

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ АППАРАТ

1. Метод сильной связи Харрисона в модификации Гудвина, **адаптированный для изучения финитных объектов** – нанокластеров, в частности углеродных и содержащих связи типа *C-N* и/или *Si-C*.

Полная энергия E_{tot} кластера рассчитывается как сумма:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{bond}}, \quad (1.15)$$

где E_{rep} – феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межъядерное взаимодействия, E_{bond} – энергия заполненных уровней электронного спектра, образованного собственными значениями гамильтониана.

Диагональные элементы гамильтониана суть атомные термы, а недиагональные элементы определяются выражением:

$$V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = V_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_1} \exp \left\{ p_1 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}, \quad (1.11)$$

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

$$E_{\text{rep}} = \sum_{i < j} V_{\text{rep}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1.13)$$

где i, j – номера взаимодействующих атомов; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – декартовы координаты.

Функция V_{rep} рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{rep}}(\mathbf{r}) = p_5 \left(\frac{p_3}{r} \right)^{p_6} \exp \left\{ p_6 \left[- \left(\frac{r}{p_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{p_4} \right] \right\}. \quad (1.14)$$

Суть предложенной адаптации заключается в нахождении набора 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 $C-C$ связь нанокластера, будем называть *характеристическими параметрами*.

Характеристические параметры являются решением минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_{\mathbf{A}} \max_{\mathbf{A}} S(\mathbf{A}), \quad \text{где} \quad S(\mathbf{A}) = \sum_{i=1}^2 |r_i - r_i^0| + |IP - IP^0| + |E_g - E_g^0|, \quad (1.22)$$

$\mathbf{A} = (\epsilon_s, \epsilon_p, V_{ss\sigma}^0, V_{sp\sigma}^0, V_{pp\sigma}^0, V_{pp\pi}^0, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$ – вектор варьируемых параметров, $\{r_i\}$ – множество $C-C$ длин связей, $\{r_i^0\}$, IP^0 , E_g^0 – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений.

Таблица 1.1
Характеристические параметры для $C-C$ 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

Таблица 6.1

Атомные термы и недиагональные матричные элементы гамильтониана (эВ)

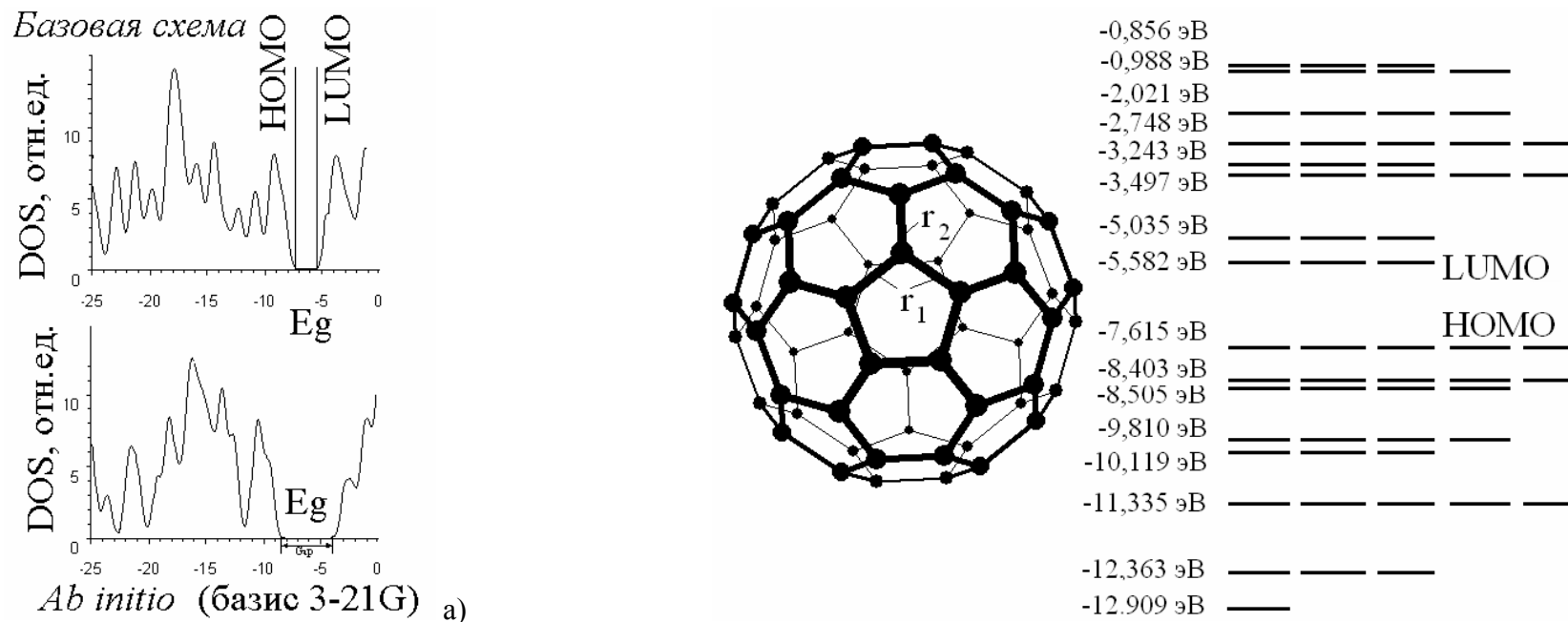
Связь	ϵ_s	ϵ_p	$V_{ss\sigma}^0$	$V_{sp\sigma}^0$	$V_{pp\sigma}^0$	$V_{pp\pi}^0$
$C-N$	–	-7,2	0	0	5,1	-7,1
$Si-C$	-5,25	-0,811	-4,8	4,3	4,75	-2,6

Таблица 6.2

Параметры p_n функций энергии межатомного взаимодействия (1.11) и (1.14)

Связь	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
$C-N$	3	2,32	1,54	22,9	4	8
$Si-C$	2,796	2,15	1,92	22	10,92	4,455

Решение тестовой задачи. Фуллерен C₆₀



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

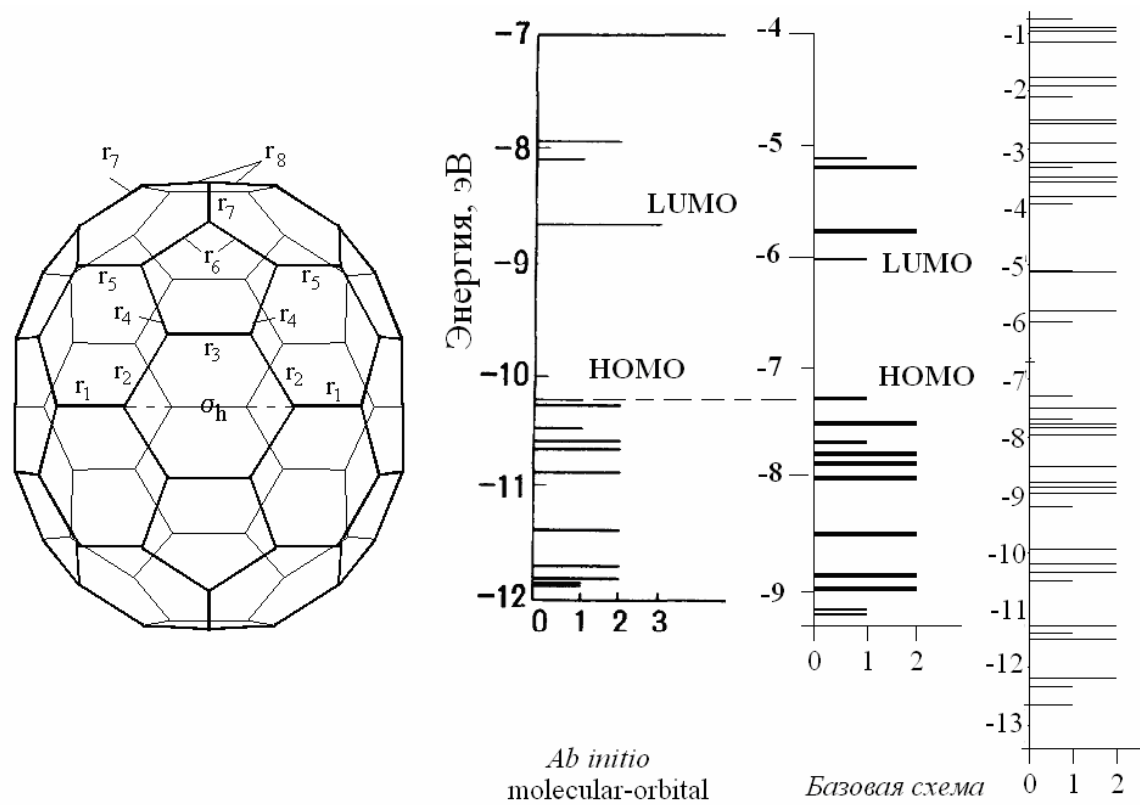
Таблица 1.2

Некоторые характеристики фуллерена C₆₀ (I_h)

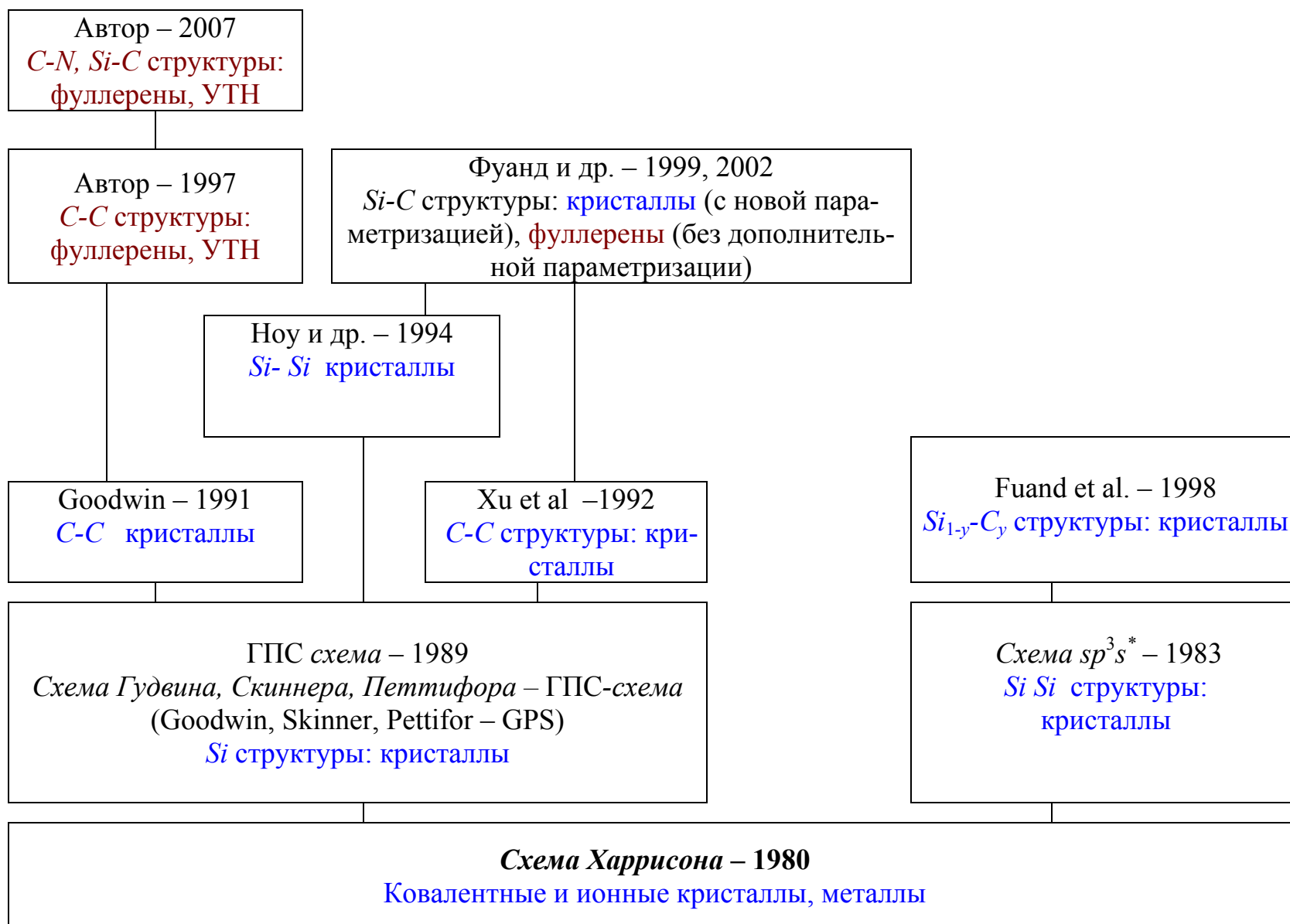
Параметры	Эксперимент	Ab initio	Базовый метод
r ₁ , Å	1,45 ± 0,01	1,45	1,45
r ₂ , Å	1,40 ± 0,01	1,39	1,40
IP, эВ	7,6	7,58; 7,62	7,61
E _g , эВ	1,7 ÷ 2,35	2,15; 1,5	2,0

Решение тестовой задачи. Фуллерен C_{70}

Таблица 1.3

Фуллерен C_{70} и спектр π -электроновНекоторые характеристики фуллерена C_{70} (D_{5h})

Параметры	Эксперимент	Метод Хартри-Фока	<i>Ab initio</i> molecular-orbital	Базовая схема
$r_1, \text{Å}$	1,41 1,46	1,475	1,48	1,45
$r_2, \text{Å}$	1,39 1,42	1,407	1,44	1,42
$r_3, \text{Å}$	1,47 1,44	1,415	1,45	1,43
$r_4, \text{Å}$	1,46 1,43	1,457	1,46	1,45
$r_5, \text{Å}$	1,37 1,37	1,37	1,41	1,40
$r_6, \text{Å}$	1,47 1,45	1,45	1,46	1,45
$r_7, \text{Å}$	1,37 1,38	1,38	1,41	1,40
$r_8, \text{Å}$	1,464 1,46	1,46	1,47	1,45
IP, эВ	7,3	-	10,2	7,29
E_g , эВ	-	-	1,55	1,29



Модификации схемы сильной связи Харрисона

2. Модифицированная эмпирическая модель углеродных тубулярных нерегулярных нанокластеров

Полная энергия финитного углеродного тубулярного нанокластера есть многочлен, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый в результате обработки экспериментальных данных:

$$E_{\text{tot}} = \sum K_r (r - r_0)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right) \quad (1.28)$$

Здесь первое слагаемое учитывает изменение длин связей в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ($r_0 = 1,42 \text{ \AA}$), второе – изменение углов между связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_0 = 120^\circ$), а третье – взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда – Джонса); K_r , K_θ , K_a , K_b – весовые коэффициенты.

Весовые коэффициенты суть решение минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_A \max S(A), \quad \text{где } S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_i - r_i^0|, \quad (1.29)$$

где $\{r_i\}$ – множество C-C длин связей, $\{r_i^0\}$ – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений, $A = (K_r, K_\theta, K_a, K_b)$ – вектор варьируемых параметров. Множество $\{r_i\}$ находилось минимизацией полной энергии (1.28) нанотрубки по координатам всех атомов. В качестве известных значений $\{r_i^0\}$ взяты экспериментальные и теоретические данные о геометрических размерах и длинах связей нанотрубок.

Таблица 1.5

Диаметры нанотрубок, измеренные и рассчитанные

Трубка	Графеновая модель	Экспериментальные данные	Полуэмпирические модели, <i>ab initio</i>	Модифицированная эмпирическая модель
(4,0)	0,313 нм	0,33 нм	0,317	0,336 нм
(5,5)	0,678	–	0,69; 0,686	0,685
(8,8)	1,085	–	1,098	1,092
(10,10)	1,356	1,36	1,37	1,360
(17,0)	1,331	1,35	1,374	1,337
(18,0)	1,409	1,43	1,427	1,422

Графеновая модель: $R = a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)} / \pi$ ($a = 1,42\text{Å}$)

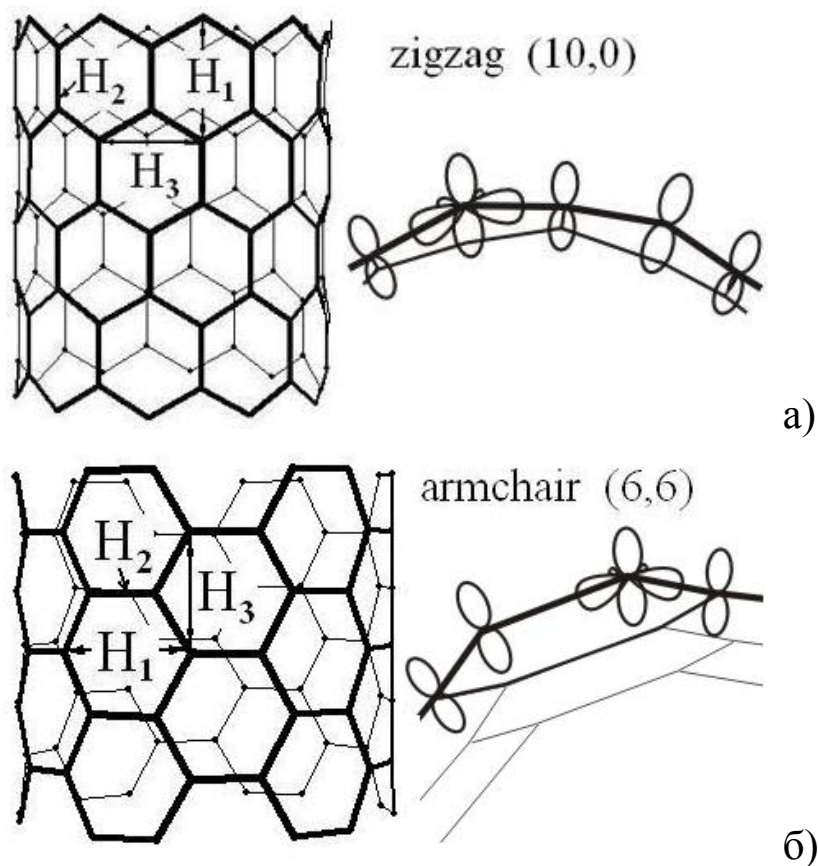
В результате решения минимаксной задачи (1.29) получены следующие значения весовых коэффициентов:

$$K_r = 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad K_\theta = 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2},$$

$$K_a = 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, \quad K_b = 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}.$$

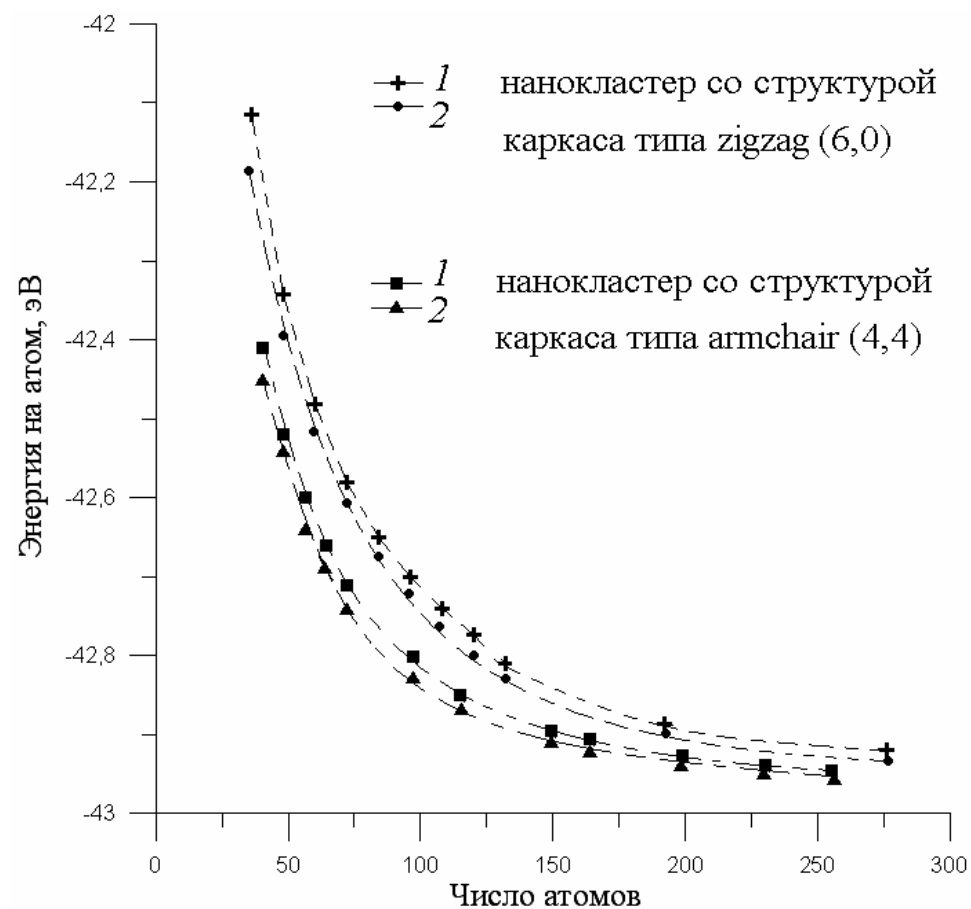
(1.30)

3. Трехпараметрический метод

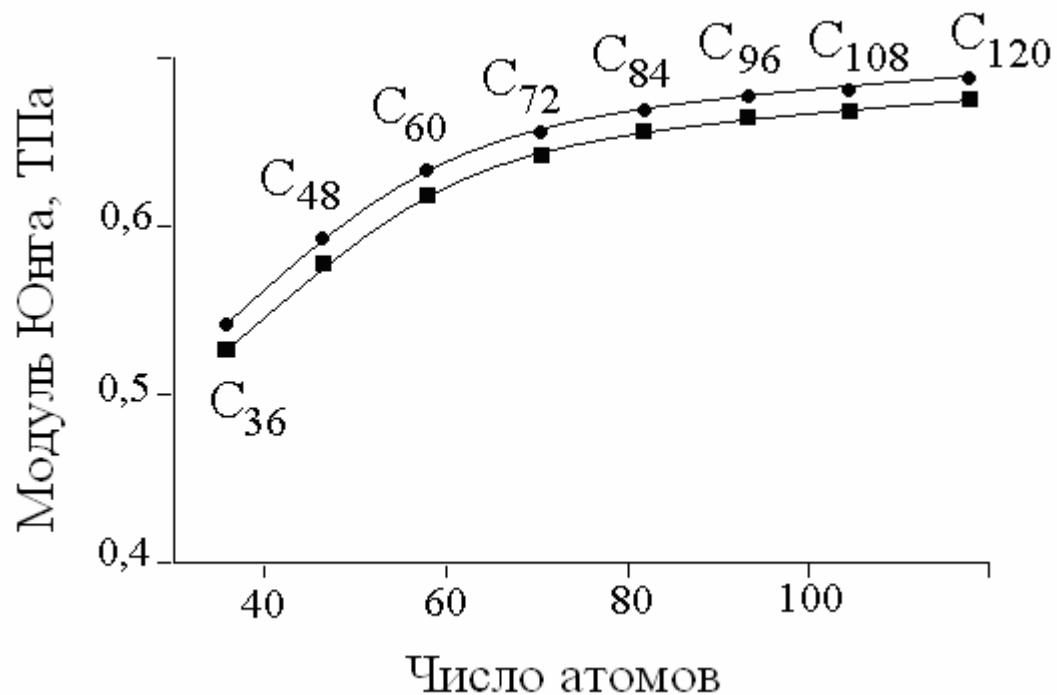


Атомный остов, построенный трехпараметрическим методом, и регибридизация σ - и π -электронов:

а) для трубки *zigzag*; б) для трубки *кресло*



1 – трехпараметрический метод, 2 – теория групп точечной симметрии.



Зависимость модуля Юнга Y нанокластера *зигзаг* (6,0) от числа атомов в каркаса (• – кривая, соответствующая трехпараметрической модели; ■ – кривая, соответствующая модели, генерированной с помощью методов теории групп)

<i>кресло</i> (4,4)				<i>зигзаг</i> (6,0)					
N	Длина, Å		Время		N	Длина, Å		Время	
	1	2	1	2		1	2	1	2
40	4,78	4,74	5"	40"	48	6,98	7,00	8"	1'03"
48	6,00	5,95	9"	1'15"	60	9,18	9,22	25"	3'20"
56	7,25	7,20	20"	2'37"	72	11,31	11,34	38"	5'01"
64	8,50	8,50	28"	3'45"	84	13,43	13,47	59"	8'07"
72	9,71	9,66	39"	5'12"	96	15,56	15,60	1'20"	10'46"
80	10,96	10,92	1'03"	8'23"	108	17,68	17,72	2'13"	17'52"

Линейный параметр остова и время оптимизации остова

4. Модель нанокластера в электрическом поле

В рамках применяемой квантовой модели гамильтониан нанокластера, находящегося в электрическом поле (не зависящем от времени), модифицируется введением дополнительного слагаемого, учитывающего величину "диполя на связях"

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

где $\psi(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона, зависящая от координат, \mathbf{r} – радиус-вектор электрона. Векторная величина (5.3) определяет положение центра тяжести плотности электронов, участвующих в связи, относительно точки, расположенной на середине расстояния между атомами.

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

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

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

$$V_{ij\alpha}(\mathbf{r}) = V_{ij\alpha}^0 \left(\frac{\mathbf{p}_3}{\mathbf{r}} \right)^{p_1} \exp \left\{ \mathbf{p}_1 \left[- \left(\frac{\mathbf{r}}{\mathbf{p}_2} \right)^{p_4} + \left(\frac{\mathbf{p}_3}{\mathbf{p}_2} \right)^{p_4} \right] \right\} + (-(-e)\mathbf{F} \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle) \quad (5.5)$$

где r – расстояние между атомами; i, j – орбитальные моменты волновых функций; α – индекс, указывающий тип связи (σ или π , момент импульса σ -орбитали относительно оси молекулы равен нулю, момент импульса π -орбитали равен единице).

Выражение $-e \cdot \langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle$ в (5.5) определяет вектор дипольного момента на связи, который рассчитывается посредством предварительного вычисления распределения заряда по атомным орбиталам каждого квантового состояния нанокластера.

Диполь на связи, например, для $p_{xi} - p_{yj}$ (i, j – номера взаимодействующих атомов), вычисляется по формуле:

$$\mathbf{p}_{ij} = e \cdot \left(c_i^2(p_{xi}) \cdot \mathbf{r}_i + c_j^2(p_{yj}) \cdot \mathbf{r}_j \right) \cdot \mathbf{n}_e \quad (5.6)$$

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.

Дипольный момент вычисляем в виде геометрической суммы:

$$\boldsymbol{\mu} = e \cdot \sum_I Z_I \mathbf{R}_I - e \cdot \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (5.7)$$

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.

Во внешнем электрическом поле дипольный момент и напряженность связаны соотношением:

$$\boldsymbol{\mu} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}, \quad (5.8)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\boldsymbol{\alpha}$ – тензор поляризуемости (для тубулярных нанокластеров).

Таблица 5.8

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

У сфероподобных молекул, как фуллерен C_{60} , поляризуемость не зависит от направления и равна кубу радиуса – $0,045 \text{ нм}^3$.

Расчет:

В случае продольного поля с $F_z = 3 \text{ В/нм}$ получены следующие результаты: $IP=7,61 \text{ эВ}$, $E_g = 2,03 \text{ эВ}$, $\alpha = 47 \text{ \AA}^3$.

Альтернативные расчеты отдельных компонентов тензора поляризуемости* дают для трубки (4,4) $\alpha_{xx} = 26 \text{ \AA}^2$.

*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).

Параметры	$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \text{ \AA}^2$	$\mu (\mu_x, \mu_y, \mu_z) \cdot 10^{30},$ Кл·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) $L = 37,85 \text{ \AA}$