

На правах рукописи



Мурзашев Аркадий Ислибаевич

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ
И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК С СИЛЬНЫМ МЕЖЭЛЕКТРОННЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В МОДЕЛИ ХАББАРДА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Марийский государственный университет» и федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный консультант: доктор физико-математических наук
Мельникова Наталия Васильевна

Официальные оппоненты:

Хон Юрий Андреевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики нелинейных сред, заведующий лабораторией

Белоненко Михаил Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный университет», кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения, профессор

Романенко Анатолий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики низких температур, заведующий лабораторией.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»

Защита состоится 25 октября 2018 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36 (главный корпус СФТИ ТГУ, аудитория 211).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/MurzashevAI25102018.html>

Автореферат разослан «__» сентября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киреева Ирина Васильевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Для совершенствования элементной базы вычислительных систем требуются электронные компоненты с большой производительностью и малыми размерами. К материалам, изначально обладающим малыми (~ нескольких нанометров) размерами, относятся углеродные наносистемы: фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ), на основе которых уже имеется возможность организации массового производства электронных компонентов вычислительных систем.

Фуллерены, по сути, являются макромолекулами, которые по своему геометрическому строению представляют замкнутую, близкую к сфере поверхность, состоящую исключительно из атомов углерода, а УНТ - цилиндрическую поверхность, образованную атомами углерода. Молекулярные силы, удерживающие атомы в определенных местах (узлах), являются очень сильными, поэтому идеальные фуллерены и УНТ в плане химической чистоты, требуемой для создания элементной базы микроэлектроники, являются идеальными материалами. При этом электронные свойства этих материалов могут быть легко модифицированы внедрением внутрь углеродной оболочки атомов различных элементов. Это обстоятельство делает создание на основе фуллеренов и УНТ электронных компонентов подобным тому, как это делается на основе традиционных полупроводниковых материалов. Однако, в случае использования углеродных наносистем размеры электронных компонентов могут быть уменьшены до характерных размеров этих материалов - для справки, диаметр фуллерена C_{60} ~ 0.357 нм, а диаметр УНТ ~ 1.0-2.0 нм.

Более, чем тридцатилетний опыт экспериментального и теоретического изучения фуллеренов и УНТ показал, что кроме создания элементной базы для электронных устройств на основе этих материалов возможно их применение и в других областях промышленности. К примеру, в медицине для адресной доставки лекарств в определенные места организма создание «контейнеров» на основе фуллеренов позволяет усиливать эффективность вакцин и вирусных препаратов. Фуллерены также могут служить основой для таких устройств, как накопители водорода. Применение фуллеренов в рабочем теле лазеров сулит большие перспективы для развития солнечной энергетики [1*]. Фуллерен содержащие материалы могут также служить и в качестве присадок к смазочным материалам, а также для упрочнения железоуглеродистых сталей. УНТ, помимо уникальных электронных свойств, позволяющих применять их в качестве элементной базы для микроэлектроники, обладают еще и уникальными механическими свойствами.

Перечисленные выше перспективы (и уже не только перспективы) применения УНТ и фуллеренов есть следствие их уникального электронного строения, которое определяется взаимным расположением атомов углерода относительно друг друга. В УНТ и фуллеренах четырехвалентный атом углерода связан с тремя соседними атомами, поэтому углерод в этих системах находится в sp^2 – гибрилизированном состоянии. Три валентных электрона углерода образуют ковалентные, так называемые, σ -связи, которые

формируют остов системы, ее каркас: в случае фуллерена – сферическую оболочку, в случае УНТ – цилиндр. Четвертый, неспаренный электрон формирует частично локализованные π -состояния, которые и определяют уникальные электронные свойства исследуемых материалов.

Теоретически электронное строение УНТ и фуллеренов изучается очень давно. Так энергетический спектр фуллерена C_{60} был вычислен задолго до его синтеза, еще в 1973 [2*] с помощью хюккелевского метода. Энергетический спектр УНТ был вычислен почти сразу же после их открытия в 1992 году группой Дресселхауз [3*,4*]. Расчеты были проведены на основе результатов работы Уоллеса [5*], который в 1947 г. также в рамках хюккелевского приближения вычислил энергетический спектр углеродной плоскости. Более поздние расчеты энергетического спектра фуллеренов и УНТ, выполненные в рамках продвинутых методов, например, методом функционала электронной плотности [6*], в результаты работ [2*-4*] ничего нового не добавили.

По результатам этих расчетов был сделан ряд заключений о свойствах и электронном строении фуллеренов и УНТ. Например, согласно результатам [3*,4*], тип проводимости УНТ критическим образом зависит от соотношения между хиральными индексами УНТ, определяющими его геометрическую структуру. Эта зависимость известна под названием «правила кратности трем», согласно которому УНТ хиральности (n,m) по типу проводимости являются металлами, если разность индексов хиральности $n-m$ кратна трем, и полупроводниками или диэлектриками - в противоположном случае. Однако, более чем двадцатилетний опыт экспериментального изучения фуллеренов и УНТ однозначно и безоговорочно не подтвердил правильность приведенного выше правила. На наш взгляд, это связано с тем, что при исследовании закономерностей энергетического спектра фуллеренов и УНТ не учитывалось локальное кулоновское взаимодействие π -электронов. Если же его и учитывали, то лишь в виде поправок к одночастичному кристаллическому потенциалу, что приводило к незначительному изменению энергетического спектра. В тоже время известно, что в фуллеренах и УНТ, где электронные состояния частично локализованы, в подсистеме π -электронов имеет место сильное внутриузельное кулоновское взаимодействие, которое может приводить к существенной перестройке энергетического спектра системы – переходу Мота-Хаббарда. Согласно результатам работ [7*] и [8*], в углеродной плоскости внутриузельное взаимодействие π -электронов действительно велико, и значение кулоновского интеграла может достигать значений ~ 12 эВ, что значительно выше оценок, полученных в расчетах без учета сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия.

Таким образом, **актуальность избранной темы диссертации** определяется назревшей необходимостью поиска новых закономерностей на основе огромного массива как экспериментальных, так и теоретических данных по электронной структуре исследуемых систем, которые вступают в противоречие друг с другом. Многие из этих противоречий могут быть сняты с помощью новых закономерностей, позволяющих последовательно учесть многочастичные эффекты, связанные с наличием в системе сильного

кулоновского взаимодействия электронов на одном узле при вычислении энергетического спектра углеродных наносистем.

Степень разработанности темы определяется наличием большого числа данных по электронной структуре и спектрам оптического поглощения исследуемых систем, полученных в различных научных центрах как экспериментально, так и теоретически, и тем, что автором данного исследования с 2009 г. развивается собственный подход к описанию энергетического спектра углеродных наносистем (фуллеренов и нанотрубок) с учетом сильного кулоновского взаимодействия.

Целью настоящей работы является разработка теоретических положений и методик получения энергетических спектров фуллеренов и УНТ с учетом сильно коррелированного электронного состояния. Совокупность этих положений и методик позволит выявить физические механизмы и характер изменений электронной структуры и оптических свойств исследуемых наносистем, обусловленные сильным кулоновским взаимодействием электронов, и разработать метод идентификации фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, а также определить условия при которых в процессе синтеза образуются или фуллерены и углеродные нанотрубки.

Для достижения поставленной цели необходимо исследовать влияние межэлектронного взаимодействия на электронное строение исследуемых систем и для верификации полученных результатов построить их спектры оптического поглощения, для сравнения с экспериментальными данными. Для этого необходимо решить следующие **задачи**:

1. Модифицировать модель Хаббарда для решения задачи об энергетическом спектре фуллеренов и УНТ с учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия, выбрав оптимальное приближение.

2. Провести анализ симметрии исследуемых объектов с целью нахождения правил отбора для электронных переходов, формирующих спектры оптического поглощения исследуемых систем.

3. Исследовать энергетические спектры и спектры оптического поглощения фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{76} , C_{80} и C_{82} и эндоэдральных комплексов на их основе и разработать метод идентификации фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, установив связь оптических свойств с величиной переноса заряда от внедренного комплекса в фуллереновую оболочку.

4. Исследовать энергетические спектры кластеров УНТ хиральности (5,5) и корреляционные функции для различного числа атомов углерода, из которых они состоят, и проанализировать зависимость:

– щели между нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО) и верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) от числа атомов в системе;

– ширины верхней вакантной нижней заполненной зон от числа атомов в системе;

– средней энергии, приходящейся на один атом, от числа атомов в кластере, чтобы определить условия, при которых синтез нанотрубки становится энергетически более выгодным, чем свертывание графена в фуллерен. УНТ и найти зависимость средней энергии, приходящейся на атом, от числа «избыточных» электронов.

– определить распределение «избыточных» электронов по узлам исследуемого кластера

5. Исследовать энергетический спектр, плотность состояний и УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8) с учетом как ближних, так и дальних перескоков π -электронов и провести анализ изменения спектров в зависимости от учета «ближних» и «дальних» перескоков, сравнив полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными.

6. Исследовать спектры оптического поглощения УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8) и сравнить полученные результаты с имеющимися экспериментальными данными. На основе полученных энергетических спектров смоделировать спектр оптического поглощения реальных гетерогенных образцов УНТ различных диаметров, и сравнить его с экспериментально полученным спектром.

В качестве объектов исследования выбраны те фуллерены и УНТ, по которым накоплен обширный экспериментальный материал, что позволит путем сравнения с экспериментальными данными наиболее полно верифицировать наши теоретические результаты.

Научная новизна диссертации определяется тем, что в ней разработаны методы и теоретические положения, которые необходимо использовать при изучении электронной структуры и физических свойств фуллеренов и УНТ и их синтезе. Совокупность полученных в диссертации результатов позволила выявить физические механизмы, определяющие уникальные свойства исследуемых материалов, которые являются крайне перспективными для использования в различных областях промышленности. Исследование проведено с учетом сильного внутриузельного кулоновского взаимодействия, поскольку фуллерены и УНТ следует рассматривать как сильно коррелированные системы. Полученные результаты позволили снять ряд противоречий в области изучения электронных и оптических свойств фуллеренов и УНТ, появившихся за последние десятилетия.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что созданные и верифицированные в ней новые представления о влиянии сильно коррелированного состояния на электронную структуру и оптические свойства фуллеренов и углеродных нанотрубок вносят существенный вклад в развитие физических представлений об электронном строении и свойствах углеродных наносистем. Полученные результаты существенно повышают точность расчетов электронной структуры исследуемых материалов и позволяют предсказывать ее зависимость от различных факторов, оценивать значения электронных характеристик, важных при синтезе и практическом применении наноматериалов, например, в наноэлектронике. В диссертации однозначно доказывается, что электронную структуру фуллеренов и кластеров

УНТ необходимо изучать с учетом сильного кулоновского взаимодействия. Данный подход позволил описать механизм и характер перестройки электронной структуры, а также особенности спектров оптического поглощения фуллеренов и углеродных нанотрубок. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании на основе изученных фуллеренов и УНТ различных электронных и оптических устройств, а также будут полезны при изучении процессов синтеза фуллеренов и УНТ.

Методология и методы исследования

При проведении диссертационного исследования использовались методы квантовой теории поля в статистической физике, приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда, в рамках которой оказалось возможным последовательно описать системы с сильным кулоновским взаимодействием электронов на одном узле, а для описания спектров оптического поглощения фуллеренов и УНТ использовалось приближение молекулярных орбиталей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обобщенная модель Хаббарда для углеродных наноструктур (фуллеренов и углеродных нанотрубок) с учетом их симметрии как sp^2 -гибридизированных систем с сильным (~ 10 - 12 эВ) кулоновским взаимодействием электронов.

2. Физический механизм перестройки энергетического спектра исследуемых систем, объясняющий его расщепление на две хаббардовские подзоны: «верхнюю» и «нижнюю», первая из которых вакантна, а вторая полностью заполнена, в результате чего все идеальные УНТ, независимо от хиральности, по типу проводимости являются полупроводниками с щелью ~ 0.01 - 1.0 эВ.

3. Модифицированные методы и Алгоритмы расчета энергетического спектра и спектров оптического поглощения фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, углеродных нанотрубок, как бесконечных, так и состоящих из конечного числа атомов, и метод вычисления распределения «избыточных» электронов по узлам УНТ конечных размеров.

4. Подходы и метод идентификации фуллеренов и эндоэдральных комплексов на их основе, базирующийся на результатах моделирования их спектров оптического поглощения.

5. Метод определения условий синтеза фуллеренов и УНТ на основе анализа энергетических характеристик углеродных нанокластеров.

Степень достоверности полученных результатов определяется корректной постановкой задач и их физической обоснованностью, применением современных апробированных методов расчета, и хорошим качественным согласием полученных результатов с соответствующими результатами экспериментальных исследований.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 3 всероссийских научных конференциях, таких как XXXII, XXXIII и XXXIV Международные зимние школы физиков-теоретиков «Коуровка - 2008», «Коуровка - 2010» и «Коуровка - 2012», в г. Екатеринбурге,

IV Всероссийская конференция по наноматериалам, Институт металлургии и материаловедения им. Байбакова РАН (Москва, 01-04 марта 2011 г.); XVIII, XXIV и XX Всероссийской конференции Структура и динамика молекулярных систем, Казанский (Поволжский) федеральный университет (Яльчик – 2011, 2012, 2013 г.); XLVII Школа по физике конденсированного состояния, ФГБУ «ПИЯФ» (Санкт-Петербург – 2013 г.), XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2015 г.), 12-й международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волновой оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, 2013 год.

Личный вклад автора Результаты, вошедшие в диссертацию, получены автором лично, как в индивидуальных, так и в коллективных исследованиях. При выполнении всех работ автор принимал основное участие как в постановке, так и в решении задач.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 26 научных работ, в том числе 19 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора наук (из них 2 статьи в ведущих международных научных журналах, индексируемых Web of Science, 17 статей в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science), 7 публикаций в сборниках материалов международных научных конференций и международных летних школ-семинаров.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и основных результатов, одного приложения и списка литературы из 143 наименований. Работа изложена на 256 страницах машинописного текста, содержит 123 рисунка и 21 таблицу.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и научная новизна научных исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Структура и электронное строение фуллеренов и углеродных нанотрубок. Эксперимент и теория» описывается структурное и электронное строение фуллеренов и УНТ. Приводятся основные результаты теоретического и экспериментального изучения этих систем. На основе анализа большого числа экспериментальных и теоретических работ делается вывод о том, что имеющиеся на данный момент представления об электронном строении фуллеренов и УНТ являются не полными. Исходя из результатов работ [7*,8*], в которых показано, что в углеродных системах с sp^2 – гибридизацией кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле ~ 10 эВ, делается вывод, что эта неполнота связана с тем фактом, что в имеющихся в настоящее время работах по электронному строению фуллеренов и УНТ не было в полной мере учтено это взаимодействие.

Известно, что наиболее полно одноузельное кулоновское взаимодействие электронов может быть учтено в рамках модели Хаббарда [9*], разработанной для описания перехода металл-диэлектрик. Точного решения в общем случае эта модель, за исключением одномерного случая, не имеет. Для получения в ее рамках расчетных результатов используются различные приближенные методы [10*,11*].

В рамках модели Хаббарда с использованием указанных приближенных методов удалось объяснить целый ряд таких интересных явлений, такие как ВТСП, ферро- и антиферромагнетизм, эффект Кондо и др. [10*-13*]. Все эти процессы обычно имеют место в области низких температур и в системах, обнаруживающих магнитные аномалии. Они являются следствием процессов с переворотом спина электронов, которые в рамках модели Хаббарда возникают как следствие интерференции одноузельного кулоновского взаимодействия электронов и их перескоков между узлами. В фуллеренах и УНТ при обычных температурах склонности к магнитным и сверхпроводящим переходам не наблюдается. Это обстоятельство, на наш взгляд, позволяет при комнатных температурах пренебречь процессами с переворотами спина. Хорошим и достаточно простым в расчетном плане приближением, пренебрегающим этими процессами, и, как следствие, существенно упрощающим расчеты, является приближение статических флуктуаций (ПСФ). Это приближение для модели Хаббарда впервые было предложено в работе [14*].

В рамках ПСФ Гамильтониана Хаббарда берется в стандартном виде:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1)$$

где $a_{i\sigma}^+$ и $a_{j\sigma}$ - операторы рождения и уничтожения электронов со спином σ (π -электронов) на узлах i и j , соответственно, $n_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma}$ - оператор числа частиц, B - интеграл перекрытия волновых функций π -электронов, локализованных на узлах i и j , U - интеграл кулоновского взаимодействия электронов на одном узле, а ε - собственная энергия электронов. Для операторов рождения, взятых в представлении Гейзенберга с мнимым временем, запишем уравнения движения:

$$\frac{da_{f\sigma}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_{f,\sigma} a_{f\sigma}^+(\tau) + B \sum_{j \neq f} a_{j\sigma}^+(\tau) + U n_{f,\bar{\sigma}}(\tau) a_{f\sigma}^+(\tau) \quad (2)$$

Перейдя к новому представлению операторов:

$$\begin{aligned} a_{i\sigma}^+(\tau) &= \exp(H_0 \tau) \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \exp(-H_0 \tau) \\ \Delta n_{i\bar{\sigma}}(\tau) &= \exp(H_0 \tau) \Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau) \exp(-H_0 \tau) \end{aligned} \quad (3)$$

где:

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} n_{i,\sigma} + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^+ a_{i\sigma}), \quad (4)$$

вместо (2) получим:

$$\frac{d\tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)}{d\tau} + [H_0, \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau)] = \varepsilon_i \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) + \sum_{j \neq i, \sigma} B \tilde{a}_{j\sigma}^+(\tau) + U \tilde{a}_{i\sigma}^+(\tau) \Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}. \quad (4)$$

В (4) введены обозначения: $\varepsilon_f = \varepsilon + U \langle n_{f,\bar{\sigma}} \rangle$ и $\Delta \hat{n}_{j\bar{\sigma}} = \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle - \Delta n_{j\bar{\sigma}}$. На этом этапе и делается главное приближение метода ПСФ: $[H_0, H] \approx 0$, которое равносильно:

$$\frac{d\Delta \tilde{n}_{i\bar{\sigma}}(\tau)}{d\tau} = 0. \quad (5)$$

В итоге легко получается выражение для операторов рождения $a_{i\bar{\sigma}}^+(\tau)$:

$$a_{i\bar{\sigma}}^+(\tau) = \bar{a}_{i\bar{\sigma}}^+(\tau) \Delta n_{i\bar{\sigma}}(0) (e^{U(1-n)\tau} - e^{-U\tau}) + \bar{a}_{i\bar{\sigma}}^+(\tau) (ne^{U(1-n)\tau} + (1-n)e^{-U\tau}) \quad (6)$$

где n – среднее число частиц на узле и $\bar{a}_{k\bar{\sigma}}^+(\tau) = e^{H_0\tau} a_{k\bar{\sigma}}^+(0) e^{-H_0\tau}$.

Уравнения движения для этих операторов имеют вид:

$$\frac{d\bar{a}_{k\bar{\sigma}}^+(\tau)}{d\tau} = \varepsilon_k \bar{a}_{k\bar{\sigma}}^+(\tau) + B \sum_{j \neq k}^s \bar{a}_{j\bar{\sigma}}^+(\tau). \quad (7)$$

Решая (7) и подставляя решение в (6), получим выражения для операторов в представлении Гейзенберга, определяющих функцию Грина:

$$G_{k\bar{\sigma}}(\tau) = \langle \langle a_{k\bar{\sigma}}^+(\tau) | a_{k\bar{\sigma}}(0) \rangle \rangle = \langle [a_{k\bar{\sigma}}^+(\tau), a_{k\bar{\sigma}}(0)]_{\pm} \rangle, \quad (8)$$

полюса Фурье-образов которой дают энергетический спектр системы.

В расчетном плане ПСФ является достаточно простым. Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены именно в рамках этого приближения.

Вторая глава «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения фуллеренов C₆₀, C₇₀, C₇₂, C₇₄» посвящена собственно расчетам и анализу энергетических спектров и спектров оптического поглощения фуллеренов C₆₀, C₇₀, C₇₂, C₇₄, которые условно можно отнести к не «высшим» фуллеренам. Эти фуллерены имеют по одному изомеру, подчиняющемуся правилу изолированных пятиугольников (ПИП), согласно которому наиболее устойчивыми являются те изомеры, в которых каждый пятиугольник окружен шестиугольниками. Расчеты энергетического спектра указанных систем выполнены с учетом внутриузельного кулоновского взаимодействия ~ 7 эВ, в рамках ПСФ.

Во всех изученных системах учет кулоновского взаимодействия электронов на одном узле приводит к разбиению энергетического спектра на две группы уровней: «верхнюю» и «нижнюю» хаббардовские подзоны. Состояния нижней подзоны даются выражениями $E_j = \alpha_j V + \varepsilon$, а верхней – выражениями $E_j = \alpha_j V + \varepsilon + U$, где α_j – числа, а ε – параметр, входящий в (1), численное значение которого $\approx -U/2$. Поскольку интеграл перескока V принимает отрицательные значения, а кулоновский интеграл U всегда положителен, то энергии состояний верхней подзоны имеют положительные значения, а нижней – отрицательные. При этом верхняя подзона вакантна, а нижняя полностью заполнена. Состояния «нижней» хаббардовской подзоны соответствуют состояниями электронов с однократным занятием узла, «верхней» – двукратным. Другими словами, одноузельное кулоновское взаимодействие приводит к существенной перестройке энергетического

спектра системы и теперь уже каждый энергетический уровень занят не двумя электронами со спином «вверх» и «вниз», а одним - с произвольной ориентацией спина. Следовательно, емкость каждого энергетического уровня становится вдвое меньше, а так как число состояний в системе неизменно, то увеличивается количество уровней. Это выражается в разбиении системы уровней на две группы – хаббардовские подзоны, как это показано на примере энергетического спектра фуллерена C_{60} на рис. 1.

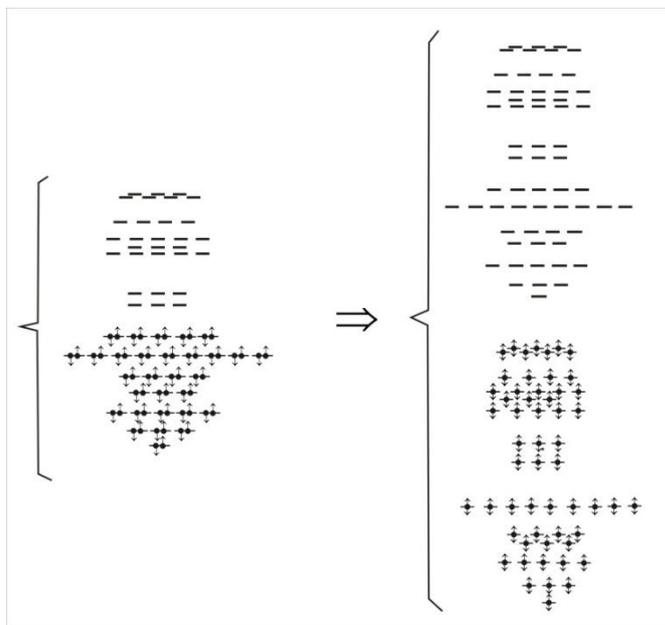


Рисунок 1 – Схема перестроения энергетического спектра фуллерена C_{60}

Наиболее ярко сказанное проявляется на примере энергетического спектра фуллерена C_{74} , для которого расчеты без учета кулоновского взаимодействия дают значение энергетической щели между вакантными и занятыми состояниями \sim нескольких сотых эВ [15*]. Согласно же нашим расчетам эта щель равна 1.268 эВ. Как показано на рис. 2, без учета кулоновского взаимодействия энергетический спектр системы представлял бы собой группу уровней, изображенную в нижней части

рисунка. В этой группе уровней, если бы каждое состояние было занято двумя электронами: один со спином «вверх», другой со спином «вниз», энергетическое расстояние между занятыми и вакантными состояниями составляло бы значение, равное 0.104 эВ. Благодаря кулоновскому взаимодействию, каждое состояния становится занятым одним электроном с произвольной ориентацией спина, и появляется «верхняя» хаббардовская подзона. Тогда граница между вакантными и занятыми состояниями оказывается между двумя хаббардовскими подзонами, расстояние между которыми равно 1.268 эВ.

Энергетический спектр системы не поддается прямому экспериментальному наблюдению. Это значительно затрудняет верификацию представлений и моделей об электронном строении изучаемой системы. Для преодоления этой трудности в главе 2 на основе энергетических спектров изучаемых фуллеренов были смоделированы спектры оптического поглощения (СОП). Отметим, что в большинстве случаев при синтезе того или иного изомера фуллерена первой характеристикой, которая снимается с образца, является СОП, что служит своеобразной идентификационной меткой изомеров фуллеренов. Исходя из сказанного, в данной главе были получены правила отбора для оптических переходов фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} и C_{74} и рассчитаны СОП указанных систем. Для фуллерена C_{60} СОП был измерен в

работах [16*-18*] - он содержит две группы полос поглощения, одна лежит в ультрафиолетовой (УФ) области, другая – в видимой области. Согласно результатам этих работ, интенсивность полос поглощения в УФ области оказалась почти на два порядка выше, чем интенсивность полос поглощения в видимой области. Этот факт объясняется тем, что полосы поглощения в УФ области

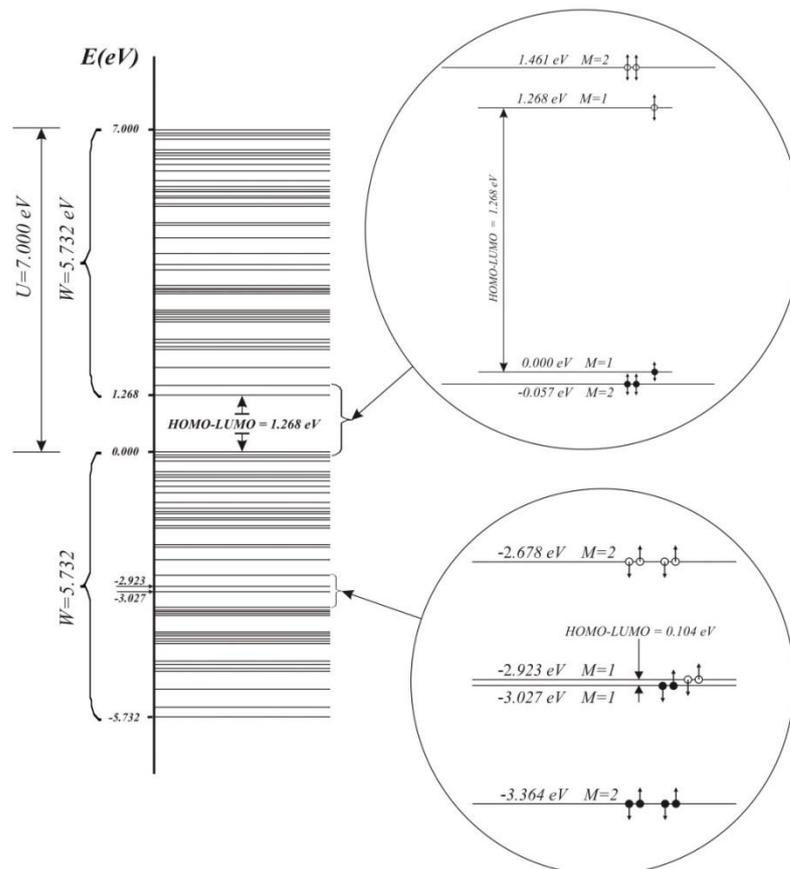


Рисунок 2 – Энергетический спектр фуллерена С₇₄. Заполненными кружками обозначены занятые состояния, пустыми – вакантные состояния

формируются разрешенными по симметрии переходами, а в области видимого света - запрещенными, которые становятся возможными вследствие температурных и других искажений каркаса фуллерена. На рис. 3,4 приведены СОП, полученные нами и измеренные в работах [16*,17*]. Из рисунков видно, что в длинноволновой области согласие экспериментальных и теоретических кривых почти идеальное. Однако, в УФ области на теоретической кривой имеется полоса поглощения с максимумом при 230 нм, которая на экспериментальной кривой не наблюдается - вместо нее в этой области есть небольшое «вздутие». Это, на наш взгляд, может быть связано с тем, что, по неизвестным пока причинам, переходы, формирующие полосу поглощения с максимумом при 230 нм, имеют меньшую, чем остальные переходы, интенсивность. По всей видимости, такая же ситуация имеет место и в области 280-340 нм, в которой на экспериментальной кривой имеется лишь одна

полоса с максимумом при 330 нм, тогда как, согласно теоретической кривой, там должны быть полосы поглощения еще и с максимумами при 290 и 310 нм.

Хорошее качественное согласие с экспериментальными данными [19*,20*,21*] получено нами и для фуллеренов C_{70} , C_{72} и C_{74} , энергетические спектры и СОП которых исследованы в данной главе.

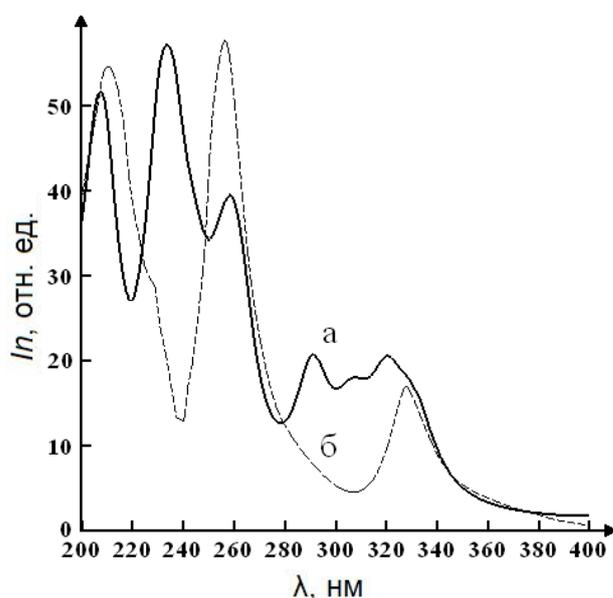


Рисунок 3 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} в области 200-400 нм. Сплошная кривая *a* – теоретическая, пунктирная кривая *б* – экспериментальные данные [16*]

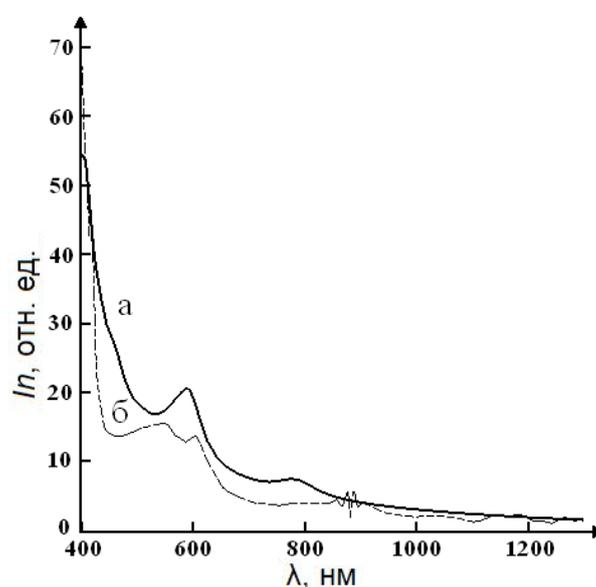


Рисунок 4 – Спектр оптического поглощения фуллерена C_{60} в видимом и ближнем ИК диапазоне. Сплошная кривая *a* – теоретическая, пунктирная кривая *б* – экспериментальные данные [17*]

В третьей главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллеренов C_{76} , C_{80} , C_{82} и эндоэдральных комплексов на их основе» представлены полученные нами энергетические спектры и СОП изомеров указанных фуллеренов и оценены значения величин переноса заряда в эндоэдральных комплексах на их основе. Кроме того, в этой главе удалось по полученным СОП идентифицировать некоторые изомеры этих фуллеренов, синтезированные в ряде работ.

Фуллерены C_{76} , C_{80} и C_{82} имеют более одного изомера, которые подчиняются ПИП. Так фуллерен C_{76} имеет два таких изомера, фуллерен C_{80} – 7, а фуллерен C_{82} – 9. Большинство из этих изомеров не существуют в чистом виде, а обнаруживаются лишь в составе различных эндоэдральных комплексов, содержащих один или несколько атомов металла. Как уже отмечалось выше, электронное строение такой системы с хорошей точностью можно описать как энергетический спектр исходного фуллерена с «лишними», перешедшими от внедренных атомов в каркас фуллерена, электронами [22*]. В этой связи с очевидностью встает задача о количестве таких электронов, перешедших от внедренного атома (или внедренных атомов) металла в каркас фуллерена. Кроме того, есть ряд экспериментальных данных,

свидетельствующих о существовании изомеров и эндоэдральных комплексов на их основе, которые не подчиняются ПИП.

В рассматриваемой главе были получены энергетические спектры подчиняющихся ПИП изомеров фуллерена C_{76} , которые, согласно Атласу фуллеренов [23*], имеют номера 19150 и 19151. Эти изомеры относятся к группам симметрии D_2 и T_d , соответственно. Первый из этих изомеров выделен в чистом виде, второй - лишь в виде эндоэдральных комплексов [24*,25*]. На основе вычисленных энергетических спектров получены СОП указанных изомеров. Сравнение теоретической и экспериментальной [24*] кривых говорит об их хорошем качественном согласии.

Изомер № 19151, который в чистом виде не существует, выделен в виде эндоэдрального комплекса $Lu_2@C_{76}$. Его СОП, полученный на основе вычисленного нами энергетического спектра, совпадает с экспериментальной кривой, полученной в [25*].

Далее, с целью идентификации образцов, синтезированных в [26*], которые имеют состав, описываемый изомерами № 17459(C_1) и № 19138(C_{2v}) [27*], нами получены энергетические спектры данных изомеров и СОП эндоэдральных комплексов $Sm@C_{76}$ на их основе. Сравнение смоделированных СОП с экспериментальными кривыми для СОП образцов I и II, полученных в [26*], позволило идентифицировать изомер I как № 17459(C_1) либо № 19138(C_{2v}).

В главе 3 исследован также изомер № 17490 и эндоэдральный комплекс $DySc_2N@C_{76}$ на его основе. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов так же, как и ранее рассмотренных изомеров, показало хорошее качественное согласие экспериментальных [28*] и теоретических данных.

Далее в главе 3 были исследованы подчиняющиеся ПИП изомеры фуллерена C_{80} . Таких изомеров шесть: 1 (D_{5d}), 2 (D_2), 3 (C_{2v}), 4 (D_3), 5 (C_{2v}), 6 (D_{5h}) и 7 (I_h) [23*]. Самую высокую симметрию из перечисленных фуллеренов имеет №7 (I_h), однако, несмотря на это, он в чистом виде не наблюдается и существует только в виде эндоэдральных фуллеренов, то есть фуллеренов с инкапсулированными внутрь атомами металлов. Изомер №6 (D_{5h}) также, как и №7 (I_h), выделен только в виде эндоэдрального металлофуллерена $Ti_2@C_{80}$. Два изомера фуллерена C_{80} №1 (D_{5d}) и №2 (D_2) выделены в чистом виде. Что же касается изомеров №3 (C_{2v}), №4 (D_3), №5 (C_{2v}), то, судя по литературе, они не выделены, и на данный момент не ясно, в каком виде они существуют. Таким образом, проблема идентификации, разделения изомеров фуллерена C_{80} является очень актуальной, она может быть решена с помощью спектров оптического поглощения. Поэтому в главе 3 нами были исследованы энергетические спектры всех указанных выше изомеров и СОП самих изомеров и эндоэдральных комплексов на их основе. Для эндоэдральных комплексов изомеров №№ 5-7 была исследована эволюция СОП в зависимости от числа электронов, перенесенных в каркас фуллерена от внедренных атомов. Сравнение кривых СОП с имеющимися экспериментальными данными показало хорошее качественное их согласие.

Последними в данной главе рассмотрены энергетические спектры изомеров фуллерена C_{82} , который может иметь 39718 изомеров, из которых лишь девять подчиняются ПИП. К ним относятся следующие изомеры №1 (C_2), №2 (C_s), №3 (C_2), №4 (C_s), №5 (C_2), №6 (C_s), №7 (C_{3v}), №8 (C_{3v}) и №9 (C_{2v}). Нами были вычислены энергетические спектры лишь трех изомеров: №№ 3, 6 и 9. Выбор в качестве объектов исследования именно этих изомеров связан с тем, что для этих изомеров и эндоэдральных комплексов на их основе имеется богатый набор экспериментальных данных.

Изомер №3 (C_2) синтезирован в чистом виде. Экспериментальный СОП этого изомера измерен в длинноволновой области в [29*]. СОП в области УФ для этого, впрочем, как и для других высших фуллеренов, измерить не удалось. Это связано с тем, что высшие фуллерены не растворяются в н-гексане, который является прозрачным для УФ излучения. Поэтому в экспериментах по измерению СОП высших фуллеренов используют толуол, который в УФ области является оптически активным (поглощает УФ излучение), что и объясняет отсутствие экспериментальных кривых СОП в этой области. На рис. 11 и 12 приведены СОП указанного изомера, в области как коротких, так и длинных волн. СОП в области длинных волн получен на переходах, запрещенных по симметрии, а в области УФ – разрешенных переходах. Видно, что экспериментальная и теоретическая кривые СОП в области длинных волн хорошо между собой согласуются.

В работе [29*] измерен СОП изомера №3 (C_2) в зарядовом состоянии C_{82}^{-1} . Перенос одного электрона в остов фуллерена осуществлен химическим способом - путем реакции при взаимодействии с донором электронов тетраакис(диметиламино)этиленом. При таком способе зарядовое состояние C_{82}^{-1} создается по всему объему раствора. В [30*] зарядовые состояния C_{82}^{-1} , C_{82}^{2-} , C_{82}^{3-} и C_{82}^{4-} создавались электрохимическим способом с помощью подачи на электроды определенного электрического напряжения. В области длин волн от 600 до 1000 нм основные пики полос поглощения совпадают как между собой, так и с теоретической кривой. Однако, в области длин волн, больших 1200 нм, кривая СОП для образцов, в которых зарядовое состояние было получено электрохимическим способом, сильно отличается как от теоретической кривой, полученной нами, так и от экспериментальной [30*]. Это, по всей видимости, связано с тем, что зарядовое состояние, получаемое электрохимическим способом, является неоднородным по образцу. Дальнейшее сравнение теоретической кривой с полученными в [30*] кривыми для образцов с зарядовыми состояниями C_{82}^{2-} , C_{82}^{3-} и C_{82}^{4-} показало, что с ростом величины переноса заряда растет расхождение теоретических и экспериментальных данных. Как полагают авторы [30*], это может быть связано с тем, что их методика при высоких напряжениях на электроде не позволяет создать молекулы только в одном зарядовом состоянии. Так при напряжении 1.85 В, при котором вблизи электрода молекулы фуллерена

переходят в зарядовое состояние C_{82}^{4-} , в объеме образца имеются также и молекулы C_{82}^{1-} , C_{82}^{2-} и C_{82}^{3-} .

Далее в этой же главе рассматриваются изомер №6 (C_s) фуллерена C_{82} и эндоэдральные комплексы $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ на основе изомера №9 (C_{2v}). На основе рассчитанных нами энергетических спектров вычислены их СОП. Анализ полученной кривой зависимости интенсивности поглощения от длины волны для эндоэдрального комплекса $Gd_2C_2C_{82}$ на базе изомера №6 (C_s) фуллерена C_{82} показал, что перенос заряда в этой системе от внедренного карбидного комплекса Gd_2C_2 в остов этого изомера составляет два электрона. Это удалось установить путем сравнения СОП, полученного при переносе заряда, равного одному, двум, трем и четырем электронам, с кривой СОП, экспериментальной измеренной в [31*].

В [32*] с помощью доноров электронов $K(18\text{-crown-6})[C(C_6Cl_5)_3]$ в растворах $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ было проведено так называемое титрование. В результате такой химической процедуры, в эндоэдральные комплексы $Gd@C_{82}$ и $Ho@C_{82}$ на основе изомера №9 (C_{2v}) добавляется лишний электрон, то есть величина переноса заряда увеличивается единицу. Сравнение полученного нами СОП до титрования и после, показало, что титрование приводит к смещению максимума полосы поглощения от значения ~ 900 нм до значения 1000 нм. Моделирование СОП указанных систем показало, что добавление в систему четвертого «лишнего» электрона приводит к изменению характера оптических переходов, а именно, энергетические уровни, переходы на которые формируют полосу поглощения при 900 нм, становятся заполненными. Также становятся возможными и переходы с этих уровней, которые дают вклад в полосу поглощения при 1000 нм. Кроме того, в рамках развиваемого нами подхода, а именно, рассмотрения фуллеренов как сильно коррелированных систем, удалось выявить вклад t - j взаимодействия с параметром $J \sim B^2 / U$ [12*] в смещение энергетических уровней, занимаемых «лишними» электронами, на величину ~ 0.13 эВ. Это позволило снять расхождение экспериментальных и теоретических кривых исследуемых систем при переносе заряда, равного трем электронам.

Таким образом, привлечение концепции сильно коррелированного состояния к изучению фуллеренов позволило нам выявить новые особенности данных систем и по-новому взглянуть на природу их уникальных свойств. Привлечение для описания фуллеренов модели Хаббарда может объяснить их стабилизацию через образование эндоэдральных комплексов. Нестабильность, имеющая место в фуллеренах, в большинстве случаев связана с нестабильностью их остова, который сформирован связями в подсистеме σ -электронов. Подсистема же π -электронов так же, как это имеет место в бензоле, является стабилизирующим фактором. Если изомер какого-либо фуллерена неустойчив, то стабилизирующего характера π -электронной подсистемы недостаточно. Добавление в эту подсистему «лишних» электронов существенно ее перестраивает. В отсутствие «лишних» электронов система характеризуется половинным заполнением зоны проводимости, и

движение электронов в такой системе «заперто» большим кулоновским отталкиванием π -электронов на одном узле. «Лишние» электроны добавляют в систему подвижность, и их кинетическая энергия относительно состояния с наполовину заполненной зоной увеличивается по абсолютной величине. Поскольку эта энергия отрицательна (параметр $V < 0$), то энергия π -электронной подсистемы понижается, что и стабилизирует фуллерен в целом. При добавлении в систему «лишних» электронов, вследствие того, что в такой ситуации появляются двукратно занятые электронами узлы, будет увеличиваться и положительная энергия кулоновского отталкивания. Но это увеличение меньше, чем уменьшение энергии электронов - вследствие увеличения их подвижности [33*], поэтому система в целом будет стабилизироваться.

В четвертой главе «Энергетический спектр и энергетические параметры кластеров углеродных нанотрубок конечной длины» на примере УНТ хиральности (5,5) изучается зависимость параметров электронной системы кластера УНТ, имеющего конечные размеры, от числа атомов в нем. Также, как и для фуллеренов, вычисляются энергетические спектры и корреляционные функции $\langle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} \rangle$, где i и j – соседние не совпадающие узлы, в кластерах, состоящих из 30, 50, 70, 90 и 190 атомов.

Полученные зависимости представлены на рис. 5, 6. Анализ результатов показывает, что УНТ хиральности (5,5) при числе атомов, стремящемся к бесконечности (бесконечная УНТ), будет полупроводником с щелью ~ 1 эВ, при этом ширина заполненной и валентной зон стремится к значению $W = 6V$ (напомним, что V – интеграл перескока модели Хаббарда). Этот результат противоречит результату группы Дресселхауз [3*,4*], согласно которому УНТ с такими индексами хиральности по типу проводимости должна быть металлом.

Кроме этого, в рассматриваемой главе на примере кластеров, состоящих из 30 и 50 атомов, вычислены числа заполнения электронами узлов. Оказалось, что, независимо от типа узла (край или центр), при числе электронов, равному числу узлов, каждый узел занят одним электроном. В случае же, когда число электронов отлично от числа узлов, то избыток электронов или их недостаток (дырки) выталкиваются к краям системы.

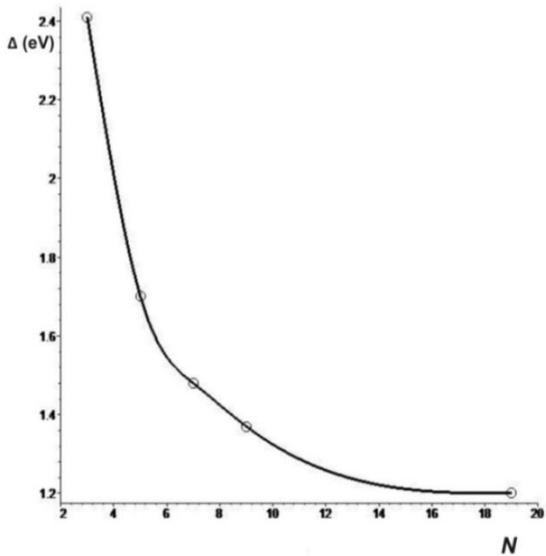


Рисунок 5 – Зависимость щели Δ между хаббардовскими подзонами от числа колец в кластере УНТ

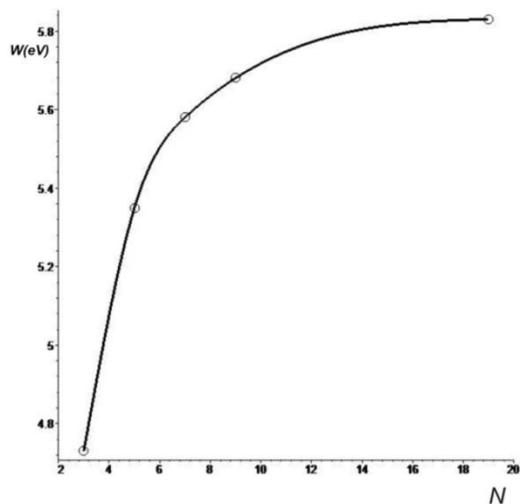


Рисунок 6 – Зависимость ширины хаббардовской W подзоны от числа колец в кластере УНТ.

Интерес представляет также вычисленная в главе зависимость средней энергии, приходящейся на атом, от числа атомов в системе. Эта зависимость оказалась не монотонной – кластер в 50-70 атомов демонстрирует максимум этой энергии, что говорит о неустойчивости конечных УНТ в данной области чисел атомов относительно свертывания в фуллерен. Это действительно наблюдалось в [34*] в процессе роста УНТ.

В пятой главе «Энергетический спектр и спектры оптического поглощения бесконечных УНТ» методы вычисления энергетического спектра, применявшиеся в предыдущих главах для изучения фуллеренов и кластеров УНТ, развиваются для изучения электронных и оптических свойств бесконечных конденсированных систем с дальним порядком – бесконечных УНТ.

В первом параграфе главы 5 приводится модификация ПСФ для бесконечных УНТ. УНТ по своей структуре представляет собой определенным образом свернутую в цилиндр часть углеродной плоскости, поэтому нами рассматривается ее плоская гексагональная кристаллическая решетка, которую можно формально разбить на две подрешетки «a» и «b», как это показано на рис. 7.

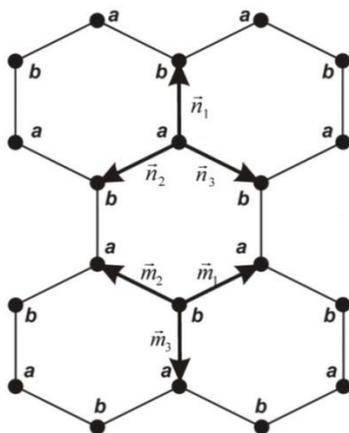


Рисунок 7 – Разбиение углеродной плоскости на подрешетки «a» и «b»

Для π -электронной подсистемы этой системы запишем гамильтониан Хаббарда:

$$H = \varepsilon \sum_{i,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ a_{i,\sigma} + b_{i,\sigma}^+ b_{i,\sigma}) + B \sum_{i,j,\sigma} (a_{i,\sigma}^+ b_{j,\sigma} + b_{j,\sigma}^+ a_{i,\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} (n_{i,\sigma}^a n_{i,\sigma}^a + n_{i,\sigma}^b n_{i,\sigma}^b) \quad (9)$$

здесь $a_{i,\sigma}^+$, $a_{i,\sigma}$, операторы рождения и уничтожения электронов на подрешетке « a » и $b_{i,\sigma}^+$, $b_{i,\sigma}$ – соответствующие векторы для подрешетки « b ». На основе гамильтониана (9) в рамках ПСФ, для Фурье-образов функций Грина $\langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle$ и $\langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle$ получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} & \left[\frac{\frac{n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \frac{\frac{n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k - U}}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \right. \\ & \left. + \frac{\frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k}}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} \right], \quad (10) \\ \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E = \frac{i}{2\pi} & \left[\frac{\frac{n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \frac{\frac{n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k - U}}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} + \right. \\ & \left. + \frac{\frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon + B \cdot E_k}}{E - \varepsilon - B \cdot E_k - U} \right] \end{aligned}$$

где

$$E_k = \sqrt{P(k)Q(k)} = \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}ck_y\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}ck_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}ck_y\right)}, \quad (11)$$

здесь k – вектор обратной решетки. Энергетический спектр системы определяется полюсами выражений (10).

Результаты, полученные выше, справедливы для углеродной плоскости. Для получения на их основе энергетических спектров бесконечных УНТ различных хиральностей, необходимо использовать граничные условия на волновые векторы k_x и k_y , возникающие вследствие сворачивания углеродной плоскости в цилиндр [3*,4*]. Исходя из этого, очевидно, что энергетический спектр УНТ будет одномерным, то есть энергии его ветвей, дисперсионных кривых, будут зависеть от одного волнового вектора - k_x или k_y . В заключение отметим, что при $U=0$ наши результаты полностью совпадают с результатами Уоллеса [35*].

Далее, в рассматриваемой главе с использованием приведенной выше методики были вычислены энергетические спектры УНТ хиральностей (5,5) и (10,0). При этом использовались граничные условия на k_x и k_y , полученные в [3*,4*]. Первые УНТ, согласно «правилу кратности трем», сформулированному в [3*,4*], по типу проводимости должны быть металлами, а вторые - полупроводниками. Дисперсионные кривые, полученные в результате нашего расчета, приведены на рис. 8, из которого

видно, что в энергетическом спектре обеих УНТ между занятыми и вакантными состояниями имеется энергетическая щель ~ 1 эВ, что противоречит результату [3*,4*]. Очевидно, что именно учет внутриаомного кулоновского взаимодействия приводит к разбиению энергетического спектра УНТ на две хаббардовские подзоны, разделенные щелью $\Delta \sim 1$ эВ.

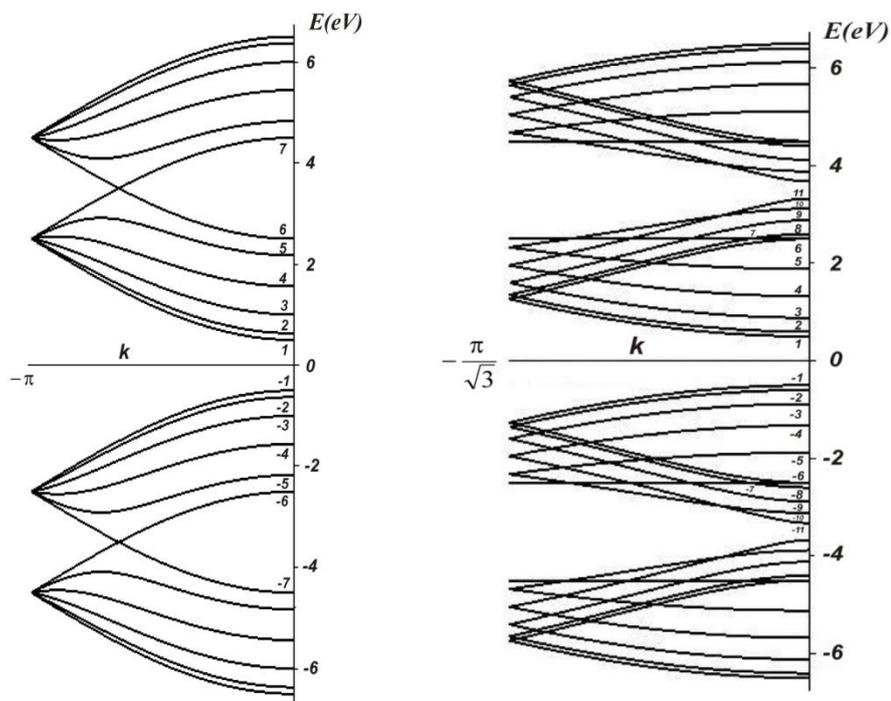


Рисунок 8 – Дисперсионные кривые УНТ хиральности (5,5) – слева, и УНТ хиральности (10,0) – справа

Каждое состояние в этих подзонах может быть занято не двумя электронами, одним со спином «вверх» и вторым со спином «вниз», а всего лишь одним электроном с произвольной ориентацией спина. Это связано с тем, что дважды занятый уровень соответствует состоянию, когда на одном атоме находятся два электрона с противоположными спинами. Такие состояния, из-за кулоновского взаимодействия, попадают в «верхнюю» хаббардовскую подзону. Таким образом, зона π -электронов, какой она была бы в отсутствие кулоновского взаимодействия, оказывается полностью занятой, эту зону принято называть «нижней» хаббардовской подзоной. Поскольку в системе, несмотря на энергетическую невыгодность, есть возможность двукратного занятия узла электронами, то эти состояния (соответствующие двукратному занятию узла) формируют новую зону, называемую «верхней» хаббардовской зоной. Последняя, в приближении статических флуктуаций, по структуре уровней полностью идентична нижней, но ее уровни отстоят от соответствующих уровней «нижней» зоны на величину, равную U . Состояния этой зоны могут оказаться занятыми при допировании системы или вследствие температурных флуктуаций. В основном состоянии, в случае так называемого половинного заполнения зоны, соответствующего $n=1/2$, они пусты, тогда как

в нижней полностью заполнены. Очевидно, что при $U=0$ уровень Ферми лежит примерно посередине этой зоны, которая при $U \neq 0$ называется «нижней» хаббардовской подзоной. При больших значениях $U > W$, уровень Ферми находится между «верхней» и «нижней» хаббардовскими подзонами.

Далее на основе полученных энергетических спектров вычислены СОП УНТ хиральностей (5,5) и (10,0). Интенсивность поглощения вычислялась по формуле:

$$In(E) \sim \frac{1}{E} \int \delta(E_n(k) - E_{-n}(k) - E) dk. \quad (12)$$

Здесь E – энергия фотона, $E_n(k)$ – закон дисперсии ветви под номером n ,

$\delta(x) \approx \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2}$, где Γ – затухание уровней. При вычислении СОП в (12)

учитывались только внутризонные переходы между симметричными относительно уровня Ферми ветвями, так как межзонные переходы противоречат законам сохранения импульса и энергии.

На основе полученных СОП был смоделирован СОП образца, содержащего в равной пропорции УНТ хиральностей (5,5) и (10,0). Сравнение полученной кривой с экспериментальной, измеренной на образце [36], содержащего УНТ диаметром 0.83 нм, то есть примерно равным диаметру рассмотренных нами систем, приведено на рис. 9. Видно, что в области энергий фотонов до 2.5 эВ наблюдается хорошее качественное согласие экспериментальной и теоретической кривых.

Далее были вычислены энергетические спектр и СОП УНТ хиральностей (9,0), (12,0) и (15,0). Выбор в качестве объектов исследования именно этих систем связан следующими соображениями. Эти УНТ, согласно результатам [3*,4*], по типу проводимости должны быть металлами. Однако, согласно результатам [37*], где методом туннельной микроскопии были измерены плотности состояний указанных УНТ, они являются полупроводниками с щелью ~ 0.01 эВ. С другой стороны, результаты расчетов, проведенные с учетом кулоновского взаимодействия электронов по аналогии с результатами для УНТ хиральности (5,5) и (10,0), свидетельствуют о том, что все идеальные УНТ, независимо от хиральности, по типу проводимости должны быть полупроводниками с энергетической щелью ~ 1 эВ. Эти результаты были получены при значениях параметров модели Хаббарда: $U=7.0$ эВ, $V=1.0$ эВ. Щель в энергетическом спектре, согласно (10) и (11), не зависит от индексов хиральности (5,5) и (10,0). Ширина хаббардовских подзон, согласно (11), $W = 6V$, Таким образом, для щели имеем ≈ 1 эВ. И это значение много больше экспериментально наблюдаемого в [37*] значения $\sim 0.01-0.1$ эВ.

Из выражения для щели:

$$\Delta = U - W, \quad (13)$$

видно, что она, являясь разностью двух больших величин, очень чувствительна к относительно небольшому их изменению. Таким образом,

если, к примеру, выражение для ширины хаббардовской подзоны W будет отличаться от bV в большую сторону, то щель в спектре уменьшится.

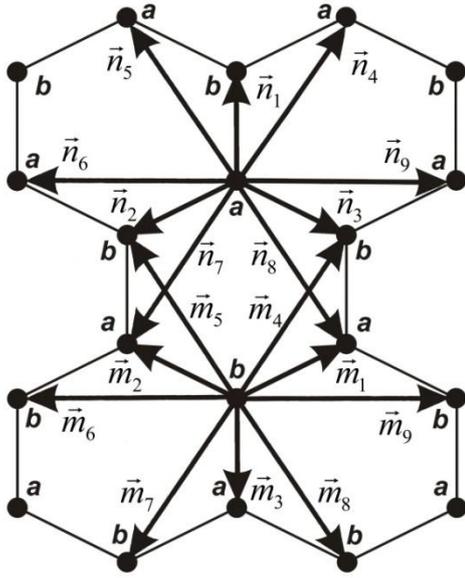


Рисунок 10 - Ближние и дальние перескоки в углеродной плоскости. Векторы соединяют узлы типа «a» с узлами типа «b», а $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \vec{m}_3$ - узлы типа «b» с узлами типа «a»
выражения:

$$\begin{aligned} \langle\langle a_{k\sigma}^+ | a_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k - U} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k} \right] \frac{i}{2\pi}, \quad (14) \\ \langle\langle b_{k\sigma}^+ | b_{k\sigma} \rangle\rangle_E &= \left[\frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k - U} + \frac{n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k - U} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k - B_0 \cdot E_k} + \frac{1/2 - n/2}{E - \varepsilon - B_1 R_k + B_0 \cdot E_k} \right] \frac{i}{2\pi} \end{aligned}$$

где $B_0 = -1.0$ эВ, $B_1 = -0.362$ эВ интегралы перескока на ближайшие и дальние узлы, соответственно, и

$$R_k = 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} ck_x - \frac{3}{2} ck_y\right) + 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} ck_x + \frac{3}{2} ck_y\right) + 2 \cos(\sqrt{3} ck_x) \quad (15)$$

Получив с учетом дальних перескоков функции Грина, легко вычислить плотность электронных состояний исследуемых систем и их СОП. Анализ

Такое отличие будет иметь место при учете во втором слагаемом гамильтониана Хаббарда перескоков «за ближайшие» соседи. Известно, что учет таких перескоков увеличивает ширину зоны W , что в свою очередь, приводит к уменьшению щели между хаббардовскими подзонами. Оценим интеграл перескока на узлы, следующие за ближайшими, как показано на рис. 10 длинными стрелками. Далее проведено вычисление энергетического спектра УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (15,0), (12,0) и (9,0) с учетом дальних перескоков и, на его основе, спектров оптического поглощения данных УНТ.

В результате расчетов для функций Грина с учетом дальних перескоков были получены следующие

полученных результатов показал, что значение щели в исследуемых системах оказалось примерно одинаковым: $\Delta \approx 0.05$ эВ, что согласуется с экспериментальными данными.

Наконец, нами были вычислены энергетические спектры и СОП УНТ хиральностей (10,10), (11,9) и (12,8). Выбор в качестве объектов исследований именно этих систем объясняется тем, что большинство образцов УНТ, для которых есть экспериментальные данные по СОП, преимущественно состоят из трубок именно этой хиральности. Согласно результатам [38*], состав таких образцов УНТ в большинстве случаев таков: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20%, диаметр этих трубок ≈ 1.35 нм.

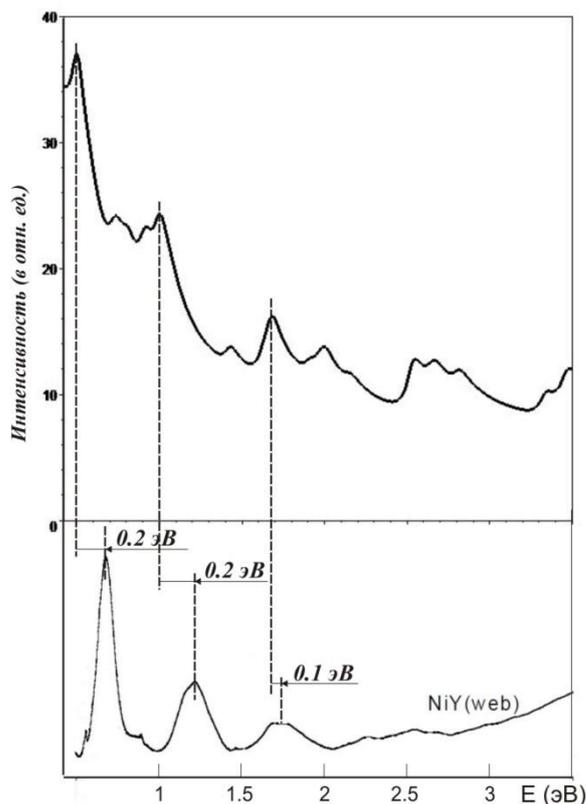


Рисунок 11 - Сравнение спектра оптического поглощения УНТ диаметром 1.35 нм, измеренного в [39*], с расчетным спектром усредненной по составу УНТ: (10,10) – 44%, (11,9) – 30% и (12,8) – 20% при $B_1 \approx -0.362$ эВ

Сравнение СОП, полученного нами для усредненного состава УНТ, с экспериментально измеренным в [39*], можно сделать на рис. 11, из которого видно, что максимумы полос поглощения в области энергий до 2 эВ на экспериментальной и теоретической кривой достаточно хорошо согласуются.

Таким образом, проведенное в главе 5 изучение энергетического спектра и спектров оптического поглощения бесконечных УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8) показало, что все они, независимо от хиральности, по типу проводимости должны быть полупроводниками с щелью ~ 0.01 -1.0 эВ. Это же касается и УНТ конечных размеров, исследованных в предыдущей главе. Предлагаемая нами методика изучения энергетического спектра и спектров оптического поглощения УНТ, основанная на учете сильного кулоновского взаимодействия π -электронов на одном узле в рамках модели Хаббарда, позволяет на хорошем качественном уровне описать электронные и оптические свойства исследуемых материалов. Это говорит о применимости развиваемого нами подхода к описанию электронных свойств углеродных нанотрубок как конечной длины, так и бесконечных.

В заключение диссертационной работы приводятся основные результаты и **выводы**, полученные в данном диссертационном исследовании. Изучение электронных свойств фуллеренов и УНТ как сильно коррелированных систем, проведенное в рамках приближения статических

флуктуаций для модели Хаббарда, позволяет по-новому взглянуть на системы, которые казались почти полностью изученными. Предложенный в работе подход к изучению углеродных наноматериалов позволяет добиться более глубокого понимания физической природы свойств этих систем, являющихся в настоящее время одними из самых перспективных материалов для развивающихся новых технологий, использование которых в технике и производстве обещает громадные, прорывные перспективы.

Основные результаты и выводы

На основании проведенного исследования получены следующие результаты и сделаны следующие выводы:

1. Проведен анализ энергетического спектра фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{72} , C_{74} , C_{80} и C_{82} , конечных кластеры УНТ хиральности (5,5), а также бесконечные УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8) с учетом необходимости рассмотрения указанных систем в рамках концепции сильно коррелированного состояния обусловлена тем, что в исследуемых углеродных системах с sp^2 гибридизацией кулоновское взаимодействие π -электронов достигает значений ~ 10 эВ и выше.

2. Разработан метод вычисления энергетического спектра фуллеренов, конечных кластеров и бесконечных УНТ в рамках модели Хаббарда в приближении статических флуктуаций. Показано, что сильное кулоновское взаимодействие π -электронов на одном узле в этих системах приводит к существенной перестройке их энергетических спектров. Все энергетические уровни, получаемые без учета такого взаимодействия, в случае его учета расщепляются на две группы уровней – хаббардовские подзоны, разделенные энергетической щелью величиной порядка 1-2 эВ.

3. На основе полученных энергетических спектров построены кривые спектров оптического поглощения исследованных фуллеренов. Симметричный анализ исследованных фуллеренов показал, что почти все они в области ультрафиолетовых волн имеют узкую полосу поглощения с максимумом при длине волны ~ 200 нм. Эта полоса поглощения обусловлена разрешенными по симметрии переходами. Все полосы поглощения в области длинных волн (~ 400 -1000 нм), в основном, обусловлены запрещенными по симметрии переходами. Детальный анализ СОП исследованных фуллеренов, полученных на основе рассчитанных энергетических спектров, показал хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. На примере изомеров фуллерена C_{76} показано, что предложенный метод получения энергетического спектра фуллеренов и их СОП позволяет идентифицировать синтезированные изомеры фуллеренов по их спектрам оптического поглощения. Так на основе анализа СОП удалось установить, что один из синтезированных в работе [26*] изомеров фуллерена C_{76} относится либо к изомеру № 17459(C_{1v}), либо № 19138(C_{2v}), в соответствии с Атласом фуллеренов, а эндоэдральный комплекс $DySc_2N@C_{76}$, синтезированный в [28*] в качестве каркаса, имеет изомер № 17490. Также получены СОП эндоэдральных комплексов на основе исследованных фуллеренов и изучен

вопрос о величине переноса заряда из внедренного комплекса в каркас фуллерена. Анализ СОП, смоделированных на основе вычисленных в работе энергетических спектров, позволил или подтвердить имеющиеся экспериментальные данные по переносу заряда в этих комплексах или установить значения этих величин (переноса заряда).

4. Вычислены энергетические спектры кластеров УНТ хиральности (5,5), состоящие из разного числа атомов, на основе которых вычислены функции распределения π -электронов по узлам кластеров УНТ. Показано, что в случае, когда число π -электронов равно числу узлов, распределение этих электронов по узлам каркаса является равномерным. В противном случае избыточные электроны (число электронов больше числа узлов) или дырки (число электронов меньше числа узлов) как бы выталкиваются к концам кластеров УНТ. Анализ зависимости ширины хаббардовских подзон и щели между вакантными и занятыми состояниями, от числа узлов (длины кластера УНТ) показал, что УНТ хиральности (5,5) по типу проводимости должны быть полупроводниками с щелью ~ 1 эВ. Расчет средней энергии, приходящейся на атом в кластерах УНТ, показал, что ее зависимость от числа атомов носит существенно немонотонный характер - при числе атомов $\sim 50-70$ в этой зависимости наблюдается максимум, что, на наш взгляд, свидетельствует о том, что в этой области значений числа атомов растущая УНТ не устойчива относительно свертывания её в фуллерен C_{60} или C_{70} . После преодоления этой критической области рост УНТ оказывается энергетически более выгодным, что согласуется с соответствующими экспериментальными данными.

5. Получены энергетические спектры бесконечных УНТ хиральностей (5,5), (10,0), (9,0), (12,0), (15,0), (11,9), (12,8). Как и в фуллеренах и конечных УНТ, энергетический спектр исследованных УНТ также разбивается на две группы уровней – хаббардовские подзоны. Состояния «нижней» хаббардовской подзоны соответствуют случаю однократного занятия электронами узлов, верхней – двукратному. В случае половинного заполнения зоны, когда число электронов равно числу узлов, «нижняя» хаббардовская подзона оказывается полностью заполненной, а верхняя – полностью пустой. В результате, правило кратности трем, сформулированное группой Дресселхауз, перестает действовать, и тип проводимости начинает зависеть не от индексов хиральности, а от соотношения между параметрами U – интеграла кулоновского взаимодействия модели Хаббарда и W – ширины хаббардовской подзоны. Щель в энергетическом спектре оказывается равной $\Delta = U - W$. Детальный анализ экспериментальных данных не противоречит данному результату. СОП исследованных УНТ, полученные на основе вычисленных энергетических спектров, находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными данными.

Таким образом, проведенное в диссертации исследование показало, что основные электронные и оптические свойства фуллеренов и УНТ удается непротиворечивым образом объяснить в рамках модели Хаббарда с учетом сильного кулоновского взаимодействия, что означает, что фуллерены и УНТ относятся к так называемым системам с сильными корреляциями. Это

обстоятельство открывает широкие перспективы для дальнейшего изучения этих систем в рамках модели Хаббарда, привлекая уже более точные методы, чем приближение статических флуктуаций, которое использовалось в настоящей работе. Действительно, в работах [74,75,78,79,122,123], проведенных с учетом процессов с переворотом спинов электронов, показано, что в сильно коррелированных системах имеет место сверхпроводимость. В частности, высокотемпературная сверхпроводимость купратов есть прямое следствие сильно коррелированного состояния электронов. Можно предположить, что в фуллеренах и УНТ, при определенных условиях, должны иметь место эффекты, подобные тем, что наблюдаются в купратах. Поскольку носителями тока в ВТСП на основе купратов являются дырки, то имеет смысл синтезировать и экспериментально изучить соединения на основе фуллеренов и УНТ, в которых в π -электронной подсистеме электронов наблюдается недостаток электронов.

Список использованной литературы

1*. Мак А. А. Преобразование солнечной энергии в лазерное излучение с использованием фуллерен–кислород–йодного лазера с солнечной накачкой / А. А. Мак, И. М. Белоусова, В. М. Киселев В, А. С. Гренишин, О. Б. Данилов, Е. Н. Соснов // Оптический журнал. – 2009. – Т. 76, № 4.– С. 4–24.

2*. Бочвар Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, с-икосаэдре и карбо-s-икозаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн// Доклады АН СССР. – 1973. – Т.209, № 3. – С. 610–612.

3*. Dresselhaus M. S. Carbon fibers based on C_{60} and their symmetry / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // Physical Review B. – 1992. – Vol. 45. – P. 6234–6242.

4*. Saito R. Electronic structure of chiral graphene tubules / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Applied Physics Letters. – 1992. – Vol.60. – P. 2204–2206.

5*. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite / P. R. Wallace // Physical Review. – 1947. – Vol. 71. – P. 622–634.

6*. Michael D. D. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes / Michael D. Diener & John M. Alford // Nature. – 1998. – V. 393, pp. 668-671.

7*. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердых тел. М.: Химия, 1974. 237 с.

8*. T.O. Wehling, E. Şaşioğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Strength of Effective Coulomb Interactions in Graphene and Graphite // Physical Reviews Letters. – 2011. – V. 106, № 23. – P. 236805.

9*. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // Proceedings of the Royal Society. – 1963. – Vol. 276. – P. 238-257.

10*. Изюмов Ю.Ф. Электронная структура соединений с сильными корреляциями / Ю.А. Изюмов, В.И. Анисимов. // Ижевск : НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика". – 2009. – 375 с

11*. Зайцев Р.О. Диаграммные методы в теории сверхпроводимости и магнетизма / Р.О. Зайцев // М: Едиториал УРСС. – 2004. – 175 с.

12*. Изюмов Ю.А. Сильно коррелированные электроны: t - J -модель / Ю.А. Изюмов // УФН. – 1997. – Т. 167, №5. – С. 465-497.

13*. Изюмов Ю.А. Материалы с сильными корреляциями / Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев // УФН. – 2008. – Т. 178, №1. – С. 25-56.

14*. Лоскутов В. В. Приближение статических флуктуаций для модели Хаббарда / В. В. Лоскутов, Г. И. Миронов, Р. Р. Нигматуллин // Физика низких температур. – 1996. – Т. 22, № 3. – С. 282–286.

15*. Michael D. D. Isolation and properties of small-bandgap fullerenes / Michael D. Diener & John M. Alford // Nature. – 1998. – V. 393. – 668- 671.

16*. Leach S. Electronic spectra and transitions of the fullerene C_{60} / S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton. // Chemical Physics. – 1992. – Vol. 160, N.3. – P. 451–466.14 C_{60}

17*. Greaney M.A. Production, spectroscopy and electronic structure of soluble fullerene ions / M.A. Greaney, S.M. Gorun // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95, №19. – P. 7142-7144.

18*. Konarev D.V. Optical absorption spectra of chemically generated C_{60} and C_{70} anions /D.V. Konarev, N.V. Drichko, A. Graja // J. Chim. Phys. – 1998. – V.95, №10. – P. 2143-2156.

19*. Cataldo F. On the molar extinction coefficients of the electronic absorption spectra of C_{60} and C_{70} fullerenes radical cation / F.Cataldo, S. Iglesias-Groth, Y. Hafez // Eur. Chem. Bull. – 2013. – V. 2, № 12. – P. 1013-1018.

20*. Kamat P. V. Fullerenes: Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials /P.V. Kamat, K. M. Kadish, D. M Guldi // The Electrochemical Society: Pennington. - USA. – 1999. – V. 7. – P.832.

21*. Hisanori Shinohara. Isolation and spectroscopic properties of SC2-AT- C_{74} , SC2-AT- C_{82} , and SC2-AT- C_{84} /Hisanori Shinohara, Hiroki Yamaguchi, Naoyuki Hayashi, Hiroyasu Sato, Masato Ohkohchi, Yoshinori Ando, Yahachi Saito // Journal of Chemical Physics. –1993.– Vol. 97. – N.17.– P. 4259– 4261.

22*. Сидоров Л. Н. Фуллерены / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский, И. В. Трушков, И. Н. Иоффе. – М.: Экзамен, 2005. – 668 с.

23*. Fowler P.W. An Atlas of Fullerenes / P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos. // Oxford : Oxford University Press. – 1995. – p. 416.

24*. R. Ettl, et al. Isolation of C_{76} , a chiral (D_2) allotrope of carbon/ R. Ettl, Ito Chao, F. Diederich* & R.L. Whetten // Nature. - 1991. - Vol. 353. - P. 149.

25*. H. Umemoto. Synthesis and UHV-STM observation of the T_d -symmetric Lu metallofullerene: $Lu_2@C_{76}(T_d)$ / H. Umemoto, K. Ohashi, T. Inoue, N. Fukui, T. Sugai, H. Shinohara// Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46. – P. 5653

26*. T. Okazaki. Isolation and spectroscopic characterization of Sm-containing metallofullerenes/ T. Okazaki, Y. Lian, Z. Gu, K. Suenaga, H. Shinohara// Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 320. – P. 435.

27*. P. Zhao. Dimetallic sulfide endohedral metallofullerene $Sc_2S@C_{76}$: Density functional theory characterization/ P. Zhao, T. Yang, Yi-Jun Guo, Jing-Shuang Dang, X. Zhao, S. Nagase // J. Comput. Chem. – 2014. – Vol. 35. – N. 22. – P. 1657.

28*. S. Yang. The Role of an Asymmetric Nitride Cluster on a Fullerene Cage: The Non-IPR Endohedral DySc₂N@C₇₆//S. Yang, Alexey A. Popov, and Lothar Dunsch // J. Phys. Chem. B. – 2007. - Vol. 111. - N. 49. - P. 13659.

29*. Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O., Yamamoto K., Funasaka H., Akasaka T. Laser Flash Photolysis Study on Photophysical and Photochemical Properties of C₈₂// The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103, № 44. – P. 9519-9523.

30*. Zalibera M., Popov A.A., Kalbac M., Rapta P., Dunsch L. The Extended View on the Empty C₂(3)-C₈₂ Fullerene: Isolation, Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Characterization and DFT calculations // Chemistry – A European Journal. – 2008. – V. 14. – P. 9960-9967.

31*. Кареев И.Е., Бубнов В.П., Мурзашев А.И., Лобанов Б.В. Эндодраальный фуллерен Gd₂C₂@C₈₂ как сильно коррелированная электронная система // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 11. – С. 2254-2261.

32*. Некрасов В.М. Спектроскопия эндодраальных металлофуллеренов Gd@C₈₂(C₂V), Ho@C₈₂(C₂V) и их моноанионов в видимой и ближней ИК-области / В.М. Некрасов, В.П. Бубнов, В.М. Мартыненко, И.Е. Кареев, Е. Laukhina, J. Veciana, C. Rovira // Изв. АН. Сер. Хим. – 2017. – Т. 91, №3. – С. 492-498.

33*. Миронов Г.И. Исследование фуллерена Au₁₆ в модели Хаббарда / Г.И. Миронов// Физика Твердого Тела. 2008. - Т. 50. - №. 1.- С. 182-188.

34*. Li S., Yu Z., Yen S-F., Tang W.C., Burke P.J. Electrical properties of 0.4 cm long single walled carbon nanotubes// Nano Lett. – 2004.- V.4. – P. 2003-2007.

35*. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite / P. R. Wallace // Physical Review. – 1947. – Vol. 71. – P. 622–634.

36*. Kataura H. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 103. – P. 2555-2558.

37*. Ouyang M. Energy Gaps in “Metallic” Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung, C.M. Lieber // Science. – 2001. – Vol. 292. – P. 702-705.

38*. Cowley J.M. Electron nano-diffraction study of carbon singlewalled nanotube ropes / J.M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 265. – P. 379-384.

39*. Kataura H. Optical properties of single-wall carbon nanotubes / H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba // Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 103. – P. 2555-2558.

Работы автора по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в том числе в изданиях, индексируемых Web of Science:

1. **Мурзашев А. И.** Исследование углеродных наносистем в модели Хаббарда / А. И. Мурзашев // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 135, № 1. – С. 122–133. – 0,85 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. A study of carbon nanosystems using the Hubbard model / A. I. Murzashev // Journal of experimental and theoretical physics. – 2009. – Vol. 108, is. 1. – P. 111–120. – DOI: 10.1134/S1063776109010142 (*Web of Science*)

2. **Мурзашев А. И.** Изучение электронных свойств ионизированных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А. И. Мурзашев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 10. – С. 47–51. – 0,34 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. A study of the electron properties of ionized carbon nanotubes using the Hubbard model / A. I. Murzashev // Russian physics journal. – 2011. – Vol. 53, is. 11. – P. 1035–1040. – DOI: 10.1007/s11182-011-9527-1 (*Web of Science*)

3. Миронов Г. И. Энергетический спектр фуллерена C_{60} / Г. И. Миронов, **А. И. Мурзашев** // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2273–2277. – 0,34 / 0,27 а.л.

в переводной версии журнала:

Mironov G. I. Energy spectrum of C_{60} fullerene / G. I. Mironov, **A. I. Murzashev** // Physic of the solid state. – 2011. – Vol. 53, is. 11. – P. 2393–2397. – DOI: 10.1134/S1063783411110199 (*Web of Science*)

4. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и оптические переходы в фуллерене C_{70} / А. И. Мурзашев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 5. – С. 49–54. – 0,41 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and optical transitions in fullerene C_{70} / A. I. Murzashev // Russian physics journal. – 2012. – Vol. 55, is. 5. – P. 524–531. – DOI: 10.1007/s11182-012-9843-0 (*Web of Science*)

5. Арутюнова Т. Э. Энергетический спектр и корреляционные функции кластеров углеродных нанотрубок хиральности (5,5) / Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, **А. И. Мурзашев** // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 9. – С. 1797–1807. – 0,42 / 0,2 а.л.

в переводной версии журнала:

Arutyunova T. E. Energy spectrum and correlation functions of clusters of carbon nanotubes with the (5, 5) chirality/ Т. Е. Arutyunova, G. I. Mironov, **A. I. Murzashev** // Physics of the solid state. – 2012. – Vol. 54, is. 9. – P. 1917–1929. – DOI: 10.1134/S106378341209003X (*Web of Science*)

6. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и оптические свойства бесконечных углеродных нанотрубок в модели Хаббарда / А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 12. – С. 2359–2365. – 0,42 / 0,22 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and optical properties of infinite carbon nanotubes in the Hubbard model / A. I. Murzashev, E. O. Shadrin // Physic of the solid state. – 2013. – Vol. 53, is. 11. – P. 205–212. – DOI: 10.1134/S1063783412120244 (*Web of Science*)

7. Лобанов Б. В. Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C_{80} / Б. В. Лобанов, **А. И. Мурзашев** // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 4. – С. 797–805. – 0,6 / 0,50 а.л.

в переводной версии журнала:

Lobanov B. V. Energy spectrum and optical transitions in C_{80} fullerene isomers / B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev** // Physics of the solid state. – 2013. – Vol. 55, is. 4 – P. 868–877. – DOI: 10.1134/S1063783413040173 (*Web of Science*)

8. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок. / А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 62–69. – 0,38 / 0,18 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and optical properties of single-wall carbon nanotubes / A. I. Murzashev, E. O. Shadrin // Russian physics journal. – 2013. – Vol. 56, is. 7. – P. 791–800. – DOI: 10.1007/s11182-013-0101-x (*Web of Science*)

9. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и спектры оптического поглощения углеродных нанотрубок хиральности (10,10), (11,9), (12,8) / А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145, № 6. – С. 1061–1071. – 0,64 / 0,34 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and optical absorption spectra of carbon nanotubes with chiralities of (10,10), (11,9), and (12,8) / **A. I. Murzashev**, E. O. Shadrin // Journal of experimental and theoretical physics. – 2014. – Vol. 118, is. 6. – P. 935–944. – DOI: 10.1134/S1063776114050148 (*Web of Science*)

10. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и спектр оптического поглощения эндоэдрального фуллерена $Ca@C_{72}$ / А. И. Мурзашев, Т. Э. Назарова // Физика металлов и металловедение. – 2014. – Т. 115, № 7. – С. 675–681. – 0,38 / 0,18 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and spectrum of optical absorption of endohedral fullerene $Ca@C_{72}$ / A. I. Murzashev, T. E. Nazarova // The physics of metals and metallography. – 2014. – Vol. 115, is. 7. – P. 635–641. – DOI: 10.1134/S0031918X14040103 (*Web of Science*)

11. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и оптические свойства фуллерена C_{74} в рамках модели Хаббарда / А. И. Мурзашев, Т. Э. Назарова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 146, № 5. – С. 1026–1034. – 0,64 / 0,34 а.л.

в переводной версии журнала:

Murzashev A. I. Energy spectrum and optical properties of C_{74} fullerene within the Hubbard model / A. I. Murzashev, T. E. Nazarova // Journal of experimental and theoretical physics. – 2014. – Vol. 146, is. 5. – P. 902–909. – DOI: 10.1134/S106377611411017X. (*Web of Science*)

12. Кареев И. Е. Эндоэдральный фуллерен $Gd_2C_2@C_{82}$ как сильно коррелированная электронная система / И. Е. Кареев, В. П. Бубнов, **А. И. Мурзашев**, Б. В. Лобанов // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 11. – С. 2254–2261. – 0,58 / 0,47 а.л.

в переводной версии журнала:

Kareev I. E. Endohedral fullerene $Gd_2C_2@C_{82}$ as a strongly correlated electron system / I. E. Kareev, V. P. Bubnov, **A. I. Murzashev**, B. V. Lobanov // *Physics of the solid state*. – 2015. – Vol. 57, is. 11. – P. 2323–2330. – DOI: 10.1134/S1063783415110189 (*Web of Science*)

13. Лобанов Б. В. Оптическое поглощение фуллерена C_{60} в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Б. В. Лобанов, **A. И. Мурзашев** // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59, № 6. – С. 88–93. – 0,51 / 0,45 а.л.

в переводной версии журнала:

Lobanov B. V. Optical absorption of fullerene C_{60} within the concept of a strongly correlated state / B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev** // *Russian physics journal*. – 2016. – Vol. 59, is. 6. – P. 856–861. – DOI: 10.1007/s11182-016-0845-1 (*Web of Science*)

14. Бубнов В. П. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения эндоэдральных металлофуллеренов с Gd и Ho как сильно коррелированных π -электронных систем / В. П. Бубнов, И. Е. Кареев, Б. В. Лобанов, **A. И. Мурзашев**, В. М. Некрасов // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 8. – С. 1639–1645. – 0,48 / 0,38 а.л.

в переводной версии журнала:

Bubnov V. P. Energy and optical absorption spectra of endohedral metallofullerenes with Gd or Ho as strongly correlated π -electron systems / V. P. Bubnov, I. E. Kareev, B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev**, V. M. Nekrasov // *Physics of the solid state*. – 2016. – Vol. 58, is. 8. – P. 1698–1704. – DOI: 10.1134/S1063783416080072 (*Web of Science*)

15. Лебедев Ю. А. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{76} и эндоэдральных металлокомплексов на их основе в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Ю. А. Лебедев, Б. В. Лобанов, **A. И. Мурзашев** // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59, № 7. – С. 109–120. – 1,02 / 0,91 а.л.

в переводной версии журнала:

Lebedev Yu. A. Energy spectrum and optical absorption spectra of fullerene C_{76} isomers and endohedral metal complexes on their basis within the limits of the concept of a strongly correlated state / Yu. A. Lebedev, B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev** // *Russian Physics Journal*. – 2016. – Vol. 59, is. 7. – P. 1037–1051. – DOI: 10.1007/s11182-016-0870-0 (*Web of Science*)

16. Melnikova N. V. Theoretical investigation of energy and spectrum of carbon nanotubes in the frame of strong related state conception / N. V. Melnikova, **A. I. Murzashev**, T. E. Nazarova, E. O. Shadrin // *Synthetic metals*. – 2016. – Vol. 220. – P. 292–299. – DOI : 10.1016/j.synthmet.2016.06.024. – 0,89 / 0,59 а.л. (*Web of Science*)

17. Melnikova N. The «rule of multiplicity of three»: does it work in carbon nanotubes? / N. Melnikova, **A. Murzashev**, T. Nazarova, E. Shadrin, A. Ponomarev // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. – 2017. – Vol. 25, is. 6. – P. 379–385. – DOI: 10.1080/1536383X.2017.1318380. – 0,93 / 0,76 а.л. (*Web of Science*)

18. Кареев И. Е. Энергетический спектр изомера № 3 фуллерена C_{82} симметрии C_2 / И. Е. Кареев, В. П. Бубнов, А. И. Котов, Б. В. Лобанов, **А. И. Мурзашев**, И. А. Румянцев // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 200–206. – 0,46 / 0,36 а.л.

в переводной версии журнала:

Kareev I. E. Energy Spectrum of Isomer No. 3 of C_{82} Fullerene of C_2 Symmetry / I. E. Kareev, V. P. Bubnov, A. I. Kotov, B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev**, I. A. Romyantsev // Physics of the solid state. – 2017. – Vol. 59, is. 1. – P. 209–215. – DOI: 10.1134/S1063783417010139 (*Web of Science*)

19. Лобанов Б. В. Электронные и оптические свойства фуллерена C_{70} в рамках концепции сильно коррелированного состояния / Б. В. Лобанов, **А. И. Мурзашев** // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, № 2. – С. 409–413. – С. 409–413. – DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44071.474. – 0,33 / 0,25 а.л.

в переводной версии журнала:

Lobanov B. V. Electron and Optical Properties of Fullerene C_{70} within the Conception of a Strongly Correlated State / B. V. Lobanov, **A. I. Murzashev** // Physics of the solid state. – 2017. – Vol. 59, is. 2. – P. 423–427. – DOI: 10.1134/S1063783417020159 (*Web of Science*)

Публикации в прочих научных изданиях:

20. Миронов Г. И. Оптические свойства фуллерена C_{60} в Модели Хаббарда / Г. И. Миронов, **А. И. Мурзашев** // IV Всероссийская конференция по наноматериалам : сборник материалов. Москва, 01–04 марта 2011 г. – М., 2011. – С. 161. – 0,07 / 0,05 а.л.

21. Арутюнова Т. Э. Углеродные нанотрубки в модели Хаббарда / Т. Э. Арутюнова, Г. И. Миронов, **А. И. Мурзашев** // IV Всероссийская конференция по наноматериалам : сборник материалов. Москва, 01–04 марта 2011 г. – М., 2011. – С. 181. – 0,07 / 0,05 а.л.

22. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и спектры оптического поглощения кластеров углеродных нанотрубок хиральности (9,0) с примесями / А. И. Мурзашев, А. А. Пономаренко // Коуровка–XXXIV : тезисы докладов международной школы физиков-теоретиков. Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 46. – 0,07 / 0,05 а.л.

23. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр бесконечных УНТ хиральности (5,5) / А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин // Коуровка–XXXIV : тезисы докладов международной школы физиков-теоретиков. Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 56. – 0,07 / 0,05 а.л.

24. Лобанов Б. В. Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллерена C_{80} / Б. В. Лобанов, **А. И. Мурзашев** // Коуровка–XXXIV : тезисы докладов международной школы физиков-теоретиков. Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 113 – 0,07 / 0,05 а.л.

25. **Мурзашев А. И.** Энергетический спектр и спектры оптического поглощения изомеров фуллеренов C_{70} и C_{72} . / А. И. Мурзашев // Коуровка–XXXIV : тезисы докладов международной школы физиков-теоретиков.

Новоуральск, 26 февраля – 03 марта 2012 г. – Екатеринбург, 2012. – С. 118. – 0,07 а.л.

26. **Мурзашев А. И.** Энергетический и оптические спектры углеродных нанотрубок в рамках модели Хаббарда / А. И. Мурзашев, Е. О. Шадрин // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : сборник трудов 12-й Международной научной конференции-школы. Саранск, 01–04 октября 2013 г. – Саранск, 2013. – С. 174. – 0,07 / 0,05 а.л.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Издание подготовлено в авторской редакции.

Отпечатано на оборудовании ООО «Компания «Милон»
634026, г. Томск, пр. Фрунзе 7, офис 1, тел. 8 (3822) 58-50-53

E-mail: welcome@mylon.tomsk.ru

Заказ 2339 от «25» апреля 2018 г. Тираж 100 экз.