ляется действенным фактором развития режима самоподдерживающихся пульсаций в вынужденном излучении. Показано, что наряду с резонансными механизмами фазовой нелинейности особая роль в существовании подобного сценария автоколебаний в физической системе световое поле – суперкристалл КТ (с достижением так называемого второго порога генерации) принадлежит оптическому эффекту Штарка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Wu, K. Pulse Generation and Compression Techniques for Microwave Electronics and Ultrafast Systems / K. Wu, M. Rahman // Electromagn. Science. – 2023. – Vol. 1, No. 1. – P. 0010131–1-24.
- Жуков, А.Е. Лазеры и микролазеры на основе квантовых точек / А.Е.Жуков. С.-Пб: Политех-Пресс. 2019.– 42 с.
- Wilson, M. Half of Nobel prize in physics honors the inventors of chirped pulse amplification / M. Wilson // Physics Today. - 2018. Vol. 71, No. 12. - P. 18-21.
- Тимощенко, Е.В. Модель динамики микролазера на основе квантоворазмерных структур / Е.В. Тимощенко, В.А. Юревич // Весці НАН Беларусі, серыя фіз.-мат. навук. – 2023. – Том 59, – № 4. – С. 328–337.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ НА АТОМАХ В БОР-НИТРИДНЫХ НАНОТРУБКАХ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

О. Б. Томилин¹, Е. В. Родионова¹, Е. А. Родин¹

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет, ул. Большевитская, 68, 430005, Саранск, Россия, e-mail: rodionova j87@mail.ru

На примере модельных ультракоротких открытых бор-нитридных нанотрубок (n, 0) и (n, n) показано, что во внешнем постоянном электрическом поле происходит накопление величины отрицательного эффективного заряда (в единицах элементарного заряда) в концевой области модельных нанотрубок. Генерируемый отрицательный заряд локализуется на двух концевых циклических бор-нитридных фрагментах модельных нанотрубок. Область преимущественной локализации отрицательного заряда для модельных бор-нитридных нанотрубок составляет 4 Å. На указанных концевых фрагментах бор-нитридных нанотрубок происходит локализация от 70% до 95% генерируемого отрицательного заряда наноструктуры. Данная величина зависит исключительно от направления вектора напряженности постоянного электрического поля и не зависит от индекса хиральности и диаметра нанотрубок.

Ключевые слова: бор-нитридная нанотрубка; эффективный заряд; теория функционала плотности; электронное сопряжение; полевая эмиссия электронов.

DISTRIBUTION OF EFFECTIVE CHARGES ON ATOMS IN BORON-NITRIDE NANOTUBES IN A CONSTANT ELECTRIC FIELD

O. B. Tomilin¹, E. V. Rodionova¹, E. A. Rodin¹

National Research Mordovia State University, Bolshevistskaya str., 68, 430005, Saransk, Russia Corresponding author: E. V. Rodionova (rodionova j87@mail.ru)

Using the example of model ultrashort open boron-nitride nanotubes (n, 0) and (n, n), it is shown that in an external constant electric field, the negative effective charge (in units of elementary charge) accumulates in the end region of the model nanotubes. The generated negative charge is localized on two end cyclic boron-nitride fragments of the model nanotubes. The region of preferential localization of the negative charge for the model boronnitride nanotubes is 4 Å. From 70% to 95% of the generated negative charge of the nanostructure is localized on the specified end fragments of the boron-nitride nanotubes. This value depends solely on the direction of the constant electric field strength vector and does not depend on the chirality index and diameter of the nanotubes.

Key words: boron-nitride nanotube; effective charge; density functional theory; electron conjugation; field emission of electrons.

введение

В настоящее время неорганические нанотрубки используют в различных областях науки и техники. На основе таких нанотрубок созданы не только прототипы материалов и технических устройств, но запущены серийные производства. Многие исследования в области наноматериалов и нанотехнологий посвящены исследованиям свойств и применению бор-нитридных нанотрубок (BN-HT) [1]. Бор-нитридные нанотрубки обладают превосходными механическими свойствами, высокой теплопроводностью, высокой стойкостью к окислению и высоким отрицательным сродством к электрону [2]. Благодаря перечисленным свойствам бор-нитридные нанотрубки рассматриваются в качестве перспективного материала для создания полевых эмиттеров. Также как и в случае углеродных нанотрубок, эмиссионные свойства BN-HT чаще всего описываются в рамках механизма Фаулера-Нордхейма [3]. Теория эмиссионных молекулярных орбиталей также применима для качественной оценки эмиссионных свойств BN-HT [4]. Согласно теории эмиссионных молекулярных орбиталей туннелированию электрона предшествует накопление электронной плотности на эмиссионном центре наноструктуры – торцевой области цилиндрических сопряженных систем [5]. Такое накопление электронной плотности возможно благодаря существованию в энергетическом спектре наноструктуры эмиссионных молекулярных орбиталей (**JMO**) [4, 5]. обусловленному новым типом сопряжения *р*-электронов – *р*-электронному сопряжению [6]. Заполнение электронами ЭМО обеспечивает физические условия для полевой эмиссии электронов из нанотрубки [4, 5].

Как теория Фаулера-Нордгейма, так и теория эмиссионных молекулярных орбиталей предполагают, что концентрирование электронной плотности на эмиссионном центре является крайне важным этапом в реализации процесса полевой эмиссии. Рассмотрим накопление электронной плотности на концевом фрагменте BN-HT проблему с точки зрения генерации и распределения эффективных зарядов на атомах модельных бор-нитридных нанотрубок, находящихся в однородном постоянном электрическом поле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ



Рис. 1. Определение величины накопления эффективного заряда на циклических фрагментах модельных BN-HT

В качестве объектов исследования были выбраны молекулы, моделирующие однобор-нитридные стенные нанотрубки (BN-HT) с топологией аналогичной топологии одностенных углеродных нанотрубок хиральности (n, 0) и (n, n). Диаметр модельных BN-HT определялся индексами хиральности (n, 0), где n = 5-7 и (n, n) – n = 3,4. Протяженность модельных борнитридных нанотрубок составила 1,1 и 1.4 нм для BN-HT хиральности (n, 0) и (n, n), соответственно. Свободные валентности концевых атомов в рассмотренных модельных структурах насыщались атомами водорода.

Цилиндрическая часть каждой из модельных BN-HT представлялась совокупностью взаимодействующих замкнутых циклических бор-нитридных цепочек (кольцевых фрагментов BN-HT). Для каждой из цепочек вычислялась суммарная величина эффективных зарядов на атомах

$$q_{\rm eff}^{(k)} = \Sigma q_{\rm at}^{(k)}, \qquad (1)$$

где $q_{\rm at}$ – величина заряда по Малликену на *i*-том атоме в *k*-ой цепочке.

Также определялась величина накопления заряда на кольцевых фрагментах BN-HT:

$$Q(k) = \Sigma q_{\rm eff}^{(k)} . \tag{2}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бор-нитридные нанотрубки являются изоэлектронными по отношению к углеродным нанотрубкам. Однако, благодаря различной электроотрицательности атомов бора и азота в BN-наноструктурах наблюдается генерирование эффективных разноименных зарядов на атомах. Таким образом, бор-нитридные наноструктуры можно рассматривать, как совокупность взаимодействующих диполей.

Исследование распределения эффективных зарядов на атомах бор-нитридных нанотрубок показывает, что в отсутствии электрического поля величины эффективных зарядов атомов азота и бора по абсолютной величине примерно одинаковы в рамках каждого циклического фрагмента центральной области (k = 3-6) ВN-нанотрубок независимо от их хиральности. Таким образом, суммарный эффективный заряд циклических фрагментов центральной области ВN-нанотрубок приблизительно равен нулю.

Как видно из рисунка 2, распределение суммарного эффективного заряда на фрагментах BN-HT зависит от хиральности нанотрубки: для хиральности «кресло» распределение симметрично относительно плоскости, проходящей через центр BN-HT перпендикулярно ее центральной оси; для хиральности «зигзаг» такой симметричности не наблюдается. Этот результат связан с тем, что в BN-HT хиральности (n,n) число гидрированных атомов бора и азота одинаково, в то время как в BN-HT хиральности (n,0) один конец нанотрубки содержит только гидрированные атомы бора, а другой – только гидрированные атомы азота. При равенстве гидрированных атомов бора и азота в концевой цепочке она приобретает отрицательный заряд ($\approx -0,7$) из-за высокой электроотрицательности атомов азота. Наличие только гидрированных атомов бора обеспечивает еще большую величину отрицательного заряда ($\approx -1,2$), наличие только гидрированных атомов азота снижает отрицательный заряд в концевой цепочке он азота снижает отрицательный заряд в концевой цепочке отрицательного заряда ($\approx -1,2$), наличие только гидрированных атомов азота снижает отрицательный заряд в концевой цепочке практически до нуля.



Рис. 2. Суммарный эффективный заряд (в единицах элементарного заряда) фрагментов BN-HT хиральности (5,0) и (3,3) с номером k при различных величинах напряженности постоянного электрического поля E

Рассмотрим влияние величины напряженности постоянного электрического поля на распределение эффективных зарядов на атомах циклических фрагментов остова ВN-нанотрубки.



Рис. 3. Накопление эффективного заряда *Q*(*k*) на фрагментах остова (5,0) ВN-HT при различных величинах и направлениях напряженности электрического поля



Рис. 4. Накопление эффективного заряда Q(k) на фрагментах остова (3,3) ВN-HT при различных величинах и направлениях напряженности электрического поля

На рисунках 3 и 4 представлены зависимости величины накопления эффективного заряда Q(k) на циклических фрагментах каркаса нанотрубки от числа фрагментов kмодельных BN-HT хиральности (5,0) и (3,3). Эта величина считается значимой величиной при обсуждении качественной картины механизма полевой эмиссии электронов из нанотрубок [7].

Из рисунков 3 и 4 видно, что для (n,0) BN-HT в случае направления *A* вектора напряженности постоянного электрического поля 95% генерируемого отрицательного заря-

да локализуется на двух концевых циклических BN-фрагментах нанотрубки. Однако, в электрическом поле с направлением E на концевом BN-фрагменте (двух концевых циклических цепочках) концентрируется около 70% генерируемого отрицательного заряда. Для бор-нитридных нанотрубок (n, n) 95% генерируемого отрицательного заряда сосредоточено на двух концевых бор-нитридных фрагментах не зависимо от направления вектора напряженности постоянного электрического поля. Линейная протяженность области локализации электрона в бор-нитридных нанотрубках составляет 4 Å, что соответствует аналогичным величинам, найденным методом ab initio в [7].

Отметим, что для рассмотренных бор-нитридных нанотрубок величина эффективного заряда Q(k) на концевых фрагментах остова BN-HT возрастает с увеличением напряженности приложенного постоянного электрического поля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования показывает, что накопленный отрицательный заряд, в основном, локализуется на двух концевых бор-нитридных цепочках во всех рассмотренных BN-нанотрубках. Линейная протяженность области локализации составляет примерно 2–2,5 Å. Величина накопленного отрицательного заряда увеличивается с увеличением напряженности приложенного постоянного электрического поля, что соответствует литературным данным. В случае углеродных нанотрубок локализация сгенерированного отрицательного заряда происходит на трех крайних циклических фрагментах нанотрубок [8], линейная протяженность которых примерно равна 45,5 Å. Таким образом, потенциальные эмиссионные свойства бор-нитридных нанотрубок превосходят свойства углеродных нанотрубок, благодаря меньшей площади локализации отрицательного заряда.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- 1. Emerging Applications of Boron Nitride Nanotubes in Energy Harvesting, Electronics, and Biomedicine / Z. Dongyan [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No 32. – P. 20722–20728.
- 2. Boron Nitride Nanotubes / D. Golberg [et al.] // Adv. Mat. 2007. T.19, No 18. P. 2413-2432.
- Fowler, R.H. Electron emission in intense electric fields / R.H. Fowler, L. Nordheim // Proc. Royal Soc. London. Ser. A. - 1928. - Vol. 119, No 781. - P. 173–181.

- 4. Квантово-химический расчет порога полевой эмиссии электронов из коротких бор-нитридных нанотрубок / О.Б. Томилин [и др.] // ЖПС. 2024. Т. 91, № 709–718.
- Томилин, О.Б. Механизм полевой эмиссии электронов в одностенных углеродных нанотрубках / О.Б. Томилин, Е.В. Родионова, Е.А. Родин // Журн. физ. химии. – 2020. – Т. 94, No 8. – С. 1242–1247.
- Bochvar, D. A. Carbododecahedron, s-icosahedrane and carbo-s-icosahedron (C60) / D. A. Bochvar, E. G. Halperin // Proc. USSR Acad. Sc. – 1973. – Vol. 209. – P. 239–241.
- Han, S. First-principles study of field emission of carbon nanotubes / S. Han, J. Ihm // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, Iss. 24. – P. 241402.
- Распределение эффективных зарядов на атомах в углеродных нанотрубках в постоянном электрическом поле / О. Б. Томилин [и др.] // матер. XXIII Всеросс. конф. Молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020 г. НН: 2020. С. 389.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ ФУЛЛЕРЕНОВ $Be@C_{60}F_m$, $Li^+@C_{60}F_m$ (*m* = 6, 18, 30)

О.Б. Томилин, Л.В. Фомина

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, ул. Большевистская, 68, 43005, Capaнск, Россия, e-mail:tomilinob@mail.ru, e-mail:liudmilafomina@gmail.com

Методами DFT/B3LYP/6-31G(d) и DFT/B3LYP/3-21G проведено исследование электронной структуры основных и возбуждённых состояний фуллеренов Me@C₆₀F_m (m = 6, 18, 30) с инкапсулированными в них ионами Li⁺ или атомами Ве. Показано, что указанные соединения способны поглощать электромагнитное излучение в видимом диапазоне. При этом в образующихся возбуждённых состояниях происходит перераспределение электронной плотности в молекулах, которое обеспечивает локализацию на атомах траннуленового цикла *p*-электронов, число которых удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбуждённые состояния рассмотренных систем. Указанное свойство открывает возможности использования эндоэдральных производных траннуленов в качестве фотосенсибилизирующих материалов.

Ключевые слова: траннулен; стабилизация; возбуждённое состояние; электронное сопряжение.

STABILIZATION OF EXCITED STATES OF FULLERENES Be@C₆₀F_m, Li⁺@C₆₀F_m (m = 6, 18, 30)

O. B. Tomilin, L. V. Fomina

Ogarev Mordovia State University, Bolshevistskaya str.68, 430005 Saransk, Russia Corresponding author: L. V. Fomina (liudmilafomina@gmail.com)

The electronic structure of ground and excited states of $Me@C_{60}F_m$ fullerenes (m = 6, 18, 30) with encapsulated Li^+ ions or Be atoms has been investigated by DFT/B3LYP/6-31G(d) and DFT/B3LYP/3-21G methods. Calculations have shown that these compounds are able to absorb electromagnetic radiation in the visible range. In this