Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 6, с. 398 – 402 © 2014 г. 25 марта

Наноизлучатель гига- и терагерцового диапазонов на основе углеродного наноструčка: численное моделирование

О. Е. Глухова[1], *А. С. Колесникова, И. С. Нефедов*[+], *М. М. Слепченков*

Саратовский государственный университет им. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

[+]*Университет Аалто, 02150 Эспоо, Финляндия*

Поступила в редакцию 20 января 2014 г.

После переработки 20 февраля 2014 г.

Предложена математическая модель наноизлучателя на основе углеродного наноструčка, образованного нанотрубкой (10,10) с инкапсулированными фуллеренами C_{60}. Доказана принципиальная возможность генерации излучения гига- и терагерцового диапазонов заряженным свободным C_{60}, колеблющимся в потенциальной яме, созданной атомным каркасом нанотрубки и несколькими фуллеренами, полимеризовавшимися с ее стенками и друг с другом. Управление частотой излучения осуществляется внешним электрическим полем. С помощью метода молекулярной динамики установлена зависимость амплитуды и частоты колебаний от величины заряда C_{60} и напряженности внешнего поля. Если фуллерен несет заряд $+1e$ или $+2e$, он излучает электромагнитные волны только в гигагерцовом диапазоне даже в сильных внешних полях. Вместе с тем установлены физические условия, при которых излучение может быть терагерцовым с частотой 0.36 ТГц. Для этого фуллерен должен иметь заряд $+3e$, трубка – быть ориентированной строго вдоль силовых линий внешнего поля, а напряженность – составлять 0.1 В/нм.

DOI: 10.7868/S0370274X14060095

1. Введение. Освоение терагерцового диапазона является одним из важных направлений современной физики. Интерес к данному диапазону обусловлен широкими перспективами применения терагерцового излучения в фундаментальных исследованиях и практических приложениях. В частности, неионизирующий характер излучения открывает обширные возможности для создания приборов медицинской диагностики нового поколения, работающих в терагерцовом диапазоне [1]. Благодаря высокой проникающей способности терагерцового излучения, а также его незначительной подверженности рассеянию удается получать объемное изображение исследуемого объекта в высоком разрешении [2]. В связи с этим терагерцовое излучение можно использовать для неразрушающего контроля материалов, сканирования в аэропортах, поиска взрывчатых веществ по их спектральному составу, а также для целей наномикроскопии [3].

Нанотрубки, помимо уже привычного использования в полевых транзисторах, могут быть применены в качестве радиочастотных приемников и радиоволновых преобразователей частоты [4, 5]. На основе двухслойных нанотрубок проектируются наноизлучатели, в которых источником электромагнитных волн является внутренняя трубка, колеблющаяся в пространстве внешней [6]. Примером другой излучающей структуры служит одностенная углеродная нанотрубка с инкапсулированным фуллереном C_{60}, колеблющимся с гигагерцовой частотой в результате теплового движения [7].

Современные технологии манипулирования молекулярными структурами позволяют синтезировать наноструčки с заданной конфигурацией фуллеренов в нанотрубке [8]. В том числе внутри углеродной нанотрубки (УНТ) можно полимеризовать отдельные фуллерены друг с другом и со стенкой трубки. Фуллерены отдельно заряжаются до $+3e-+5e$ и затем инкапсулируются в УНТ [9–11].

В данной работе предложена новая модель гига- и терагерцового излучателя, работа которого основывается на колебании заряженного фуллерена C_{60} в потенциальной яме нанотрубки типа *armchair* (10,10), созданной ван-дер-ваальсовым притяжением фуллерена стенками трубки и несколькими фуллеренами C_{60}, химически соединенными друг с другом и атомами трубки изнутри.

2. Модель наноизлучателя. Схематичное представление модели наноизлучателя демонстрирует рис. 1. Он изображает фрагмент нанотрубки

[1]e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

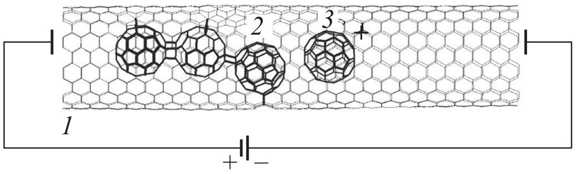

Рис. 1. Модель наноизлучателя: *1* – нанотрубка; *2* – цепочка из фуллеренов C_{60}, химически связанных между собой и со стенкой нанотрубки; *3* – свободный положительно заряженный фуллерен C_{60}

типа *armchair* (10,10) диаметром 1.39 нм и длиной 6.16 нм с тремя фуллеренами C_{60}, химически соединенными друг с другом и трубкой, а также свободный фуллерен C_{60}, который может нести положительный заряд и перемещаться.

Химически связанные друг с другом и трубкой фуллерены создают для свободного фуллерена потенциальную яму, из которой он не может выйти без внешней вынуждающей силы, но в которой он может колебаться, управляемый внешним электрическим полем.

Атомная конфигурация системы, представленной на рис. 1, рассчитывалась квантовохимическим методом сильной связи с оригинальной параметризацией матричных элементов [12]. Согласно указанному методу в рамках одноэлектронного приближения полная энергия системы рассчитывается как сумма энергии заполненных электронных состояний $E_{\rm bond}$ и отталкивательной энергии $E_{\rm rep}$, учитывающей обменно-корреляционное взаимодействие. Нами к этой сумме добавлялась энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия не связанных химически объектов системы. Таким образом, полная энергия рассчитывалась по формуле

$$E_{\rm tot} = E_{\rm bond} + E_{\rm rep} + E_{\rm vdW}. \qquad (1)$$

Для расчета энергии $E_{\rm bond}$ необходимо решить уравнение Шредингера:

$$\widehat{H}|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle, \qquad (2)$$

где $\widehat{H}$ – одноэлектронный гамильтониан, ε_n – n-е энергетическое состояние (ε_n получаются в результате решения алгебраической задачи нахождения собственных значений гамильтониана). Волновая функция $|\Psi_n\rangle$ аппроксимируется линейной комбинацией атомных орбиталей:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{l\alpha} C^n_{l\alpha}|\varphi_{l\alpha}\rangle, \qquad (3)$$

где $\{\varphi_{n\alpha}\}$ – базис ортогональных функций, $C^n_{l\alpha}$ – коэффициенты, l – квантовое орбитальное число, α – номер атома. Матричные элементы гамильтониана в (2) рассчитываются с помощью масштабирующих функций и атомных термов, подобранных для расчета атомного строения и энергетических параметров углеродных нанокластеров, путем сравнения геометрических и энергетических параметров фуллеренов и нанотрубок с известными экспериментальными данными [13].

Энергия $E_{\rm rep}$ в (1) рассчитывается как сумма двухчастичных потенциалов, определяющих взаимодействие химически связанных и не связанных электронных облаков:

$$E_{\rm rep} = \sum_{\alpha,\beta\rangle\alpha} V_{\rm ver}\left(r_{\alpha\beta}\right), \qquad (4)$$

где $V_{\rm ver}$ – парный потенциал, $r_{\alpha\beta}$ – межатомное расстояние, α и β – номера атомов. Парный потенциал находится с помощью масштабирующей функции, хорошо зарекомендовавшей себя в расчетах углеродных нанотрубок и фуллеренов [13]:

$$V_{\rm ver} = V^0_{ij\gamma}\left(\frac{1.54}{r_{\alpha\beta}}\right)^{2.796} \times$$
$$\times \exp\left\{2.796\left[-\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{2.32}\right)^{22} + \left(\frac{1.54}{2.32}\right)^{22}\right]\right\}, \qquad (5)$$

где i и j – орбитальные моменты волновой функции, а γ указывает тип связи (σ или π). Значения параметров $V^0_{ij\gamma}$ (в эВ): $V^0_{ss\sigma} = -4.344$, $V^0_{sp\sigma} = 3.969$, $V^0_{pp\sigma} = 5.457$, $V^0_{pp\pi} = -1.938$.

Для описания ван-дер-ваальсового взаимодействия и вычисления соответствующей энергии системы $E_{\rm vdW}$ в данной работе применяется двухчастичный потенциал Морзе [14] взаимодействия атомов углерода с номерами α и β:

$$E_{vdW} =$$
$$= \sum_{\alpha,\beta\rangle\alpha}\Big(D_e\left\{1-\exp\left[-\beta\left(r_{\alpha\beta}-r_e\right)\right]\right\}^2 -$$
$$- D_e + E_r\exp\left(-\beta' r_{\alpha\beta}\right)\Big), \qquad (6)$$

где $D_e = 6.5$ мэВ – глубина потенциальной ямы равновесного состояния, $E_r = 6.94$ мэВ – отталкивательная энергия ядер, $r_e = 0.405$ нм – равновесное расстояние между атомами углерода, коэффициенты $\beta = 10\,{\rm нм}^{-1}$ и $\beta' = 40\,{\rm нм}^{-1}$.

Равновесная конфигурация системы была определена минимизацией полной энергии (1). Варьируемыми параметрами выступали координаты всех атомов. На рис. 1 хорошо заметна деформация каркаса трубки, вызванная присоединенными фуллеренами.

Для моделирования манипуляции свободным фуллереном в потенциальной яме внешним электрическим полем применялась молекулярная динамика в сочетании с описанным методом сильной связи.

В отсутствие внешнего электрического поля движение каждого атома с номером свободного незаряженного фуллерена описывается классическим уравнением

$$m_\alpha \frac{d^2\mathbf{r}_\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}_\alpha, \tag{7}$$

где m_α – масса атома свободного фуллерена; r_α – радиус-вектор атома; F_α – сила межатомного взаимодействия, действующая на данный атом со стороны окружения, которая определяется с помощью градиента:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha} 2 \sum_n^{(\mathrm{occup})} \epsilon_n - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha} E_{\mathrm{rep}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_\alpha} E_{\mathrm{vdW}}. \tag{8}$$

Здесь суммирование в первом слагаемом проводится по всем заполненным электронным состояниям. Множитель 2 учитывает вырождение по спину.

Температурный режим моделировался с помощью алгоритма термостата Берендсена [15]. Все процессы рассматривались при низких значениях температуры (50 K) для снижения влияния тепловых колебаний.

Во внешнем электрическом поле атомы заряженного фуллерена получают дополнительную энергию со стороны поля. Фуллерен движется с некоторым ускорением соответственно силовым линиям поля, излучая электромагнитные волны. В таком случае движение атома фуллерена описывается уравнением вида

$$m_\alpha \frac{d^2\mathbf{r}_\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}_\alpha + \mathbf{F}_0 + \mathbf{F}_e, \tag{9}$$

в правую часть которого добавлены радиационная сила F_0 и сила $F_e = q_\alpha E$, действующая со стороны электрического поля, где E – напряженность внешнего электрического поля, q_α – заряд на атоме α. Надо отметить, что в рамках данной модели заряд, присваиваемый фуллерену, как бы "размазывается" по всей молекуле, т.е. каждому атому "назначается" заряд $q_\alpha = Q/N_{\mathrm{at}}$ (где Q – заряд фуллерена). Радиационная сила излучения выражается формулой Лоренца [16]:

$$\mathbf{F}_0 = \frac{q_\alpha^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \frac{d^3\mathbf{r}_\alpha}{dt^3}, \tag{10}$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, c – скорость света. Мощность излучения, испускаемого движущимся с ускорением заряженным фуллереном, при этом определяется формулой Лармора:

$$P = \sum_{\alpha=1}^{N\mathrm{at}} \frac{q_\alpha^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \left| \frac{d^2\mathbf{r}_\alpha}{dt^2} \right|^2. \tag{11}$$

Движение заряженной молекулы фуллерена C_{60} (элемент *3* системы, показанной на рис. 1) является ограниченным. Финитность движения обусловлена двумя факторами: пространственной топологией потенциальной ямы и энергией фуллерена, которая, в свою очередь, определяется температурой и внешним электрическим полем. Топология потенциальной ямы задается энергетической поверхностью ван-дер-ваальсового взаимодействия свободного C_{60} с окружением. Форму этого энергетического объема можно представить как цилиндр с неровным дном. Самой глубокой точке соответствует минимум энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия. Под действием электрического поля фуллерен колеблется около положения равновесия на дне потенциальной ямы. Если внешняя сила велика, то фуллерен выйдет из этого малого объема и будет двигаться внутри цилиндра прочь от объекта *2* (рис. 1). При движении свободного C_{60} вся остальная часть системы остается неподвижной, поскольку электрическое поле не оказывает на трубку влияния, способного отразиться на движении C_{60} (как известно, только в полях с напряженностью, превышающей 1 В/нм, нанотрубка может испытывать деформацию в несколько процентов и, как следствие, искажать топологию потенциальной ямы).

Были рассмотрены три случая: когда C_{60} имеет заряд $+1e$, $+2e$ и $+3e$. При этом он находится в электрическом поле, ориентированном вдоль оси трубки, с напряженностью в интервале от 10^3 до $9 \cdot 10^5$ В/см. Как было установлено в ходе численного эксперимента, такое поле не позволяет молекуле покидать дно ямы, но обеспечивает колебательное движение. Частота колебаний определяет частоту излучения электромагнитных волн. На рис. 2 показаны траектории движения заряженного фуллерена $+1e$ в потенциальной яме при различных значениях напряженности. Установлено, что при напряженности внешнего электрического поля $7 \cdot 10^5$ В/см декремент затухания составляет 1.03, а при напряженности $3 \cdot 10^5$ В/см – 1.11. Следовательно, при меньшей напряженности внешнего электрического поля затухание колебаний фуллерена C_{60} наступает быстрее. Численная оценка периода колебаний показала, что для сохранения коле-

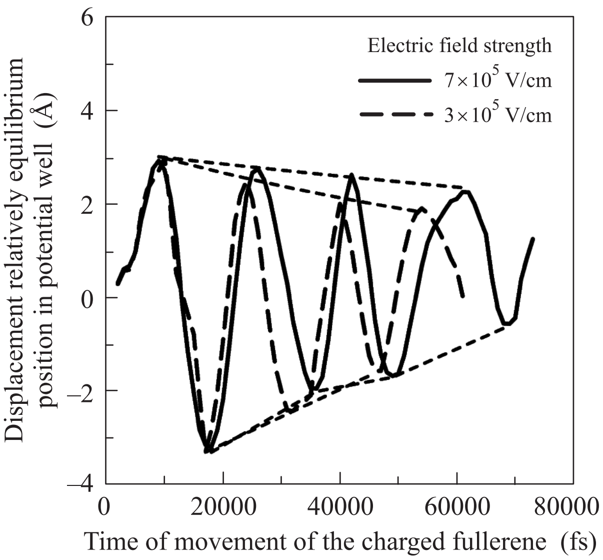

Рис. 2. Траектории движения фуллерена C_{60} в потенциальной яме при различных значениях напряженности электрического поля для фуллерена, имеющего заряд $+1e$

бательного движения фуллерена C_{60} необходимо отключать и снова включать источник внешнего электрического поля через каждые 120 пс в случае напряженности поля $7 \cdot 10^5$ В/см, и через каждые 8 пс в случае напряженности поля $3 \cdot 10^5$ В/см.

Были рассчитаны критические значения напряженности, при которых фуллерен преодолевает потенциальный барьер и далее движется вдоль оси трубки к противоположному концу: для C_{60}^{+1} это $9 \cdot 10^6$ В/см, для C_{60}^{+2} – $5 \cdot 10^6$ В/см, а для C_{60}^{+3} – $3 \times \times 10^6$ В/см.

Установлены условия, при которых будут излучаться волны терагерцового диапазона. Для этого необходимы фуллерен C_{60}^{+3} и внешнее поле напряженностью 10^6 В/см. Частота колебаний составляет 0.36 ТГц. Излучаемая мощность, рассчитанная по формуле (11), равняется $6.89 \cdot 10^{-23}$ Вт. С учетом сообщаемой электрическим полем подвижному фуллерену энергии, которая составляет $\sim 6.620^{-22}$ Вт/с, можно оценить коэффициент полезного действия. Он будет равен 9.6 %.

3. Выводы. Таким образом, в работе предложена новая модель гига- и терагерцового наноизлучателя на основе наноструча. Излучатель имеет нанометровые размеры (длину 6.16 нм и радиус 1.39 нм). При этом он сравнительно легко может быть реализован экспериментально, поскольку технологии синтеза нанострючков, заряда фуллеренов и манипулирования фуллеренами внутри трубки хорошо отработаны. Для генерации электромагнитного излучения необходима напряженность электрического поля от 10^5 до 10^6 В/см. Кажущиеся большими значения напряженности вполне достижимы в эксперименте и не разрушают трубки. Известно, что УНТ уже применяются в автоэмиссионных катодах, где они являются источниками автоэлектронов. Эмиссия электронов наблюдается только при значениях напряженности электрического поля 10^7–10^8 В/см. Такие значения достигаются на УНТ вследствие усиления электрического поля на нанотрубках (коэффициент усиления $\beta = 400-1200$), хотя напряженность на подложке на порядки меньше и составляет всего 1–10 В/мкм. При напряженности 10^7–10^8 В/см нанотрубки эмитируют электроны и не разрушаются. Более того, в ряде работ показано, что в электрическом поле с напряженностью 10^8 В/см УНТ растягиваются только на 10 % [17–19]. Соответственно при напряженности 10^6 В/см не будет наблюдаться ни их разрушения, ни даже заметной деформации.

Надо также отметить, что в ходе синтеза образуется не отдельный нанострючок, а целый массив. Поэтому в результате обеспечения одинаковых условий обработки нанообъектов может быть получен ряд из большого числа трубок с наноизлучателями внутри. В итоге излучаемая одним нанострючком малая мощность сигнала значительно возрастет за счет их большого количества.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (проекты # 12-01-31036, 12-02-00807, 13-08-00986), Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг., XLI очередь, мероприятие 1.2.1, технические науки, соглашение # 14.B37.21.1094, президентской стипендии 2013–2016 (проект # СП-2302.2013.1).

1. B. Recur, J. P. Guillet, L. Bassel, C. Fragnol, I. Manek-Hönninger, J. C. Delagnes, W. Benharbone, P. Desbarats, J. P. Domenger, and P. Mounaix, Opt. Eng. **51**, 091609 (2012).
2. Y. Sun, M. Y. Sy, Y. X. Wang, A. T. Ahuja, Y. T. Zhang, and E. Pickwell-MacPherson, World J Radiol. **3**, 55 (2011).
3. P. Planken, Nature **456**, 454 (2008).
4. K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl, Nano Lett. **7**, 3296 (2007).
5. P. Vincent, P. Poncharal, T. Barois, S. Perisanu, V. Gouttenoire, H. Frachon, A. Lazarus, E. de Langre, E. Minoux, M. Charles, A. Ziaei, D. Guillot, M. Choueib, A. Ayari, and S. T. Purcell, Phys. Rev. B **83**, 155446 (2011).
6. Z. Zhang and T. Li, Nanoscale Res. Lett. **6**, 470 (2011).

7. H. Su, W. A. Goddard, and Y. Zhao, Nanotechnology **17**, 5691 (2006).
8. A. V. Talyzin, S. M. Luzan, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, H. Jiang, and E. I. Kauppinen, Angew Chem. Int. Ed. **51**, 4435 (2012).
9. W. W. Pai, H. T. Jeng, C. M. Cheng, C. H. Lin, X. Xiao, A. Zhao, X. Zhang, G. Xu, X. Q. Shi, M. A. Van Hove, C. S. Hsue, and K. D. Tsuei, Phys Rev Lett. **104**, 036103 (2010).
10. P. Reinhed, *Department of physics Stockholm University* (2007), p. 67.
11. H. Zettergren, H. T. Schmidt, P. Reinhed, N. Haag, D. Fisher, Z. Berenyi, H. Cederquist, J. Jensen, P. Hvelplund, S. Tomita, B. Manil, J. Rangama, and B. A. Huber, J. Phys.: Conference Series **88**, 012039 (2007).
12. O. E. Glukhova, J. Molecular Modeling **17**, 573 (2011).
13. O. E. Glukhova and A. I. Zhbanov, Phys. Sol. State **45**, 189 (2003).
14. Y. Wang, D. Tomanek, and G. F. Bertsh, Phys. Rev. B **44**, 6562 (1991).
15. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren et al., Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
16. G. L. Carr, M. C. Martin, and W. R. McKinney, Nature **420**, 153 (2002).
17. W. Guo and Y. G. Giant, Phys. Rev. Lett. **91**, 115501 (2003).
18. Y. Guo and W. Guo, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 805 (2003).
19. O. E. Глухова, Нано- и микросистемная техника **7**, 8 (2008).