ij)})$ – параметры взаимодействия Ван-дер-Ваальса для двух атомов из различных молекул типа A - A , B - B и A - B соответственно. ε – глубина потенциала ($\varepsilon > 0$), σ – длина связывания. Следует отметить что для фуллеренсодержащих нанопроводов парциальные атомные заряды q значительно меньше единицы, что может привести к заметному уменьшению кулоновского взаимодействия по сравнению с взаимодействием Ван-дер-Ваальса.

Подраздел §2.9.3 посвящен обсуждению потенциалов порядка. Для описания структуры углеродных систем (нанотрубок, фуллеренов) в работе использованы эмпирические потенциалы Терцева и Бреннера. Оба потенциала являются многочастичными потенциалами, и имеют следующий вид:

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - b_{ij} f_A(r_{ij})]. \quad (7)$$

$f_C(r_{ij})$ – функция отсечки, которая ограничивает взаимодействие атома с ближайшим окружением. Функции $f_R(r_{ij})$ и $f_A(r_{ij})$ – описывают отталкивание и притяжение между атомами, соответственно. Фактор b_{ij} в (7) – так называемый связанно-упорядоченный член, который учитывает положение соседних атомов относительно атомов с индексами i и j .

Третья глава посвящена теоретическому изучению структуры и энергии кластеров натрия, магния, стронция и благородных газов. Параграф 3.1 содержит обзор теоретических и экспериментальных исследований свойств и структуры атомных кластеров. Для определения структуры кластеров в ра-

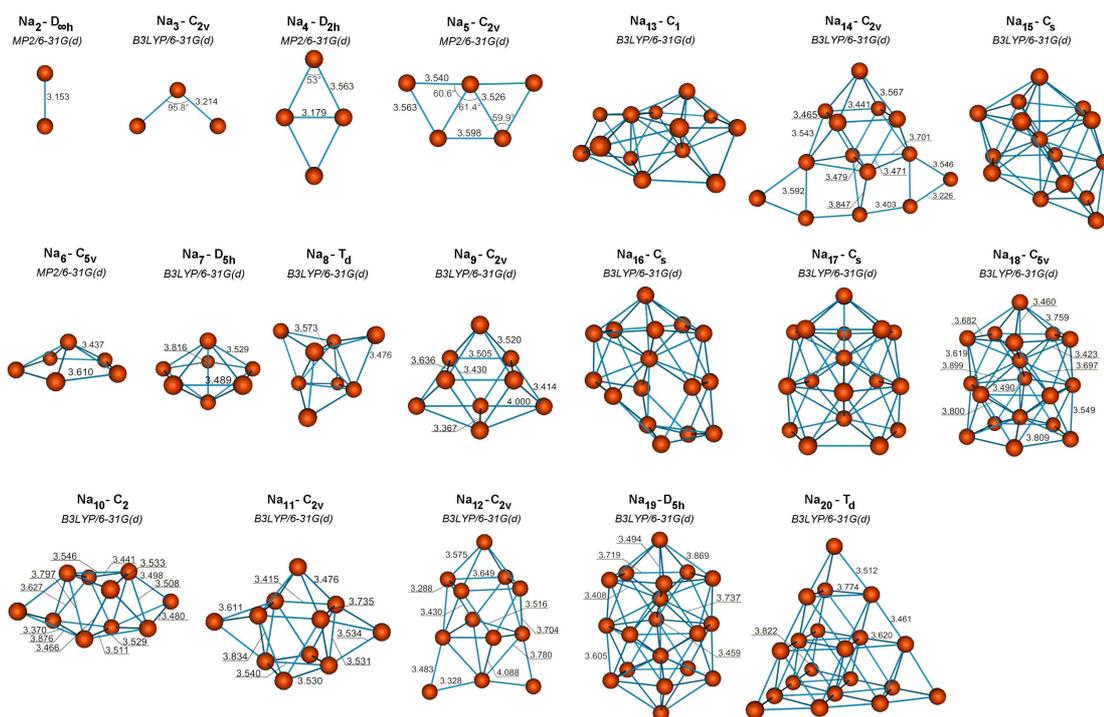


Рис. 1: Оптимизированные геометрии нейтральных кластеров натрия $\text{Na}_2 - \text{Na}_{20}$. Межатомные расстояния приведены в ангстремах. Надпись над каждым кластерным изображением указывает точечную группу симметрии кластера и метод расчета его структуры.

боте предложен новый алгоритм определения структуры энергетически выгодных кластеров, основанный на динамическом поиске наиболее устойчивых кластерных изомеров в процессе синтеза.

Параграф [3.2](#) посвящен изучению структуры и энергетики кластеров натрия. Результат оптимизации геометрии нейтральных кластеров натрия показан на Рис. 1. Оптимизация структуры кластеров натрия проводилась с использованием теории функционала плотности (метод B3LYP) и теории возмущений второго порядка (метод MP2). Из Рис. 1 видно что кластеры Na_8 и Na_{20} имеют повышенную точечную группу симметрии T_d по сравнению с другими кластерами. Этот результат находится в качественном согласии с предсказанием желе модели, в соответствии с которым кластеры с 8, 20, 34, 40..., делокализованными электронами соответствующих заполненным электронными оболочками: $1s^2 1p^6$, $1d^{10} 2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, ... имеют сферическую форму.

В [§3.2](#) проанализированы энергии связи на атом для нейтральных и

однократно-заряженных кластеров натрия, рассчитанные с использованием различных теоретических методов. Показано, что значения энергии, полученные в рамках теории Хартри-Фока, значительно отличаются от данных, полученных в рамках теории возмущений, теории функционала плотности и конфигурационного взаимодействия, указывая на значимость много электронных корреляций в металлических кластерах и необходимость аккуратного учета квантовых свойств системы.

В параграфе [3.3](#) изучены кластеры магния. Проанализирована структура, энергетика и магические числа в кластерах магния, включающих до 21 атома. Следует отметить, что оптимизированные структуры небольших нейтральных кластеров магния и натрия значительно отличаются друг от друга. Например, оптимизированные кластеры натрия с $N \leq 5$ имеют плоскую структуру (см Рис. 1), в то время как кластеры магния являются трехмерными уже при $N = 4$, образуя структуры, схожие с кластерами Ван-дер-Ваальса.

Параграф [3.4](#) посвящен изучению структуры и энергетики кластеров стронция. В процессе роста кластеров стронция небольшого размера основной является структура икосаэдра, вызванная sp-d гибридизацией электронов в системе.

Параграф [3.5](#) посвящен изучению структуры и энергетики кластеров благородных газов. В этом разделе работы изучены различные пути процесса роста кластеров благородных газов и определены наиболее устойчивые изомеры, включающие в себя до 150 атомов. Взаимодействие в кластерах благородных газов описано с помощью классического потенциала Леннарда-Джонса, поскольку электроны в системе локализованы вблизи атомов.

Четвертая глава посвящена теоретическому изучению структуры, энергетики и роста фуллеренсодержащих нанопроводов. Параграф [4.1](#) содержит обзор недавних экспериментальных работ, в которых впервые были обнаружены фуллеренсодержащие нанопровода, выращенные из раствора фуллеренов в 1,2,4-триметилбензоле (1,2,4-ТМБ). В [§4.2](#) описаны основные экспериментальные факты о нанопроводах, и указаны основные методы исследования их

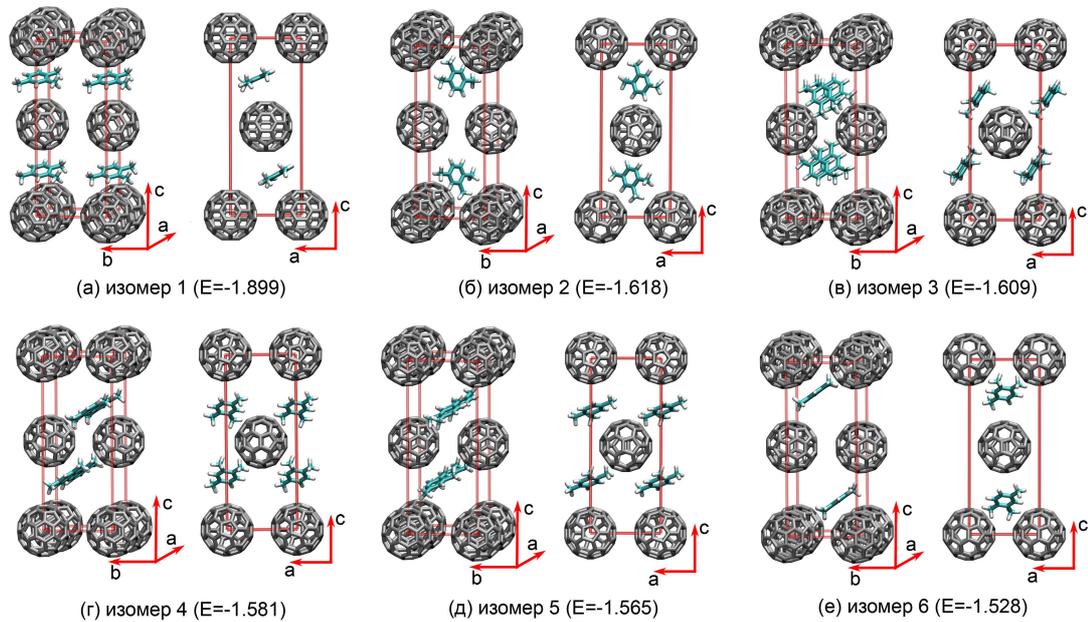


Рис. 2: Энергетически выгодные структуры оптимизированной ячейки фуллеренсодержащего нанопровода, полученные с помощью программы MBNExplorer. Числа в скобках под изображениями показывают энергии соответствующих структур (в эВ). Система координат, использованная в расчете, также указана.

структуры.

В §4.3 проведен расчет структуры элементарной ячейки нанопровода. На Рис. 2 показаны структуры стабильных низкоэнергетических изомеров элементарной ячейки нанопровода с соответствующими значениями энергии. Структура элементарной ячейки определяется относительной ориентацией молекул C_{60} и 1,2,4-ТМБ, а также положением молекул 1,2,4-ТМБ внутри ячейки.

Энергия присоединения элементарной ячейки вдоль различных кристаллографических направлений нанопровода определяет его кристаллическую структуру. На Рис. 3 показана энергия присоединения ε_i^0 ($i=a,b,c$) элементарной ячейки к бесконечно длинному кристаллу, имеющему 3×3 и 4×4 элементарных ячеек в поперечном сечении. По сравнению с ε_a^0 и ε_b^0 значение ε_c^0 всегда выше, откуда можно предположить, что рост вдоль оси c - затруднен, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

В зависимости от типа изомера (см. Рис. 2), наименьшая энергия присоединения элементарной ячейки соответствует направлениям роста a - или b -.

Разница энергии присоединения для а и b: $\Delta = \varepsilon_a^0 - \varepsilon_b^0$ может быть достаточно заметной, например $\Delta = -0.30$ эВ для изомера 1 и $+0.15$ эВ для изомера 6, что приводит к образованию кристалла с заметной анизотропией в одном направлении. Для изомера 1 это направление а, а для изомера 6 – направление b.

В параграфе 4.4 исследовано влияние взаимной поляризации молекул в процессе динамического роста нанопроводов. Установлено, что эффект поляризации оказывает незначительное влияние на выделенность направления роста нанопровода.

В параграфе 4.5 изучена связь энергии присоединения элементарной ячейки к нанопроводу и скорости роста нанопровода. В этом параграфе построена кинетическая модель роста цилиндрически симметричного нанопровода и установлено, что энергия десорбции молекул в поперечном направлении E_r определяет отношение ширины нанопровода к его длине, а энергия десорбции в продольном направлении – скорость роста нанопровода. В параграфе 4.5 получено уравнение, описывающее анизотропию нанопровода, и показано, что разница в энергии десорбции в 0.2 эВ достаточна для объяснения anomalously большой анизотропии роста.

В последнем параграфе 4.6 четвертой главы изучено несколько возможных реакций полимеризации нанопроводов. Полимеризация нанопроводов была обнаружена при исследовании влияния нагрева в воздухе и влияния растворителя на образец нанопровода. Было установлено, что материал является

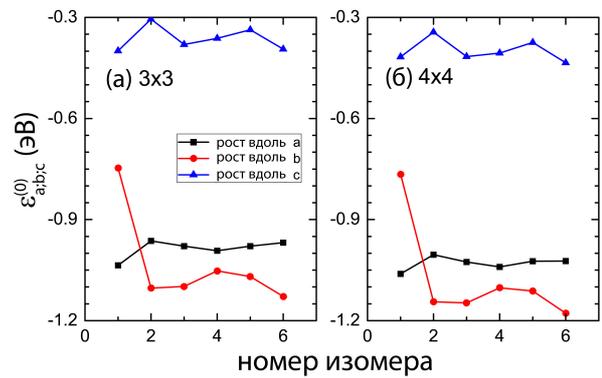


Рис. 3: Энергия присоединения элементарной ячейки к бесконечно длинному кристаллу, имеющему (а) 3×3 и (б) 4×4 элементарных ячеек в поперечном сечении, рассчитанная для различных изомеров элементарной ячейки. Квадраты, круги и треугольники соответствуют энергиям присоединения элементарной ячейки вдоль осей а-, b- и с- нанопровода.

высокоустойчивым к воздействию воздуха, на что указывает отсутствие изменения морфологии кристалла, его цвета и веса. Интересно, что свежеполученный материал растворим в различных органических растворителях в больших количествах, что указывает на послеростовые химические превращения в системе с течением времени. В параграфе 4.6 рассчитана структура продуктов возможных реакций полимеризации, а также соответствующий им тепловой выход реакций.

Пятая глава посвящена изучению структуры и энергетики углеродных нанотрубок. Параграф 5.1 содержит обзор теоретических и экспериментальных работ по исследованию свойств и структуры углеродных нанотрубок.

В параграфе 5.2 сформулированы основные положения о хиральности нанотрубок. В параграфах 5.3-5.4 представлена модель жидкой поверхности для расчета энергии углеродных нанотрубок. В подразделе 5.3 выведено уравнение

$$E = \sqrt{3} \left[\frac{3\langle a \rangle^2 \sigma}{4} + \frac{\pi^2 \epsilon_c}{n^2 + m^2 + nm} \right] (N + 2(\alpha - 1)(n + m)), \quad (8)$$

описывающее полную энергию нанотрубки с открытой границей с хиральностью (n, m) . Как следует из (8) энергия нанотрубки зависит от плотности энергии на атом σ , удельной энергии кривизны ϵ_c и параметра α , определенного как отношение площадей на атом на границе нанотрубки и во внутренней части. N в (8) – полное число атомов в системе, $\langle a \rangle$ – средняя длина связи в нанотрубке. В подразделе 5.4 модель жидкой поверхности рассмотрена в применении к нанотрубкам с закрытой границей. Для нанотрубок с закрытой границей полная энергия может быть рассчитана по формуле:

$$E = \sqrt{3} \left[\frac{3\langle a \rangle^2 \sigma}{4} + \frac{\pi^2 \epsilon_c}{n^2 + m^2 + nm} \right] (N + (\alpha - 1)(n + m)) + \frac{3\langle a \rangle^2 \sigma}{2\pi} (1 - \gamma)(n^2 + m^2 + nm) + 2\pi(\epsilon_c^{cap} - \epsilon_c \gamma). \quad (9)$$

Два последних члена в (9) описывают энергию замыкающей шапки в нанотрубке, а первый член – энергию нанотрубки с одной открытой границей. Таким образом, энергия нанотрубки с закрытой границей определяется пятью параметрами: плотностью энергии на атом σ , удельной энергией кривизны ϵ_c и ϵ_c^{cap} , а также параметрами α и $1/\gamma$, определяющими отношение площади атома на

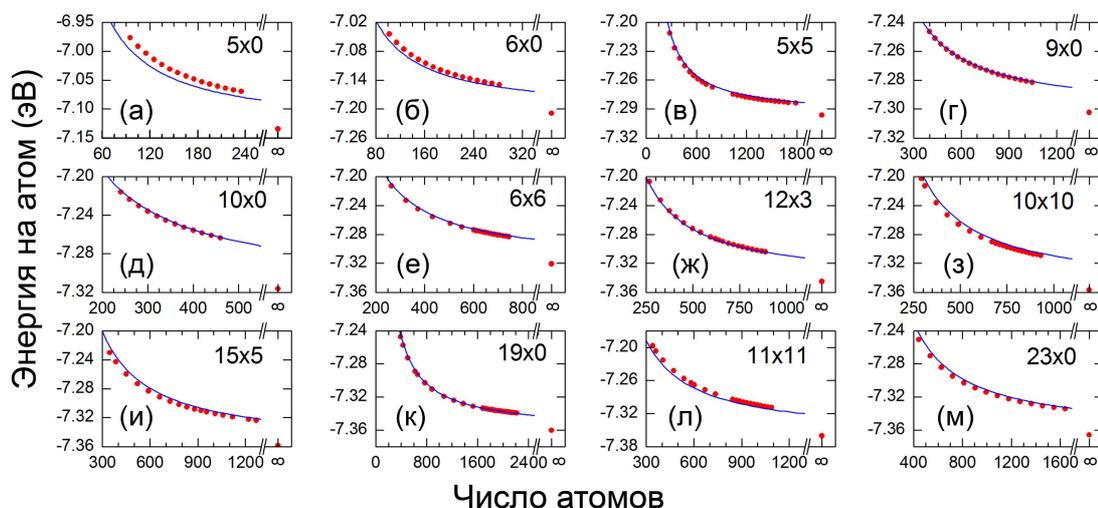


Рис. 4: (а)-(м): сравнение энергий связи на атом для нанотрубок с закрытой границей, рассчитанных при использовании потенциала Бреннера, и значений, полученных из модели жидкой поверхности. Кривые соответствуют значениям, предсказанным моделью, а точки соответствуют рассчитанным значениям.

границе и атома в шапке к площади внутри нанотрубки. Параметры модели жидкой поверхности получены в параграфе 5.5.

В параграфе 5.6 проанализирована энергия связи на атом одностенных нанотрубок с открытой и закрытой границами. Рисунок 4 показывает энергии связи на атом, рассчитанные для нанотрубок с закрытой границей с использованием потенциала Бреннера и модели жидкой поверхности (9). Рисунок показывает, что энергия связи на атом для нанотрубок с закрытой границей уменьшается с ростом длины нанотрубки, что демонстрирует тот факт, что длинные нанотрубки энергетически более выгодны, чем короткие. Относительное отклонение энергии связи на атом, рассчитанной с помощью потенциала Бреннера и в рамках модели жидкой поверхности, для нанотрубок с закрытой границей не превосходит 0.3 %, что соответствует абсолютной разнице в энергии меньше 0.01 эВ (~ 116 К). Эта разница в энергии намного меньше энергии тепловых колебаний в системе, если принять во внимание, что рост нанотрубок происходит при типичных температурах около 700-1200 К (см. например [6]).

В параграфе 5.7 обсуждаются различия между потенциалами Бреннера и Терцева при расчете углеродных нанотрубок. Для определения степени при-

менимости потенциалов к описанию углеродных нанотрубок в §5.5 произведен расчет и сравнение упругих характеристик (модуль Юнга, константа кривизны) нанотрубок в рамках различных методов. На основе сравнения установлено, что оба потенциала адекватно описывают упругие свойства нанотрубок.

В параграфе 5.8 изучено влияние каталитических наночастиц на энергетику нанотрубок. Для того чтобы понять, как взаимодействие нанотрубки с каталитической наночастицей влияет на стабильность системы, была использована модель, развитая в [7]. Показано, что каталитическая наночастица значительно меняет энергию связи на атом нанотрубки. Установлено, что при слабом взаимодействии каталитической наночастицы с нанотрубкой (при энергии на атом $\lesssim 1$ эВ), присоединение дополнительного атома к нанотрубке энергетически выгодно, в то время как при увеличении взаимодействия (при энергии на атом $\gtrsim 1$ эВ), выгодным становится развал нанотрубки.

В **Заключении** обобщены основные результаты работы:

- Рассчитана структура устойчивых нанотрубок различной хиральности с использованием модельных многоцентровых потенциалов порядка Бреннера и Терцева. На основе расчета разработана теоретическая модель (модель жидкой поверхности), способная предсказывать энергии одностенных углеродных нанотрубок при известных хиральности и полном числе атомов в системе.
- Модель жидкой поверхности предложена для открытых и закрытых нанотрубок. Установлены параметры модели жидкой поверхности, и проанализирована точность модели. Показано, что модель жидкой поверхности позволяет предсказывать энергию связи нанотрубки с относительной точностью 0.3 %, что соответствует разнице энергии меньшей 0.01 эВ.
- Рассмотрено влияние каталитических наночастиц, на энергетику растущих нанотрубок. Показано, что каталитические наночастицы значительно меняют энергию связи на атом нанотрубок. Установлено, что при слабом взаимодействии каталитической наночастицы с нанотрубкой (энер-

гия на атом $\lesssim 1$ эВ), присоединение дополнительного атома к нанотрубке энергетически выгодно, в то время как при увеличении взаимодействия (энергия на атом $\gtrsim 1$ эВ), выгодным становится развал нанотрубки.

- Проанализированы упругие свойства нанотрубок и произведено сравнение с имеющимися экспериментальными результатами и данными более ранних теоретических расчетов. Для одностенной углеродной нанотрубки определены модуль Юнга и константа кривизны.
- Для фуллеренсодержащих нанопроводов рассчитаны возможные топологии элементарной ячейки. Для рассчитанных изомеров элементарной ячейки нанопровода исследована энергия присоединения молекул к различным кристаллическим граням нанопровода.
- Построена кинетическая модель роста фуллеренсодержащих нанопроводов. Получены зависимости анизотропии фуллеренсодержащего нанопровода от энергии десорбции молекул к поверхности, демонстрирующие, что анизотропия может достигать значения 3000 и более для реалистичных значений энергии десорбции.
- Рассмотрены некоторые возможные реакции полимеризации в фуллеренсодержащих нанопроводах. Для наиболее вероятных реакций рассчитан тепловой выход реакций и структура продуктов реакций.
- Изучены особенности структуры атомных кластеров на примере металлических кластеров (натрий, магний, стронций) и кластеров благородных газов. Показано, что для адекватного теоретического описания металлических кластеров необходимо использовать квантово-механический метод, учитывающий многоэлектронные корреляции в системе, в то время как кластеры благородных газов могут быть описаны классически. Для небольших кластеров магния и стронция показано, что межатомное связывание имеет некоторые особенности связывания Ван-дер-Ваальса из-за заполненных электронных оболочек у каждого отдельного атома,

в то время как уже для небольших кластеров натрия отчетливо наблюдаются металлические свойства.

- Исследованы зависимости энергии связи на атом для кластеров натрия, магния, стронция и кластеров благородных газов. На основе анализа энергии связи на атом установлена последовательность магических чисел кластеров и проведено сравнение с результатами эксперимента.

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

- [A1] *Solov'yov I. A., Solov'yov A. V., Greiner W.* Chemical Physics: New Research / Ed. by A. Linke. — New York, Nova Science Publishers Inc, 2006. — Pp. 89–127.
- [A2] Конформационные свойства полипептидов глицина / А. В. Якубович, И. А. Соловьев, А. В. Соловьев, В. Грайнер // *Хим. Физ.* — 2006. — Т. 25. — С. 11–23.
- [A3] К теории фрагментации биомолекул: фрагментация дипептида аланина вдоль полипептидной цепи / И. А. Соловьев, А. В. Якубович, А. В. Соловьев, В. Грайнер // *ЖЭТФ.* — 2006. — Т. 103. — С. 463–471.
- [A4] Поверхность потенциальной энергии полипептидных цепочек аланина / И. А. Соловьев, А. В. Якубович, А. В. Соловьев, В. Грайнер // *ЖЭТФ.* — 2006. — Т. 102. — С. 314–326.
- [A5] *Соловьев И. А.* Расчет и сравнение атомных кластеров // *Окно в микромир.* — 2003. — Т. 2. — С. 26–(1–4).
- [A6] Strontium clusters: Electronic and geometry shell effects / A. G. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner // Latest Advances in Atomic Cluster Collisions: Structure and Dynamics from the Nuclear to the Biological Scale / Ed. by A. Solov'yov, J.-P. Connerade. — London, Imperial College Press, 2008. — Pp. 105–127.

- [A7] Interplay of electronic and geometry shell effects in properties of neutral and charged Sr-clusters / A. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner // *Phys. Rev. A.* — 2007. — Vol. 75. — Pp. 053201–(1–13).
- [A8] Liquid surface model for carbon nanotube energetics / I. A. Solov'yov, M. Mathew, A. V. Solov'yov, W. Greiner // *Phys. Rev. E.* — 2008. — Vol. 78. — Pp. 051601–(1–13).
- [A9] *Solov'yov I. A., Solov'yov A. V., Greiner W.* Fusion process of Lennard-Jones clusters: global minima and magic numbers formation // *Int. J. Mod. Phys. E.* — 2004. — Vol. 13, no. 4. — Pp. 697–736.
- [A10] Cluster growing process and a sequence of magic numbers / I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Vol. 90. — Pp. 053401–(1–4).
- [A11] *Соловьев И. А., Семенихина В. В., Оболенский О. И. et al.* Компьютерный пакет программ MBN Explorer 1.0.0. — разработка группы теоретической атомной физики. — 2008.
- [A12] *Solov'yov I. A., Solov'yov A. V., Greiner W.* Structure and properties of small sodium clusters // *Phys. Rev. A.* — 2002. — Vol. 65. — Pp. 053203–(1–19).
- [A13] On the applicability of jellium model to the description of alkali clusters / A. Matveentsev, A. Lyalin, I. Solov'yov et al. // *Int. J. of Mod. Phys. E.* — 2003. — Vol. 12. — Pp. 81–107.
- [A14] Uncovering a solvent-controlled preferential growth of buckminsterfullerene (C₆₀) nanowires / J. Geng, I. A. Solov'yov, W. Zhou et al. // *Submitted to the J. Phys. Chem. C.* — 2008.
- [A15] The fullerene-based C₆₀TMB nanowires: Transition from single nanocrystals to 1D nanopolymers / J. Geng, I. A. Solov'yov, D. Reid et al. // *Submitted to Angew. Chem. Int. Ed.* — 2008.

- [A16] On the possibility of the electron polarization to be the driving force for the C₆₀-TMB nanowire growth / I. A. Solov'yov, J. Geng, A. V. Solov'yov, B. F. G. Johnson // *Submitted to the Chem. Phys. Lett.* — 2008.
- [A17] Evolution of the electronic and ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size / A. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner // *Phys. Rev. A.* — 2003. — Vol. 67. — Pp. 063203–(1–13).

Список литературы

- [1] Treacy M. M. J., Ebbensen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // *Nature.* — 1996. — Vol. 381. — Pp. 678–680.
- [2] Mechanical and electrical properties of nanotubes / J. Bernholc, D. Brenner, M. Buongiorno Nardelli et al. // *Annu. Rev. Mater. Res.* — 2002. — Vol. 32. — Pp. 347–375.
- [3] Магнитные свойства ферромагнитных наночастиц Fe₃C, капсулированных в углеродных нанотрубках / С. В. Комогорцев, Р. С. Исхаков, А. Д. Балаев и др. // *ФТТ.* — 2007. — Т. 49. — С. 700–703.
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* — 1991. — Vol. 354. — Pp. 56–58.
- [5] Crystal structure and growth mechanism of unusually long fullerene (C₆₀) nanowires / J. Geng, W. Zhou, P. Skelton et al. // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130. — Pp. 2527–2534.
- [6] Synthesis of high purity single-walled carbon nanotubes in high yield / J. Geng, C. Singh, D. S. Shephard et al. // *Chem. Comm.* — 2002. — Vol. 10. — Pp. 2666–2667.
- [7] Капельная модель атомного кластера на поверхности твердого тела / В. В. Семенихина, А. Г. Лялин, А. В. Соловьев, В. Грайнер // *ЖЭТФ.* — 2008. — Т. 133. — С. 781–793.