



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Христо Стефанов Илиев

**ТЕОРЕТИЧНО И ЧИСЛЕНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА
СВОЙСТВАТА НА ДЕФЕКТНИ ВЪГЛЕРОДНИ
НАНОТРЪБИ**

Научна специалност: 01.03.19 Физика на атомите и молекулите

ДИСЕРТАЦИЯ

за получаване на
образователна и научна степен "доктор"

Научен ръководител:
доц. д.фз.н. Ана Пройкова

София, 2008 г.

Авторски права © 2008 – Христо Илиев.

При изработването, оформлението и отпечатването на този дисертационен труд са използвани само лицензирани комерсиални програмни продукти и продукти с отворен код. Набирането и редактирането на текста е извършено с редактора `TeXShop`. За типографията е използвана системата `LATEX` във варианта `TeXLive 2008`. Библиографията е композирана с помощта на програмата `BibDesk`. Двумерните графики са изработени с помощта на програмите `Plot`, `Grace` и `gnuplot`. Триизмерните изображения на молекули са направени с помощта на програмите `VMD` и `XMakeMol`.

Съдържание

Списък на фигурите	6
Списък на таблиците	8
Списък на алгоритмите	9
Увод	11
1 Въглеродни нанотръби	14
1.1 Общи положения	14
1.2 Дефекти във въглеродни нанотръби	20
1.3 Адсорбция върху въглеродни нанотръби	22
1.4 Техники за изследване и манипулиране на въглеродни нанотръби	24
2 Теоретични и числени методи, използвани в дисертацията	27
2.1 Статистическа механика	27
2.2 Молекулна динамика	37
2.3 Молекулна динамика на многочастични системи	41
2.4 Теория на функционала на електронната плътност	43
2.5 Геометрична оптимизация на структурите	51
3 Модели и резултати от изследванията	56
3.1 Механични свойства на дефектни нанотръби	56
3.2 Геометрия на ваканционните дефекти в едностенни нанотръби	64
3.3 Електронни свойства на дефектни едностенни нанотръби	69
3.4 Адсорбция върху дефектни едностенни нанотръби	79
3.5 Обобщение на резултатите	87
4 Приноси	89
A Статии и доклади, включени в дисертацията	92
A.1 Доклади с пълен текст в реферирани сборници	92
A.2 Публикувани резюмета на конференции	93

А.3	Представени резултати на международни конференции лично от дисертанта	93
Б	Реализирани числени методи и процедури	95
Б.1	Комбиниран метод за съставяне на списъци на съседство по Верле . . .	95
Б.2	Паралелизация на кода	97
Използвана литература		101

Списък на фигурите

1.1	(a) едностенна въглеродна нанотръба; (б) 4-слойна многостенна въглеродна нанотръба.	15
1.2	(a) сноп от едностенни нанотръби, получени по метода на лазерната аблация; (b) многостенни нанотръби, синтезирани по искровия метод; (c) спирала от многостенни нанотръби, формирана при термично разложение на въглеводороди в присъствие на катализатор; (d) структура от ориентирани снопове от нанотръби, израстнали върху шаблон от каталитични частици, формиран чрез мека литография.	16
1.3	Ансамбъл от многостенни въглеродни нанотръби, монтирани върху подвижен електрод, реализиран от де Хеер и колеги от Техническия Университет на Джорджия. Най-издадената нанотръба се потапя постепенно в течен живак, служещ като втори електрод.	17
1.4	Структура на графена и кирален вектор на въглеродна нанотръба . . .	18
1.5	ТЕМ микрография на златно покритие върху многостенна нанотръба: (a) както е синтезирана; (b) третирана с NH_3 плазма; (c) третирана с CF_4 плазма; (d) третирана с Ag плазма; (e) третирана с O_2 плазма. . .	21
1.6	Електронно-микроскопска снимка на снопове от въглеродни нанотръби.	24
1.7	Манипулиране на едностенна въглеродна нанотръба с атомносилов микроскоп	26
2.1	Фигуративно представяне на част от фазовото пространство и траекториите в него	30
2.2	Област, претърсвана за съседни на атом i при: (a) списъци на съседство на Верле; (b) метод на свързаните клетки.	43
3.1	Геометрия на симулация по прилагане на външно механично въздействие върху въглеродна нанотръба.	57
3.2	Вид на потенциала на Бренер за два въглеродни атома. Двете криви съответстват на двата различни набора от параметри.	60
3.3	Разрушаване на къса нанотръба под въздействието на механичен опън	61
3.4	Разрушаване на дълга нанотръба под въздействието на механичен опън	61
3.5	Пластична област и прекъсване на (10, 10) нанотръби с различна дължина (цветна онлайн).	62

3.6	Влияние на концентрацията на дефектите върху механичната здравина на (10, 0) нанотръба (пунктираната линия е за водене на окото).	64
3.7	Влияние на разпределението на дефектите върху механичната здравина на (10, 0) нанотръба - 5% ваканции.	65
3.8	Влияние на разпределението на дефектите върху механичната здравина на (10, 0) нанотръба - 10% ваканции.	65
3.9	Разположение на осите a и b , показани в таблица 3.2	66
3.10	Двусвързаният въглероден атом в дефектната област се подава навън от равнината на стената	66
3.11	5-1DB дефект.	68
3.12	Зависимост на енергията на оптимизираната структура на едностенна (10, 0) въглеродна нанотръба от дължината на суперклетката, пресметната с потенциала на Бренер.	69
3.13	Специални точки в зоната на Брилуен за кристал със стенно-центрирана кубична решетка.	71
3.14	Промяна на ширината на забранената зона на (10, 0) нанотръба от 80 атома с единична ваканция при различна ориентация и интензитет на външното електрично поле	74
3.15	Орбитална плътност в дефектна нанотръба: (а) непертурбирана плътност на СВМ състоянието; (б) непертурбирана плътност на VBM състоянието; (с) плътност на СВМ състоянието при приложено напречно електрично поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+x$	75
3.16	Зонна структура на дефектна нанотръба в напречно електрично поле. (а) поле с нулев интензитет; (б) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+X$; (в) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+Y$. Нивото на Ферми е показано с пунктирана линия.	76
3.17	Зонна структура на (5, 5) нанотръба с единична ваканция при 79, 159 и 239 атома в суперклетката	78
3.18	Локална частична плътност на състоянията (ЛЧПС) в различните пръстени на едностенна дефектна (10, 0) въглеродна нанотръба от 119 атома. (ляво) 5-1DB дефект и номерация на пръстените; (среда) ЛЧПС на P_x и P_y орбиталите; (дясно) ЛЧПС на P_z орбиталите. Пунктираната линия указва нивото на Ферми.	79
3.19	Потенциал на Ленард-Джонс за взаимодействие между въглерода и металните атоми.	81
3.20	Равновесно положение на адсорбиран Pt атом върху: (а) бездефектна област; (б) ваканционен дефект (поглед отгоре); (с) 5-1DB дефект (поглед отгоре).	82
3.21	Хистограма на проектираната позиция на Pt атом в хаотичен режим.	83
3.22	Хистограма на проектираната позиция на Pt атом локализиран режим.	84
3.23	Срез на потенциалната енергетична повърхност на взаимодействие между Pt атом и въглеродна нанотръба с киралност (10, 0) в близост до мястото на 3DB дефект. Енергията е в eV.	85

3.24	Форма на основното състояние на наноклъстери от различен брой Pt атоми.	86
3.25	Pt ₉ клъстер във вътрешността на дефектна (20, 0) нанотръба (перспективна проекция).	86

Списък на таблиците

3.1	Зависимост на издръжливостта на различни по дължина (10, 0) нанотръби от скоростта на опън	63
3.2	Деформация в областта на дефекта на едностранна (10, 0) въглеродна нанотръба, изчислена с теорията на функционала на електронната плътност.	64
3.3	Деформация в областта на дефекта на едностранна (10, 0) въглеродна нанотръба, изчислена с потенциал на Бренер.	67
3.4	Оптимална дължина в Å на суперклетката за перфектна и дефектна (10, 0) нанотръба с различен брой атоми, пресметната с потенциала на Бренер.	69
3.5	Сплеснатост и промяна на решетъчната константа на дефектна (10, 0) нанотръба с различна концентрация на моноваканционни дефекти, пресметнати с теорията на функционала на електронната плътност.	70
3.6	Ширина на забранената зона при различни интензитети на външното поле в направление +X за: (a) перфектна тръба; (b) една ваканция на 80 атома; (c) една ваканция на 120 атома	73
3.7	Ширина на забранената зона на (10, 0) въглеродна нанотръба с единична ваканция	77
3.8	Ширина на забранената зона за (5, 5) въглеродна нанотръба с единична ваканция	77
3.9	Ширина на забранената зона за (10, 0) въглеродна нанотръба с два ваканции при различно взаимно разположение на ваканциите	80
3.10	Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Ленард–Джонс	80
3.11	Енергия на адсорбция на Pt атом върху различни структури на повърхността на едностранна (10, 0) въглеродна нанотръба.	81
3.12	Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Сутон–Чен	84
3.13	Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми във вътрешността на едностранна въглеродна нанотръба с киралност (20, 0).	87
3.14	Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми върху 3DB дефект във вътрешността на едностранна въглеродна нанотръба с киралност (20, 0) и разлика в енергията на адсорбция спрямо перфектна нанотръба.	87

Б.1	Време за изпълнение на 10^6 симулационни стъпки.	97
Б.2	Време за изпълнение на 10^6 стъпки при различен брой нишки.	99

Списък на алгоритмите

1	Интегратор на Верле със скорости	41
2	Комбиниран метод за съставяне на списъци на съседство по Верле . . .	96
3	Паралелен подход при съставяне на списъците на съседство по Верле . .	98
4	Паралелен подход при изчисляване на потенциалите и силите.	99

Някои използвани означения

\mathcal{A}	динамична променлива
$\langle \mathcal{A} \rangle_f$	средна стойност в ансамбъл с $f = const$
e	елементарен електричен заряд
E_b	енергия на свързване на молекула
\mathbf{f}	сила, действаща на атом
\mathbf{f}_{ij}	сила, действаща между атоми i и j
$g(r)$	двучастична функция на разпределение
G	електрична проводимост
h	константа на Планк
\mathcal{H}, H	оператор на Хамилтон
k_B	константа на Болцман
L	оператор на Лиувил
\mathcal{L}	функция на Лагранж
$\mathcal{O}(\delta t^n)$	малък по δt от степен n член
$\mathcal{O}(f(N))$	алгоритъм със сложност $f(N)$
\mathbf{p}	набор от всички импулси \mathbf{p}_i
Q_{NVE}	статистическа сума за NVE-ансамбъл
\mathbf{r}	набор от всички координати \mathbf{r}_i
δt	времева стъпка в МД симулация
V_{XC}	обменно-корелационен потенциал
Y	модул на Юнг
Γ	точка от фазовото пространство; микросъстояние
δ_{ij}	символ на Кръонекер
$\delta(x)$	делта функция на Дирак
Ψ	вълнова функция
$\{\psi_i\}$	базис от вълнови функции

Увод

Едно от най-бързо развиващите се съвременни направления на науката е *физиката на наноразмерното състояние* на материята. С нея са свързани нанотехнологиите, развивани на границите на класическите дисциплини физика, химия, биология, математика и медицина. В тази област от размери, наредбата на съставлящите части се контролира до нивото на отделните атоми. Сред наноструктурите особено значение заемат въглеродните структури, най-известните представители на които са фулерените, въглеродните нанотръби и графена. Поради техните уникални механични и електрични свойства, получаването и изследването им, както експериментално, така и теоретично, съставлява голяма част от обема на научната и инженерна дейност в областта на наноразмерното състояние. Сред тези уникални свойства са:

- изключителна механична здравина – теорията предсказва стойности за модула на Юнг на многостенни въглеродни нанотръби, достигащи няколко ТРа. На практика измерванията дават значително по-ниски стойности - 0.8–0.9 ТРа, като разликата с теорията се търси във влиянието на структурните дефекти върху механичните свойства на нанотръбите [1];
- надлъжна балистична проводимост – като следствие от високо подредената квазиедномерна кристална структура, електроните в срещуположните краища на тръбата могат да обменят импулс практически без загуби. Подобни молекулни проводници могат да се използват там, където прилагането на студени свръхпроводящи технологии е практически и/или икономически неизгодно;
- висока химическа инертност – позволява използването им като контейнери за доставяне на лекарствени продукти до специфични места и клетки в организмите. Последното открива нови възможности за атакуване на болести с агенти, нормалното прилагане на които може да има пагубно влияние за околната здрава тъкан;

- висока електронна емисионност – затворените краища на въглеродните нанотръби отделят сравнително лесно електрони. Това вече намира приложение в катодните системи на някои експериментални модели плоски кинескопи;
- активирани по най-различни начини, въглеродните нанотръби се превръщат в чувствителни химически и биологични сензори с широко приложение.

Теоретичните анализи разглеждат въглеродните нанотръби като перфектни кристални структури, съставени от цилиндрични графитни слоеве. В същото време повечето реално синтезирани тръби притежават редица структурни дефекти, напр. ваканции, дефекти тип 5-7 (Стоун–Уелс дефекти), наличие на примесни атоми (напр. от катализатора, използван по време на израстването). Едно изследване посредством титруване с озон на пречистени чрез киселинна оксидация едностенни нанотръби показва, че около 5% от въглеродните атоми участват в дефектни структури, реагиращи с озона [2]. Подобна химична активност ограничава използването на въглеродните нанотръби като инертни контейнери и средства за молекулен транспорт. Също така наличието на дефекти се очаква да променя свойствата на тези уникални обекти и фундаментален интерес представлява откриването на връзки между промените и вида на дефектите и техните концентрации.

Тъй като и най-висококачествените едностенни въглеродни нанотръби съдържат по един структурен дефект на $4 \mu\text{m}$ [3], необходимо е да се изследва тяхната роля за промяната на свойствата на нанотръбите. Експериментална оценка за ролята на дефекти-ваканции е възможна, когато те се въвеждат по контролиран начин: перфектни нанотръби се облъчват с йонни или електронни снопове с известен интензитет [4]. Едно експериментално *in situ* изследване с ТЕМ на наноразмерни пръстеновидни дислокации в α -желязо показва, че последните мигрират посредством едномерна дифузия дори при отсъствие на механично напрежение [5]. Друго подобно изследване показва бърза едномерна миграция в направление $\langle 110 \rangle$ на клъстери от ваканции в злато със стенно-центрирана кубична решетка [6]. Клъстеризираните ваканции мигрират в различен режим и с по-висока скорост от единичните – броят на термично индуцирани атомни скокове за единица време ν е $\nu = 789 \text{ s}^{-1}$ за клъстеризираните срещу $\nu = 1.3 \times 10^{-25} \text{ s}^{-1}$ за единичните. Най-изненадващото наблюдение е, че клъстерите от дефекти взаимодействат и се самоорганизируют, което открива възможности за контролирано премахване на дефекти в полупроводници и метали.

Появата на магнитни свойства в нанодиамагнитни прахове при облъчване с йони на ^{15}N и ^{12}C с енергия от 100 keV се разглежда в [7]. След облъчването образците показват

ферромагнитен хистерезис при стайна температура. Тези магнитни свойства в чисто въглеродни системи (в случая – след облъчване с въглеродни йони) се приписват на електронни нестабилности, дължащи се на sp^3/sp^2 дефекти в мрежата от връзки [8]. Засиленият интерес към изследванията върху магнитни системи от чист въглерод се дължи най-вече на техните обещаващи свойства: малко специфично тегло, висока стабилност, лесна обработка и сравнително ниска цена.

Интересът ни към дефектни нанотръби е двустранен: теоретичен и приложен. От теоретична гледна точка, дефектите-ваканции са проблем при решаването както на класическите (Нютонови) уравнения на движението на атомите, така и на квантови уравнения, описващи електронната плътност, поради специалните гранични условия. От приложна гледна точка, дефектните нанотръби са интересен материал за конструиране на устройства за молекулната електроника (напр. полеви транзистори [9]) и е необходимо да се разберат връзките между характеристиките на дефектните нанотръби и работата на устройствата, в които са включени.

В настоящата дисертация фокусът е върху изучаването на поведението на ваканционни дефекти с различна концентрация и разпределение и влиянието, което те оказват върху механичните, адсорбционните и квантовите свойства на едностенни въглеродни нанотръби с различна дължина и киралност. Методите на изследване са теоретични и изчислителни: молекулна динамика, теория на функционала на електронната плътност, геометрична оптимизация. Направени са сравнения с експериментални резултати и пресмятания на други автори.

Дисертационният труд е съставен от увод, четири глави, две приложения и библиографска справка. В Глава 1 е направен кратък преглед на основните свойства на въглеродните нанотръби, които са причината за интереса към тях в настоящото изследване. Глава 2 въвежда теоретичните и изчислителни методи, използвани за описание и моделиране на наносистемите. Основните резултати от публикуваните статии и изнесените доклади са представени в Глава 3 и в Приложение Б, а в Глава 4 е даден списък на научните приноси.

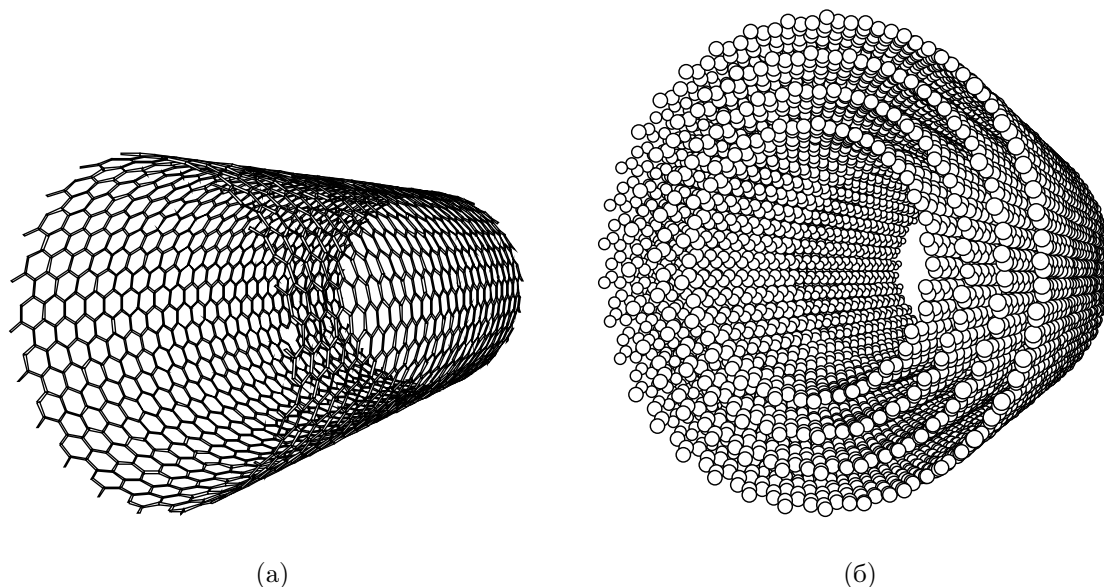
Глава 1

Въглеродни нанотръби

1.1 Общи положения

Въглеродните нанотръби (ВНТ) представляват макромолекули с цилиндрична форма и огромно съотношение на дължината към диаметъра, от където и произхожда названието им. За техен откривател се приема Сумио Иижима [10], който през 1991 г. изследва фулереновия материал, отложен при дъгово изпаряване на графит в инертна атмосфера и забелязва наличието на тръбоподобни структури. Въпреки че публикациите на Иижима предизвикват големия световен интерес към материята, електронномикроскопски снимки на ВНТ с голям диаметър са публикувани още през 1952 г. от Радушкевич и Лукянович [11], но, поради ограничения достъп на западната наука до руската литература по него време, откритието остава незабелязано. Нанотръбите, открити от Иижима, са многостенни (фиг. 1.1б), а през 1993 г. са открити едностенни въглеродни нанотръби (фиг. 1.1а), независимо от групата на Иижима [12] и изследователска група на IBM [13]. На фигури 1.2 и 1.3 са показани редица електронномикрографски снимки на въглеродни нанотръби [14].

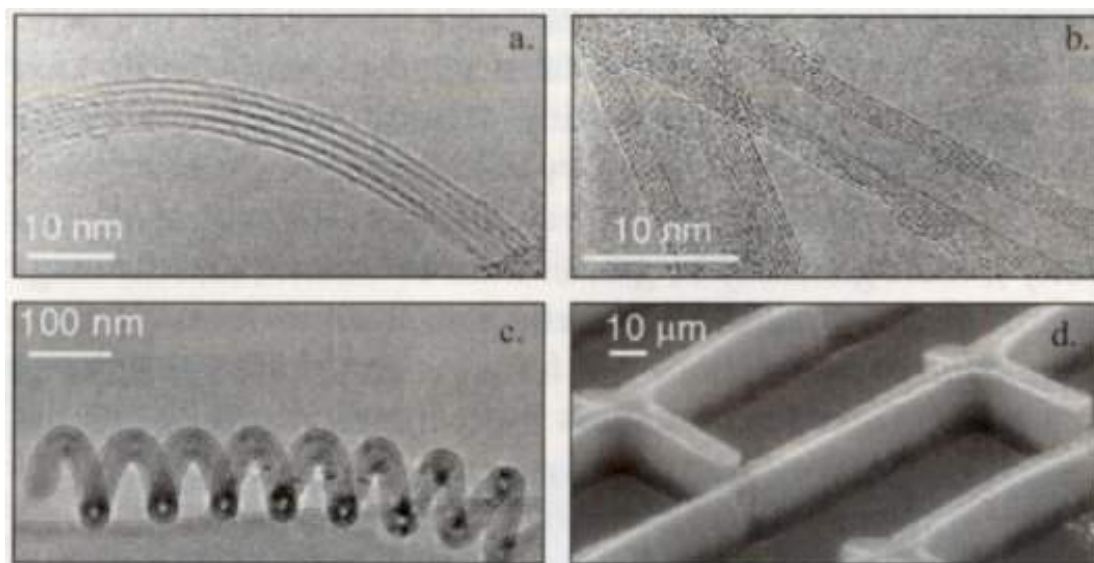
Интересът към фулереновите структури, включително въглеродните нанотръби, започва още след откриването на фулерените – нова алотропна форма на въглерода, различна от познатите преди това графит и диамант. За разлика от последните, които са обемни материали със свойства на тримерни кристали, фулерените са кухи молекули, съставени предимно от въглерод в sp^2 -хибридно състояние на валентните електрони. Фулерените притежават редица свойства, които ги отличават силно от останалите форми на въглерода: свръхпроводимост [15]; ниска термична проводимост [16] ($0.12 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ за пресована смес от C_{60} и C_{70}); по-висока твърдост от диаманта в кристално състояние [17]. Интересът към въглеродните нанотръби се движи и от въз-



Фигура 1.1: (а) едностенна въглеродна нанотръба; (б) 4-слойна многостенна въглеродна нанотръба.

можното им приложение в микроелектрониката, която започва да достига границите на силициевата технология. Вече е показано, че полевите транзистори притежават по-добри параметри от силициевите им аналози, като остава проблемът за организацията на наноматериалите в работещи структури. Решението му се търси в областта на самоорганизацията [18].

Базовата структура, от която са изградени ВНТ е единичният графитен слой - *графен* (или графин, фиг. 1.4). Последният може да образува различни по форма стабилни структури - цилиндри, конуси, рогове и др. Нанотръбите са представители на цилиндричните графенови форми, като в зависимост от броя на изграждащите ги цилиндри, те биват едностенни и многостенни. При многостенните тръби разстоянието между стените на отделните коаксиални изграждащи е равно на вандерваалсовото разделяне $\approx 3.3 - 3.4 \text{ \AA}$. Първоначално са открити многостенните ВНТ, главно поради факта, че те са предпочитаните от енергетична гледна точка форми, получавани при ударно изпаряване на графит от волтова дъга. По-късно са развити каталитични методи за синтез на ВНТ, позволяващи получаването на едностенни такива с предварително зададени параметри като киралност и диаметър. В момента като най-перспективен се развива методът на каталитичното химично отлагане на пари (CVD), позволяващ получаването на нанотръби на място, което силно улеснява



Фигура 1.2: (а) сноп от едностенни нанотръби, получени по метода на лазерната аблация; (б) многостенни нанотръби, синтезирани по искровия метод; (с) спирала от многостенни нанотръби, формирана при термично разложение на въглеродороди в присъствие на катализатор; (д) структура от ориентирани снопове от нанотръби, израстнали върху шаблон от каталитични частици, формиран чрез мека литография.

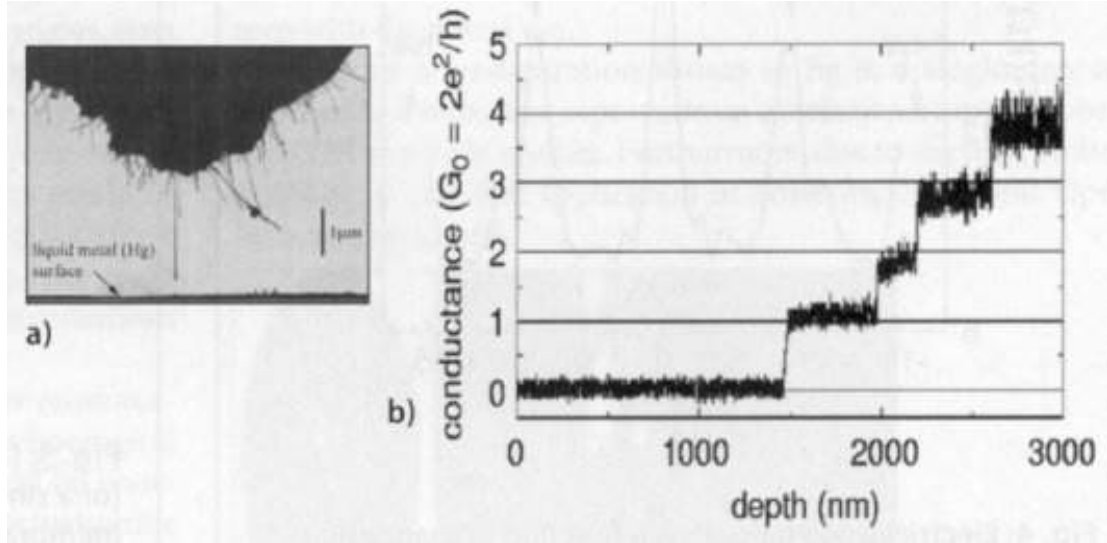
тяхното изследване и открива пътища за практическото им приложение.

Основните електрични и оптични свойства на едностенните ВНТ се определят от тяхната *киралност* (m, n) , представляваща математичната мярка на начина, по който графеновият лист се “завива” за да формира цилиндър. По същество това са координатите на киралния вектор, по който става завиването. На 1.4 е показана в разгърнат вид част от повърхността на нанотръба с киралност $(4, 3)$, като киралният вектор е AA' . При завиването на листа, точката A' съвпада с A . Радиусът на нанотръба с киралност (m, n) в нанометри се дава с израза

$$R = 0.0783 \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (1.1)$$

Транслационната инвариантност на ВНТ се реализира по направление на оста, перпендикулярна на киралния вектор. От (1.1) може да се направи извод, че съществуват множество нанотръби с близки диаметри, но с различни киралности. В действителност такива обекти имат подобни механични, но силно различаващи се електрични свойства поради това, че последните зависят от геометрията на нанотръбата, т.е. от нейната киралност.

Физичните причини за връзката между електронните свойства на въглеродните



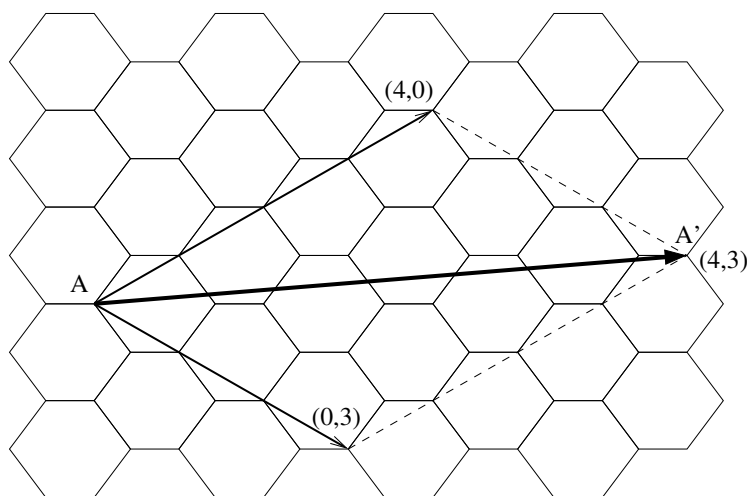
Фигура 1.3: Ансамбъл от многостенни въглеродни нанотръби, монтирани върху подвижен електрод, реализиран от де Хеер и колеги от Техническият Университет на Джорджия. Най-издадената нанотръба се потапя постепенно в течен живак, служещ като втори електрод.

нанотръби и структурата им се разбира от подход, наречен *сгъване на зоната*, според който зонната структура на нанотръбата E_{NT} се получава от зонната структура на графенов лист $E_{2\text{D}}$ по следния начин:

$$E_{\text{NT}}(kl) = E_{2\text{D}} \left(k \frac{\mathbf{T}}{T^2} + 2\pi l \frac{\mathbf{C}}{C^2} \right), \quad (1.2)$$

където k е едномерния вълнов вектор ($-\pi \leq k < \pi$), \mathbf{C} е киралния вектор на нанотръбата, а \mathbf{T} е векторът по дължината на единичната клетка ($\mathbf{C} \cdot \mathbf{T} = 0$).

Геометричната зависимост се определя от уникалната зонна структура на графеновия лист, който има състояния, пресичащи нивото на Ферми само в две нееквивалентни точки в k -пространството и квантуването на електронния вълнов вектор в тангенциално направление. Изолираният графен е полупроводник със зона с нулева ширина, чиято електронна структура около енергията на Ферми се задава с една заета Π и една свободна Π^* зони (нива). Двете нива имат линейна дисперсия и се събират с нивото на Ферми в точката К от зоната на Брилюен. Ферми-повърхността на идеалния графен се състои от 6 К-точки. Когато се формира тръба, поради периодичните гранични условия, които се налагат в тангенциално направление, само определена част от k -състоянията на плоския графен са позволени в зависимост от диаметъра и киралността на тръбата. Във всички случаи, когато позволените k -състояния включ-



Фигура 1.4: Структура на графена и кирален вектор на въглеродна нанотръба

ват К-точка, системата е метална с ненулева плътност на състоянията около нивото на Ферми. Получава се едномерен метал с две линейно диспергиращи ивици (нива). Когато точка К не е включена в множеството на позволените k -състояния, тръбата е полупроводник с различни ширини на зоната. Важно е да се подчертае, че състоянията около нивото на Ферми и в металните, и в полупроводниковите тръби са от близката околност на К точката и следователно транспортните им и други свойства са свързани със свойствата на състоянията върху позволените линии. Например, валентната зона и зоната на проводимост на една полупроводникова тръба се формират от нивата около линията, намираща се до К точка [19].

От тази теория следва, че нанотръбите с киралност (n, n) имат метална проводимост, тези с киралност $(n, n + 3k)$, където $k \in \mathcal{N}$, са полупроводници с малка ширина на забранената зона $E_{\text{gap}} \propto \frac{1}{R^2}$, а всички останали (т.нар. кирални) тръби са полупроводници с ширина на забранената зона $E_{\text{gap}} \propto \frac{1}{R}$ (тук и преди това R е радиусът на ВНТ). Валидността на теоретичните предсказания се нарушава при нанотръби с много малък диаметър (около 6 Å), където поради взаимодействието на съседните π -орбитали се наблюдават значителни отклонения [20].

Отстоянието между сингулярностите на ван Хове в локалната плътност на електронните състояния може да се използва за измерване на диаметъра на метални и полупроводящи тръби [21]. $E = b\gamma_0 a_{\text{C-C}}/d$, където: $b = 2$ за полупроводящи тръби и $b = 6$ за метални; γ_0 е енергията на припокриване между най-близките съседи в модела на силната връзка (≈ 2.5 eV); $a_{\text{C-C}}$ е разстоянието между най-близките съседи; d е диаметърът на нанотръбата.

Друга забележителна особеност на въглеродните нанотръби е тяхната балистична проводимост, позволяваща пренасяне на електричен ток практически без джаулови загуби. При този процес електронната вълнова функция преминава през кристалната решетка без отражение и разсейване, като импулсът на налитащ към единия край на нанотръбата електрон се предава напълно на друг електрон, който напуска тръбата от другия ѝ край, подобно на предаването на импулс през поредицата от еластични топки в т.нар. люлка на Нютон. Квантът на балистичната проводимост е $G_0 = 2e^2/h$ и не зависи от дължината. Ефектът е квантов и причината за неговото възникване е високата подреденост на атомите в квазиедномерната кристална структура на въглеродните нанотръби. Експериментално наблюдаваното високо електрично съпротивление се отдава на лоши омични контакти към измервателната апаратура, както и на наличието на различни дефекти в тази структура: примесни атоми, нарушени връзки и др. [22] На фиг. 1.3 е показан експеримент по демонстриране на наличието на балистична проводимост в многостенни нанотръби. Постепенното потапяне на нанотръбата в течния живачен електрод довежда последователно до контакт отделните слоеве, изграждащи нанотръбата. Всеки слой дава принос към проводимостта в размер на $G_0 = 2e^2/h$, видимо под формата на стъпаловидно нарастване на общата проводимост.

Съществуването на нанотръби с различна проводимост позволява конструирането на полупроводникови устройства, съставени изцяло от въглерод. На границата между две тръби с различна киралност (от там и с различни проводящи свойства) може да се изгради преход, който има характеристиките на класически p-n преход. Подобни преходи са открити при израстването на нанотръби [23, 24, 25], а някои автори предлагат изкуственото им създаване посредством електронно “заваряване” на две нанотръби с близък диаметър, но с различна киралност [26]. По-интересна е структурата метал-полупроводник-метал, която проявява свойствата на полеви транзистор [27], но практическото ѝ изпълнение е изключително сложно. Инженерното преодоляване на проблема със сглобяването на подобни устройства ще доведе до развитието на изцяло нов клас електронни уреди, характеризиращи се с изключително ниско енергопотребление.

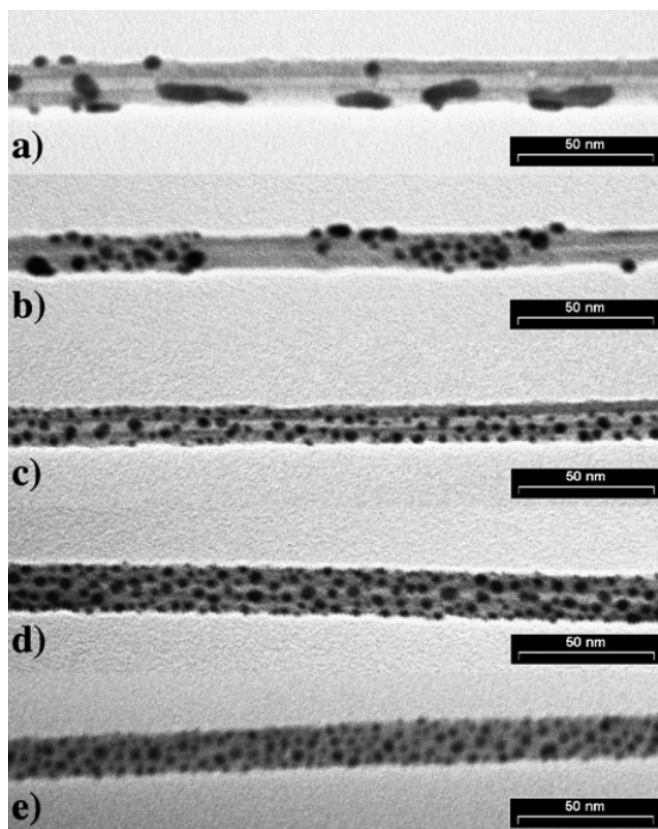
Електронните свойства на перфектни въглеродни нанотръби при прилагане на външно електрично поле са пресметнати теоретично от различни групи [28, 29, 30, 31]. Техните резултати сме използвали за контрол върху пресмятанията ни с дефектни тръби в §3.3.1.

Както електронните, така и фононните състояния във въглеродните нанотръби са квантувани във фононни ивици, които се отразяват в различни интересни явления, например при усукване на нанотръби се създава забранена зона около нивото на Ферми и се създава възможност за куплиращо взаимодействие между електронните състояния и модовете на усукване.

1.2 Дефекти във въглеродни нанотръби

Ролята на дефектите-ваканции, особено в случаите на липсващи няколко атома, можем да разберем в рамките на картина на топологични (локални) промени в едномерни структури, т.е. създаването на ваканция в графена, от който е изградена нанотръбата, води до промяна в киралността, а от там на всички свойства, свързани с геометричната форма. В Глава 3 (Резултати) показваме зависимостта на електронните свойства от концентрацията и разпределението на дефекти-ваканции, изчислена в рамките на теорията на функционала на електронната плътност. На това място само подчертаваме, че ваканционният дефект причинява отместване на нивото на Ферми, по начин, аналогичен на химическото легиране (напр. заместване на атоми от въглеродната решетка с В или Li атоми).

Дефектите на повърхнината на третиранни с радиочестотна плазма многостенни нанотръби имат силно влияние върху размера и разпределението на металните наноклъстери, които се отлагат върху тях при последващо изпаряване на Ag, Ni и Au, както е показано в [32]. При този експеримент, синтезирани без катализатор по метода на дъговото изпаряване многостенни въглеродни нанотръби се подлагат за 60 секунди на влиянието на плазма, индуктивно куплирана с радиолъчение с честота 13.56 MHz, при налягане 0.1 Torr и мощност 15 W. Плазмообразуващият газ варира между O₂, H₂, NH₃, CF₄, Ar или стирен. След третирането върху образците се изпарява термично метална жица (Au, Ag или Ni), като скоростта на изпаряване е 1 ± 0.2 Å/min. ТЕМ анализът показва, че върху чистите въглеродни нанотръби се отлагат изолирани издължени златни клъстери, ориентирани по направление на надлъжната ос (фиг. 1.5a). Издължената форма свидетелства за високата мобилност на златните атоми, като енергията на свързване между тях и въглеродния субстрат е оценена на 0.4 eV [33], а взаимодействието е определено като породено от сили на ван дер Ваалс. В същото време клъстерите, отложени върху плазмено третираните образци имат по-малки размери и са равномерно разпределени по продължение на основата (фиг. 1.5b-e).



Фигура 1.5: ТЕМ микрография на златно покритие върху многостенна нанотръба: (a) както е синтезирана; (b) третирана с NH_3 плазма; (c) третирана с CF_4 плазма; (d) третирана с Ag плазма; (e) третирана с O_2 плазма.

Едно теоретично изследване, посветено на свойствата на въглеродните нанотръби като контейнери на молекулен водород, показва, че наличието на ваканционни дефекти влияе силно върху физическата адсорбция на водорода на повърхността на нанотръбите [34]. Показано е наличието на максимум на “коефициента на залепване”, дефиниран като отношението на останалия след термализиране на системата при стайна температура молекулен водород към първоначално сорбираното му при ниска температура количество. Въпросният коефициент има максимум при енергия на водородните молекули от 0.01 eV (77 K), като при енергии под 0.05 eV значението му е двукратно по-голямо за тръби с повърхностни дефекти, отколкото за перфектни тръби. Енергията на адсорбция върху дефектите е оценена на ~ 150 meV, докато при перфектни повърхности стойността ѝ е ~ 104 meV. Допълнително потвърждение на физическия характер на връзката между сорбираните молекули и субстрата е слабата промяна на локалната плътност на електронните състояния в областта на дефекта, изчислена с

метода на теорията на функционала на плътността.

Наличието на дефекти с определени размери е определено като съществено за използването на въглеродни нанотръби като електроди в литиево-йонни батерии [35]. За получаване на добро стехиометрично съотношение LiC_x е необходимо покриване на повърхността на нанотръбата и от вътрешната страна, като за целта Li йони трябва да могат да преминат през повърхността. За целта авторите изследват енергетиката на образуване на многоатомни пръстеновидни ваканции в едностенни тръби с киралност (5, 5) и (8, 0). Височината на енергетичната бариерата за навлизане на Li йон в обема намалява достатъчно при дефекти от поне 9 атома – 0.96 eV за (5, 5) и 1 eV за (8, 0).

1.3 Адсорбция върху въглеродни нанотръби

Правим само качествено отличавање между физисорбция и химисорбция, тъй като е невъзможно да се проведе точна граница между двете явления. В термините на енергии на свързване, говорим за химисорбция, ако енергията на адсорбция е няколко eV на атом [36]. Физисорбцията се дължи на привличане със сили на ван дер Ваалс, породено от флукутиращ диполен (или по-висок) момент на взаимодействието между адсорбирания атом и атомите на подложката. Енергията при физисорбцията е от порядъка на 50–500 meV на атом.

Един от най-интересните проблеми при адсорбцията е базовият въпрос за размерността на системата. При различни условия процесът може да се характеризира като едномерен, двумерен или тримерен в зависимост от термодинамичните параметри като температура, налягане и брой на частиците, микроскопичните параметри като атомния (или молекулния) размер в сравнение с диаметъра на тръбата и геометрията на постановката (самостоятелна тръба или сноп от нанотръби).

Изучаването на адсорбцията е от голямо значение при разработването на наноелектронни устройства, при които е необходимо да се осъществят стабилни нискоомни контакти между нанотръбата и останалата част от електрониката. Друго важно приложение на адсорбцията е отлагането на метални покрития за производството на нанопроводници с контролируеми размери. Познаването на процесите на адсорбиране и дифузия на металните атоми е от голямо значение при оценката на стабилността на структурите и възможностите за тяхното прилагане в практически разработки.

Систематичното изследване на адсорбцията на единични атоми върху въглеродна нанотръба [33] показва, че е възможно покриване с висока плътност, а с помощта на различни примесни атоми могат да се получават наноструктури с ценни свойст-

ва - наномагнити, магнитни домени с наноразмери, едномерни проводници и тънки метални наноконтакти, които биха могли да намерят приложение в технологии като спинтроника, съхранение на данни със свръхвисока плътност и прецизни измервателни апаратури. Изследването също така показва, че d-орбиталите в атомите на преходните елементи са отговорни за относително високата енергия на адсорбция.

Едно интересно експериментално изследване показва, че посредством покриване на едностенни въглеродни нанотръби с титан е възможно получаването на нанопроводници с произволни размери [37].

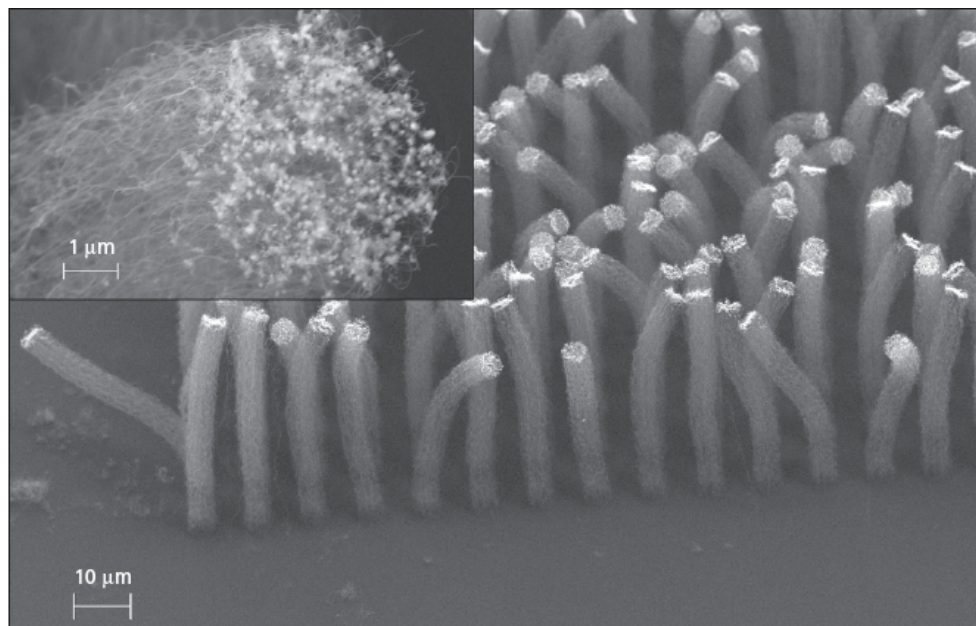
Въглеродните нанотръби са относително нови адсорбенти, за които е доказано, че притежават потенциал за премахване на множество замърсители като хлорбензени [38], хербициди [39], олово [40] и кадмиеви йони [41]. Показано е дори, че те притежават по-добра способност да адсорбират диоксини от активния въглен [42]. Хексагоналната решетка на графеновата повърхност на въглеродните нанотръби притежава взаимодействия силно и с други молекули и атоми. По тази причина изучаването на адсорбционните свойства на нанотръбите е от голямо значение, както от фундаментална, така и от практическа гледна точка. В [43] е разгледан техният аналитичен потенциал като адсорбент на широк набор от метални йони. Изследван е ефектът на условията в разтвора, като рН и концентрация на металните йони, върху характера на адсорбцията. Освен това е разгледано и предварителното третиране на повърхността на въглеродните нанотръби, което може значително да повлияе върху адсорбционната им ефективност.

1.3.1 Адсорбция в снопове от въглеродни нанотръби

Сноповете от въглеродни нанотръби представляват ориентирани структури, в които множество успоредни нанотръби се поддържат от ван дер Ваалсови сили помежду им (фиг. 1.6). Притежават голяма вътрешна повърхнина и представляват интересен материал за химическата индустрия.

Изостеричната топлина на адсорбция в сноп от едностенни въглеродни нанотръби със затворени краища е изследвана в [44], където се показва зависимостта ѝ от адсорбираното количество метан при създаване на мономолекулярен слой. Показва се, че изостеричната топлина намалява с нарастване на степента на покриване, което обяснява различните получени по-рано стойности на тази величина.

Равновесните позиции, енергията на адсорбция, зарядовият трансфер и зонната структура за различни сорбирани газове върху едностенни въглеродни нанотръби и



Фигура 1.6: Електронно-микроскопска снимка на снопове от въглеродни нанотръби.

снопове от едностенни въглеродни нанотръби са изследвани систематично с помощта на *ab initio* методи в [45]. Работата показва, че адсорбцията в кухините между отделните нанотръби е по-силна, отколкото адсорбцията върху отделните нанотръби. Самите сорбирани молекули се държат като донори или акцептори на електрони. Електричните свойства на нанотръбите са чувствителни към адсорбирането на определени газове, сред които NO_2 и молекулен кислород.

1.4 Техники за изследване и манипулиране на въглеродни нанотръби

Основните инструменти за изследване на въглеродните нанотръби са Рамановата спектроскопия и различните видове микроскопии: атомно-силва микроскопия (AFM); сканираща електронна микроскопия (SEM); електронна микроскопия с преминали електрони (TEM); сканираща тунелна микроскопия (STM).

При атомно-силвата микроскопия силата на взаимодействие между атомите от повърхността на изследвания образец и върха на специално острие, прикрепено към дълга еластична конзола, се измерва посредством оценка на степента на деформация на конзолата. По този начин могат да бъдат измервани различни видове междоатомни сили: на механичен контакт, на ван дер Ваалс, капилярни сили, на химично

свързване, с електростатична или магнитна природа, вкл. сили на Казимир. С помощта на въвеждане на обратна връзка, силата между острието и образеца може да се поддържа постоянна, като по този начин след сканиране може да бъде получена топографията на повърхността на образеца с много висока степен на разрешаване.

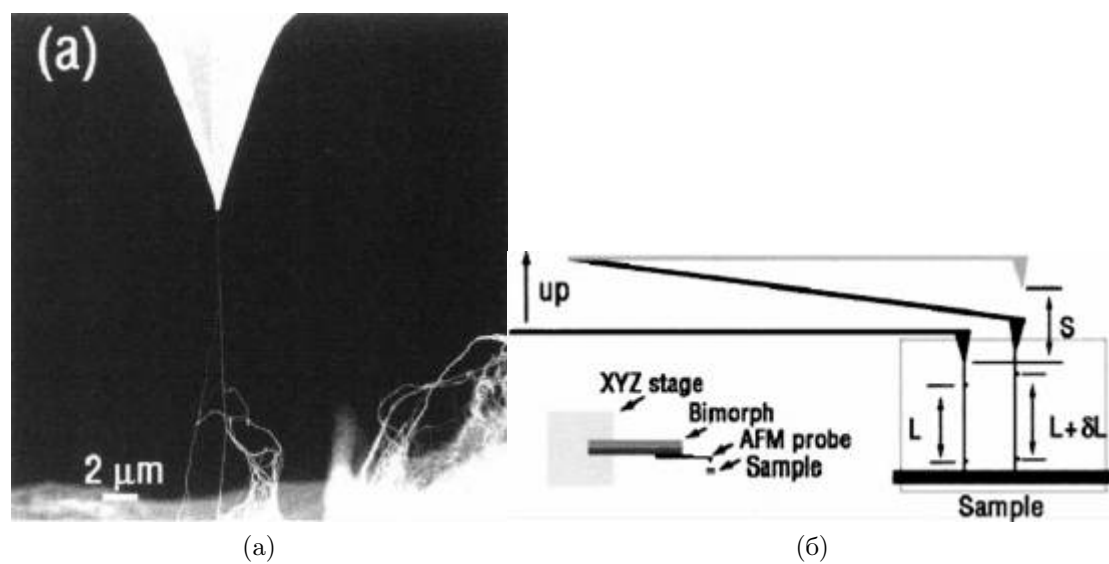
Сканиращата електронна микроскопия, за разлика от традиционната електронна микроскопия, използва силно фокусиран, с размери на петното от 0.4 nm до 5 nm, електронен сноп с енергия от 100 eV до 40 keV. Снопът преминава през система от отклоняващи бобини и образецът бива сканиран точка по точка. Измерването на поглъщането на електрони от снопа носи информация за плътността на изследвания материал. Увеличението при този процес достига до 2 милиона пъти (Hitachi S-5500).

Електронната микроскопия с преминали електрони работи на принципите на традиционната оптична микроскопия, но вместо светлина се използват високоенергетични електрони, чиято дължина на вълната на дьо Бройл е многократно по-малка от дължината на вълната на видимата светлина. Последното позволява постигането на много по-голямо оптично увеличение.

При сканиращата тунелна микроскопия се измерва тунелният електричен ток, преминаващ между върха на специално острие и атомите от повърхността на образеца, когато острието е в достатъчна близост до повърхността. Подобно на атомно-силовата микроскопия, поддържането посредством обратна връзка на силата на тунелния ток позволява получаване на топография на повърхността с много висока разделителна способност след сканиране. Интересна особеност на сканиращия тунелен микроскоп е възможността за манипулиране на отделни атоми от повърхността посредством “засмукването” им в силно нехомогенното електрично поле на острието.

1.4.1 Директно манипулиране на нанотръби

Директното манипулиране на обекти с нанометрови размери се извършва с използване на върховете на атомносилови микроскопи. Един такъв експеримент е показан на фиг. 1.7 [46]. Образецът се състои от нанотръбчатата хартия, наречена така поради аналогичната на обикновената целулозна хартия структура. Отделни нанотръби се откъсват от хартията с помощта на върха на атомносилов микроскоп (триъгълният обект в горната част на фиг. 1.7a). По преместването на конзолата и деформацията в нея се съди за еластичността на нанотръбата (фиг. 1.7б)



Фигура 1.7: Манипулиране на едностенна въглеродна нанотръба с атомносилов микроскоп

Глава 2

Теоретични и числени методи, използвани в дисертацията

2.1 Статистическа механика

Компютърните симулации генерират информация за микроскопичното състояние на изследваните системи (позиции на атомите и молекулите, скорости, действащи сили и т.н.), а връзката между тази детайлна информация и съществените макроскопични величини като температура, налягане, вътрешна енергия, коефициент на дифузия и др. се осъществява с помощта на апарата на статистическата механика. В тази секция са разгледани най-общо идеите и техниките за компютърно моделиране на много-частични системи, детайлното описание на които може да се намери в приложената литература [47, 48].

2.1.1 Извадки по ансамбъл в крайномерни системи

За простота се разглежда еднокомпонентна макроскопична система. Нейното термодинамично състояние се описва с помощта на няколко параметъра като брой на частиците N , температура T и налягане P . Останалите термодинамични величини (плътност ρ , химичен потенциал μ , моларен топлинен капацитет C_v и т.н.) могат да бъдат получени чрез известните уравнения на термодинамиката, ако се познава уравнението на състояние на системата. Дори величини като коефициентът на дифузия D и структурният фактор $S(k)$ се явяват функции на уравнението на състояние.

Микросъстоянието на една система от N частици се описва с набор от $3N$ координати и $3N$ импулса, които принадлежат на $6N$ -мерното фазово пространство. Нека Γ е точка в това пространство (микросъстояние), а \mathcal{A} е произволна физична величина,

чиято моментна стойност е функция на микросъстоянието, т.е. $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\Gamma)$. С времето системата еволюира, като Γ описва някаква фазова траектория. Макроскопичните наблюдения се осъществяват за крайни интервали от време, поради което е разумно да се предположи, че експериментално наблюдаваните стойности \mathcal{A}_{obs} са всъщност усреднените по достатъчно дълъг времеви интервал стойности на $\mathcal{A}(\Gamma)$:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt \quad (2.1)$$

При добро познаване на вида на потенциалната функция на взаимодействие между частиците в системата, проследяването на еволюцията на системата във времето се свежда до решаване на уравненията на класическата механика във вида на Нютон или Хамилтон. Изчислително това става с метода на молекулната динамика (§2.2), който представлява метод за числено интегриране на уравненията на движение в различни термодинамични ансамбли (микрочаноничен, каноничен, голям каноничен). Доколкото изчисляването на потенциалната функция и нейните градиенти в общия случай е сложна и времеотнемаща процедура, то обикновено компютърните симулации се ограничават в краен брой интеграционни стъпки τ_{sim} , съответстващи на краен период от време t_{sim} , като дължината на всяка стъпка е $\delta t = t_{\text{sim}}/\tau_{\text{sim}}$. При това (2.1) се свежда до сумата:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{sim}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{sim}}} \mathcal{A}(\Gamma(\tau \delta t)) \quad (2.2)$$

Най-важният въпрос при една молекулодинамична симулация е дали процедурата изследва достатъчно голяма част от фазовото пространство на системата, за да може да се твърди с увереност, че получените термодинамични средни имат физичен смисъл, а също дали има съгласуване в средните при симулации с еднакви макроскопични параметри (температура, налягане и т.н.), но различни начални условия. Отговор на тези въпроси може да се намери с подробни и внимателни проверки на всички елементи на интеграционната процедура – продължителност, големина на интеграционната стъпка, наличие на тесни места във фазовото пространство и затворени траектории [49, 50]. Някои най-прости системи позволяват и аналитично третиране.

Молекулната динамика не е единственият подход за пресмятане на термодинамични средни. При системи с много сложна времева еволюция $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ динамиката може да не позволява обхождане на съществена част от фазовото пространство в рамките дори на голям брой стъпки. За решаване на този проблем Гибс предлага замяна на усредняването по време с усредняване по ансамбъл. При това ансамбълът се разглежда като набор от точки Γ във фазовото пространство, разпределени с плътност $\rho(\Gamma)$.

Функцията на разпределение зависи от избраните макроскопични параметри (NPT , NVT и т.н.). Всяка от точките във фазовото пространство еволюира независимо от останалите съгласно законите на механиката. В общия случай $\rho(\Gamma)$ може да зависи и от времето, но в случаите, когато не се създават или унищожават състояния, е в сила теоремата на Лиувил, гарантираща запазването на плътността, т.е. $d\rho/dt = 0$, където d/dt е пълната производна по времето. Например, за класическа система от N атома с декартови координати \mathbf{r}_i и импулси \mathbf{p}_i пълната производна по времето е:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \quad (2.3)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \quad (2.4)$$

В уравнение (2.3) с $\partial/\partial t$ е обозначено диференциране по времето, $\nabla_{\mathbf{r}_i}$ и $\nabla_{\mathbf{p}_i}$ са градиентните оператори, действащи съответно върху координатите и импулсите на атом i , а $\dot{\mathbf{r}}_i$ и $\dot{\mathbf{p}}_i$ са производните по времето на самите координати и импулси. Уравнение (2.4) представлява по-компактен векторен запис на уравнение (2.3). Ако се въведе оператор на Лиувил L , дефиниран като

$$iL = \left(\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} \right) = (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_{\mathbf{p}}), \quad (2.5)$$

то $d/dt = \partial/\partial t + iL$, при което теоремата на Лиувил се записва във вида:

$$\frac{\partial \rho_{\text{ens}}(\Gamma, t)}{\partial t} = -iL\rho_{\text{ens}}(\Gamma, t) \quad (2.6)$$

С ρ_{ens} е обозначена функцията на разпределение на микросъстоянията, съответстваща на избрания ансамбъл. Според горното уравнение промяната на ρ_{ens} в дадена точка на фазовото пространство е свързано само с фазовия поток през нея. Формалното решение на (2.6) е:

$$\rho_{\text{ens}}(\Gamma, t) = \exp(-iLt)\rho_{\text{ens}}(\Gamma, 0)$$

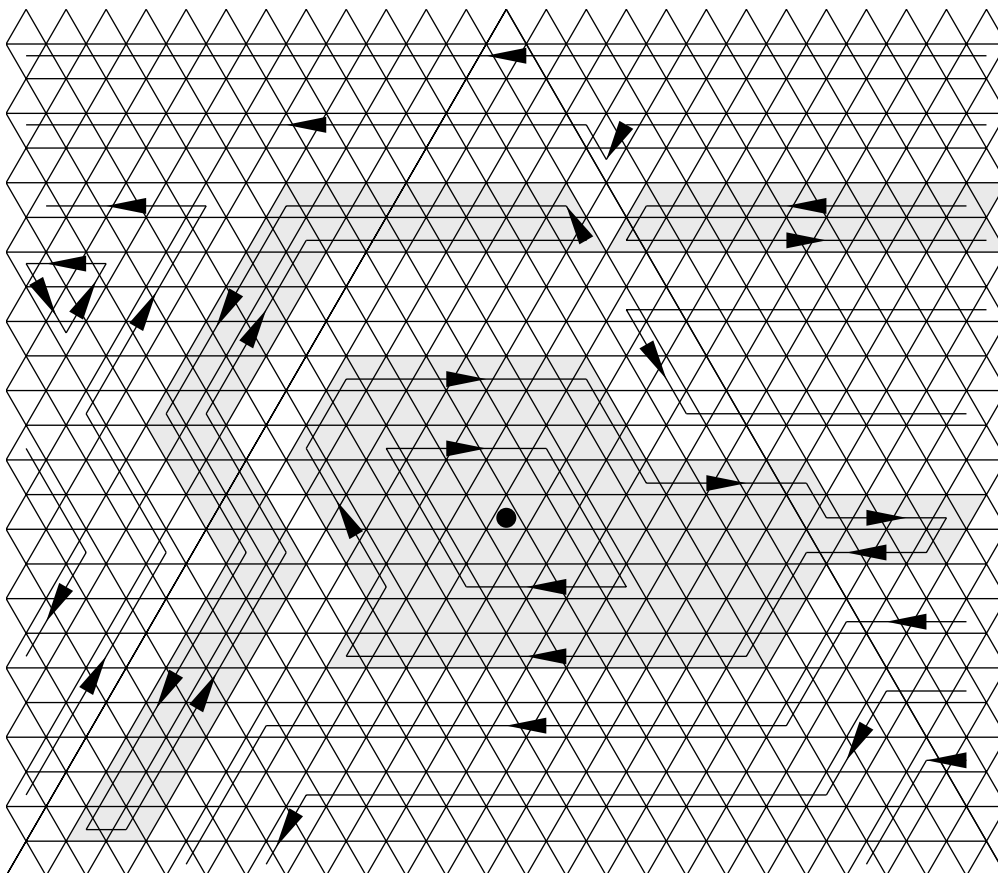
Времева еволюция на физичната величина $\mathcal{A}(\Gamma)$, която не зависи явно от времето, може да се запише в следната спрегната форма:

$$\dot{\mathcal{A}}(\Gamma(t)) = iL\mathcal{A}(\Gamma(t)) \quad (2.7)$$

с формално решение

$$\mathcal{A}(\Gamma(t)) = \exp(iLt)\mathcal{A}(\Gamma(0)) \quad (2.8)$$

В равновесните ансамбли плътността на състоянията не може да бъде явна функция на времето, поради което $\partial\rho_{\text{ens}}/\partial t = 0$ и еволюцията на системата има по-специален вид. На мястото на всяка система, напуснала състояние $\Gamma(\tau)$ и преминала в състояние $\Gamma(\tau + 1)$ идва друга система от състояние $\Gamma(\tau - 1)$. Така движението представлява последователност от точки, оформящи непрекъснат поток със сложна форма, разположена във фазовото пространство. На фиг. 2.1 е показано схематично изображение на част от пространството и няколко траектории през него.



Фигура 2.1: Фигуративно представяне на част от фазовото пространство и траекториите в него

Могат да съществуват няколко набора траектории, всяка от които преминава през различни области на фазовото пространство. Ако обаче съществува поне една, която преминава през всички точки Γ , за които $\rho_{\text{ens}}(\Gamma) > 0$, то за достатъчно голям интервал от време системата ще премине през всички свои състояния. Такава система се нарича *ергодична*, а времето за затваряне на цикъла е принципно неопределимо за достатъчно сложни системи от много частици. Това движение е несъществуващо, тъй

като в равновесните ансамбли е достатъчно познаването на всички точки от системата само в един произволен момент от време. Тогава усредняването по време може да се замени с усредняване по ансамбъл:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{ens}} = \langle \mathcal{A} | \rho_{\text{ens}} \rangle = \sum_{\Gamma} \mathcal{A}(\Gamma) \rho_{\text{ens}}(\Gamma) \quad (2.9)$$

Основен проблем при молекулодинамичните симулации представлява наличието във фазовото пространство на големи затворени области от циклични траектории (защрихованите области на фиг. 2.1). Ако симулацията бъде стартирана с начални условия, отговарящи на точка в такъв цикъл, то обхождането на фазовото пространство ще бъде непълно, а получените термодинамични средни няма да имат физичен смисъл [51, 52]. Друг, по-малко катастрофален проблем е наличието на тесни области, свързващи отделните части на фазовото пространство, които силно затрудняват динамичното преминаване от една област в друга, дори системата да е напълно ергодична. За третирането на подобни системи има разработени комбинирани схеми, съчетаващи детерминистичната молекулна динамика с различни стохастични методи, като например Монте Карло [53, 54, 55]. Описанието на последния е извън обхвата на тази дисертация и може да се намери в литературата [47, 48].

2.1.2 Статистически ансамбли

Най-често използваните статистически ансамбли в симулациите на крайномерни системи са: микроканоничен (или NVE) ансамбъл, който беше разгледан в края на предишната подсекция; каноничен (или NVT) ансамбъл; изотермичен–изобаричен (или NPT) ансамбъл; голям каноничен (или μVT) ансамбъл. Съответните термодинамични величини се получават посредством усредняване по ансамбъла, като за всеки ансамбъл моментните стойности на величината могат да се различават от средната ѝ стойност, т.е. да са на лице флуктуации, размерът на които зависи от вида на избрания ансамбъл.

Състоянията на микроканоничния ансамбъл лежат върху хиперповърхнината на постоянна енергия E , поради което плътността на състоянията е просто пропорционална на

$$\delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E), \quad (2.10)$$

където \mathcal{H} е хамилтонианът на системата. За фазово пространство, съставено от дискретни точки, δ е символът на Крънекер и (2.10) заема стойност 1 в точките с енергия

E и 0 във всички останали точки. Когато фазовото пространство е непрекъснато, то δ е делта функцията на Дирак. Статистическата сума на ансамбъла е:

$$Q_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E), \quad (2.11)$$

където сумирането по състояния се извършва с отчитане на неразличимостта на частиците. В квазикласическия израз за Q_{NVE} за атомна система от един вид частици, неразличимостта се отчита с въвеждане на множител $1/N!$:

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) - E), \quad (2.12)$$

където интегрирането е по цялото $6N$ -мерно фазово пространство. На практика се работи с термодинамичен потенциал, дефиниран като отрицателната стойност на ентропията (потенциал на Хелмхолц):

$$-S/k_B = -\ln Q_{NVE} \quad (2.13)$$

Множителят h^{-3N} в (2.12) е добавен с цел да нулира израза за ентропията в случая на идеален газ.

За една класическа система, която се подчинява на законите на Нютоновата механика, уравненията на движение запазват пълната механична енергия и представляват удобен начин за генериране на състояния, принадлежащи на микроканоничния ансамбъл. В случаите, когато не действат външни сили, пълният импулс на системата \mathbf{P} е запазваща се величина, поради което молекулната динамика на изолирани системи всъщност генерира състояния от подмножество на микроканоничния ансамбъл, т.нар. $NVE\mathbf{P}$ -ансамбъл. Разликата между последния и микроканоничния ансамбъл е в намаления брой степени на свобода – само $(N - 1)$ импулса са независими. В молекулодинамичните симулации обикновено се избира $\mathbf{P} = 0$.

Каноничният ансамбъл описва система, намираща се в контакт с топлинна баня, при което в системата се поддържа постоянна температура. Плътноста на вероятността на състоянията в случая е пропорционална на

$$\exp(-\mathcal{H}(\Gamma)/k_B T),$$

което в квазикласическия случай за система от един вид атоми дава следната статистическа сума:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T) \quad (2.14)$$

Съответстващият термодинамичен потенциал F , наричан още свободна енергия (или свободна енергия на Хелмхолц) се дефинира като:

$$\frac{F}{k_B T} = -\ln Q_{NVT} \quad (2.15)$$

В каноничният ансамбъл всички стойности на енергията са позволени, а флуктуацията на моментните стойности е различна от нула. Следователно, въпреки че $\rho_{NVT}(\Gamma)$ е стационарно решение на уравнението на Лиувил (2.6), механичните уравнения на движение не представляват удобен метод за получаване на състояния от този ансамбъл. Времето еволюция на такава система се извършва върху система от независими енергетични повърхнини, всяка от които има тегло пропорционално на $\exp(-\mathcal{H}/k_B T)$. За да се генерират правилно такива състояния с методите на молекулната динамика, уравненията на движение трябва да се модифицират. Най-често това става с добавяне на стохастичен член (термостат на Андерсон; браунова динамика) или с разширяване на системата с допълнителни степени на свобода, играещи ролята на топлинната баня (термостат на Нозе) [56, 57].

Тъй като енергията може да се представи като сума от кинетична (зависеща от импулсите \mathbf{p}) част \mathcal{K} и потенциална (или конфигурационна, зависеща от координатите \mathbf{r}) част \mathcal{V} , то статистическата сума (2.14) може да се запише още като:

$$\begin{aligned} Q_{NVT} &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p} \exp(-\mathcal{K}/k_B T) \int d\mathbf{r} \exp(-\mathcal{V}/k_B T) \\ &= Q_{NVT}^{\text{id}} Q_{NVT}^{\text{ex}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Тук Q_{NVT}^{id} може лесно да се идентифицира със статистическата сума за случая на идеален газ. Q_{NVT}^{ex} е тази част от статистическата сума на ансамбъла, която зависи само от потенциалната енергия и която за краткост се нарича остатък. За система от един вид атоми лесно се вижда (ако се вземе $\mathcal{V} = 0$), че

$$Q_{NVT}^{\text{id}} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (2.17)$$

където с Λ е означена термичната дължина на вълната на дьо Бройл

$$\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (2.18)$$

Остатъкът е

$$Q_{NVT}^{\text{ex}} = V^{-N} \int d\mathbf{r} \exp(-\mathcal{V}(\mathbf{r})/k_B T). \quad (2.19)$$

Вместо с остатъка Q_{NVT}^{ex} , по-често се работи с конфигурационния интеграл

$$Z_{NVT} = \int d\mathbf{r} \exp(-\mathcal{V}(\mathbf{r})/k_B T). \quad (2.20)$$

Разделянето по този начин на статистическата сума прави възможно изразяването на всички термодинамични свойства, получени от потенциала F , като сума от приноси на идеален газ и конфигурационна част. Пресмятането на Q_{NVT}^{id} е лесно с методите на статистическата механика, поради което основната част от усилията са насочени към Z_{NVT} . Обикновено извадките от конфигурационното пространство се правят с метода Монте Карло, като получените резултати се сумират след това със свойствата на идеалния газ.

В случая на изотермичен-изобаричен ансамбъл, плътността на вероятността на състоянията е пропорционална на

$$\exp(-(\mathcal{H} + PV)/k_B T).$$

Средната стойност на величината в числителя на аргумента на експонентата е термодинамичната енталпия $H = \langle \mathcal{H} \rangle + P \langle V \rangle$. Към списъка на величините, определящи микросъстоянието на системата (\mathbf{r} и \mathbf{p}) се добавя и обема V , чиято моментна стойност е флукутираща величина. Статистическата сума на този ансамбъл е

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N! h^{3N} V_0} \int dV \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-(\mathcal{H} + PV)/k_B T). \quad (2.21)$$

Съответният термодинамичен потенциал е свободната енергия на Гибс G , дефинирана като

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT} \quad (2.22)$$

2.1.3 Трансформации между ансамбли

Тъй като конструкцията на термодинамичните ансамбли е изкуствена, то би било добре да се познава и механизъм, чрез който да се трансформират средните стойности на величините между различните видове ансамбли. Както е известно, в термодинамична граница (за безкрайно големи системи) тези средни стойности съвпадат [58, 59]. За разглежданите крайномерни системи обаче е необходимо да се познава най-общ подход, позволяващ преобразуването на средните по ансамбъл. Такъв подход е разгледан подробно в трудовете [59, 60, 61], а тук само ще бъде скицирана използваната процедура.

Нека се прави преход от ансамбъл, в който екстензивната термодинамична величина F е фиксирана към такъв, в който постоянна стойност има спрегнатата ѝ интензивна величина f . Като типични двойки спрегнати величини могат да се посочат (β, E) , $(\beta P, V)$ и $(-\beta\mu, N)$, където $\beta = 1/k_B T$. Ако статистическата сума и термодинамичният потенциал на стария ансамбъл са съответно Q_F и Ψ_F , то в новия ансамбъл те имат стойности:

$$Q_f = \int dF' \exp(-F' f) Q_F, \quad (2.23)$$

$$\Psi_f = \Psi_F + F f. \quad (2.24)$$

Уравнения (2.14)-(2.22) представляват специфични примери на по-горните съотношения. Уравнение (2.24) по същество съответства на трансформацията на Лежандър в класическата термодинамика. Например, при преминаване от микроканоничен ансамбъл с постоянна енергия E към каноничен ансамбъл с постоянна температура (и от там постоянна β), термодинамичният потенциал се променя от $-S/k_B$ към $-S/k_B + \beta E = \beta F$. Аналогично, при преход от каноничен към изотермичен-изобаричен ансамбъл, термодинамичният потенциал става $\beta F + \beta PV = \beta G$.

Съгласно [61], средното по ансамбъл $\langle \mathcal{A} \rangle_f$ при условия на постоянно f е свързано със средното $\langle \mathcal{A} \rangle_F$ при постоянно F посредством съотношението

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \exp(\Psi_f) \int dF' \exp(-\Psi_{F'} - F' f) \langle \mathcal{A} \rangle_{F'} \quad (2.25)$$

Еквивалентността на ансамблите в термодинамична граница се основава на свойствата на подинтегралната функция, която с нарастване на големината на системата придобива остър максимум около средната стойност $F' = \langle F \rangle_f$. Тогава в термодинамичната граница на безкрайно голяма система

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \langle \mathcal{A} \rangle_F, \quad (2.26)$$

където се разбира, че новият ансамбъл е избран така, че средната стойност на старата величина F в него е равна на стойността ѝ в ансамбъла, където тя е фиксирана, т.е. $F = \langle F \rangle_f$. При това стойността на произволна величина, пресметната например в NVE -ансамбъл, ще се изравнява със стойността, пресметната в NVT -ансамбъл, когато се вземе термодинамична граница.

В случая на крайни системи подинтегралната функция в (2.25) се разлага в ред около средната стойност $\langle F \rangle_f$. При това, ако се положи $F' = \langle F \rangle_f + \delta F'$, то (съгласно [61]):

$$\langle \mathcal{A} \rangle_f = \langle \mathcal{A} \rangle_{F=\langle F \rangle_f} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial F^2} \langle \mathcal{A} \rangle_F \right)_{F=\langle F \rangle_f} \langle \delta F^2 \rangle_f + \dots \quad (2.27)$$

Членът, пропорционален на средното квадратично отклонение на F в ансамбъл с постоянна f , следва да дава все по-малък принос с нарастване на големината на системата и намаляване на флуктуациите на F . Тези флуктуации могат да бъдат изразени посредством производни от термодинамичните потенциали [61, 47].

2.1.4 Термодинамични средни

Еквивалентността на термодинамичните ансамбли позволява известен произвол в избора на най-подходящ ансамбъл за описание на моделните системи. Самите термодинамични свойства, чиято средна стойност се търси, обикновено се получават като производни по даден термодинамичен потенциал Ψ_{ens} , напр. $P = -(\partial F/\partial V)_{NT}$ и $\beta = 1/(k_B T) = 1/(\partial S/\partial E)_{NV}$.

Средните стойности на кинетичната и потенциалната енергия се получават директно от (2.1). Температурата и налягането могат да бъдат пресметнати с помощта на теоремата за вириала, записана във формата на обобщено равноразпределение по степените на свобода [62]:

$$\langle p_k \partial \mathcal{H} / \partial p_k \rangle = k_B T \quad (2.28)$$

$$\langle q_k \partial \mathcal{H} / \partial q_k \rangle = k_B T \quad (2.29)$$

където q_k и p_k са съответно обобщени координати и импулси. Самите уравнения са следствие от по-общия израз $\langle \mathcal{A} \partial \mathcal{H} / \partial q_k \rangle = k_B T \langle \partial \mathcal{A} / \partial q_k \rangle$, валиден за каноничен ансамбъл, както и за останалите ансамбли с точност до членове от порядък $\mathcal{O}(N^{-1})$.

В система от N атома в декартови координати и с импулси \mathbf{p}_i , прилагането на първото уравнение от (2.29) върху всички $3N$ компоненти на импулсите с последващо сумиране дава:

$$\sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{p}_i|^2 m_i \rangle = 2 \langle \mathcal{K} \rangle = 3N k_B T. \quad (2.30)$$

В прехода между първия и втория член на горното уравнение е отчетена комутативността на сумирането и взимането на средна стойност. Тогава стойността на температурата може да се изрази като средна стойност на моментната кинетична температура, дефинирана като

$$\mathcal{T} = \frac{2\mathcal{K}}{3N k_B} = \frac{1}{3N k_B} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 / m_i \quad (2.31)$$

За система, в която са наложени връзки между отделните елементи, напр. система от твърди молекули, където описанието с помощта на трансляционните степени на

свобода на центровете на масите на отделните молекули и техните пространствени ориентации, моментната температура \mathcal{T} може да има множество компоненти, в това число и ротационни членове. Възможен е и друг подход, при който се дефинират по отделно транслационна и ротационна температури, средната стойност на всяка от които дава температурата на системата T . В случаите, когато обобщените координати и импулси не са независими, то уравнение (2.31) се модифицира

$$\mathcal{T} = \frac{2\mathcal{K}}{(3N - N_c)k_B} = \frac{1}{(3N - N_c)k_B} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2/m_i, \quad (2.32)$$

където N_c е броят на наложените връзки между импулсите, а $3N - N_c$ е броят на оставащите независими степени на свобода. При молекулно-динамичните симулации, където обикновено пълният импулс на системата \mathbf{P} се фиксира да бъде равен на нула, $N_c = 3$.

2.2 Молекулна динамика

Молекулната динамика представлява техника за числено интегриране във времето на уравненията за движение на многочастични системи с помощта на методите на крайните разлики.

Изходна позиция при прилагане на метода за система от N частици, взаимодействия с потенциална функция \mathcal{V} , са уравненията на движение, записани в Лагранжева форма:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} = 0 \quad (2.33)$$

където лагранжианът $\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ се дефинира посредством кинетичната енергия на системата \mathcal{K} и потенциала на взаимодействие \mathcal{V} :

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V}. \quad (2.34)$$

Последните са функции на обобщените координати q_k и обобщените импулси \dot{q}_k .

При пресмятанята в настоящия труд се използвани уравненията на движение в тяхната нютонова форма, тъй като тази форма е най-проста и естествена за дадения проблем. Кинетичната енергия има вида:

$$\mathcal{K} = \sum_i \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2}, \quad (2.35)$$

където сумирането е по всички атоми i в системата. При това уравнение (2.33) получава вида:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}, \quad (2.36)$$

където \mathbf{F}_i се идентифицира като силата, действаща на атом i .

2.2.1 Методи на крайните разлики

Численото интегриране на системата от диференциални уравнения (2.36) следва да се направи по метод, който генерира траектории във фазовото пространство, максимално близки до истинските решения. Въпреки принципната възможност за интегриране с помощта на стандартните методи за решаване на диференциални уравнения (напр. с метода на Рунге и Кута), уравненията на движение в молекулната динамика се интегрират на дискретни стъпки посредством методите на крайните разлики. Тяхната най-обща идея е превръщането на диференциалните уравнения в диференчни, като диференциалите се заменят със съответните крайни разлики. При това гладката фазова траектория $\Gamma(t)$ се апроксимира с набор от точки $\Gamma(0), \Gamma(\delta t), \Gamma(2\delta t), \dots, \Gamma(n\delta t), \dots$, където δt се нарича *времева стъпка* и представлява гъстотата във времето на генерирания набор от фазови точки, а $n = 0, 1, 2, \dots$ номерира съответните стъпки на интегриране. Преходът от стъпка n към стъпка $n + 1$ може да се извърши с различни алгоритми, най-общо наричани *интегратори*. Различните интегратори предлагат различна степен на прецизност при зададена времева стъпка δt . По-прецизните алгоритми позволяват избор на по-големи времеви стъпки, което позволява симулиране на по-големи периоди от “симулационно време” с по-малък брой изчисления на потенциалната функция и нейните градиенти.

Методите на крайните разлики могат да се разделят най-общо на два класа: с предсказване-коригиране и директни методи. Най-известният представител на първия клас е методът на Гиър [63, 64]. При него като първа стъпка се прави математическа оценка на бъдещите стойности на динамичните променливи посредством тяхното развитие в ред на Тейлър около текущия момент от време (предсказване):

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6}(\delta t)^3 \mathbf{b}(t) + \dots \\ \mathbf{v}^p(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{b}(t) + \dots \\ \mathbf{a}^p(t + \delta t) &= \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \\ \mathbf{b}^p(t + \delta t) &= \mathbf{b}(t) + \dots \end{aligned} \quad (2.37)$$

Индексът “р” идва да покаже, че това са предсказаните стойности на новите променливи. Нека разложението е ограничено до членовете, явно изписани в (2.37). Тогава с определена степен на точност по времевата стъпка δt предсказаните стойности представляват груба апроксимация на динамичното състояние на системата в момент $t + \delta t$, която обаче ще се различава от физическата траектория, тъй като не отчита истинските уравнения на движение. Това става в втората стъпка на коригиране. В нея се пресмятат силите в системата при предсказаните позиции \mathbf{r}^p и от тях се получават същинските ускорения $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$. Разликата (грешката) между последните и предсказаните $\mathbf{a}^p(t + \delta t)$ е

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t). \quad (2.38)$$

Стойността на тази грешка се използва за коригиране на предсказаните стойности под формата на проста линейна корекция:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{v}^c(t + \delta t) &= \mathbf{v}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{a}^c(t + \delta t) &= \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{b}^c(t + \delta t) &= \mathbf{b}^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \end{aligned} \quad (2.39)$$

При това коригираните стойности на \mathbf{r}^c , \mathbf{v}^c и т.н. представляват по-добра апроксимация на истинските такива. Коригиращата стъпка се повтаря няколко пъти за повишаване на точността. Коэффициентите c_0, c_1, \dots се подбират така, че да осигурят максимално добра сходимост на метода в рамките на няколко коригиращи стъпки [63, 64].

Алгоритъмът на Гиър предлага много добра точност и позволява използването на големи времеви стъпки, но страда от един основен недостатък. Тъй като уравненията на движение влизат индиректно чрез стъпките на корекция, то трансформацията $\mathcal{G} : \Gamma(t) \mapsto \Gamma(t + \delta t)$ в общия случай не запазва фазовия обем, дори за недисипативни хамилтонови системи. По тази причина алгоритмите с предсказване-коригиране имат много добро запазване на моментната стойност на пълната механична енергия, но в дълги интервали от време тя проявява тенденция към постепенна промяна (дрейф на пълната механична енергия).

Директните методи не страдат от този недостатък, тъй като при тях уравненията на движение влизат директно. Един такъв метод е алгоритъмът на Верле [65, 64]. Изходна позиция при него е развитието на координатите на системата в ред на Тейлър

една стъпка напред и една стъпка назад във времето:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)(\delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (2.40)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)(\delta t)^2 \mathbf{a}(t) - \dots \quad (2.41)$$

Почленното сумиране на двете развития дава с точност до $(\delta t)^4$ апроксимацията на позициите в следващия момент от време:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t) + (\delta t)^2 \mathbf{a}(t) \quad (2.42)$$

Методът е бърз, но има два недостатъка. На първо място не дава стойностите на скоростта във всеки момент от време. Ако те са необходими, например за пресмятане на кинетичната енергия, то могат да бъдат получени с точност до δt^2 посредством диференциране на координатите:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.43)$$

Съществуват и по-точни методи за определяне на $\mathbf{v}(t)$, но всички те страдат от недостатъка на (2.43), че за намиране на скоростите в момент от време t е необходимо познаването на координатите в бъдещия момент от време $t + \delta t$. Вторият недостатък е лошата числена стабилност на алгоритъма. В (2.42) малка поправка ($\mathcal{O}(\delta t^2)$) се прибавя към разликата на две големи члена ($\mathcal{O}(\delta t^0)$), което води до загуба на значещи битове.

2.2.2 Интегриращ алгоритъм на Верле със скорости

Една модификация на алгоритъма на Верле, използваща явно скоростите и притежаваща значително по-добра числена стабилност, е *методът на Верле със скорости*. Това е и методът, използван в разработения от автора кода, с който са извършени пресмятанията, представени в дисертационния труд.

Конкретният интегриращ алгоритъм има следния вид:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{(\delta t)^2}{2} \mathbf{a}(t) \quad (2.44)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\delta t}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \quad (2.45)$$

Ускоренията $\mathbf{a}(t)$ се пресмятат като:

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}(t))$$

Изчисляването на потенциалната функция \mathcal{V} и нейните градиенти съставляват ядрото на всяка молекулодинамична симулация и обикновено са нейната най-времетоотнемаща част.

Програмната реализация на интегрирането може да се представи в следния псевдокод:

```

 $\mathbf{a}_0 := \mathbf{a}(\mathbf{r}_0)$ 
for стъпка  $\tau$  от 0 до  $N_{steps}$  do
   $\mathbf{r}_{\tau+1} := \mathbf{r}_\tau + \delta t \mathbf{v}_\tau + \frac{(\delta t)^2}{2} \mathbf{a}_\tau$ 
   $\mathbf{v}_{\tau+\frac{1}{2}} := \mathbf{v}_\tau + \frac{\delta t}{2} \mathbf{a}_\tau$ 
   $\mathbf{a}_{\tau+1} := \mathbf{a}(\mathbf{r}_{\tau+1})$ 
   $\mathbf{v}_{\tau+1} := \mathbf{v}_{\tau+\frac{1}{2}} + \frac{\delta t}{2} \mathbf{a}_{\tau+1}$ 
end

```

Алгоритъм 1: Интегратор на Верле със скорости

На нулевата стъпка се изчисляват ускоренията като функция на разположението на атомите в началния момент. След това на всяка стъпка първо се обновяват координатите, а след това и скоростите на отделните атоми. Входни параметри на алгоритъма са началните позиции \mathbf{r}_0 и скорости на атомите \mathbf{v}_0 . На всяка стъпка се използват и съхраняват общо $9N$ променливи – по $3N$ за координатите, скоростите и ускоренията.

Правилният избор на времева стъпка δt е от решаващо значение за симулацията. Твърде голяма стойност ще доведе до числена нестабилност, докато твърде малката стойност ще изисква голям брой симулационни стъпки, а от там и неприемливо много процесорно време.

2.3 Молекулна динамика на многочастични системи

Основната тежест във всяка симулация, в която се използва методът на молекулната динамика, се пада на подпрограмата за изчисляване на силите, действащи между частиците в системата. От ефикасната реализация на тази подпрограма зависи изчислителното време, необходимо за провеждане на конкретна симулация.

Основният потенциал, използван във всички симулации в този дисертационен труд, а именно потенциалът на Бренер (§3.1.1), представлява сума от тричастични членове, като всеки член се избира измежду множество от N^3 елемента, където N е броят на частиците в системата. Потенциалът обаче е с крайно далекодействие r_{cut} ,

което означава, че не всички възможни тричастични комбинации ще се включат в крайната оценка за енергията на свързване E_b . Една възможна алгоритмична реализация, т.нар. наивен алгоритъм, представлява три вложени цикъла по всички атоми, в най-вътрешния от които се определя пригодността на текущата комбинация да участва в общата сума. Изключвайки възможността частица да действа сама със себе си, множеството от възможните комбинации има $\mathcal{N}(N) = N(N-1)(N-2)$ члена, като при достатъчно голяма стойност на N е в сила приближението $\mathcal{N}(N) \approx N^3$. Казваме, че подобен алгоритъм има сложност N^3 , което записваме за по-кратко като $\mathcal{O}(N^3)$. Въпреки, че този наивен алгоритъм се реализира лесно, неговата ефективност е изключително ниска. Това се дължи на факта, че за определяне на пригодността на дадена комбинация е необходимо да бъдат изчислени две разстояния (по-точно техните квадрати) и да бъдат сравнени с разстоянието на “отрязване” на потенциала r_{cut} , като броят на сравненията расте с третата степен на броя на частиците в системата N . За намаляване на броя на сравненията при всяка стъпка, съществуват разработени множество алгоритми, най-известните от които са списъците на съседство на Верле и методът на свързаните клетки [47].

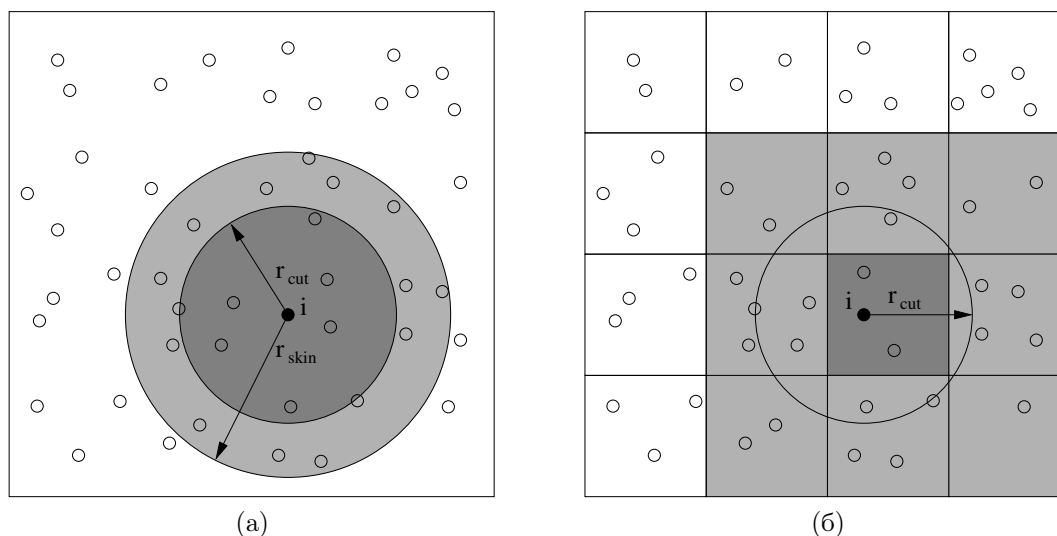
2.3.1 Списъци на съседство на Верле

При този метод за всеки атом се поддържа актуален списък, съдържащ всички съседни атоми, които се намират на разстояние $r \leq r_{\text{cut}}$. Изборът на тройки взаимодействия атоми при потенциала на Бренер се свежда до изброяване на елементите j от списъка на съседство на атом i и на елементите k от списъка на съседство за всеки j .

Съставянето на списъци на съседство е операция със сложност $\mathcal{O}(N^2)$, тъй като трябва да се прегледат всички атоми за възможно съседство на даден атом i . Съответно, поради динамиката на системата, списъците се променят на всяка стъпка и трябва да се преизчисляват. За да се намали честотата на опресняване се въвежда т.нар. “кожа” – област с радиус $r_{\text{skin}} > r_{\text{cut}}$, като списъците на съседство включват и атомите от кожата (фиг. 2.2a). На всяка стъпка се следи преместването Δ_i на атомите от системата и списъците се обновяват при

$$\max_i |\Delta_i| > r_{\text{skin}} - r_{\text{cut}}.$$

Изборът на r_{skin} определя ефективността на алгоритъма. При стойност, твърде близка до r_{cut} , списъците ще се опресняват твърде често. От друга страна, при много големи стойности на r_{skin} в списъците ще влизат твърде много атоми, които не взаимодействат



Фигура 2.2: Област, претърсвана за съседни атоми i при: (а) списъци на съседство на Верле; (б) метод на свързаните клетки.

с атома, за който е съставен съответния списък. Оптималната стойност се подбира в зависимост от симулираната температура и времевата стъпка.

2.3.2 Метод на свързаните клетки

Основната идея на метода се състои в разбиване на симулационния обем на набор от еднакви клетки – паралелепипеди със страни, не по-къси от разстоянието на отрязване на потенциала r_{cut} . При това даден атом i , намиращ се една от тези клетки, може да взаимодейства само с атоми в радиус r_{cut} , което свежда избора на съседни атоми i само до атомите в същата клетка или в директно свързаните съседни клетки (вж. засенчените области на фиг. 2.2б). За всяка клетка се поддържа свързан списък на атомите, съдържащи се в нея, който се обновява на всяка стъпка. Конструирането на тези списъци е със сложност $\mathcal{O}(N)$, поради което, въпреки простата си, методът на свързаните клетки се оказва по-ефективен от метода на списъците на съседство на Верле при много голям брой атоми в симулацията.

2.4 Теория на функционала на електронната плътност

За пресмятане на квантовомеханичните свойства на една система е необходимо да бъде решено многочастичното уравнение на Шрьодингер. Аналитично това е въз-

можно само за най-прости системи, като за третиране на по-сложните са разработени приближени методи, един от които е теорията на функционала на електронната плътност. Теорията е разработена първоначално от Хохенберг и Кон [66] и по-късно доразработена в трудовете на Кон и Шам [67]. Основата на теорията се заключава в доказателството на това, че плътността на електричния заряд може да се използва като фундаментална променлива на системата, т.е. че на дадена вълнова функция на неизродено и неполяризирано основно състояние съответства по единствен начин уникална електронна плътност. Тогава вълновата функция Ψ е уникален функционал на плътността на зарядите n , от където и енергията E е напълно определена от n .

Нека за дадена вълнова функция Ψ_n е конструиран следният хамилтониан H_n :

$$H_n = T + U + V_n, \quad (2.46)$$

където T и U са общи за всички H_n оператори на кинетичната енергия и взаимодействието между частиците. Предположението е, че плътността на заряда на електроните в основното състояние е в уникално съответствие на външния потенциал V_n . Ако това не е така, то ще има два различни външни потенциала, напр. V_1 и V_2 , които дават една и съща плътност n . Но според вариационния принцип на Рейли–Риц за основното състояние:

$$\begin{aligned} E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | H_2 + V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (V_1 - V_2) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Същото неравенство остава в сила и при размяна на двата индекса

$$E_2 < E_1 + \int (V_2 - V_1) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.48)$$

Почленното събиране на (2.47) и (2.48) води до противоречието

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1$$

Горното доказателство показва, че разпределението на плътността на електронния заряд в една система съдържа цялата информация за нея, в това число собствените стойности на енергията, вълновите функции, хамилтонианите и т.н., като всички те са функционали на плътността.

Основното състояние на една квантовомеханична система в рамките на теорията на функционала на плътността се намира посредством самосъгласувано решаване на уравненията на Кон и Шам:

$$(T + \hat{V} + V_{\text{H}}(n) + V_{\text{xc}}(n))\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (2.49)$$

където плътността на зарядите е $n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. В случая i е комбиниран индекс, включващ както вълновия вектор \mathbf{k} , така и номера на зоната, f_i е заселването на нивото с комбиниран индекс i . Собствените вълнови функции ψ_i удовлетворяват условието на нормировка

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.50)$$

Възможен е и вариационен подход, при който се минимизира функционала на енергията

$$E[\{\psi_i\}] = \sum_i f_i \langle \psi_i | T + \hat{V} | \psi_i \rangle + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}(n) + E_{\text{ion-ion}} \quad (2.51)$$

Изразът за плътността на заряда и условието за нормировка са същите, като в предишния случай. За целта следва да се минимизира следния функционал:

$$\tilde{E}[\{\psi_i\}, \{\Lambda_{ij}\}] = E[\{\psi_i\}] - \Lambda_{ij}(\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.52)$$

където Λ_{ij} са лагранжеви множители.

Самосъгласуваното решаване на уравненията се извършва посредством многократно повтаряне на следната процедура. Поредното приближение за електронната плътност $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$ се използва за намиране на стойностите на функционала на Хартри $V_{\text{H}}(n^{\text{in}})$ и обменно-корелационния функционал $V_{\text{xc}}(n^{\text{in}})$, след което се намират вълновите функции $\psi_i(\mathbf{r})$, решения на (2.49). С тяхна помощ се пресмята новата електронна плътност $n^{\text{out}}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$, която става вход за следващата итерация на процедурата.

Директното използване на n^{out} като вход за следващата стъпка рядко води до сходимост на процедурата, тъй като за да има такава е необходимо грешката да намалява с всяка нова стъпка, но в типичните кондензирани среди нискочестотните компоненти на грешката не намаляват. За избягване на проблема със сходимостта, изходната електронна плътност n^{out} се смесва с част от входната и резултатът се използва за вход на следващата стъпка:

$$n^{\text{new}} = \alpha n^{\text{out}} + (1 - \alpha)n^{\text{in}}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.53)$$

Изборът на α е нееднозначен, тъй като зависи от конкретната геометрия, като за целта обикновено се използва методът на пробите и грешките. Съществуват и по-сложни алгоритми, които използват комбинация от входните и изходните плътности на няколко предишни стъпки. Техниката е известна като *метод на последователната свърхрелаксация* и има общо приложение за подобряване на сходимостта на множество итеративни процедури, сходни с процедурата на Гаус–Зайдел за решаване на система от линейни уравнения.

Точността на пресмятането в най-голяма степен зависи от формата на обменно-корелационния функционал V_{xc} . В най-простата схема на локално приближение на плътността (Local Density Approximation или LDA), въпросният функционал и съответният му функционал на обменно-корелационна енергия $E_{xc}[n]$ са сравнително прости функции на електронната плътност в точка \mathbf{r} :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = v_{xc}(n(\mathbf{r})), \quad (2.54)$$

$$E_{xc}[n] = \int e_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.55)$$

Пресмятането на тези функционали става в обикновеното \mathbf{r} -пространство. По-сложни за изчисляване, но по-точни са градиентно-коригираните функционали, които освен това зависят и от градиента на електронната плътност в точката \mathbf{r} .

Основното ядро на всяко пресмятане с теорията на функционала на плътността се свежда до намирането на елементите на хамилтониана на Кон и Шам H_{KS} . За целта вълновата функция ψ първо се разлага по функциите от някакъв удобен базис $\{\phi_i\}$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Коефициентите в разложението се намират посредством решаване на уравнението

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon \delta_{ij}) c_j = 0, \quad (2.57)$$

с матрични елементи $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$. Ако базисът $\{\phi_i\}$ не е ортонормиран, то вместо това се решава уравнението

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0, \quad (2.58)$$

където $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ е матрицата на припокриването на отделните вълнови функции от базиса.

Съществуват най-общо три вида програми, реализиращи метода на функционала на плътността, като различието е концентрирано върху типа на вълновите функции от базовото множество:

- *локализиранни* вълнови функции, представляващи блохови суми от функции, центрирани върху атомите: $\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Сред използваните типове орбитали са линейните комбинации от атомни орбитали (LCAO), орбиталите от гаусов тип (GTO) и линеаризираните орбитали на Мъфин и Тин (LMTO);
- *делокализиранни* базови множества, най-употребяваното от които е множеството от плоски вълни (PW), използвано при пресмятанята в настоящия труд;
- *смесени* базови множества, сред които Linearized Augmented Plane Waves (LAPW) и Projector Augmented Plane Waves (PAW).

След като е намерено решението на уравнението на Кон и Шам и вълновите функции ψ_i са известни, може да се пресметне енергията на системата:

$$E = \sum_i f_i \langle \psi_i | T + \hat{V} | \psi_i \rangle + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}[n] + E_{\text{ion-ion}}, \quad (2.59)$$

където съответните членове в енергията имат вида:

$$E_{\text{H}} = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.60)$$

$$E_{\text{xc}}[n] = \int e_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

$$E_{\text{ion-ion}} = \frac{e^2}{2} \sum'_{\mu,\nu} \frac{Z_{\mu}Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|} \quad (2.62)$$

(примованото сумиране изключва членовете, за които $\mathbf{R}_{\mu} = \mathbf{R}_{\nu}$), или с използване на собствените стойности на Кон и Шам:

$$E = \sum_i f_i \epsilon_i - E_{\text{H}} + \int (e_{\text{xc}}(n) - V_{\text{xc}}(n))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{ion-ion}} \quad (2.63)$$

Силите, действащи на атомите в системата, се намират по теоремата на Хелман и Файнман като отрицателни градиенти на пълната енергия по положенията \mathbf{R}_{μ} на атомите в единичната клетка:

$$\mathbf{F}_{\mu} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} = \sum f_i \langle \psi_i | \frac{\partial \hat{V}}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} | \psi_i \rangle \quad (2.64)$$

След като силите са известни, върху системата могат да се осъществяват редица трансформации, като структурна (геометрична) оптимизация, молекулна динамика и др.

2.4.1 Базис от плоски вълни

Базисът от плоски вълни на състояния с вълнов вектор \mathbf{k} се дефинира като

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}, \quad (2.65)$$

където Ω е обемът на единичната клетка, \mathbf{G} е точка от обратната решетка, а E_{cut} е изкуствено наложена горна граница на кинетичната енергия за да бъде краен наборът от вълнови функции. Базисът е пълен, когато $E_{\text{cut}} \rightarrow \infty$ и е ортонормиран: $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$.

При това базово множество, компонентите на вълновата функция ψ_i представляват всъщност трансформация на Фурие:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2.66)$$

където

$$c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \psi_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \int \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{\psi}_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (2.67)$$

При това уравнение (2.57) придобива вида

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{\text{KS}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') - \epsilon_i \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = 0. \quad (2.68)$$

Решаването на това уравнение се свежда до диагонализацията на матрицата H_{KS} с елементи

$$H_{\text{KS}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{\text{KS}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \quad (2.69)$$

Отделните съставки на H_{KS} в базис от плоски функции имат вида:

- кинетичен член:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | T | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.70)$$

- потенциал на Хартри:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{H}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{\text{H}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = 4\pi e^2 \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}, \quad (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}') \quad (2.71)$$

- обменно-корелационен потенциал:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{\text{xc}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{\text{xc}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.72)$$

- външен йонен потенциал $\hat{V} \equiv V(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \in \text{cell}} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R})$:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{N\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'), \end{aligned} \quad (2.73)$$

където $S_{\mu}(\mathbf{G})$ е т.нар. *структурен фактор*, съдържащ геометричната информация:

$$S_{\mu}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{d}_i \in \text{cell}}^{\text{type } \mu} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_i} \quad (2.74)$$

Във всички изрази по-горе функциите на \mathbf{G} са Фурие образи на съответните функции в реалното пространство:

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.75)$$

Локализираните базови множества имат някои предимства в сравнение с базисите от плоски вълни. На първо място сходимостта се постига дори и с малък брой функции в базиса (обикновено са необходими по няколко функции на атом). Поради локализирания си характер последните са подходящи за моделиране на крайни системи, каквито са отделните молекули. Липсата на систематичен начин за подобряване на сходимостта обаче не позволява да се оцени лесно качеството на пресмятането. Употребата на базиса се затруднява от необходимостта за пресмятане на сложни дву- и триточкови интеграли, както и от явната му зависимост от положенията на йоните, което води до появата на т.нар. сили на Пули, допълнително затрудняващи пресмятанията.

При базисите от плоски функции сходимостта се постига при много по-голям като брой функции базис в сравнение с локализираните такива. Това обаче се компенсира от лесното пресмятане на матричните елементи (прости Фурие преобразувания) и липсата на сили на Пули. За подобряване на сходимостта е достатъчно да се увеличи горната граница на отрязване по кинетична енергия E_{cut} . Като основен недостатък остава трудното третиране на крайни системи, изискващо употребата на *суперклетки* – изкуствени “единични” клетки с размери, достатъчно големи за да се гарантира, че отделните периодични изображения на изследваната крайна система няма да взаимодействат помежду си. Концепцията за суперклетка може да се прилага и само за някои пространствени измерения, както е направено при пресмятанията на свойствата на безкрайно дълга въглеродна нанотръба в Глава 3.

2.4.2 Псевдопотенциали

Практическото приложение на теорията на функционала на плътността е неразривно свързана с концепцията за *псевдопотенциали*.

Физичните и химичните свойства на елементите обикновено се определят от малък брой по-слабо свързани електрони от външните слоеве, т.нар. *валентни електрони*. Останалите електрони формират силно свързана с атомното ядро *сърцевина*. Характерно за вълновите функции на електроните от сърцевината е, че те имат множество възли и осцилират бързо с разстоянието от атомното ядро. За да останат ортогонални на тези състояния, вълновите функции на валентните електрони също биват силно осцилиращи в областите, където се припокриват с функциите от сърцевината. За правилно честотно описание на детайл от поведението на функция в реалното пространство с характерен размер δ са необходими Фурие компоненти с честоти до $q \propto 2\pi/\delta$. В случая на тримерен кристал това отговаря на брой плоски вълнови функции в разложението

$$N_{\text{basis}} \propto \frac{4\pi(2\pi/\delta)^2}{3\Omega_{\text{BZ}}}, \quad (2.76)$$

където Ω_{BZ} е обемът на зоната на Брилуен. Като пример, за описание на вълновата функция на 1s състоянието на въглерода (конфигурация 1s 2s² 2p²), детайлите на която имат характерен размер $\delta \simeq 0.1$ а.у., са необходими повече от 250 хиляди члена в разложението по плосковълнов базис.

За избягване на това утежняване при практическите пресмятания, локализираните състояния от сърцевината се отчитат като екраниране на заряда на ядрото и последният се заменя с ефективен заряд. Вълновите функции на валентните електрони се заменят с нови, псевдовълнови функции, които са гладки от ядрото до някакво предварително зададено разстояние r_c , отвъд което повтарят амплитудата и фазата на вълновата функция при многоелектронния случай. Съответните потенциални, чиито решения са тези псевдовълнови функции се наричат *псевдопотенциали*. В случаите, когато псевдопотенциалите запазват плътността на заряда отвъд сърцевината, те се наричат *запазващи нормата* псевдопотенциали, като употребата им води до по-бързо постигане на сходимост на итеративната самосъгласувана процедура [68].

Псевдопотенциалите позволяват и отчитане на релативистичните ефекти в електронните обвивки на тежките атоми. Съществуват множество табулирани псевдопотенциали [69] и програми за тяхното възпроизвеждане. Всички те притежават следните фундаментални свойства:

- същинските и псевдособствените стойности за валентните електрони съвпадат за избрана “прототипна” атомна конфигурация;
- същинските и псевдовълновите функции съвпадат при $r > r_c$, където r_c е предварително избран радиус на сърцевината;
- интегралите от 0 до r за същинските и псевдоплътностите на зарядите съвпадат за $r > r_c$ за всеки един от валентните електрони (запазване на нормата);
- логаритмичните производни на същинските и псевдовълновите функции, както и техните първи производни по енергията съвпадат за $r > r_c$.

Последните две точки са съществени за максималната преносимост на псевдопотенциалите.

2.5 Геометрична оптимизация на структурите

Геометричната оптимизация на дадена структура се нарича намирането на онази нейна форма, която минимизира потенциалната енергия и като такава се явява нейно основно и *равновесно състояние*. В случая равновесно състояние следва да се разбира в механичния, а не в термодинамичния смисъл, т.е. като онова състояние, при което сумарната сила, действаща на всеки един от атомите в системата, е равна на нула. При това, дефиниращото равновесното състояние условие представлява набор от векторни равенства:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.77)$$

където с \mathcal{V} е обозначена потенциалната функция на системата.

Равновесното състояние може да бъде устойчиво или неустойчиво. Формално устойчивостта се определя от собствените стойности на хесиана в точката на равновесие, дефиниран като матрицата от вторите производни на потенциала на взаимодействие:

$$\mathbf{A} := \nabla \nabla \mathcal{V}(\mathbf{X}_0) \quad (2.78)$$

Ако въпросната матрица не притежава отрицателни собствени стойности, то точката \mathbf{X}_0 е минимум на потенциалната функция и представлява точка на стабилно равновесие. На практика аналитичното пресмятане на вторите производни и последващото намиране на собствените стойности може да бъде трудоемка задача, особено за по-сложните потенциални функции, поради което се използва следния опростен подход:

системата се извежда от равновесното състояние с помощта на малка флуктуация на координатите, след което се оставя да еволюира за кратко с метода на молекулната динамика. Ако след повторна оптимизация се достигне до същото състояние, то равновесието в последното може да се счита за устойчиво. Съществен момент се явява многократното прилагане на различни случайни флуктуации, тъй като в някои направления равновесието може да бъде устойчиво, а в други – неустойчиво. Такива точки се наричат седловидни и играят съществена роля за наличието на метастабилни състояния.

Като цяло съществуват два класа оптимизационни методи: чисто математични, основани на аналитичните свойства на многомерната потенциална функция и смесени методи, използващи аналогии с физичните свойства на разглежданата система. От първия клас ще бъдат разгледани методите на последователното спускане и на спрегнатите градиенти, а втория клас – методът на ограничената динамика.

Най-общо математичните методи се основават на поредица от едномерни линейни минимизации на стойностите на потенциалната функция върху права, дефинирана от поредната тестова точка \mathbf{X}_n и вектор \mathbf{F}_n , зависещ от градиента на минимизираната функция, като някои методи използват и производни от по-висок ред. Позицията на минимума се използва като тестова точка в следващата стъпка на минимизацията. Процедурата се повтаря до удовлетворяване на някакъв критерий за сходимост или до превишаване на предварително зададено ограничение върху броя на стъпките.

2.5.1 Метод на последователното спускане

Най-елементарният представител на семейството на математичните методи е този на последователното спускане, който за посока на поредната минимизация избира посоката на градиента в тестовата точка:

$$\mathbf{F}_n = -\nabla\mathcal{V}(\mathbf{X}_n)$$

Така дефиниран, векторът \mathbf{F}_n съвпада със силата, действаща на пробна частица в потенциално поле с форма $\mathcal{V}(\mathbf{X})$. Въпреки привлекателната простота на метода, той има редица съществени недостатъци [70]. При дълбоки минимума, дори когато те имат добре дефинирана квадратична форма, необходимият брой стъпки за достигането им става недопустимо голям, тъй като процедурата “заикля”. Също така, ефективността на алгоритъма силно зависи от първоначалния избор на тестова точка \mathbf{X}_0 и няма гаранция, че намереният минимум ще бъде глобален. Причината за наличието на

първия недостатък е в неоптималния избор на посока за поредната минимизационна стъпка, който води до разваляне на оптимизациите от предишните стъпки. Вторият недостатък е принципен.

2.5.2 Метод на спрегнатите градиенти

Методът на спрегнатите градиенти избягва недостатъка на предишния метод като избира така посоката на следващата минимизация, че да запази постигнатото от предишните стъпки. Казва се, че новата посока е спрегната на използваните преди това посоки, от където идва и названието на метода. Самата числена реализация има няколко различни форми, най-известни от които са методите Флетчър–Рийвис и Полак–Рибьер, които са много подобни. И двата алгоритъма се основават на следната теорема:

Нека \mathbf{A} е симетрична положително дефинитна матрица с размери $n \times n$. Нека \mathbf{g}_0 е произволен вектор и нека $\mathbf{h}_0 = \mathbf{g}_0$. Нека за $i = 0, 1, 2, \dots$ са дефинирани две множества вектори, свързани със следната рекурентна зависимост:

$$\mathbf{g}_{i+1} = \mathbf{g}_i - \lambda_i \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i \quad \mathbf{h}_{i+1} = \mathbf{g}_i + \gamma_i \mathbf{h}_i, \quad (2.79)$$

където λ_i и γ_i са избрани така, че $\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_i = 0$ и $\mathbf{h}_{i+1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i = 0$, т.е.

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i} \quad \gamma_i = -\frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i} \quad (2.80)$$

(в случаите, когато знаменателят в някой от двата израза става равен на нула, съответният коефициент γ_i или λ_i се взема със стойност нула). Тогава за всяко $i \neq j$ са в сила равенствата:

$$\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j = 0 \quad \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_j = 0 \quad (2.81)$$

По същество уравнения (2.79) описват процедура за ортогонализация по Грам и Шмид, която прави всеки вектор \mathbf{g}_{i+1} ортогонален на предшестващия го \mathbf{g}_i , а всеки вектор \mathbf{h}_{i+1} спрегнат на предшестващия го \mathbf{h}_i . Така с една процедура се конструира множество от взаимно ортогонални вектори $\{\mathbf{g}\}$ и множество от взаимно спрегнати вектори $\{\mathbf{h}\}$. Пълното доказателство на горното твърдение е дадено в [71].

Изразите за коефициентите могат да се напишат в по-удобния вид

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1} \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} = \frac{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_i} \quad (2.82)$$

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{h}_i}{\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i} \quad (2.83)$$

Ако се предположи аналитичен вид на минимизираната функция \mathcal{V} , то тя може да се разложи в ред в околност на дадена точка \mathbf{X}_0 като

$$\mathcal{V}(\mathbf{X}) \approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{X} + \frac{1}{2} \mathbf{X} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{X}, \quad (2.84)$$

където $c := \mathcal{V}(\mathbf{X}_0)$, $\mathbf{b} := -\nabla \mathcal{V}|_{\mathbf{X}_0}$, $\mathbf{A} := \nabla \nabla \mathcal{V}|_{\mathbf{X}_0}$. Матрицата от вторите производни се нарича хесиан и нейното познаване позволява да се конструира множеството на спрегнатите посоки \mathbf{h}_i посредством използване на (2.79). Следва да се отбележи, че ако \mathcal{V} има квадратична форма, прилагането на поредицата от минимизации в направленията на така конструираното множество $\{\mathbf{h}\}$ гарантира достигане до минимума за не повече от $\dim(\mathbf{X})$ стъпки. Пресмятането на хесиана за сложни функции обаче е нелека, както аналитична, така и изчислителна задача.

Следната теорема премахва необходимостта от явно познаване на \mathbf{A} :

Нека \mathbf{g}_i и \mathbf{h}_i са от дефинираните по-горе множества от вектори. Нека са избрани $\mathbf{g}_i = -\nabla \mathcal{V}(\mathbf{X}_i)$ и нека \mathcal{V} е представима под формата на квадратичната апроксимация (2.84). Нека от точка \mathbf{X}_i се извършва едномерна линейна минимизация в посока \mathbf{h}_i и минимумът е в точка \mathbf{X}_{i+1} . Тогава $\mathbf{g}_{i+1} = -\nabla \mathcal{V}(\mathbf{X}_{i+1})$ е същият вектор, който се получава и от процедурата (2.79). Доказателството е просто:

Използвайки (2.84) се намира $\nabla \mathcal{V} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{X} - \mathbf{b}$. Тогава:

$$\mathbf{g}_i = -\mathbf{A} \cdot \mathbf{X}_i + \mathbf{b} \quad (2.85)$$

$$\mathbf{g}_{i+1} = -\mathbf{A} \cdot (\mathbf{X}_i + \lambda \mathbf{h}_i) + \mathbf{b} = \mathbf{g}_i - \lambda \mathbf{A} \cdot \mathbf{h}_i \quad (2.86)$$

като λ е избран така, че в точка $\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}_i + \lambda \mathbf{h}_i$ едномерната проекция на функцията \mathcal{V} върху правата $(\mathbf{X}_i, \mathbf{h}_i)$ има минимум. В нея точка производната на \mathcal{V} по посока \mathbf{h}_i е нула, т.е. $0 = \nabla \mathcal{V} \cdot \mathbf{h}_i = -\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{g}_{i+1}$. От тук с помощта на (2.86) се намира λ и \mathbf{g}_{i+1} се оказва същият като в (2.79).

Горната теорема позволява да се изключи явното познаване на хесиана. Конструирването на множеството от спрегнати направления се свежда до поредица от линейни минимизации, пресмятане на градиента на функцията \mathcal{V} и запазване на предишната стойност на \mathbf{g} в спомагателна векторна променлива.

Практическата реализация на метода, прилаган в настоящия дисертационен труд, използва функцията `frprmn` от [72]. Следва да се отбележи, че зависимостта от началното положение на тестовата точка \mathbf{X}_0 не се отстранява напълно при този метод, въпреки че сходимостта при него се постига много по-бързо отколкото при метода на

последователните спускания. Въпреки това по-бързата процедура позволява извършване на множество минимизации при различни начални конфигурации и избор на тази крайна, която има най-ниска стойност на потенциалната енергия \mathcal{V} .

2.5.3 Метод на ограничената динамика

Методът на ограничената динамика се състои в това, да се позволи на системата да извършва движения по степените на свобода, водещи до намаляване на потенциалната енергия, като същевременно се ограничи (или затрудни) движението по всички останали степени на свобода. За целта в динамиката се въвежда избирателно триене, действащо само по онези координати, движението в даден момент по които става в посока, обратна на посоката на компонентата на отрицателния градиент на потенциалната енергия (силата) по нея координата. Практическото реализиране на метода става посредством модификация на стъпката на обновяване на скоростите в алгоритъма на Верле, като се добавя условен елемент:

$$v_i^m(t + \delta t) = \begin{cases} v_i^m(t) + \frac{\delta t}{2}[a_i^m(t) + a_i^m(t + \delta t)], & \text{ако } v_i^m(t) a_i^m(t) \geq 0 \\ \mu v_i^m(t), & \text{ако } v_i^m(t) a_i^m(t) < 0 \end{cases} \quad (2.87)$$

Тук с q_i^m ($m \in \{x, y, z\}$) е означена m -тата декартова компонента на динамичната променлива q_i . Параметърът μ има стойност $0 \leq \mu < 1$, като екстремният случай на $\mu = 0$ съответства на пълно блокиране на възможността за движение срещу действащата по дадена координата компонента на силата на взаимодействие. Малките ненулеви стойности на този параметър позволяват частично избягване на възможността за попадане на системата в по-плитък локален минимум, намиращ се в близост до глобалния минимум, намирането на който е и основната задача на геометричната оптимизация на структурите.

Глава 3

Модели и резултати от изследванията

3.1 Механични свойства на дефектни нанотръби

Механичният отклик на множество отворени едностенни въглеродни нанотръби с различна киралност, концентрация и разпределение на дефекти беше изследван с методите на класическата молекулна динамика, описана в §2.2. Нанотръбите бяха симулирани в условия, наподобяващи някои експерименти по определяне на механичните им свойства посредством директното им манипулиране с използване на острието на атомно-силов микроскоп [73]. За целта върху атомите от двата края на симулираната нанотръба се налагат гранични условия под формата на механични връзки, докато траекториите на останалите атоми еволюират под действие междуатомните сили, получени от потенциала на Бренер (§3.1.1). Налаганите връзки биват два вида:

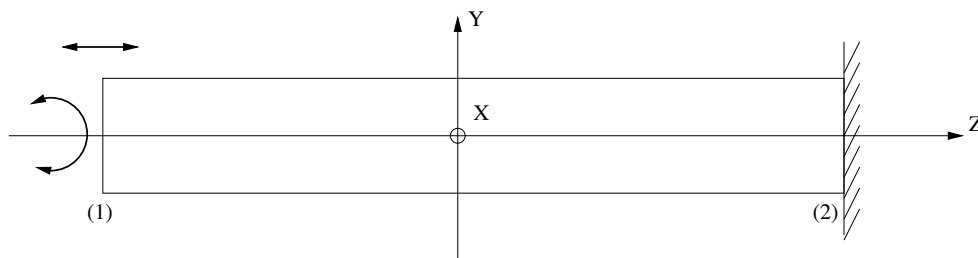
- фиксирано придвижване с постоянна линейна транслационна скорост \mathbf{v}_{fix} , насочена по оста на тръбата, като координатите на крайните атоми се обновяват съгласно схемата:

$$\mathbf{r}_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = \mathbf{r}_i^{(\text{end})}(t) + \delta t \mathbf{v}_{\text{fix}} \quad (3.1)$$

Индексът (end) показва, че схемата се отнася само до координатите на крайните атоми. Атомите в единия край са или фиксирани върху неподвижна подложка ($\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(2)} = 0$), или посоките на скоростите в двата края са противоположни

$$\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(1)} = -\mathbf{v}_{\text{fix}}^{(2)},$$

където с (1) и (2) са обозначени двата края на тръбата, както е показано на фиг. 3.1. С така наложените ограничения се симулира разпъване или свиване на нанотръбата посредством директно прилагане върху нея на аксиално механично напрежение (аналогично на схемата, предложена в [74]);



Фигура 3.1: Геометрия на симулацията по прилагане на външно механично въздействие върху въглеродна нанотръба.

- фиксирана ротация с постоянна ъглова скорост ω_{fix} . При това координатите на крайните атоми (в цилиндрични координати $\{r, \phi, z\}$) се обновяват съгласно схемата:

$$r_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = r_i^{(\text{end})}(t) \quad (3.2)$$

$$\phi_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = \phi_i^{(\text{end})} + \delta t \omega_{\text{fix}} \quad (3.3)$$

$$z_i^{(\text{end})}(t + \delta t) = z_i^{(\text{end})}(t) \quad (3.4)$$

Отново единият край на тръбата е или върху неподвижна подложка ($\omega_{\text{fix}}^{(2)} = 0$), или посоките на въртене в двата края са противоположни

$$\omega_{\text{fix}}^{(1)} = -\omega_{\text{fix}}^{(2)}.$$

С налагането на тези ограничения се симулира натоварване на нанотръбата при евентуалното ѝ използване в качеството на нановал за предаване на въртящ момент в наноелектромеханични устройства (NEMS).

Прилагането на механично напрежение се извършва в два режима – бърз и бавен. В бързия режим координатите на крайните атоми се обновяват на всяка стъпка от молекулно-динамичната симулация, при което на структурата не се позволява да се релаксира напълно и по повърхността се наблюдава разпространението на вълни на деформация. В бавния режим между всеки две стъпки на обновяване на координатите на крайните атоми, структурата между тях се релаксира с помощта на метода на *ограничената динамика*, разгледан в §2.5.3.

3.1.1 Реактивен потенциал на Бренер

Потенциалът на Бренер [75] е реактивен полуемпиричен многочастичен (REBO) потенциал, първоначално разработен за описание на процесите, протичащи при получаването на тънки диамантени слоеве посредством методите на химическо отлагане

на пари. За разлика от много съществуващи потенциали, той отчита създаването и разпадането на химическите връзки между атомите в системата, както и спрежението на връзките, характерно за съединенията на въглерода, поради което принадлежи към класа на реактивните потенциали. Въпреки, че първоначалното предназначение на потенциала е било описанието на прости въглеродороди и диамантени структури и такива са били използвани за напасване на емпиричните параметри на потенциала, последният се оказва преносим и върху други въглеродородни съединения, включително и чисто въглеродни такива, каквито са разглежданите в дисертационния труд въглеродни нанотръби.

По същество потенциалът представлява развитие на труда на Терсов [76, 77]. Последният използва формализъм, развит по-рано от Абел [78], за описание на структурата на връзките в силициеви кристали. За разлика от потенциала на Терсов, който съсредоточава енергията на системата върху отделните атоми, при потенциала на Бренер енергията на свързване на молекулната система E_b се представя като сума по енергиите на всички междуатомни връзки:

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij}V_A(r_{ij})] \quad (3.5)$$

Тук V_R и V_A са съответно отблъскваща и привличаща част с форма на функции на Морз:

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \quad (3.6)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D_{ij}^{(e)}S_{ij}}{S_{ij} - 1} e^{-\sqrt{2/S_{ij}}\beta_{ij}(r-R_{ij}^{(e)})} \quad (3.7)$$

Членът $\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 + F_{ij}(N_i^{(t)}, N_j^{(t)}, N_{ij}^{conj})$, който модифицира привличащата част на потенциала, се нарича *емпирична функция на реда на връзката* и моделира различните типове връзки между въглеродните атоми – единична, двойна или тройна, в зависимост от координацията на всеки от участващите атоми. Видът на B_{ij} е:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\alpha_{ijk}[(r_{ij}-R_{ij}^{(e)})-(r_{ik}-R_{ik}^{(e)})]} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_j^{(C)}) \right]^{-\delta_i} \quad (3.8)$$

Функциите H_{ij} и F_{ij} зависят от координацията на участващите въглеродни атоми. Стойностите им за цели аргументи са табулирани в оригиналната статия [75], а меж-

динните стойности за нецели аргументи се интерполират с помощта на би- и трикубични сплайнове. Ъгловият член $G(\theta)$ за въглерода има следния вид:

$$G_C(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right), \quad (3.9)$$

където θ_{ijk} е ъгълът, образуван от междуатомните връзки $i-j$ и $j-k$.

Функцията $f_{ij}(r_{ij})$ се нарича *отрязваща функция* и служи за ограничаване на двучастичните взаимодействия само до първите съседи. Тя има следната форма:

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(1)} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)}} \right) \right], & R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)} \\ 0, & r > R_{ij}^{(2)} \end{cases} \quad (3.10)$$

Разстоянието на отрязване $R^{(2)}$ е фиксирано на 2 \AA и определя късодействието на потенциала. Значението на останалите параметри може да се намери в [75]. Видът на потенциала на Бренер за два въглеродни атома е показан на фиг. 3.2. В този дисертационен труд е използвана втората параметризация на потенциала (pot. II) от [75], използван от мнозина други автори [79, 80].

3.1.2 Еластична деформация

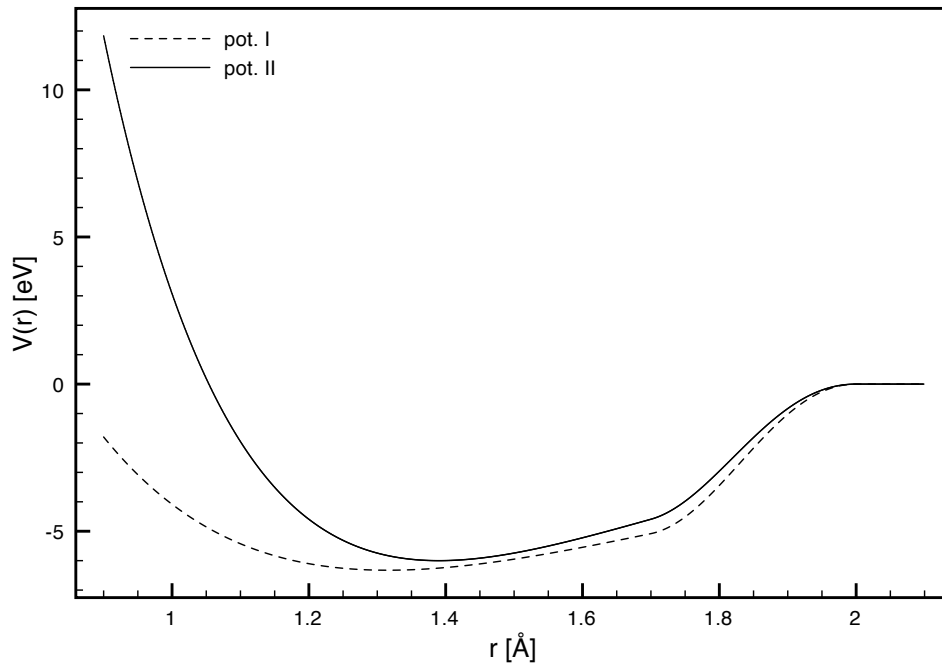
В случаите на малки надлъжни еластични деформации, нанотръбите се държат като обемни материали и показват квадратична зависимост на промяната на потенциалната енергия от относителната промяна на надлъжния размер $l = \Delta L/L_0$:

$$\Delta E_{\text{pot}}(l) = E_{\text{pot}}(l) - E_{\text{pot}}(0) = k_l |l|^2, \quad (3.11)$$

където L_0 е дължината на нанотръбата в свободно състояние, ΔL е промяната в дължината при прилагане на механично напрежение, а k_l е коефициент на пропорционалност при надлъжни деформации, който се определя от наклона на кривата на промяна на потенциалната енергия в мащаб $x^{1/2}$. k_l е свързан с модула на Юнг Y посредством съотношението

$$Y = \frac{2L_0}{S_0} k_l, \quad (3.12)$$

което позволява да се определи теоретичната стойност на модула при различните режими и влиянието върху нея на наличието на дефекти. Тук S_0 е площта на напречното сечение на повърхността на тръбата в недеформирано състояние. Доколкото



Фигура 3.2: Вид на потенциала на Бренер за два въглеродни атома. Двете криви съответстват на двата различни набора от параметри.

определянето на L_0 е еднозначно, то дефинирането на S_0 за единична нанотръба представлява проблем с нееднозначно решение. Въпреки, че повечето автори приемат

$$S_0 = 2\pi r D, \quad (3.13)$$

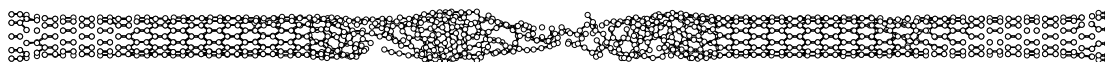
където D е дебелината на стената на нанотръбата, то съществува разногласие в начините за определяне на тази дебелина. В този труд използваме дефиниция, базирана на разделянето на графеновите слоеве в графита от силите на ван дер Ваалс и приемаме, че $D = 3.4 \text{ \AA}$. Заместването на (3.13) в (3.12) дава:

$$Y = \frac{L_0}{\pi r D} k_l. \quad (3.14)$$

В случаите на торзионна деформация се наблюдава същата квадратична зависимост от ъгъла на усукване ϕ :

$$\Delta E_{\text{pot}}(\phi) = E_{\text{pot}}(\phi) - E_{\text{pot}}(0) = k_\phi |\phi|^2, \quad (3.15)$$

където k_ϕ е коефициент на пропорционалност при торзионни деформации.



Фигура 3.3: Разрушаване на къса нанотръба под въздействието на механичен опън



Фигура 3.4: Разрушаване на дълга нанотръба под въздействието на механичен опън

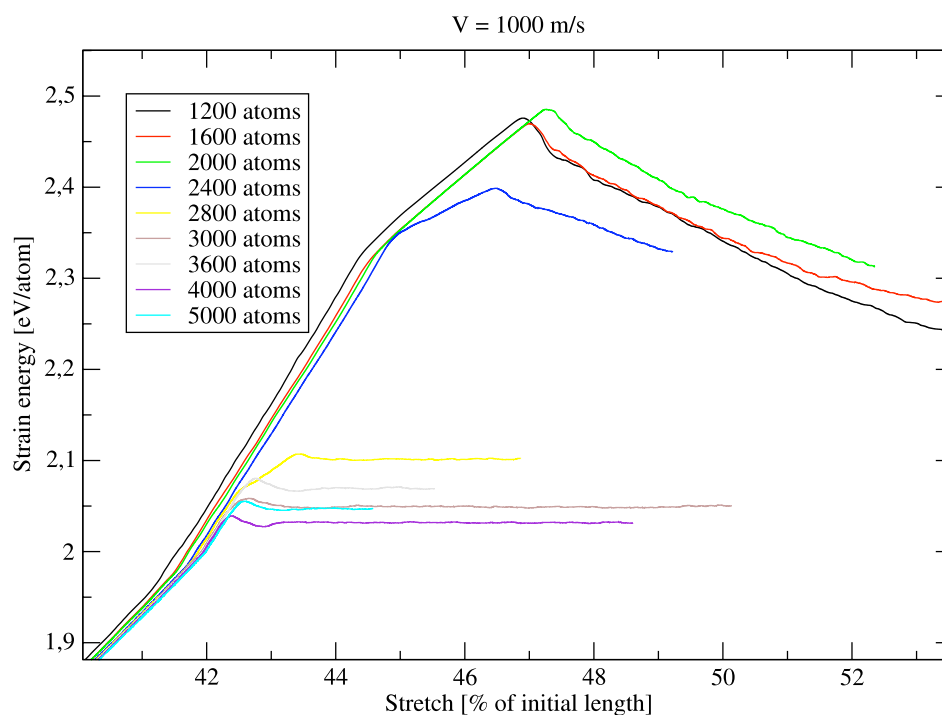
3.1.3 Механична издръжливост

Познаването на границите на издръжливост на нанотръбите на въздействието на механично напрежение е важен аспект при проектирането и конструирането на наноелектромеханични съоръжения (NEMS) и композитни материали. За да изследваме издръжливостта на скъсване при прилагане на надлъжно механично напрежение, сегменти от въглеродни нанотръби с различна киралност бяха подложени на симулирано опъване по схемата (3.1) [A1].

Примерна конфигурация на къса едностенна въглеродна нанотръба в момента на разрушаването ѝ е показана на фиг. 3.3.

При прилагане на механично напрежение, превишаващо границата на издръжливост на късите въглеродни нанотръби, те първо претърпяват пластичен преход, типичен за металите, в който настъпва необратимо разрушаване на връзки между отделните атоми и създаване на множество дефектни области. Релаксирането на подобни структури довежда до състояния с наличие на ваканционни дефекти, като броят на ваканциите нараства с нарастване на приложеното издължаване. При понататъшното прилагане на механично напрежение в средата на късите нанотръби възниква силно деформирана област (фиг. 3.3), която свързва двете половини на тръбата преди скъсването. Поведението при късане на дългите тръби обаче е подобно на това на керамиките – деформираните области възникват в непосредствена близост до краищата (фиг. 3.4) преди настъпването на пластичния преход. Бавното преразпределение на деформацията към вътрешността на тръбата е една от възможните причини за това поведение. Различията са видими в местата на “чупките” на графиката на потенциалната енергия като функция на деформацията, показана на фиг. 3.5.

Влиянието на скоростта на приложени опън е показано в таблица 3.1. Бързото натоварване предизвиква преход от еластично към пластично състояние в късите нанотръби преди тяхното скъсване. Бавното натоварване не инициира подобен преход в нито една от изучаваните като дължини нанотръби. Обясняваме този феномен с



Фигура 3.5: Пластична област и прекъсване на (10, 10) нанотръби с различна дължина (цветна онлайн).

факта, че дължината на вълните на деформация става несъизмерима с дължината на нанотръбите.

Аналогична симулация на разтягане на едностранна въглеродна нанотръба, но с използване на модифициран потенциал на Бренер, включващ несвързваща част с класически Ленард-Джонс потенциал, дава стойност на граничното удължение от 35% [80]. Омякотвяването на потенциала посредством включването на несвързващо взаимодействие влияе върху режима на преразпределяне на енергията на деформация и води до по-ниската издръжливост на механичен опън.

3.1.4 Влияние на наличието на дефекти върху механичната здравина

За проверка на хипотезата, че значително по-ниската от теоретично предсказаната експериментална механична здравина може да се обясни с наличието на дефекти в кристалната структура на нанотръбите, сегмент от (10, 0) нанотръба, съставен от 2000 въглеродни атома, се подлага на симулирано опъване по схемата (3.1), като предварително в системата се създават по случаен начин ваканции [A3]. Концентрацията на

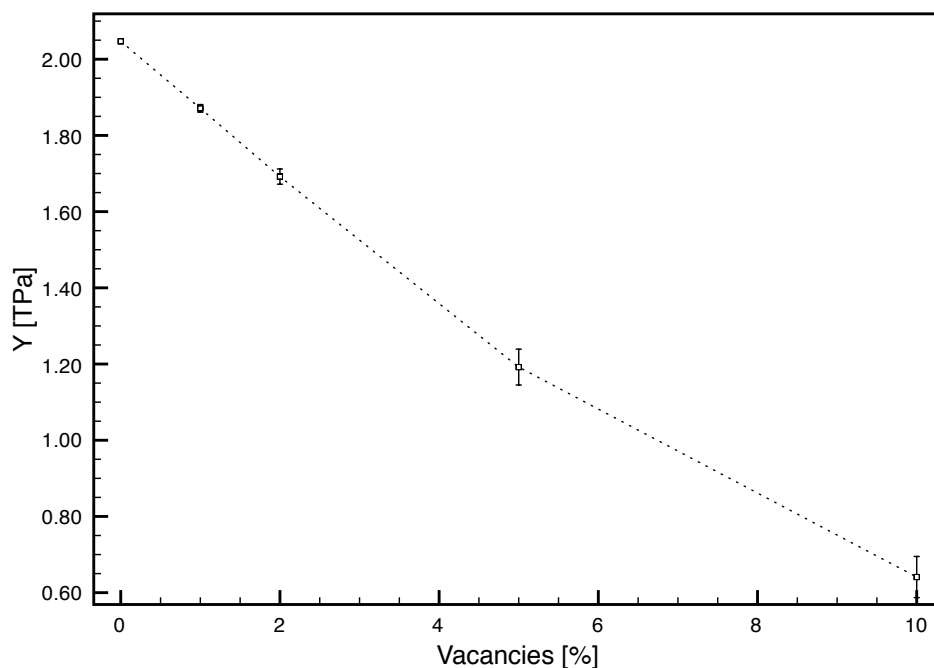
No. of atoms	Tension velocity	Tension time	% stretch
1200	500 m/s	10.36 ps	43.8
1200	10 ³ m/s	5.60 ps	43.1
1600	500 m/s	15.28 ps	44.1
1600	10 ³ m/s	7.52 ps	43.4
2000	500 m/s	18.20 ps	44.2
2000	10 ³ m/s	9.40 ps	43.3
3000	500 m/s	29.00 ps	44.5
3000	10 ³ m/s	13.76 ps	42.3

Таблица 3.1: Зависимост на издръжливостта на различни по дължина (10, 0) нанотръби от скоростта на опън

ваканциите в различните числени експерименти е 1%, 2%, 5% или 10%. Графиката на стойността на модула на Юнг като функция на концентрацията на ваканционните дефекти е показана на фиг. 3.6. Наличието на 5% вакантни позиции в кристалната решетка снижава изчислената стойност на модула на Юнг до 1.192 ± 0.032 ТРа, което е в добро съгласие с експерименталната стойност $1.3 - 0.4 / + 0.6$ ТРа за едностранни нанотръби [81, 82].

Освен концентрацията на дефектите, разпределението им при фиксирана концентрация оказва влияние върху стойностите на модула на Юнг и определя поведението на тръбата в пластичната област, както се вижда на фиг. 3.7 и фиг. 3.8, където е показана потенциалната енергия като функция на изтеглянето при различни разпределения на 5% и 10% ваканции. С увеличаване на концентрацията на дефектите става възможно неравномерното образуване на моноваканционни и мултиваканционни дефекти по време на процедурата по тяхното създаване, което обяснява и по-широката дисперсия на резултатите.

Характеристичната крива за силата като функция на статичното отместване в едностранно фиксирана нанотръба се измерва с атомносилов микроскоп [83]. Специален апарат е конструиран от Пан за измерване на механичните свойства на ултрадълги въглеродни нанотръби (≈ 2 nm), а с помощта на механичен резонанс, индуциран от електрично поле в ТЕМ, могат пряко да се измерват свойствата на отделни нанотръби [84]. С такива измервания е показано, че въглеродни нанотръби, получени при химически синтез, съдържат голяма концентрация от точкови дефекти, което намалява тяхната устойчивост при огъване до 30 GPa.



Фигура 3.6: Влияние на концентрацията на дефектите върху механичната здравина на (10,0) нанотръба (пунктираната линия е за водене на окото).

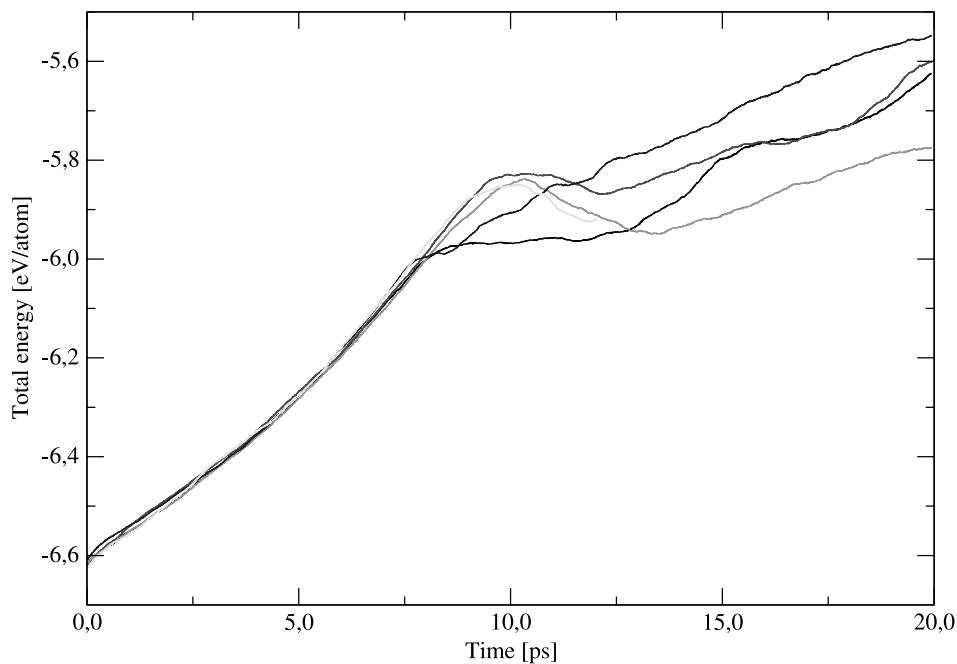
3.2 Геометрия на ваканционните дефекти в едностенни нанотръби

Пресметнали сме формата в основното състояние на едностенна въглеродна нанотръба с единична ваканция по два различни начина – чрез структурна оптимизация на класическа система, взаимодействаща посредством полуемпиричния потенциал на Бренер и с използване на метода на теорията на функционала на електронната плътност.

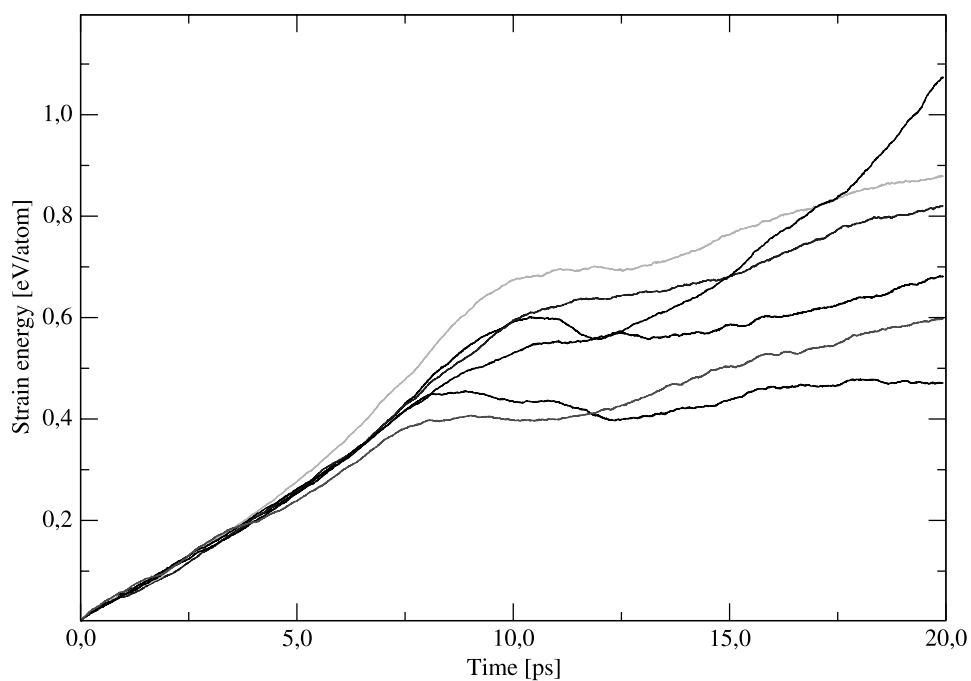
брой атоми	a (Å)	b (Å)
80*	7.943	7.926
79	8.416 (8.302)	7.511 (7.519)
159	8.115 (7.817)	7.747 (7.760)
239	8.114 (7.813)	7.751 (7.767)

* перфектна тръба за сравнение

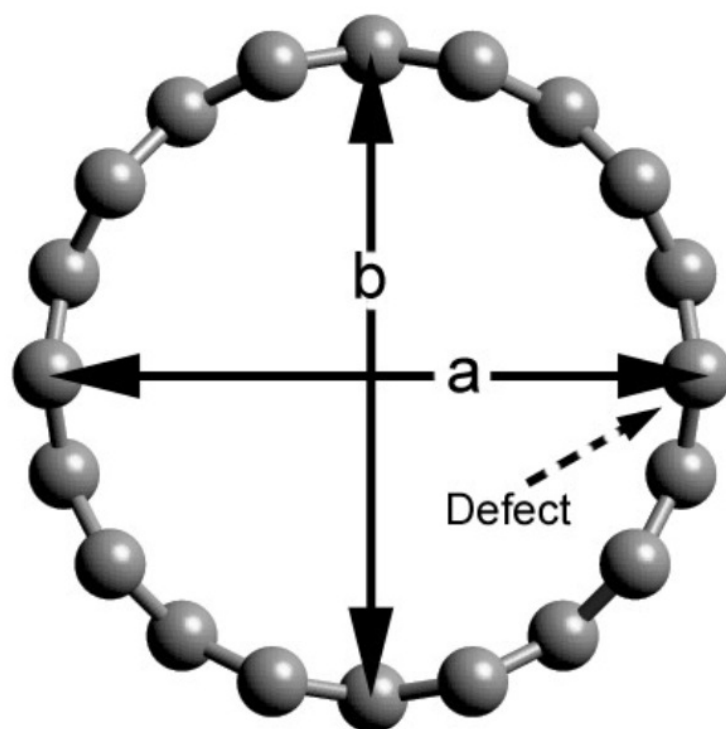
Таблица 3.2: Деформация в областта на дефекта на едностенна (10,0) въглеродна нанотръба, изчислена с теорията на функционала на електронната плътност.



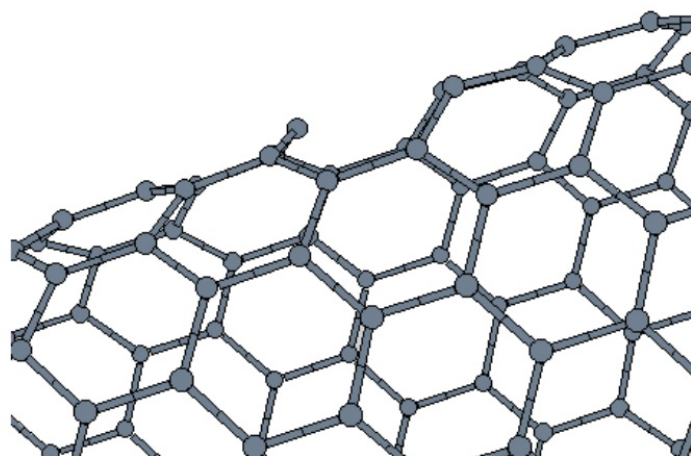
Фигура 3.7: Влияние на разпределението на дефектите върху механичната здравина на (10,0) нанотръба - 5% ваканции.



Фигура 3.8: Влияние на разпределението на дефектите върху механичната здравина на (10,0) нанотръба - 10% ваканции.



Фигура 3.9: Разположение на осите a и b , показани в таблица 3.2



Фигура 3.10: Двусвързаният въглероден атом в дефектната област се подава навън от равнината на стената

брой атоми	a (Å)	b (Å)
80*	8.077	8.077
79	8.111 (8.056)	8.088 (8.094)
159	8.113 (8.051)	8.081 (8.100)
239	8.113 (8.059)	8.081 (8.096)

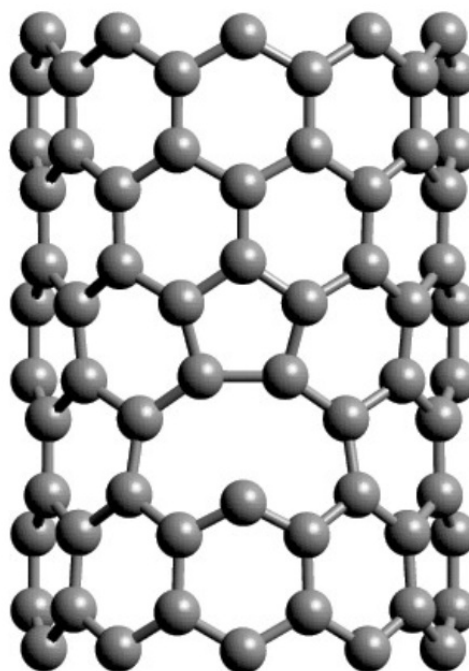
* перфектна тръба за сравнение

Таблица 3.3: Деформация в областта на дефекта на едностенна (10,0) въглеродна нанотръба, изчислена с потенциал на Бренер.

В таблица 3.2 е показано възникването на елиптична деформация в областта на дефекта при различна големина на сегмента от дефектна нанотръба в суперклетката при симулация с теорията на функционала на електронната плътност, като са дадените стойности на разстоянията a и b от фиг. 3.9. Указаните в скобите стойности са измерени по средата между две периодични изображения на ваканцията. Елиптичната деформация постепенно изчезва с отдалечаване от мястото на дефекта. Степента на деформация нараства с намаляване на разстоянието между периодичните изображения на дефектната област (съответстващо на нарастване на концентрацията на дефектите). Двата двусвързани атома от по-тесния край на ваканционния дефект се свързват и ваканцията се трансформира в т.нар. 5–1DB дефект – пентагон и една висяща връзка на оставащия двусвързан атом (фиг. 3.11). Наличието на пентагон променя кривината на повърхността и е отговорно за появата на елиптична деформация, както е показано още в [85].

За разлика от пресмятанията с теорията на функционала на електронната плътност, потенциалът на Бренер запазва до голяма степен цилиндричната форма, както е показано в таблица 3.3. Оптимизирането на структурата на ваканцията с метода на ограничената динамика не води до преструктурирането му в 5–1DB дефект, както това става при пресмятанията с метода на теорията на функционала на електронната плътност. Напротив, двусвързаните атоми в областта на дефекта се издават извън равнината на стената в посока навън, както е показано на фиг. 3.10. Това се дължи на факта, че потенциалната енергия се минимизира при по-голям ъгъл между атомите поради формата на ъгловия член $G(\Theta)$ във функцията на реда на връзката (3.8). Преструктуриране обаче се наблюдава при оптимизация с метода на спрегнатите градиенти или при ръчно сближаване на двата атома от крайния пентагон.

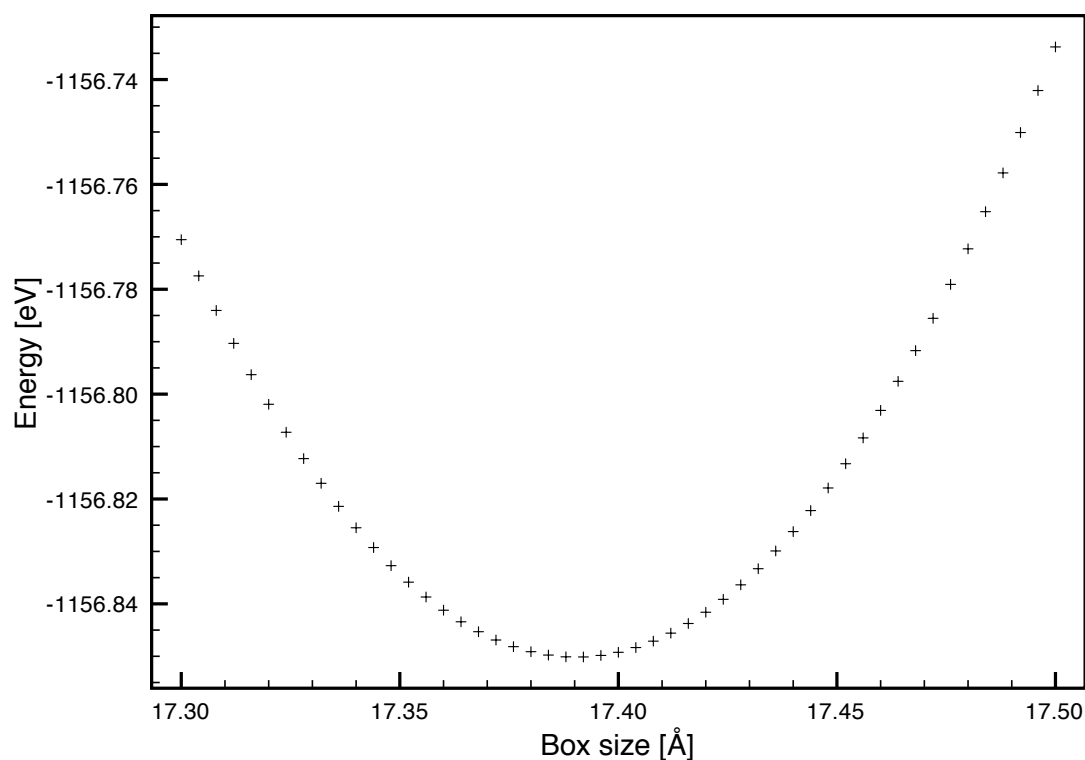
При структурното оптимизиране на периодични структури следва да се разглежда и *свизмеримостта* на (супер-)клетката с вътрешната структура на симулирания



Фигура 3.11: 5-1DB дефект.

материал. Неподходящият избор на размери на симулационния обем може да доведе до индуциране на изкуствена, неприсъща на материала структура, поради взаимодействието между атомите от съседните периодични изображения. На фиг. 3.12 е показана зависимостта на енергията на оптимизираната структура на едностенна въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ от дължината на използваната в симулацията суперклетка. Всяка точка от графиката е получена след релаксация на структурата в продължение на 2×10^4 стъпки по метода на ограничената динамика при фиксирана дължина на суперклетката. Енергията е получена с потенциала на Бренер.

Горното налага в оптимизирането на структурата на периодичните структури да се включи и оптимизиране на размерите на суперклетката. Наличието на дефект довежда до промяна в дължините на връзките между съседните на дефекта въглеродни атоми и влече със себе си промяна в дължината на нанотръбата, видима в различната оптимална дължина на суперклетката при различни концентрации на дефекти, както е показано в таблица 3.4. В дефектните случаи използването на суперклетка със същите размер, като за бездефектна нанотръба, води до получаване на неоптимални (напрегнати) структури. За разлика от пресмятанията с класическия потенциал на Бренер, теорията на функционала на електронната плътност показва вариации в големината на решетъчната константа, както в положителна, така и в отрицателна



Фигура 3.12: Зависимост на енергията на оптимизираната структура на едностенна (10,0) въглеродна нанотръба от дължината на суперклетката, пресметната с потенциала на Бренер.

посока (таблица 3.5).

Атоми	Перфектна	1 ваканция	Удължение (%)
80	8.688	8.700	0.1381
160	17.377	17.390	0.0748
240	26.065	26.079	0.0537

Таблица 3.4: Оптимална дължина в Å на суперклетката за перфектна и дефектна (10,0) нанотръба с различен брой атоми, пресметната с потенциала на Бренер.

3.3 Електронни свойства на дефектни едностенни нанотръби

Свойствата на електронната подсистема се изследват в рамките на теорията на функционала на електронната плътност. За целта са използвани програмният продукт

Атоми	Сплеснатост	Промяна в дълж.	Ъгъл на излизане
79	1.150	0.023	28.5
119	1.122	-0.001	38.5
159	1.115	-0.006	38.5
199	1.112	0.008	37.5
239	1.117	-0.011	37.6

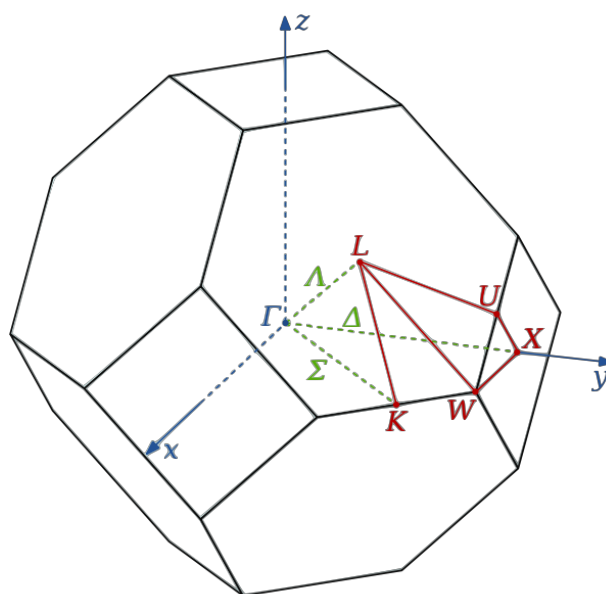
Таблица 3.5: Сплеснатост и промяна на решетъчната константа на дефектна $(10, 0)$ нанотръба с различна концентрация на моноваканционни дефекти, пресметнати с теорията на функционала на електронната плътност.

CASTEP [86] и програмата PWScf от пакета Quantum Espresso [87]. И двата кода използват за базис плоски вълнови функции. Следва да се отбележи, че PWScf е приложение с отворен изходен код и в процес на постоянно усъвършенстване. Използваните версии са както следва: CASTEP 4.2, PWScf 3.5 и 4.0.2. Във всички случаи са симулирани сегменти от нанотръба в периодична суперклетка, достатъчно голяма в двете перпендикулярни на дължината направления, за да се избегне взаимодействието между съседните периодични изображения.

В текста по-нататък са използвани стандартните означения на специалните точки в зоната на Брилуен, показаните на фиг. 3.13. Най-фундаментална точка се явява центърът на зоната Г. Друга фундаментална точка е Х, намираща се по средата между две съседни точки на обратната решетка.

Въглеродните нанотръби имат два типа връзки. В равнината на околната повърхнина на тръбата σ връзките формират мрежа от шестоъгълници, каквато е налична в чистата форма на графита. π връзките сочат перпендикулярно на повърхността на нанотръбата и са причината за слабите сили на ван дер Ваалс между отделните тръби. Първоначалното предположение, че равнинните σ връзки определят електронните свойства на въглеродните нанотръби, е грешно, тъй като техните нива лежат твърде далеч от нивото на Ферми, за да имат някаква основна роля в транспорта на електрони или оптичната адсорбция в честотната област на видимата светлина. В контраст на това, свързващите и антисвързващите π нива пресичат нивото на Ферми, правейки графена и една трета от въглеродните нанотръби метали или квазиметали.

Концепцията на сгъване на зоната помага за получаването на свойствата на едностенните въглеродни нанотръби от известните свойства на графена. Сгъването на зоната, в комбинация с модела на силната връзка, позволява прецизно пресмятане на зонната структура на въглеродни нанотръби с голям диаметър и на електронните



Фигура 3.13: Специални точки в зоната на Брилуен за кристал със стенно-центрирана кубична решетка.

енергии не много далеч от нивото на Ферми. За да се приложи модела на сгъване на зоната е необходимо единствено да се познава електронната структура на графена:

$$E_{g-2D}^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (3.16)$$

където E_{g-2D}^{+} и E_{g-2D}^{-} съответстват на π^* и π зоните.

Необичайно свойство на зонната структура на графена е пресичането на π и π^* в точката К на зоната на Брилуен. В контраст на това, свързващата σ и антисвързващата σ^* са добре разделени енергетично.

Графенът е полуметал с повърхност на Ферми, притежаваща само шест специфични точки. Тази особеност е причината, че някои въглеродни тръби имат проводимост с метален характер, а други - с полупроводящ, а също така и причина за наличие на ефекти като фононното омекотяване в нанотръби с метален характер на проводимостта. Около нивото на Ферми π нивата могат достатъчно добре да се апроксимират линейно. Най-малкото разделяне на свързващите и антисвързващите σ нива (≈ 11 eV) е в точката Г. Те не дават принос в множество физични свойства и често не се взимат предвид при емпиричните пресмятания на зонната структура. За разлика от графена, графитът има четири въглеродни атома в единичната клетка, което удвоява

боя на електронните състояния. Далеч от Γ точката електронните нива се разделят поради това удвояване. Енергиите в графита са малко по-различни от тези в графена поради припокриването между π орбиталите на съседните графенови равнини.

Съществуват два основни подхода за изчисляване на енергията на електроните нива на даден материал. При приближението на свободни електрони отделните електрони се движат като свободни частици, които “усещат” периодичния потенциал на атомите и взаимодействат с останалите електрони. Този подход описва електроните като плоски вълни и започва с параболичната дисперсия за свободна частица. Другата крайност е приближението на силната връзка, която разглежда атомите, оформящи твърдото тяло и взаимодействащи валентни електрони (тъй като разстоянието между атомите е много малко). Поради взаимодействието електронните собствени състояния се разширяват и се превръщат в непрекъснати зони за твърдото тяло. Този подход е особено добър за емпирично изчисляване на валентната зона и зоната на проводимост на графена.

3.3.1 Влияние на външно електрично поле

Ширината на забранената зона на нанотръба с киралност $(10, 0)$, съставени от 79 атома, с един ваканционен дефект, беше изследвана с програмата CASTEP. Отрязъкът от нанотръбата се намира в суперклетка с параметри на решетката в напречно направление $a = b = 20 \text{ \AA}$. Решетъчната константа по направление на дължината е равна на едномерния решетъчен параметър на нанотръбата. За оптимизиране на структурата се използва обобщената градиентна апроксимация (GGA) [88, 89].

Релаксирането на структурата се извършва докато абсолютната стойност на най-голямата сила, действаща на атом от системата, спадне под 0.005 eV/\AA . Ядрата и електроните от сърцевината са представени чрез ултрамеки псевдопотенциали [90]. Горната граница на кинетичната енергия е поставена на 240 eV , а за постигане на сходимост интегрирането се извършва върху 12 k -точки по оста. Големината на решетката, върху която се извършват бързите трансформации на Фурие, е $90 \times 90 \times 40$ точки.

Без приложено външно поле, наличието на дефект намалява ширината на забранената зона от 0.67 eV за полупроводящата перфектна $(10, 0)$ въглеродна нанотръба до 0.19 eV за нанотръба с една ваканция в суперклетката. При прилагане на външно хомогенно напречно електрично поле, ширината на забранената зона се променя в зависимост от големината и посоката на вектора на електричния интензитет. Гра-

фично зависимостта е показана на фиг. 3.14. Използвани са следните обозначения за посоката на полето:

- $+X$ – векторът на интензитета на полето е колинеарен на оста Ox на координатната система, в която центърът на ваканцията се намира на координати $(r_{\text{CNT}}, 0, z_{\text{vac}})$; оста Oz съвпада с оста на тръбата;
- $-X$ – полето има същото направление като в случая $+X$, но посоката е обратна;
- $+Y$ – полето е насочено по оста Oy , като поради симетрията на системата посоката е несъществуваща.

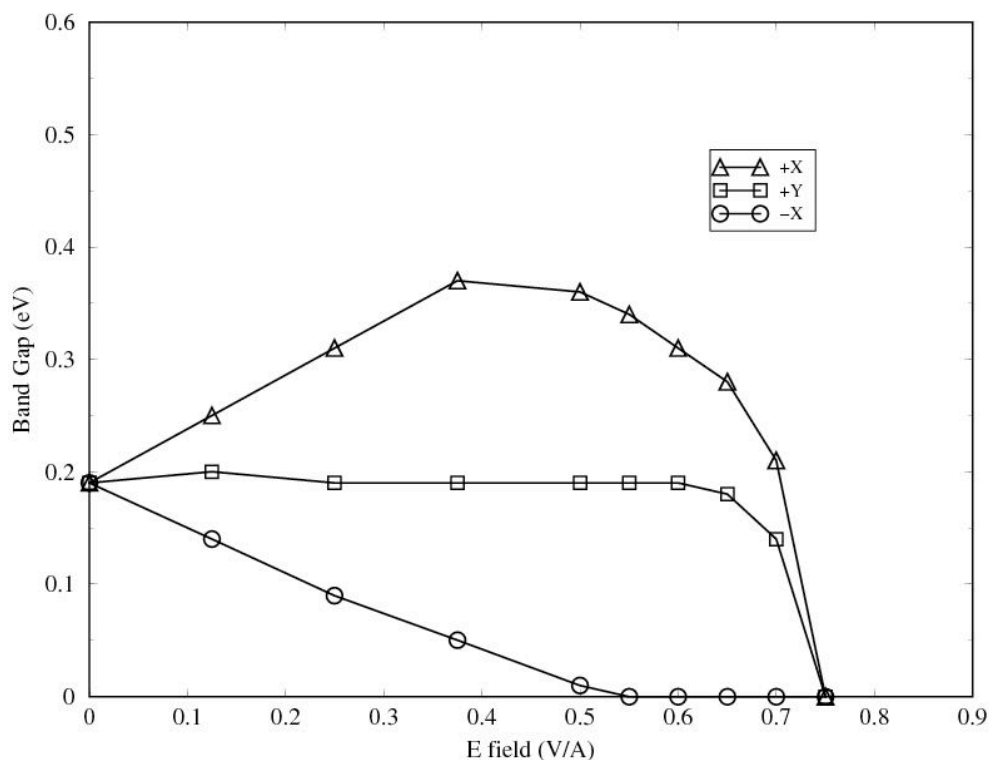
Зависимостта показва, че преходът към метална проводимост настъпва при около 30% по-ниска стойност на интензитета на външното поле, когато то е по посока $-X$. Тази ориентационна зависимост създава възможност за практически измерване на наличието на дефекти в тръбите и следва да се отчита при конструирането на полупроводникови устройства, базирани на въглеродни нанотръби, работещи образци на каквито вече са създадени [9, 91].

E (V/Å)	0	0.13	0.25	0.38	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75
(a)	0.67	0.67	0.65	0.63	0.56	0.55	0.54	0.41	0.21	0.00
(b)	0.19	0.25	0.31	0.37	0.36	0.34	0.31	0.28	0.21	0.00
(c)	0.30	0.35	0.40	0.45	0.48	0.49	0.50	0.42	0.38	0.09

Таблица 3.6: Ширина на забранената зона при различни интензитети на външното поле в направление $+X$ за: (a) перфектна тръба; (b) една ваканция на 80 атома; (c) една ваканция на 120 атома

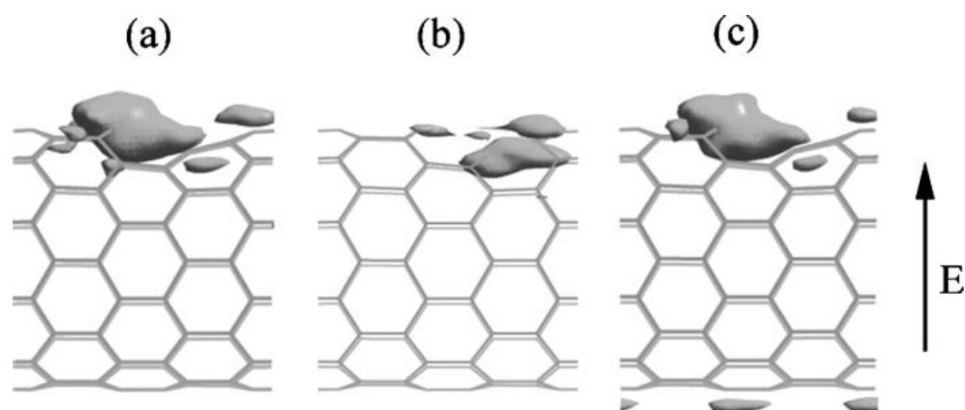
Ширината на забранената зона на дефектната нанотръба е 0.19 eV, което е значително по-ниска стойност от ширината за перфектната тръба (0.67 eV), както е показано в таблица 3.6. От таблицата се вижда също, че докато за перфектна тръба ширината на забранената зона спада монотонно с увеличаване на интензитета на приложеното външно електрично поле до пълното ѝ затваряне, то за дефектни тръби ширината първо нараства, след което започва да намалява, когато полето е приложено в посока $+X$. Интересен е фактът, че при други ориентации на полето ходът на ширината на забранената зона като функция на интензитета на полето може да има съвсем различен характер (фиг. 3.14).

За обяснение на тази зависимост сме създали теоретичен модел, според който промяната в ширината на забранената зона се дължи на деформацията на напречното сечение на нанотръбата, индуцирана от приложеното външно електрично поле.



Фигура 3.14: Промяна на ширината на забранената зона на (10,0) нанотръба от 80 атома с единична ваканция при различна ориентация и интензитет на външното електрично поле

На фиг. 3.15 са показани орбиталните плътности в областта на ваканционния дефект на най-нискоенергетичното състояние в зоната на проводимост (conduction band minimum, CBM) и най-високоенергетичното състояние във валентната зона (valence band maximum, VBM). Към VBM състоянието най-голям принос имат P_x и P_y орбиталите. В CBM състоянието на дефектните нанотръби най-голям принос имат P_z орбиталите от трите въглеродни атома около дефекта, като самото състояние работи подобно на примесните състояния в легираните кристали. Следващото състояние, лежащо над това от P_z орбиталите е най-ниското състояние от проводящата π^* зона и се явява CBM състояние за перфектната въглеродна нанотръба. Това обяснява свиването на ширината на забранена зона при наличие на дефект. Прилагането на външно електрично поле в посока $+X$ води до отместване нагоре на P_z орбиталното състояние (фиг. 3.16б), докато полето в посока $+Y$ почти не променя негово състояние (фиг. 3.16в). Отместването е в посока надолу за поле в посока $-X$. Това показва чувствителността на P_z състоянието към посоката на зарядовата поляризация, индуцирана от външното



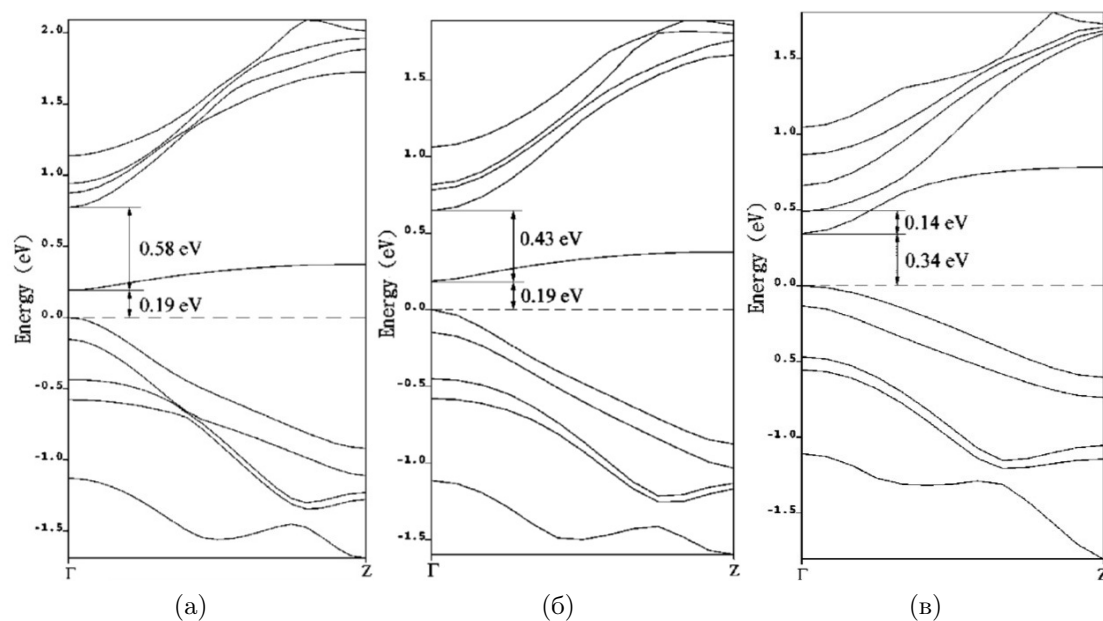
Фигура 3.15: Орбитална плътност в дефектна нанотръба: (а) непертурбирана плътност на СВМ състоянието; (b) непертурбирана плътност на VBM състоянието; (c) плътност на СВМ състоянието при приложено напречно електрично поле с интензитет $0.5 \text{ V}/\text{Å}$ в посока $+x$.

електрично поле. От друга страна проводящите π^* състояния се отместват надолу при увеличаване на интензитета на полето, без значение от посоката, в която е приложено (фиг. 3.16б, фиг. 3.16в). Комбинацията на тези ефекти обяснява различното поведение на ширината на забранената зона при различните ориентации и интензитети на полето.

3.3.2 Влияние на концентрацията на дефектите. Взаимодействие между дефектите.

Зонната структура на нанотръби с киралност $(5, 5)$ и $(10, 0)$, съставени от 79, 159 или 239 атома, с един или два ваканционни дефекта, беше изследвана с програмата CASTEP. Елементарната клетка на кристала се състои от 20 атома в случая на $(5, 5)$ тръбата и от 40 в случая на $(10, 0)$. Отрязъците от нанотръбите се намират в суперклетка с параметри на решетката в напречно направление $a = b = 20 \text{ Å}$. Решетъчната константа по направление на дължината е равна на едномерния решетъчен параметър на съответната нанотръба. За оптимизиране на структурата се използва обобщената градиентна апроксимация (GGA) [88, 89].

Релаксирането на структурата се извършва до спадане на силата на атом под $0.005 \text{ eV}/\text{Å}$. Ядрата и електроните от сърцевината са представени чрез ултрамеки псевдопотенциали [90]. Симулацията се провежда върху едномерната зона на Брилуен, като вълновите вектори се варират само по оста на тръбата, използвайки за целта равно-



Фигура 3.16: Зонна структура на дефектна нанотръба в напречно електрично поле. (а) поле с нулев интензитет; (б) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+X$; (в) поле с интензитет 0.5 V/\AA в посока $+Y$. Нивото на Ферми е показано с пунктирана линия.

мерна k -решетка на Монкхорст–Пак [92]. Горната граница на кинетичната енергия е поставена на 240 eV , а за постигане на сходимост интегрирането се извършва върху $12 k$ -точки по оста. Големината на решетката, върху която се извършват бързите трансформации на Фурие, е съгласно броя на въглеродните атоми в елементарната клетка на изследвания образец. За $(10, 0)$ тръба от 79 атома решетката е с размери $90 \times 90 \times 40$ точки, докато за $(5, 5)$ размерите са $90 \times 45 \times 90$ точки.

Ефектът на влиянието на плътността на ваканционните дефекти върху ширината на забранената зона се изследва като се взимат различен брой единични клетки от всеки вид нанотръба и в структурата се внася единичен ваканционен дефект. В случая на нанотръба с киралност $(10, 0)$ са използвани суперклетки, състоящи се от $2, 3, 4, 5, 6$ и 7 елементарни клетки, което съответства на $79, 119, 159, 199, 239$ и 279 въглеродни атома. За нанотръбата с киралност $(5, 5)$ са използвани суперклетки от $4, 6, 8, 10$ и 12 елементарни клетки, съответстващи на $79, 119, 159, 199$ и 239 атома.

Резултатите за ширината на забранената зона за нанотръба от тип $(10, 0)$ са показани в таблица 3.7, а тези за тръба от тип $(5, 5)$ – в таблица 3.8. Ширината нараства монотонно с увеличаване на разстоянието между изображенията на ваканционния дефект в нанотръбата с киралност $(10, 0)$, като над 159 атома, съответно на отсто-

яние между дефектите от 16.98 \AA , се постига насищане и ширината се стабилизира на стойност $E_g = 0.41 \text{ eV}$. Този резултат поставя горна граница върху възможностите за окачествяване на дефектни нанотръби посредством електрични измервания в надлъжна посока. На фиг. 3.17 са показани зонните структури на три вида суперклетки на $(5, 5)$ нанотръби с единична ваканция, състоящи се съответно от 79, 159 и 239 атома. Няма ясна зависимост между зонната структура и плътността на ваканционните дефекти, като най-високото състояние от валентната зона (VBM) и най-ниското състояние от зоната на проводимост (CBM) флукутират значително при различните плътности, видимо и в стойностите за ширината на забранената зона в таблица 3.8.

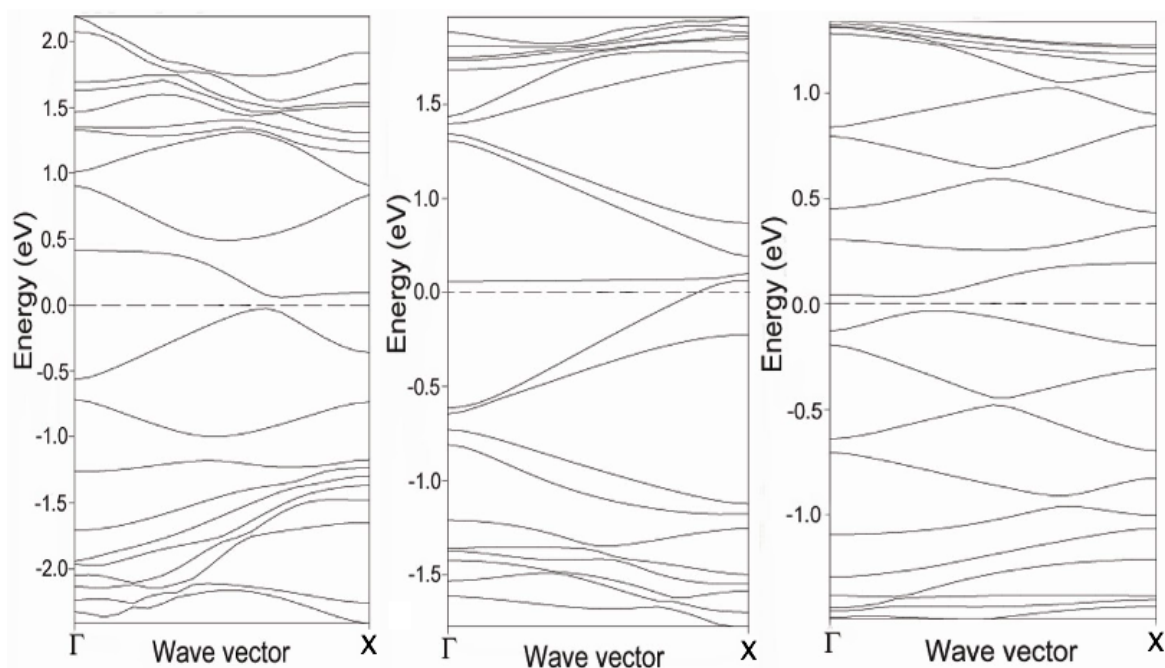
Model size	Bandgap (eV)
80	0.69
79	0.19
159	0.39
239	0.41

Таблица 3.7: Ширината на забранената зона на $(10, 0)$ въглеродна нанотръба с единична ваканция

Model size	Bandgap (eV)
80	0.000
79	0.098
159	0.000
239	0.073

Таблица 3.8: Ширината на забранената зона за $(5, 5)$ въглеродна нанотръба с единична ваканция

В опит да разберем причината за промяната на ширината на забранената зона при различните концентрации на вакансии сме анализирали локалната частична плътност на състоянията (LPDOS, ЛЧПС) на $(10, 0)$ нанотръба. Р-орбиталите са разложени в две категории: по оста на тръбата (P_z) и радиални компоненти (P_x и P_y). Резултатите показват, че VBM състоянието е представено предимно от P_x и P_y орбиталите на всички въглеродни атоми. При по-висока плътност на дефектите обаче, дълбоките нива са съставени от P_z орбиталата на двусвързания въглероден атом и от P_x и P_y орбиталите на повтарящите се през един пръстени, включително пръстена, съдържащ новоформираната C–C връзка в пентагона на 5–1DB дефекта (фиг. 3.18). Така че, поне в този случай, зарядовата плътност на дълбоките нива е локализирана не

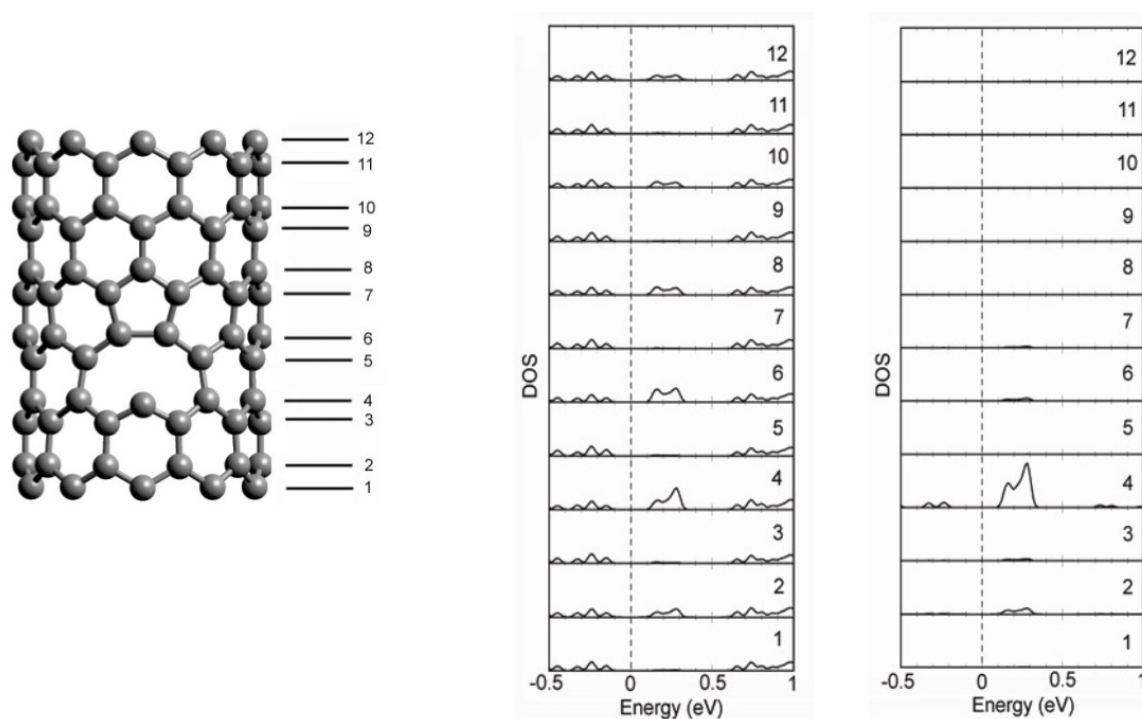


Фигура 3.17: Зонна структура на (5, 5) нанотръба с единична ваканция при 79, 159 и 239 атома в суперклетката

само върху трите атома около дефекта, но също така включва P_x и P_y орбиталите от съседните на дефекта пръстени. При това разпределение на орбиталите, взаимодействието между двусвързания въглероден атом и останалите атоми значително повлиява зонната структура на нанотръбата, особено дълбоките нива. При висока концентрация на дефектите, за да освободи напрежението, предизвикано от околните дефекти, 5–1DB структурата се свива, което променя взаимодействието на двусвързания атом с окръжаващите го атоми и води до разширяване на дълбоките нива, а от там и до намаляване на ширината на забранената зона.

3.3.3 Многовакантни случаи

Изследвано е взаимодействието между две ваканции в (10, 0) нанотръба при различно линейно и ъглово отстояние между тях. Използваният модел представлява 13 слоя от въглеродни пръстени, като общият брой въглеродни атоми е 128 с двете ваканции. Суперклетката е с размери $a = b = 20 \text{ \AA}$, $c = 13.419 \text{ \AA}$, като оста на тръбата е ориентирана успоредно на оста z . Използваната FFT мрежа е с размери $90 \times 90 \times 40$ точки. Горната граница на кинетичната енергия е 240 eV, като валентната зона е представена с 12 допълнителни нива.



Фигура 3.18: Локална частична плътност на състоянията (ЛЧПС) в различните пръстени на едностенна дефектна (10, 0) въглеродна нанотръба от 119 атома. (ляво) 5-1DB дефект и номерация на пръстените; (среда) ЛЧПС на P_x и P_y орбиталите; (дясно) ЛЧПС на P_z орбиталите. Пунктираната линия указва нивото на Ферми.

3.4 Адсорбция върху дефектни едностенни нанотръби

Енергетиката и динамиката на процесите на физисорбция на Au и Pt върху вътрешната и външната повърхности на едностенна въглеродна нанотръба са изследвани с използването на класически 12-6 потенциали на Ленард-Джонс [47], моделиращи несвързващите ван дер Ваалсови взаимодействия. Използваният потенциал има вида:

$$E_{M-C} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.17)$$

където ϵ и σ са параметри на потенциала, зависещи от вида на металните атоми M. Използваните стойности са дадени в таблица 3.10, а графичният вид на потенциала е показан на фиг. 3.19.

Структура	Разстояние (Å)	E_g (eV)
слети	0.000	0.13
докоснати	0.000	0.26
върх–край	3.744	0.32
	7.878	0.33
върх–върх	1.415	0.00
	5.660	0.27
край–край	1.415	0.13
	5.660	0.34

Таблица 3.9: Ширина на забранената зона за (10, 0) въглеродна нанотръба с два ваканции при различно взаимно разположение на ваканциите

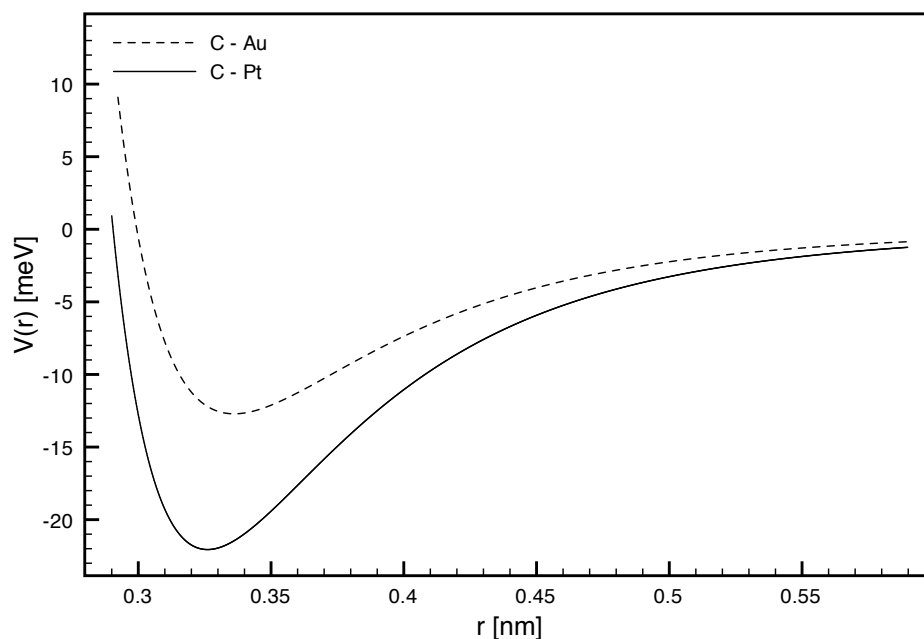
	ϵ (eV)	σ (nm)
Au	1.271×10^{-2}	0.29943
Pt	2.206×10^{-2}	0.29050

Таблица 3.10: Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Ленард–Джонс

3.4.1 Адсорбция на метални атоми

Изследвана е хипотезата, че ваканционните дефекти представляват места, върху които преимуществено се адсорбират метални атоми. Първоначално е изследвана енергията на адсорбция на платинен атом върху повърхността на бездефектни едностенни въглеродни нанотръби с различна киралност. Оптимизирането на структурата показва, че стабилно равновесие на адсорбирания атом се постига само в позиции, намиращи се над центъра на шестоъгълник от въглеродни атоми, както е показано на фиг. 3.20а. Моноваканционният дефект има две стабилни геометрии, които сме нарекли 3DB и 5–1DB. При 3DB варианта (фиг. 3.20б) трите двусвързани атома А, В и С се подават навън от стената на въглеродната нанотръба и остават двусвързани с по една “висяща” връзка. При 5–1DB варианта (фиг. 3.20в) се наблюдава преструктуриране на ваканцията, като атоми В и С се свързват и стават част от пентагон, докато атом А остава с една “висяща” връзка. Следва да се отбележи, че оптимизирането на структурата с помощта на метода на ограничената динамика (§2.5.3) води до 3DB състояние, въпреки че енергията на свързване на 5–1DB състоянието е по-ниска (с 1.399 eV за тръба с дължина 26 Å).

Енергията на адсорбция на платинен атом на повърхността на тръбата върху съответната структура е показана в таблица 3.11, а положението на атома в различните



Фигура 3.19: Потенциал на Ленард–Джонс за взаимодействие между въглерода и металните атоми.

случаи – на фиг. 3.20а, 3.20б и 3.20в. Геометрията на адсорбиране върху 5–1DB се потвърждава и от симулациите с теорията на функционала на електронната плътност.

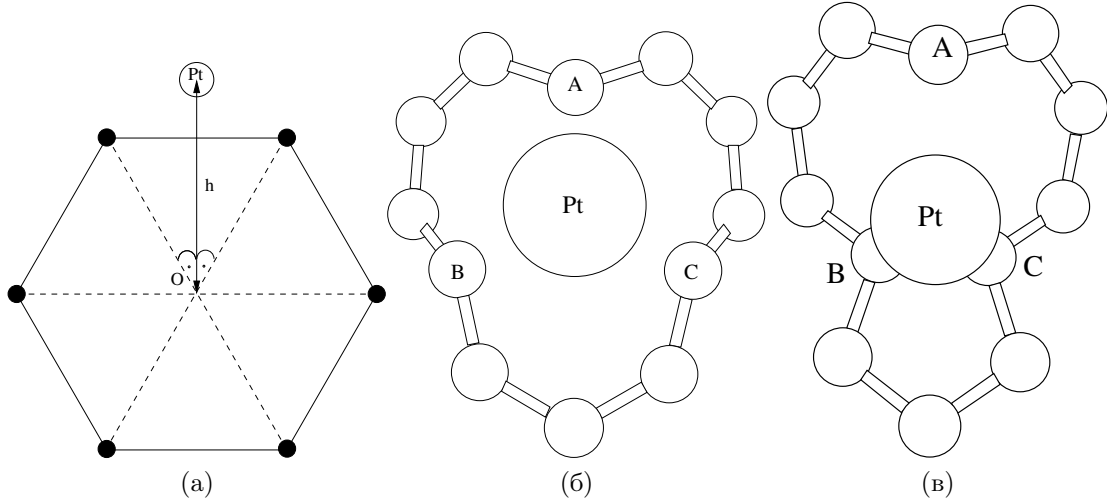
структура	E_{ads} (eV)	h (Å)
C_6	-0.231	2.858*
3DB	-0.219	2.521 [†]
5–1DB	-0.247	

* виж фиг. 3.20а

[†] спрямо равнината ABC от фиг. 3.20б

Таблица 3.11: Енергия на адсорбция на Pt атом върху различни структури на повърхността на едностенна (10, 0) въглеродна нанотръба.

За да се анализира режима на дифузия на адсорбирания атом сме провели множество молекулно-динамични симулации с различни първоначални положения на Pt атоми спрямо повърхността на дефектната нанотръба. Времевата еволюция на траекториите на тези атоми има вида на квазидвумерно движение и се извършва преимуществено върху цилиндрична повърхнина, коаксиална на нанотръбата, отделена от стените на последната на разстояние, равно на ван дер Ваалсовото разделяне. По



Фигура 3.20: Равновесно положение на адсорбиран Pt атом върху: (a) бездефектна област; (b) ваканционен дефект (поглед отгоре); (c) 5–1DB дефект (поглед отгоре).

тази причина разглеждането на траекторията на адсорбираните атоми се ограничава до $\{\phi, z\}$ сечението ѝ в цилиндрична координатна система, чиято полярна ос съвпада с оста на въглеродната нанотръба. Сечението се разбива на множество правоъгълни в координатна система $\{\phi, z\}$ клетки (бинове), които покриват плътно достъпното фазово пространство. Разбиването е с размер 360×100 клетки, съответстващо на разлика в полярния ъгъл на две съседни клетки от $|\Delta\phi| = 1 \text{ deg}$ и нарастване по оста $|\Delta z| = (1/100)L$, където L е дължината на нанотръбата.

Построява се хистограма на координатите на точките от траекторията на металния атом, като на клетка (n, m) , дефинирана като декартово произведение на интервалите $[n\Delta\phi, (n+1)\Delta\phi)$ и $[m\Delta z, (m+1)\Delta z)$, се съпоставя стойност:

$$N_{n,m} = \frac{1}{\tau_{\text{sym}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{sym}}} f_{n,m}(\phi_{\tau}, z_{\tau}), \quad (3.18)$$

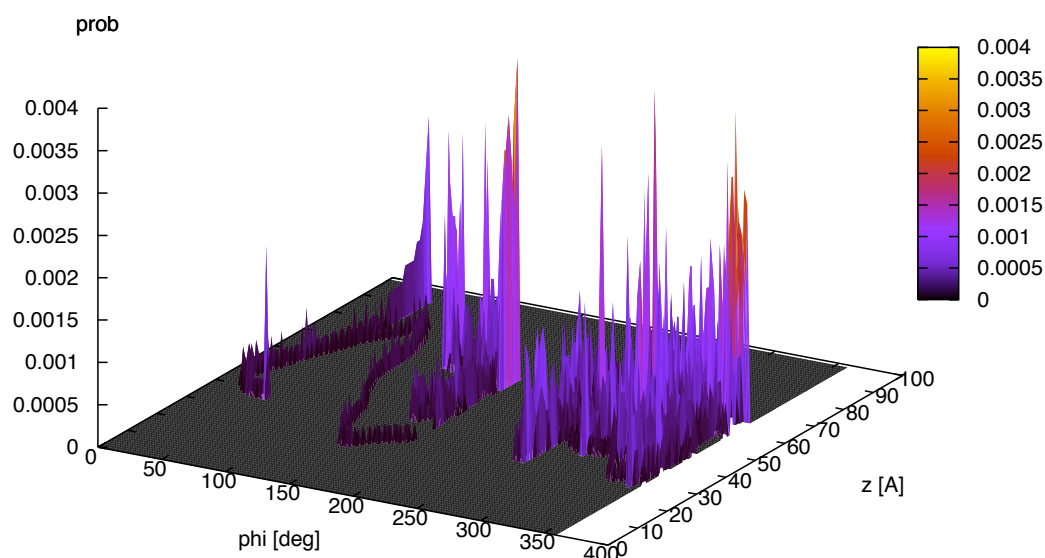
където $f_{n,m}(\phi, z)$ е тестовата функция:

$$f_{n,m}(\phi, z) = \begin{cases} 1, & \text{ако } n\Delta\phi \leq \phi < (n+1)\Delta\phi \text{ и } m\Delta z \leq z < (m+1)\Delta z \\ 0, & \text{в останалите случаи} \end{cases} \quad (3.19)$$

Хистограмата показва вероятността на пребиваване на атома в дадена клетка по време на цялата симулация.

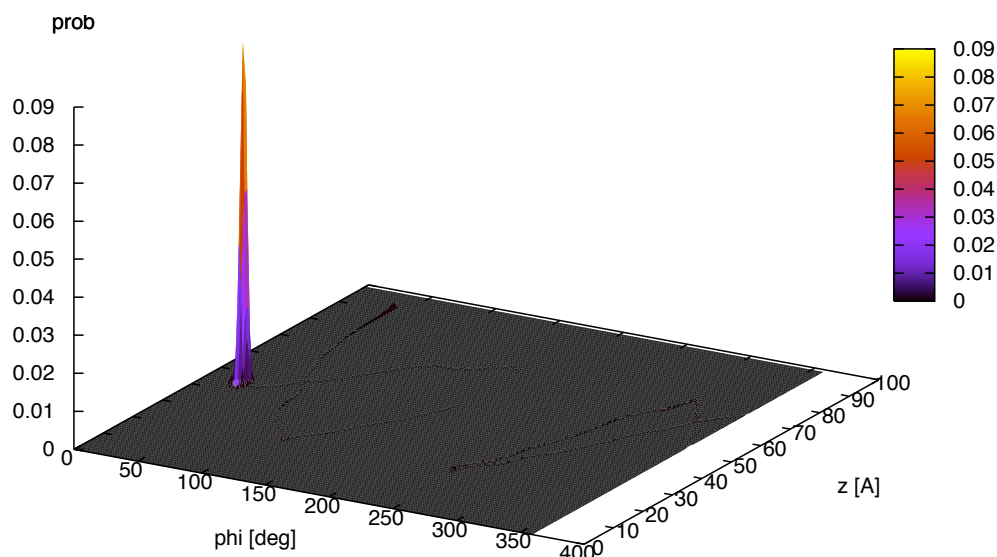
Наблюдават се няколко режима на движение на металния атом във вътрешността на тръбата с ваканционен дефект:

- хаотичен дифузионен режим (фиг. 3.21), при който не се наблюдава съществена локализация на металния атом;
- локализиран режим (фиг. 3.22), при който се наблюдава локализация на металния атом в тясна област. Особеност на тази локализация е фактът, че тя се извършва както върху дефектната област, така и на много други бездефектни места от повърхността на тръбата;
- “канализиран” режим, наблюдаван при зигзаг $(m, 0)$ нанотръби, характеризирани се с наличието на канали в потенциално-енергетичната повърхност между съседните пръстени от въглеродни атоми. При този режим металният атом се движи кръгово по обиколката на нанотръбата, оставайки между два съседни пръстена.



Фигура 3.21: Хистограма на проектираната позиция на Pt атом в хаотичен режим.

На фиг. 3.23 е показан срез на потенциалната енергетична повърхност на взаимодействието между единичен Pt атом и въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ в областта на 3DB ваканционен дефект. Минимумите на потенциалната енергия са



Фигура 3.22: Хистограма на проектираната позиция на Pt атом локализиран режим.

отместени в посока към стената на тръбата, като непосредствено срещу центъра на дефекта се наблюдава наличието на отблъскваща област.

3.4.2 Адсорбция на наноклъстери от метални атоми

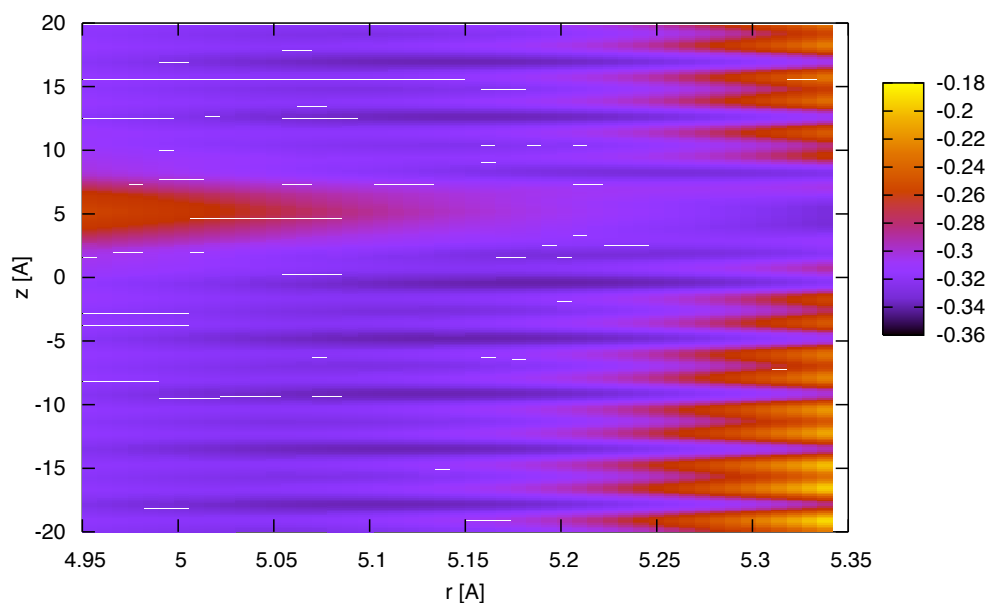
Металните наноклъстери се моделират с потенциал на Сутон–Чен [93] във вид 10–8:

$$E_b = \epsilon \sum_i \left[\sum_{j>i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^{10} - c\sqrt{\rho_i} \right], \text{ където } \rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^8 \quad (3.20)$$

Стойностите на параметрите, използвани в симулациите, са дадени в таблица 3.12 [94]. При симулираните температурни режими металните наноклъстери малко променят

	ϵ [eV]	a [nm]	c
Au	1.2793×10^{-2}	0.408	34.408
Pt	1.9833×10^{-2}	0.39242	34.408

Таблица 3.12: Стойности на параметрите за злато и платина на потенциала на Сутон–Чен

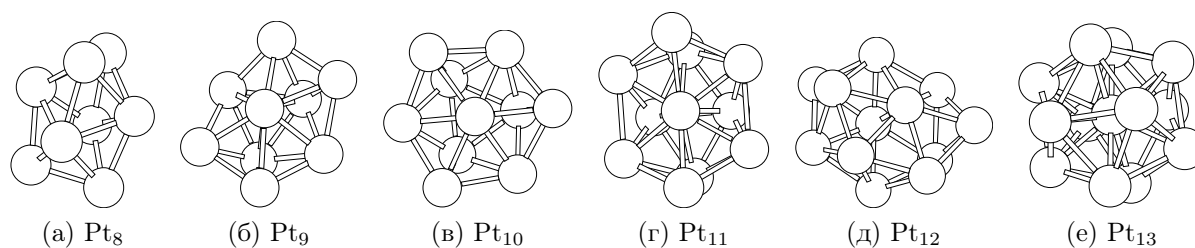


Фигура 3.23: Срез на потенциалната енергетична повърхност на взаимодействие между Pt атом и въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ в близост до мястото на 3DB дефект. Енергията е в eV.

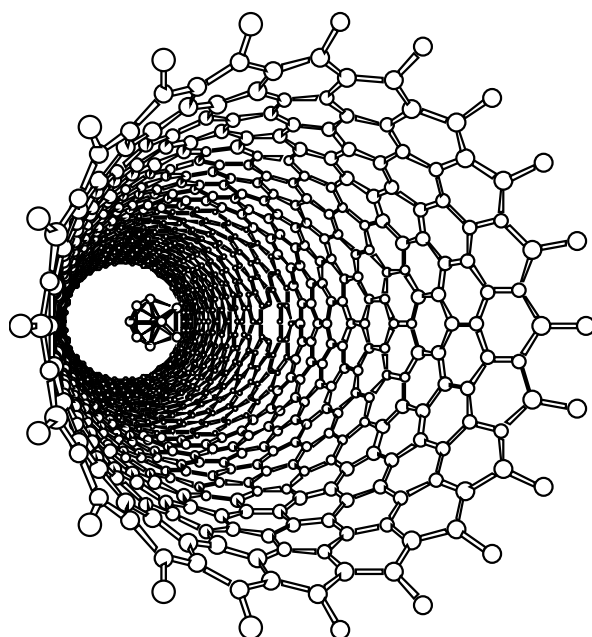
формата си и биха могли да се симулират като твърди молекули с фиксирани връзки. Поради малкия брой атоми в наноклъстерите и незначителното количество процесорно време, необходимо за пресмятане на взаимодействията в тях, в сравнение с времето за пресмятане на взаимодействията между атомите на въглеродните нанотръби, пълната симулация на металните клъстери е предпочетена пред реализирането на алгоритъм за молекулярна динамика на системи със замразени степени на свобода (като например алгоритмите RATTLE или SHAKE [47]).

На фиг. 3.24 са показани структурите в основно състояние на платинени клъстери, съдържащи от 8 до 13 атома. Координатите са взети от базата данни с геометрии на основните състояния на платинени Сутон–Чен клъстери с малки размери на университета в Кеймбридж [95]. На фиг. 3.25 е показана типична геометрия за положението на клъстер във вътрешността на въглеродна нанотръба с киралност $(20, 0)$.

Първоначално беше изследвана геометрията на адсорбция на наноклъстери от различен брой платинени атоми във вътрешността на перфектна нанотръба. За всеки от



Фигура 3.24: Форма на основното състояние на наноклъстери от различен брой Pt атоми.



Фигура 3.25: Pt₉ клъстер във вътрешността на дефектна (20, 0) нанотръба (перспективна проекция).

видовете клъстери съществуват множество положения на устойчиво равновесие, като за намиране на най-оптималното са проведени множество структурни оптимизации при различни случайни първоначални ориентации на клъстера. Получените резултати са показани в таблица 3.13.

Разлики в енергията на адсорбция се дължат на съществено различните геометрии на основните състояния на различните клъстери. Pt₉, Pt₁₁ и Pt₁₂ притежават “остра” асиметрична геометрия, докато Pt₁₃ е с икосаедрична симетрия. Съизмеримостта на клъстерната геометрия с разположението на адсорбционните центрове определя и способността на даден клъстер да бъде адсорбиран.

Наличието на 3ДВ дефект променя енергията на адсорбция, както е показано в

брой атоми	8	9	10	11	12	13
симетрия	D _{2d}	C _{2v}	C _{3v}	C _{2v}	C ₂	I _h
E_{ads} (eV)	-1.87	-2.47	-2.38	-2.65	-2.78	-2.35

Таблица 3.13: Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми във вътрешността на едностранна въглеродна нанотръба с киралност (20, 0).

брой атоми	8	9	10	11	12	13
E_{ads} (eV)	-2.09	-2.48	-2.46	-2.67	-2.91	-2.47
ΔE_{ads} (eV)	-0.22	-0.01	-0.08	-0.02	-0.13	-0.12

Таблица 3.14: Енергия на адсорбция на клъстери от различен брой Pt атоми върху 3DB дефект във вътрешността на едностранна въглеродна нанотръба с киралност (20, 0) и разлика в енергията на адсорбция спрямо перфектна нанотръба.

таблица 3.14. Най-силно наличието на дефектната област се “усеща” от клъстера Pt₈, а най-слабо – от двата представителя с C_{2v} симетрия Pt₉ и Pt₁₁.

3.5 Обобщение на резултатите

Изследването на индивидуални едностранни въглеродни нанотръби с числени методи позволява да бъде направена качествена оценка на познанията ни за потенциалите на взаимодействие в квазидвумерни системи, каквито са нанотръбите, в сравнение с експерименталните данни. Нашите изчисления с метода на молекулната динамика за тръби с 5% дефекти показват добро съгласуване с експерименталните стойности, което е указание за това, че моделът, който правим и потенциалът на Бренер, който прилагаме са адекватни за описанието им.

Прилагането на различни числени методи (молекулна динамика и теория на функционала на плътността) за един и същ обект (едностранна въглеродна нанотръба с ваканционни дефекти) ни дава указания за тяхната приложимост и чувствителност към различни характеристики. Установихме, че квантовите пресмятания с обобщената градиентна апроксимация предсказват преструктуриране на ваканцията в 5-1DB дефект, докато методът на ограничената динамика не показва това, когато изходната позиция е оптимизирана перфектна структура, от която в следствие е изваден единичен атом. Заключение, което правим е, че наличието на дефекти в тръбата изисква оптимизиране не само на тръбата, но и на размерите на суперклетката при симулациите с периодични гранични условия, тъй като ваканционните дефекти предизвикват деформация в геометрията на тръбата и промяна в дължината на тръбата,

поради промяна в разстоянията между всички атоми, както и усукване на тръбата.

При опъване и усукване на тръби наблюдаваме фазов преход към пластично състояние на тръбата, преди да се скъсат отделни връзки между атомите с последващото им “изпарение”. Визуализацията на траекториите от молекулната динамика показва отделяне на атомни клъстери (“изстрелване”), като такова беше демонстрирано и за случая на идеални тръби от М. Хухтала и съавтори [96].

Един интересен резултат е, че ваканциите променят ширината на забранената зона по подобие на внедрени атоми – донори или акцептори (легиране). Това ни позволява да предложим използването на дефектни тръби в електронни схеми, тъй като прецизното контролирано създаване на дефекти е възможно. Нашето изследване на въглеродни нанотръби във външни електрични полета демонстрира ориентационна зависимост на прехода от полупроводник към метална проводимост, като преходът настъпва при по-ниски стойности на приложеното поле ($\approx 30\%$ по-ниска), когато посоката му е по диаметъра на тръбата, преминаващ през средата на ваканционния дефект. Създаден е модел, който обяснява това явление с деформацията на напречното сечение на тръбата, когато е приложено външното поле. Създадената деформация променя електронните плътности.

Дефектите–ваканции в едностенните въглеродни нанотръби взаимодействат, като в нашия теоретичен модел това се дължи на деформацията, която те индуцират в кристалната структура на нанотръбата. Деформацията променя равновесното положение на двусвързания въглероден атом в 5–1DB дефекта, а от там и взаимодействието му със съседните атоми. Повишаването на концентрацията на дефектите води до разширяване на дълбоките нива и до свиване на ширината на забранената зона.

Адсорбцията на метални атоми във вътрешността на едностенна зиг-заг въглеродна нанотръба при ниски температури може да бъде в няколко различни режима: добре локализирана, “канализирана” между съседните пръстени и случайна (дифузионна), като 3DB ваканционните дефекти действат подобно на разсейващи центрове поради специфичната промяна в релефа на потенциалната енергетична повърхност.

Глава 4

Приноси

1. Създаден е модел на дефектни въглеродни нанотръби, който е в основата на разработения код за симулация с метода на класическата молекулна динамика; в следствие кодът е паралелизиран. (Приложение Б илюстрира създадените алгоритми и код.)
2. Теоретично е демонстрирано, че в перфектни едностенни въглеродни нанотръби могат да се формират дефекти-ваканции посредством прилагане на механично напрежение върху тях. Установено е, че стойностите на напрежението, необходимо за формиране на ваканциите, са с 30–50% по-високи от експерименталните стойности, поради това, че потенциалът на Бренер генерира тръби, които са с много голяма якост, [A2, A3, C2].
3. Теоретично е демонстрирано, че наличието на дефектите-ваканции в кристалната структура на едностенни въглеродни нанотръби води до намаляване на тяхната механична здравина. Наличието на 5% ваканции в нанотръба с киралност (10, 0) дава теоретична стойност на модула на Юнг от 1.192 ТРа, което се съгласува с експерименталните наблюдения, [A1, C2].
4. Ширината на забранената зона на въглеродна нанотръба с киралност (10, 0) и единична ваканция, 0.19 eV, се променя в зависимост от посоката на вектора на интензитета на външното електрично поле, приложено към тръбата по следния начин: ако ваканцията е по посока $+x$, то поле с интензитет $0.38 \text{ V}/\text{Å}$, приложено в посока $+x$ предизвиква нарастване на ширината до 0.37 eV, а ако полето е в посока $-x$, ширината намалява до 0.05 eV, т.е. тръбата става полуметална. Този резултат, получен с изчисления от теорията на функционала на електронната плътност (програма CASTEP с обобщена градиентна апроксимация)

е особено важен за конструиране на електронни устройства, в които преходът полупроводник-проводник може да се контролира чрез концентрация на дефектите и посоката на приложеното поле; ширината на зоната не се променя, ако полето е приложено в посока $+y$, [A3, A7, C2].

5. Преходът от полупроводящо към полуметално състояние на въглеродна нанотръба с киралност $(10, 0)$ с една ваканция на 80 атома, която концентрация съответства на експериментално получената [3], има сложна зависимост от посоката и интензитета на приложеното външно електрично поле. Следните резултати са получени с теорията на функционала на електронната плътност: ширината на забранената зона на дефектната тръба може отначало да нараства с увеличаване на интензитета на полето, а след това да намалява, или да запази първоначалната си стойност, след което се реализира преход полупроводник-проводник. Критичните стойности на полето за осъществяване на прехода са различни за различните посоки, [A3, A7, C2].
6. Взаимодействието между дефекти-ваканции е далекодействащо в кресловидни нанотръби и се отразява върху нивото на Ферми, както и в структурата на зоната. В тръбите от тип “зиг-заг”, взаимодействието между дефектите е късодействащо и има малко влияние върху колективните свойства. Това са резултати, които получихме от теорията на функционала на електронната плътност, [A7].
7. Внимателният анализ на локалната структура на дефекти от тип 5-1DB при различна плътност на моноваканциите показва, че размерите на 5-1DB се свиват с нарастване на плътността на дефектите. Това свиване предизвиква издаване на двусвързания въглероден атом навън от стената на нанотръбата. Същият ефект се наблюдава и в симулациите с класическа молекулна динамика, където се обяснява със свойствата на потенциала на Бренер, при който по-големите ъгли между връзките на двусвързания атом минимизират енергията, [A7].
8. Адсорбцията на единични Pt атоми не е непременно върху ваканциите според изчисленията с молекулна динамика. Поради слабото взаимодействие между Pt и C атоми, физисорбцията се конкурира с дифузията и Pt често следва хаотична траектория. Клъстери от Pt атоми със специален брой атоми (8) се залавят от ваканциите поради особената си геометрична форма, [A5, B3].

Благодарности

Като автор на този труд искам да изкажа своите специални благодарности на научната ми ръководителка доц. д.ф.н. Ана Пройкова за интересната тема, плодотворните дискусии и непрекъснатата и многостранна подкрепа по време на цялото следване. Изказвам също така искрени благодарности на всички мои колеги от група “Монте Карло”, които подкрепиха морално и материално завършването на този дисертационен труд и по-специално на ст.ас. д-р Стоян Писов и на г-н Мартин Вачовски, който научи FORTRAN само за да напише процедурата за изчисляване на потенциала на Сутон и Чен.

Дължа специални благодарности на финансиращите организации: на национален Фонд “Научни Изследвания” за договор У-Ф-03/2003 и договор ВУ-И-205/2006 (супер-компютър *Physon*); на фонд “Научни Изследвания” към СУ; на НАТО за подкрепата при участието в *NATO Advanced Study Institute*; на проект “Nanoforum” от Петата рамкова програма (FP5) на ЕС; на програмите на ЕС TRACS (договор HPRI-CT-1999-00026) и HPC-Euroпа (договор RII3-CT-2003-506079).

Искам да изкажа специални благодарности и към целия екип на Edinburgh Parallel Computing Centre, работещ по програмите на ЕК TRACS и HPC-Euroпа, в частност към програмният координатор Catherine Inglis и контактните лица Joahim Hein и Andrew Turner, които направиха протичането на двата ми престоя там възможно най-гладко.

The author acknowledges the support from the European Commission through grant number HPRI-CT-1999-00026 (the TRACS programme at EPCC, University of Edinburgh). This work was carried out under the HPC-EUROPA project (RII3-CT-2003-506079), with the support of the European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 “Structuring the European Research Area” Programme.

Приложение А

Статии и доклади, включени в дисертацията

А.1 Доклади с пълен текст в реферирани сборници

- A1 A. Proykova and H. Iliev, *Simulated Stress and Stretch of SWCNT*, in “Proceedings of SIMS 2004”, eds. Brian Elmegaard, Jon Sparring, Kenny Erleben, Kim Sorensen, pp. 273–279 (Copenhagen, 2004) ISBN 87-7475-316 9
- A2 H. Iliev, A. Proykova, *Mechanically Induced Defects in Single-Wall Carbon Nanotubes*, in “Meetings in Physics @ University of Sofia”, ed. A. Proykova, v.5, pp. 87–91 (Heron Press Science Series, Sofia 2004) ISBN 954-580-166-2
- A3 H. Iliev, A. Proykova and Feng Yin-Li, *Carbon nanotubes with vacancies under external mechanical stress and electric field*, in “Carbon Nanotubes”, proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Carbon Nanotubes, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, eds. V. Popov, Ph. Lambin, v. 222, p. 213 (Springer, 2006) ISBN 1-4020-4572-7
- A4 H.S. Iliev, F.Y. Li, H.F. Lu, A. Proykova, *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, CP899, American Institute of Physics, p. 718 (2007) ISBN 978-0-7354-0404-5/07
- A5 H. Iliev, A. Proykova, *The useful defects in carbon nanotubes: from order to chaos*, in “Meetings in Physics @ University of Sofia”, ed. A. Proykova, v.8, pp. 11–15 (Heron Press Science Series, Sofia 2007) ISBN 978-954-580-244-7

- A6 *Nanometrology*, eds. W. Lojkowski, R. Turan, A. Proykova, A. Daniszewska, Nanoforum, (2006)
<http://nanoforum.org/>
- A7 A. Proykova, H. Iliev, F.Y. Li, *Useful Vacancies in Single Wall Carbon Nanotubes*, ECST (2008)
<http://arxiv.org/abs/0807.1999>
- A8 H. Iliev and A. Proykova, *Defect-defect interaction and its influence on the adsorption of metal atoms and transition metal nanoclusters*, (prepared for publication in EPJ D)

A.2 Публикувани резюмета на конференции

- B1 H. Iliev, A. Proykova, *Temperature dependence of sorption rates of assorted molecules on carbon nanotubes*, TNT-2003, 15–19 Sept 2003, Salamanca, Spain.
- B2 H.S. Iliev, F.Y. Li, H.F. Lu, A.. Proykova, *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, BPU6, 22–26 August 2006, Istanbul, Turkey
- B3 H. Iliev, M. Vachovski and A. Proykova, *Adsorption of Pt clusters in defective single wall carbon nanotubes*, 9th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, 28–30 November 2007, Sofia, Bulgaria
- B4 A. Proykova, H. Iliev, F.Y. Li, *Useful Vacancies in Single Wall Carbon Nanotubes*, 213th ECS Meeting, section “H4 Carbon Nanotubes and Nanostructures: Applications and Devices”, 12–22 May 2008, Phoenix, AZ, USA

A.3 Представени резултати на международни конференции лично от дисертанта

- C1 *Simulated Stress and Stretch of SWCNT*, SIMS 2004, 23–24 September 2004, Copenhagen, Denmark
- C2 *Defected carbon nanotubes and their properties*, NATO Advanced Study Institute on Carbon Nanotubes, 23 May 2005, Sozopol, Bulgaria

- C3 *Structural stability of defected carbon nanotubes under mechanical load*, International Humboldt Conference “Challenges to the Science in South East European Countries before Their EU Membership”, 14–16 October 2005, Sofia, Bulgaria
- C4 *Modulation of band-structure of defective single-wall carbon nanotubes under a transverse electric field*, BPU6, 22–26 August 2006, Istanbul, Turkey
- C5 *Adsorption of Pt clusters in defective single wall carbon nanotubes*, 9th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, 28–30 November 2007, Sofia, Bulgaria

Приложение Б

Реализирани числени методи и процедури

Пресмятанията, изложени в този дисертационен труд, бяха извършени с паралелен код за молекулна динамика, разработен от автора и усъвършенстван и разширяван многократно по време на изследванията. Използван е програмният език FORTRAN, а паралелизацията е направена с използване на стандартния набор директиви OpenMP. Разработката на авторски код се наложи поради факта, че към времето на провеждане на числените симулации не съществуваха публично достъпни програмни реализации на потенциала на Бренер. Следва да се отбележи, че свободно е достъпен оригинален код, разработен от Бренер, който обаче използва непубликувана и непроверена модификация на потенциала.

Б.1 Комбиниран метод за съставяне на списъци на съседство по Верле

Методът представлява комбинация от двата класически подхода за ускоряване на молекулно-динамични симулации, а именно *метод на свързани клетки* (§2.3.2) и *списъците на съседство по Верле* (§2.3.1).

Базовата процедура на Верле за съставяне на списъци на съседство, описана в [47], обхожда всички възможни двойки атоми в системата и избира тези от тях, разстоянието между атомите в които е по-малко или равно на предварително зададено разстояние на отрязване на потенциала r_{cut} (сравняват се квадратите на разстоянията за избягване на изчисляването на квадратен корен). Сложността на процедурата е $\mathcal{O}(N^2)$ и броят операции нараства квадратично с броя на участващите атоми. Мето-

Б.1. Комбиниран метод за съставяне на списъци на съседство по Верле 96

дът на свързаните клетки е неефективен при симулации на въглеродни нанотръби, където, поради особената геометрия на системата, по-голяма част от клетките остават празни.

Посредством комбиниране на двата метода могат се избегнат описаните недостатъци, като списъците на Верле се конструират със сложност $\mathcal{O}(N)$ вместо със стандартната сложност $\mathcal{O}(N^2)$, което позволява те да се обновяват дори на всяка стъпка от симулацията. Подобни методи са реализирани и от други автори [97]. Освен това се поддържа допълнителен списък, съдържащ разстоянията между двойките атоми в списъка на съседство. Това спестява многократното изчисляване на тези разстояния при намирането на членовете \bar{B}_{ij} на потенциала на Бренер. Следва описание на метода в псевдокод:

```
foreach атом  $i$  do
| клетка  $C = \text{FindCell}(i)$ 
| поставяне на атом  $i$  в клетка  $C$ 
end
foreach атом  $i$  do
| клетка  $C = \text{FindCell}(i)$ 
| foreach атом  $j$  в клетка  $C$  do
| | if  $r_{ij} \leq r_{cut}$  then
| | | добавяне на  $j$  в списъка на съседни на  $i$ 
| | |  $R(i, j) = r_{ij}$ 
| | end
| end
| foreach клетка  $C_1$ , съсед на  $C$  do
| | foreach атом  $j$  в клетка  $C_1$  do
| | | if  $r_{ij} \leq r_{cut}$  then
| | | | добавяне на  $j$  в списъка на съседни на  $i$ 
| | | |  $R(i, j) = r_{ij}$ 
| | | end
| | end
| end
end
```

Алгоритъм 2: Комбиниран метод за съставяне на списъци на съседство по Верле

Линейната изчислителна сложност на описания алгоритъм може да се проследи в следната таблица, показваща времето за изпълнение на 10^6 симулационни стъпки върху едно ядро на процесор Intel Xeon E5420 (2.5 GHz) за тръби от различен брой въглеродни атоми:

размер	80	160	240
време	195.48s	401.74s	587.84s

Таблица Б.1: Време за изпълнение на 10^6 симулационни стъпки.

Б.2 Паралелизация на кода

Основната част от програмния код, използван в този труд, беше паралелизиран за изпълнение върху многопроцесорни машини със споделена памет: Sun SunFire 15000 в University of Edinburgh и единичните възли на клъстера *Physon*. За целта сме приложили многонишков програмен модел, реализиран посредством използването на стандартните паралелизиращи директиви OpenMP. Използването на последните позволява кодът на програмата да се компилира едновременно като сериен код за изпълнение върху еднопроцесорни десктоп машини и като паралелен код за изпълнение върху многопроцесорни суперкомпютри.

Паралелизирани са само най-съществените и времеотнемащи части, определени чрез профилиране на изпълнимия файл на програмата с инструмента *gprof*. Профилирането показва, че средно 53% от времето за изпълнение се пада на процедурата за пресмятане на силите и енергиите с потенциала на Бренер, а 38% – на процедурата за построяване на списъците на съседство по Верле. За паралелизиране на тези две процедури беше приложен подхода на *многонишков паралелизъм по данни*, при който всяка единица на програмно изпълнение (нишка) обработва различно подмножество от проблемната област.

Б.2.1 Паралелно съставяне на списъци на съседство по Верле

Паралелното съставяне на списъците на съседство се извършва след предварителното разбиване на симулационното пространство на клетки с размери по-големи от разстоянието на отрязване на потенциала на Бренер r_{cut} (първият цикъл в алг. 2). Главната особеност при конструирането на списъци на съседство е, че списъците за отделните атоми са независими един от друг, което позволява паралелното им изграждане. За целта втората половина на алг. 2 се модифицира така, че вместо линейно по атомите, цикълът на съставяне на списъците се извършва по клетките, на които е разбито конфигурационното пространство:

Всяко изпълнение на външния цикъл се извършва в различна нишка P_k . Разделянето на клетките по нишки се извършва на геометричен принцип, като се използва

```

нишка  $P_k$ : foreach клетка  $C$ , принадлежаща на  $P_k$  do
|   foreach атом  $i$  в клетка  $C$  do
|   |   foreach атом  $j$  в клетка  $C$  do
|   |   |   if  $r_{ij} \leq r_{cut}$  then
|   |   |   |   добавяне на  $j$  в списъка на съседни на  $i$ 
|   |   |   |    $R(i, j) = r_{ij}$ 
|   |   |   end
|   |   end
|   end
|   foreach клетка  $C_1$ , съсед на  $C$  do
|   |   foreach атом  $j$  в клетка  $C_1$  do
|   |   |   if  $r_{ij} \leq r_{cut}$  then
|   |   |   |   добавяне на  $j$  в списъка на съседни на  $i$ 
|   |   |   |    $R(i, j) = r_{ij}$ 
|   |   |   end
|   |   end
|   end
end

```

Алгоритъм 3: Паралелен подход при съставяне на списъците на съседство по Верле

факта, че обикновено има много повече клетки по продължението на симулационния обем, обхващащ нанотръбата, отколкото в напречните направления. При наличие на N_{proc} нишки и N_z клетки в направление на оста z , всяка нишка обработва отрязък с дебелина N_{proc}/N_z клетки.

Б.2.2 Паралелно пресмятане на потенциалните функции

Особеност при паралелното пресмятане на градиентите на потенциалната функция на Бренер е, че принос в енергията имат множество членове, идващи от различни съседни връзки. Всеки атом участва като:

- част от двойка $i-j$ при пресмятане на $V_A(r_{ij})$ и $V_R(r_{ij})$;
- част от обкръжението на атом j при пресмятане на B_{ij} ;
- част от обкръжението на атом i при пресмятане на B_{ji} .

Поради това се налага синхронизация на достъпа до глобалните масиви $\{E_i\}$ и $\{\mathbf{F}_i\}$, в които се натрупва и съхранява информацията съответно за потенциалната енергия и сумарната сила, действаща на всеки от въглеродните атоми в системата. Тъй като

синхронизацията е бавен процес, всяка нишка натрупва изчислените енергии и сили на попадащите в нейната работна област атоми в локални копия на тези структури – $\{E_i^{\text{loc}}\}$ и $\{\mathbf{F}_i^{\text{loc}}\}$, след което резултатите на отделните нишки се сумират синхронизирано в глобалните структури в края на симулационната стъпка:

```

foreach нишка  $P_k$  do
  нулиране на локалните  $\{\mathbf{F}_i^{\text{loc}}\}$  и  $\{E_i^{\text{loc}}\}$ 
  foreach клетка  $C$ , принадлежаща на  $P_k$  do
    foreach атом  $i$  в клетка  $C$  do
      обновяване на  $E_i^{\text{loc}}$ 
      обновяване на  $\mathbf{F}_i^{\text{loc}}$ 
    end
  end
  foreach клетка  $C$ , принадлежаща на  $P_k$  do
    синхронизиран достъп до  $\{E_i\}$ :
    foreach атом  $i$  в клетка  $C$  do
       $E_i = E_i + E_i^{\text{loc}}$ 
    end
    синхронизиран достъп до  $\{\mathbf{F}_i\}$ :
    foreach атом  $i$  в клетка  $C$  do
       $\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_i^{\text{loc}}$ 
    end
  end
end

```

Алгоритъм 4: Паралелен подход при изчисляване на потенциалите и силите.

При този подход синхронизацията се съществена само в една точка, вместо при всеки достъп до елемент от глобалните структури. При голям брой клетки и неголям брой процесори времето за взаимното изчакване между нишките в тази схема е незначително в сравнение с изчислителното време, поради което на практика ускорението е близко до линейно по броя на нишките.

нишки	1	2	4	8
време (s)	591.17	306.31	158.41	81.32
ускорение	1.00×	1.93×	3.73×	7.27×
ефективност	1.00	0.965	0.933	0.909

Таблица Б.2: Време за изпълнение на 10^6 стъпки при различен брой нишки.

Времето за изпълнение на 10^6 симулационни стъпки за система от 240 атома при различен брой нишки на компютър с два процесора Intel Xeon E5420 е дадено в таб-

лица Б.2. Ефектите от синхронизацията са видими в намаляващата стойност на паралелната ефективност, дефинирана като отношението на ускорението към броя на нишките. Увеличаването на броя нишки води до намаляване на дела на изчислителната работа, докато времето за синхронизация на отделните нишки нараства. Дори в случая на една нишка, OpenMP добавя код за управление и синхронизация, който в комбинация с кода за събиране на локалните структури с глобалните води до забавяне спрямо чисто серийната версия на програмата. Това може да се види в разликата във времената за изпълнение на една нишка на паралелната версия (таблица Б.2, колона "1") и на серийната версия (таблица Б.1, колона "240").

Исползвана литература

- [1] B. G. Demczyk *et al.*, *Mat. Sci. and Eng. A* **334**, 173 (2002).
- [2] D. B. Mawhinney *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 213 (2000).
- [3] Y. Fan, B. Goldsmith, and P. Collins, *Nature Materials* **4**, 906 (2005).
- [4] C. Gomez-Navarro *et al.*, *Nature Materials* **4**, 534 (2005).
- [5] K. Arakawa *et al.*, *Science* **318**, 956 (2007).
- [6] Y. Matsukawa and S. J. Zinkle, *Science* **318**, 959 (2007).
- [7] S. Talapatra *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097201 (2005).
- [8] T. L. Makarova, *Semiconductors* **38**, 615 (2004).
- [9] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and G. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [10] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [11] Л. В. Радупкевич and В. М. Лукьянович, *Журн. Физ. Хим.* **26**, 24 (1952).
- [12] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [13] D. S. Bethune *et al.*, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [14] C. Stinson, <http://www.nd.edu/~techrev/Archive/Winter2002/a6.html>, 2004.
- [15] S. Margadonna and K. Prassides, *J. Solid State Chem.* **168**, 639 (2002).
- [16] R. O. Loutfy and E. M. Wexler, in *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* (Springer, Netherlands, 2002), pp. 267–273.
- [17] N. Dubrovinskaia *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 083106 (2005).

- [18] W. H. G. S. Duesberg *et al.*, *Microel. Eng.* **83**, 619 (2005).
- [19] P. Lambin, F. Triozon, and V. Meunier, in *Carbon Nanotubes*, Vol. 222 of *NATO Science Series*, edited by V. N. Popov and P. Lambin (Springer, Dordrecht, 2006), pp. 123–142.
- [20] V. N. Popov and L. Henrard, *Phys. Rev. B* **70**, 115407 (2004).
- [21] L. Vitali *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 121414 (2004).
- [22] S. Latil, F. Triozon, and S. Roche, in *Carbon Nanotubes*, Vol. 222 of *NATO Science Series*, edited by V. N. Popov and P. Lambin (Springer, Dordrecht, 2006), pp. 143–165.
- [23] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balentis, and C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [24] M. Ouyang, J. L. Huang, and C. M. Lieber, *Science* **291**, 97 (2001).
- [25] H. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216107 (2003).
- [26] A. Hashimoto *et al.*, *Nature* **430**, 870 (2004).
- [27] P. Hyldgaard and B. I. Lundqvist, *Solid State Commun.* **116**, 569 (2000).
- [28] L. Lou, P. Nordlander, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **52**, 1429 (1995).
- [29] C. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1187 (2001).
- [30] A. Rochefort, M. D. Ventura, and P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2521 (2001).
- [31] Y. Li, S. V. Rotkin, and U. Ravaioli, *Nano Lett.* **3**, 183 (2003).
- [32] A. Felten *et al.*, *Carbon* **45**, 110 (2007).
- [33] E. Durgun *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 201401 (2003).
- [34] Y. Xia *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 075412 (2005).
- [35] K. Nishidate and M. Hasegawa, *Phys. Rev. B* **71**, 245418 (2005).
- [36] A. Proykova, in *Carbon Nanotubes*, Vol. 222 of *NATO Science Series*, edited by V. N. Popov and P. Lambin (Springer, Dordrecht, 2006), pp. 187–207.
- [37] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 35 (2000).

- [38] X. Peng *et al.*, Chem. Phys. Lett. **376**, 154 (2003).
- [39] Q. Zhou *et al.*, Talanta **68**, 1309 (2006).
- [40] M. Biesaga and K. Pyrzynska, J. Sep. Sci. **29**, 2241 (2006).
- [41] Y.-H. Li *et al.*, Water Res. **39**, 605 (2005).
- [42] Y.-H. Li *et al.*, Carbon **41**, 1057 (2003).
- [43] A. Stafiej and K. Pyrzynska, Sep. Pur. Tech. **58**, 49 (2007).
- [44] S. Talapatra and A. D. Migone, Phys. Rev. B **65**, 045416 (2002).
- [45] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, Nanotechnology **13**, 195 (2002).
- [46] M.-F. Yu, http://itsjohnnybravo.com/previous_research.htm.
- [47] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [48] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, London, 2002).
- [49] A. Proykova, S. Pisov, and R. S. Berry, J. Chem. Phys. **115**, 8583 (2001).
- [50] S. Pisov, Ph.D. thesis, Sofia University, Sofia, 2004.
- [51] A. Proykova, Bussei Kenkyu **76**, 62 (2001).
- [52] A. Proykova, Vacuum **68**, 97 (2002).
- [53] R. Radev and A. Proykova, Comp. Phys. Comm. **147**, 242 (2002).
- [54] A. Proykova, in *Nanoscale Magnetic Oxides & Bio-World, Heron Press Science Series*, edited by I. Nedkov and P. Tailhades (Heron Press, Sofia, 2004), pp. 215–224.
- [55] A. Proykova, in *Advanced Nanotechnologies, Heron Press Science Series*, edited by J. Dusza and I. Dragieva (Heron Press, Sofia, 2007), pp. 165–181.
- [56] I. Daykov and A. Proykova, in *Meetings in Physics @ University of Sofia*, Vol. 2 of *Heron Press Science Series*, edited by A. Proykova (Heron Press, Sofia, 2001), pp. 31–35.

- [57] A. Proykova, I. P. Daykov, and R. S. Berry, *Adv. Chem. Phys.* **132**, 131 (2005).
- [58] Л. Д. Ландау and Е. Лифшиц, *Статистическа физика* (Государственное издательство, Москва, 1951).
- [59] M. E. Fisher, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **17**, 377 (1964).
- [60] T. L. Hill, *Statistical mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1956).
- [61] J. B. Lebowitz, J. K. Percus, and L. Verlet, *Phys. Rev.* **153**, 250 (1967).
- [62] A. Münster, *Statistical thermodynamics* (Springer/Academic Press, Berlin/New York, 1969).
- [63] C. W. Gear, Report ANL 7126 (1966).
- [64] C. W. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).
- [65] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [66] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [67] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [68] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [69] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [70] B. Biswas and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **34**, 895 (1986).
- [71] E. Polak, *Computational Methods in Optimization* (Academic Press, New York, 1971).
- [72] B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes (The Art of Scientific Computing)* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [73] B. H. Hong *et al.*, *Proceedings of the National Academy of Science of USA* **102**, 14155 (2005).
- [74] T. Liu and X. Wang, *Phys. Lett. A.* **365**, 144 (2007).
- [75] D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).

- [76] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986).
- [77] J. Tersoff, Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [78] G. C. Abell, Phys. Rev. B **31**, 6184 (1985).
- [79] F. Ding, Phys. Rev. B **72**, 245409 (2005).
- [80] M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*, Vol. 5 of *Texts in Computational Science and Engineering* (Springer, Berlin/Heidelberg, 2007).
- [81] A. Krishnan *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 14013 (1998).
- [82] M.-F. Yu *et al.*, Science **287**, 637 (2000).
- [83] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, Science **277**, 1971 (1997).
- [84] R. Gao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 622 (2000).
- [85] J.-C. Charlier, T. W. Ebbesen, and P. Lambin, Phys. Rev. B **53**, 11108 (1996).
- [86] CASTEP, <http://www.castep.org/>, 2008.
- [87] PWScf, <http://www.pwscf.org>, 2008.
- [88] J. Perdew *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [89] J. A. White and D. M. Bird, Phys. Rev. B **50**, 4954 (1994).
- [90] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [91] R. Martel *et al.*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2447 (1998).
- [92] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [93] A. P. Sutton and J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
- [94] D. L. Freeman and J. D. Doll, J. Chem. Phys. **82**, 462 (1985).
- [95] D. J. Wales *et al.*, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [96] M. Huhtala, A. Kuronen, and K. Kaski, Comp. Phys. Comm. **147**, 91 (2002).

-
- [97] Z. Yao, J.-S. Wang, and M. Cheng, in *Technical Proceedings of the 2004 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show* (NSTI, Cambridge, 2004), Vol. 2, pp. 486–489.