

# МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОГРАНИЧЕННОЙ ПО ДЛИНЕ ОДНОСТЕННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (5, 5) В СИНГЛЕТНОМ И ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИЯХ

А. В. Тучин, Л. А. Битюцкая, С. В. Попов, Е. Н. Бормонтов

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 27.08.2014 г.

**Аннотация:** представлены результаты численного моделирования электронной структуры ограниченной по длине одностенной углеродной нанотрубки (5, 5) в синглетном и триплетном состояниях. Расчеты выполнены тремя методами: полуэмпирическим AM1, теории функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности и с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP. Установлена осциллирующая зависимость по длине потенциала ионизации, сродства к электрону и энергетического зазора между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями нанотрубки (5, 5). Предложен способ корректировки работы выхода электронов позволяющий достичь относительного отклонения менее 2% для трех расчетных методов. Проведена оценка длины нанотрубки, при которой зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями равен запрещенной зоне бесконечной нанотрубки. Обнаружено, что основным состоянием нанотрубки является синглетное. Показано, что переходы синглет-триплет лежат в видимом и ИК-диапазонах.

**Ключевые слова:** одностенная углеродная нанотрубка, ограничение по длине, осцилляция, работа выхода, фуллерен C<sub>60</sub>, синглет, триплет, теория функционала плотности.

## MODULATION OF AN ELECTRONIC STRUCTURE AND FUNDAMENTAL PARAMETERS OF A FINITE-LENGTH SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE (5, 5) AT THE SINGLET AND TRIPLET STATES

A. V. Tuchin, L. A. Bityutskaya, S. V. Popov, E. N. Bormontov

**Abstract:** results of the numerical simulation of an electronic structure of a finite-length single-walled carbon nanotube (5,5) at singlet and triplet states were presented. The calculations were performed by three methods: the semiempirical AM1, the density functional theory with local spin density approximation and with the help of the exchange-correlation functional B3LYP. An oscillation dependence of an ionization potential, electron affinity and energy gap between lowest unoccupied and highest occupied molecular orbital on the length of the nanotube (5,5) was installed. A method of a electron work function correction allowing to reach an relative deviation less then 2% for three calculation methods was proposed. An estimation of the nanotube length at which energy gap between lowest unoccupied and highest occupied molecular orbital equals to the energy gap of infinite-length nanotube was performed. It was found that nanotube has closed electronic shell at the ground state. It was shown, that singlet-triplet transitions lie in visible and IR-ranges.

**Keywords:** single-walled carbon nanotube, finite-length, oscillation, work function, fullerene C<sub>60</sub>, singlet, triplet, density functional theory.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Классификация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) основана на рассмотрении индексов хиральности  $n$  и  $m$  по которым скручивается графеновая лента с формированием цилиндрической структуры. Выделяют кресельные ( $n = m$ ), зигзагообразные ( $n = 0$  или  $m = 0$ ) и хиральные ( $n \neq m$ ) ОУНТ [1]–[3]. Исследование зонной структуры нанотрубок в приближении плоской элементарной ячейки показало, что неограниченные по длине ОУНТ являются металлическими, если  $n - m = 3k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) и полупроводниковыми в остальных случаях (правило “3k”) [4]–[5]. Перспективы применения нанотрубок в наноэлектронике и молекулярной электронике предполагают переход на УНТ длиной несколько нанометров [6], [7]. Liu et al. экспериментально исследовал нанопористый сенсор на основе бислюа 1,2-diphytanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPhPc) с внедренными ОУНТ диаметром 0.8-2.0 нм и длиной 5-10 нм [8]. Pascale-Namri et al. в работе [9] исследовал кулоновскую блокаду при полевой эмиссии электронов из ультракоротких ОУНТ длиной 10–36.5 нм в интервале напряженностей поля 1.1–2.8 В/Å. Совершенствуются методы контролируемого укорачивания нанотрубок до длин 5-80 нм [8], [10], [11]. В работах [11]–[13] обнаружена растворимость ультракоротких УНТ в органических растворителях, кислотах и воде на уровне 2 вес. %, что является важным достижением для создания новых композитных материалов и покрытий. В работах [14], [15] показана роль зарядовых свойств коротких УНТ на агрегацию и особенности взаимодействия с клиноптилолитом.

В ряде работ [6], [7], [16]–[20] теоретически показано, что уменьшение длины до  $L < 10$  нм вызывает качественные изменения электронной структуры и фундаментальных параметров ОУНТ, таких как энергетический зазор между низшей свободной молекулярной орбиталью (lowest unoccupied molecular orbital - LUMO) и высшей занятой молекулярной орбиталью (highest occupied molecular orbital - HOMO) ( $E_{LUMO-HOMO}$ ), потенциал ионизации (IP) и сродство к электрону (EA). Часто в литературе при характеристике ограниченных по длине ОУНТ вместо  $E_{LUMO-HOMO}$  используется термин запрещенная зона ( $E_g$ ) [7], [13].

Rocheffort et. al в работе [7] исследовал электронную структуру открытой кресельной ОУНТ (6, 6) длиной  $L < 2.4$  нм четырьмя независимыми методами: Хартри-Фока, DFT, MNDO-PM3 и расширенной моделью Хюккеля. Авторами показано, что ограниченная по длине кресельная ОУНТ является полупроводниковой. В свою очередь, бесконечная открытая ОУНТ (6, 6), согласно правилу “3k”, должна иметь нулевую запрещенную зону [1]–[5]. Размерные эффекты проявились в осциллирующем уменьшении запрещенной зоны с ростом длины нанотрубки. Wang et. al в работе [13] полуэмпирическим методом PM3 для семейства кресельных нанотрубок малого диаметра подтвердил осциллирующую зависимость  $E_g(L)$ . Cioslowski et al. методом DFT/B3LYP в базисе 6-311\*G исследовал электронную структуру закрытой ОУНТ (5, 5) длиной  $L < 2.5$  нм [20]. Обнаружена осциллирующая зависимость  $E_{LUMO-HOMO}$  и стандартной энтальпии образования кресельной нанотрубки (5, 5) от длины. В работах [6], [7], [16]–[20] исследована электронная структура нанотрубок в синглетном состоянии. Переходам синглет-триплет и свойствам ограниченных по длине ОУНТ с открытыми электронными оболочками уделяется недостаточно внимания. Триплетные состояния интересны с точки зрения создания устройств спинтроники, молекулярной и оптоэлектроники [2].

Целью работы является теоретическое исследование электронной структуры ограниченной по длине закрытой ОУНТ (5,5) в синглетном и триплетном состояниях.

## 2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ И СИММЕТРИЯ ОУНТ (5, 5)

Исследование электронной структуры ограниченной по длине кресельной ОУНТ (5, 5)

проводилось полуэмпирическим методом AM1 (Austin Model) [21], методом DFT (density functional theory) с обменно-корреляционным функционалом LSDA (local spin density approximation – приближение локальной спиновой плотности) [22], [23] и B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [24] в базисах 3-21\*G и 6-31G соответственно. Расчеты выполнены с использованием программного комплекса Gaussian09 [25] в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета. Шапки закрытой ОУНТ (5, 5) представляют собой половины фуллерена C<sub>60</sub> расщепленного перпендикулярно оси C<sub>5</sub> [14]. Ограниченные по длине ОУНТ (5,5) строились последовательным добавлением кольцевых сегментов из 10 атомов углерода между шапками нанотрубок [6]. Стехиометрическая формула закрытой кресельной ОУНТ (5, 5) C<sub>60+10j</sub>, где j – число кольцевых сегментов. Последовательное увеличение j на единицу сопровождается поворотом шапок друг относительно друга на угол π/5, т.о. число сегментов определяет симметрию закрытой ОУНТ (5, 5): D<sub>5h</sub> (j = 2m + 1) или D<sub>5d</sub> (j = 2m), где m = 0, 1, 2 ... (рис. 1).

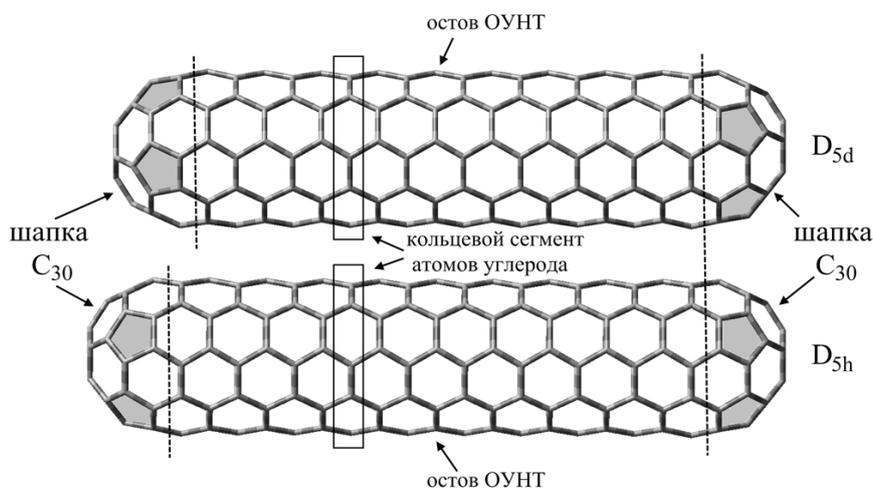


Рис. 1. Структура закрытых одностенных углеродных нанотрубок (5,5) D<sub>5d</sub> и D<sub>5h</sub> симметрии на примере C<sub>240</sub> (вверху) и C<sub>250</sub> (внизу). Серым цветом выделены пентагоны шапок.

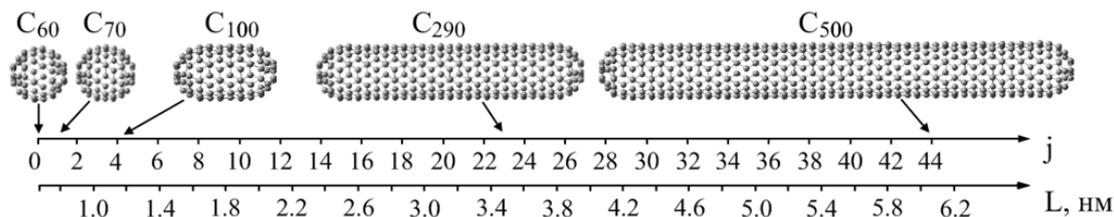


Рис. 2. Шкала соответствия числа сегментов j и длины L исследуемых закрытых ОУНТ (5,5).

Для оптимизированных нанотрубок в интервале длин L = 0.71 ÷ 3.5 нм (метод DFT) и L = 0.71 ÷ 6.1 нм (метод AM1) (рис. 2) рассчитывались потенциал ионизации IP, сродство к электрону EA, работа выхода W и энергетический зазор LUMO-НОМО в зависимости от числа сегментов j, в соответствии со схемой, представленной на рис. 3.

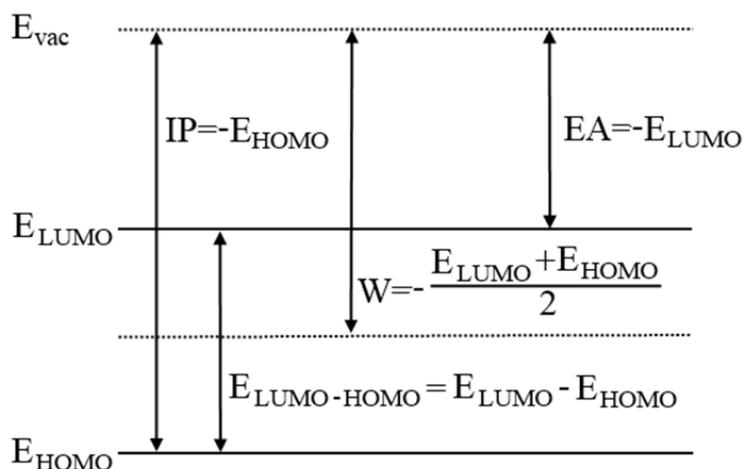


Рис. 3. Схема расчета потенциала ионизации  $IP$ , средства к электрону  $EA$ , работы выхода  $W$  и энергетического зазора между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями  $E_{LUMO-HOMO}$ . Энергия невзаимодействующего электрона с нанотрубкой  $E_{vac}$  взята за ноль.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$

При  $j = 0$  ограниченная по длине ОУНТ (5,5) представляет собой фуллерен  $C_{60}$ , хорошо изученный экспериментально и теоретически [26]–[28]. В табл. 1 приведены результаты расчета методами AM1, DFT/LSDA в базисе 3-21\*G и DFT/B3LYP в базисе 6-31G геометрических параметров и электронной структуры фуллерена  $C_{60}$  в сравнении с литературными данными [29–47]. Полуэмпирический метод AM1 завышает длину одинарной связи  $R_{C-C}$  и занижает длину двойной  $R_{C=C}$ . Рассчитанные методом DFT с использованием гибридного функционала  $R_{C-C}=1.456 \text{ \AA}$  и  $R_{C=C}=1.401 \text{ \AA}$  согласуются с экспериментальными данными [31, 32] лучше, чем вычисленные в приближении LSDA. Энергетический зазор  $E_{LUMO-HOMO}$  существенно на 47.9–74.8% завышен методом DFT/B3LYP и согласуется на уровне 3.4–14.2% с литературными данными при использовании приближения LSDA. Полуэмпирический метод AM1 переоценивает  $E_{LUMO-HOMO}$  в 4.2–4.8 раза.

Существенное различие на 9.1–83.4% литературных данных и расчетных значений потенциала ионизации и средства к электрону обусловлено использованием упрощенного подхода их вычисления по теореме Купманса (рис. 3), не учитывающего эффектов реорганизации электронной и ядерной конфигураций при изменении числа электронов [21]. Подобное несоответствие отмечено также в работе Cioslowski et al. [20]. Авторами предложено использовать разность между расчетными  $IP(C_{60})$ ,  $EA(C_{60})$  и их усредненными экспериментальными значениями как корректирующие слагаемые потенциала ионизации и средства к электрону ограниченных по длине ОУНТ (5,5). Усредненные на основании работ [33–41] значения потенциала ионизации и средства к электрону фуллерена  $C_{60}$  равны 7.560 эВ и 2.675 эВ. Соответствующие корректирующие слагаемые  $\Delta IP^{AM1}=-2.080 \text{ эВ}$ ,  $\Delta IP^{LSDA}=0.873 \text{ эВ}$ ,  $\Delta IP^{B3LYP}=1.578 \text{ эВ}$ ,  $\Delta EA^{AM1}=-0.270 \text{ эВ}$ ,  $\Delta EA^{LSDA}=-2.185 \text{ эВ}$ ,  $\Delta EA^{B3LYP}=-0.511 \text{ эВ}$ . Литературные данные о работе выхода электронов из фуллерена  $C_{60}$  существенно разнятся  $W=4.3$  [42], 5.77 [43], 7.61 [17]. Поэтому в настоящей работе предлагается рассчитывать скорректированную работу вы-

Таблица 1. Результаты расчета длин одинарной  $R_{C-C}$  и двойной  $R_{C=C}$  связей, потенциала ионизации  $IP$ , сродства к электрону  $EA$ , работы выхода  $W$ , энергетического зазора между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями  $E_{LUMO-HOMO}$  фуллерена  $C_{60}$  в сравнении с литературными данными.  $|\delta|$  - относительное отклонение от литературных данных.

	$R_{C-C}$ , Å	$R_{C=C}$ , Å	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$W$ , эВ	$E_{LUMO-HOMO}$ , эВ
Литературные данные	1.45-1.456 [28-32]	1.39-1.401 [28-32]	7.50-7.62 [33-37]	2.65-2.70 [38-41]	4.3-7.61 [42-44]	1.6-1.891 [29, 45-47]
AM1	1.464	1.385	9.640	2.945	6.292	6.694
$ \delta ^{AM1}$ , %	0.6-1.0	0.4-1.1	26.5-28.5	9.1-11.1	17.3-38.9	254.0-318.4
DFT/LSDA	1.450	1.388	6.687	4.860	5.773	1.827
$ \delta ^{LSDA}$ , %	0-0.4	0.1-0.9	10.8-12.2	80.0-83.4	24.1-27.4	3.4-14.2
DFT/B3LYP	1.459	1.398	5.982	3.186	4.584	2.796
$ \delta ^{B3LYP}$ , %	0.2-0.6	0.2-0.6	20.2-21.5	18.0-20.2	1.2-39.8	47.9-74.8

хода электронов из ограниченной по длине ОУНТ (5,5) как  $W'=(IP'+EA')/2$ , где  $IP'=IP+\Delta IP$ ,  $EA'=EA+\Delta EA$ .

### 3.2 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОЙ ПО ДЛИНЕ ОУНТ (5,5)

В соответствии с расчетами методом сильной связи бесконечные открытые кресельные ОУНТ имеет нулевую запрещенную зону [1]–[5]. Высокая степень кривизны поверхности нанотрубок диаметром  $<2$  нм приводит к гибридизации  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  и  $\pi^*$  орбиталей, что определяет наличие ненулевой запрещенной зоны  $E_g$  и подтверждено экспериментально [48, 49]. В табл. 2 приведены результаты расчетов  $IP$ ,  $EA$ ,  $W$ , их скорректированных в соответствии с предыдущим пунктом значений и  $E_{LUMO-HOMO}$  закрытой ОУНТ (5,5) в синглетном состоянии в интервале длин от 0.71 до 3.5 нм.

Зависимости энергетической щели LUMO-HOMO от числа сегментов  $j$  рассчитанные методами AM1, DFT/LSDA и DFT/B3LYP немонотонные с выраженными осцилляциями. Во всем исследуемом интервале длин вследствие квантово-размерных эффектов и влияния шапок  $E_{LUMO-HOMO}$  значительно превышает запрещенную зону бесконечной нанотрубки (5,5)  $E_g \approx 30$  эВ [6], [50]. Открытые и закрытые кресельные ОУНТ представляют собой три типа трубок с числом сегментов  $j$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$  и  $3m+2$  (где  $m = 0, 1, 2, \dots$ ), имеющих промежуточный, максимальный и минимальный зазор  $E_{LUMO-HOMO}$  [6], [7], [14]. Аналогичное деление введено для графеновых нанолент [7], [51]–[53]. Энергетическая щель LUMO-HOMO фуллерена  $C_{60}$  вычисленная методом DFT в приближении LSDA в базисе 3-21\*G хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1), поэтому на рис. 4 представлены зависимости  $E_{LUMO-HOMO}(j)$  трех типов нанотрубок рассчитанные данным методом.

Энергетический зазор LUMO-HOMO нанотрубок первых двух групп монотонно уменьшается с ростом  $j$ .  $E_{LUMO-HOMO}$  ОУНТ третьей группы монотонно уменьшается при  $j=2, 5$ , начиная с  $j=8$  энергетический зазор почти не зависит от длины. Из рис.4 видно, что кривые  $E_{LUMO-HOMO}(j=3m+2)$  и  $E_{LUMO-HOMO}(j=3m)$  пересекаются при  $j=12$ . В интервале  $j=0 \div 23$  справедливы следующие неравенства:

$$\begin{aligned}
 E_{LUMO-HOMO}(3m) &> E_{LUMO-HOMO}(3m+1) > E_{LUMO-HOMO}(3m+2) \quad (j=0 \div 2) \\
 E_{LUMO-HOMO}(3m+1) &> E_{LUMO-HOMO}(3m) > E_{LUMO-HOMO}(3m+2) \quad (j=3 \div 14) \\
 E_{LUMO-HOMO}(3m+1) &> E_{LUMO-HOMO}(3m+2) > E_{LUMO-HOMO}(3m) \quad (j=15 \div 23)
 \end{aligned}$$

Таблица 2. Потенциал ионизации  $IP$ , средство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$ , ил корректированные значения  $IP'$ ,  $EA'$ ,  $W'$  и зазор между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями  $E_{LUMO-HOMO}$  ограниченной по длине закрытой ОУНТ (5,5) с числом сегментов  $j$ , рассчитанные методами  $AM1$ ,  $DFT/LSDA$  и  $DFT/B3LYP$ .

j	AM1						DFT/LSDA						DFT/B3LYP								
	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LUMO-HOMO}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ	$IP$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LUMO-HOMO}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA$ , эВ	$E_{LUMO-HOMO}$ , эВ	$W$ , эВ	$IP'$ , эВ	$EA'$ , эВ	$W'$ , эВ			
0	9.640	2.945	6.694	6.293	7.560	2.675	5.118	6.687	4.860	1.827	5.773	7.560	2.675	5.118	5.982	3.186	2.796	4.584	7.560	2.675	5.118
1	9.137	3.273	5.864	6.205	7.057	3.003	5.030	6.679	4.864	1.815	5.772	7.552	2.679	5.116	5.898	3.204	2.694	4.551	7.476	2.693	5.084
2	8.025	4.134	3.891	6.079	5.945	3.864	4.904	5.778	5.477	0.301	5.628	6.651	3.292	4.972	4.862	3.912	0.950	4.387	6.440	3.401	4.921
3	8.855	3.282	5.574	6.068	6.775	3.012	4.893	6.109	4.955	1.154	5.532	6.982	2.770	4.876	5.286	3.319	1.967	4.303	6.864	2.808	4.836
4	8.575	3.499	5.076	6.037	6.495	3.229	4.862	6.272	4.866	1.406	5.569	7.145	2.681	4.913	5.400	3.246	2.15	4.323	6.978	2.735	4.857
5	8.054	3.960	4.094	6.007	5.974	3.690	4.832	5.520	5.501	0.019	5.510	6.393	3.316	4.854	4.604	3.937	0.667	4.270	6.182	3.426	4.804
6	8.381	3.549	4.833	5.965	6.301	3.279	4.790	5.831	5.073	0.758	5.452	6.704	2.888	4.796	4.931	3.478	1.453	4.204	6.509	2.967	4.738
7	8.220	3.665	4.555	5.942	6.140	3.395	4.767	6.047	4.909	1.138	5.478	6.920	2.724	4.822	5.117	3.321	1.796	4.219	6.695	2.810	4.752
8	7.806	4.059	3.747	5.932	5.726	3.789	4.757	5.621	5.247	0.375	5.434	6.494	3.062	4.778	4.631	3.705	0.925	4.168	6.209	3.194	4.702
9	8.096	3.715	4.381	5.906	6.016	3.445	4.731	5.668	5.139	0.530	5.403	6.541	2.954	4.747	4.716	3.573	1.143	4.145	6.294	3.062	4.678
10	8.008	3.766	4.242	5.887	5.928	3.496	4.712	5.874	4.935	0.939	5.404	6.747	2.750	4.748	4.932	3.369	1.563	4.151	6.510	2.858	4.684
11	7.645	4.130	3.515	5.888	5.565	3.860	4.713	5.583	5.206	0.377	5.394	6.456	3.021	4.738	4.566	3.678	0.888	4.122	6.144	3.167	4.656
12	7.907	3.830	4.076	5.869	5.827	3.560	4.694	5.562	5.184	0.378	5.373	6.435	2.999	4.717	4.572	3.642	0.930	4.107	6.150	3.131	4.640
13	7.867	3.833	4.033	5.850	5.787	3.563	4.675	5.743	4.959	0.784	5.351	6.616	2.774	4.695	4.763	3.405	1.358	4.084	6.341	2.894	4.617
14	7.593	4.069	3.524	5.831	5.513	3.799	4.656	5.555	5.178	0.377	5.367	6.428	2.993	4.711	4.519	3.664	0.857	4.090	6.097	3.150	4.624
15	7.775	3.911	3.864	5.843	5.695	3.641	4.668	5.487	5.215	0.271	5.351	6.360	3.030	4.695	4.467	3.692	0.774	4.079	6.045	3.181	4.613
16	7.767	3.878	3.889	5.823	5.687	3.608	4.648	5.647	5.018	0.629	5.333	6.520	2.833	4.677	4.638	3.480	1.158	4.059	6.216	2.969	4.592
17	7.544	4.073	3.471	5.809	5.464	3.803	4.634	5.535	5.158	0.377	5.347	6.408	2.973	4.691	4.482	3.651	0.830	4.067	6.060	3.140	4.600
18	7.677	3.970	3.707	5.824	5.597	3.700	4.649	5.430	5.238	0.192	5.334	6.303	3.053	4.678	4.386	3.731	0.655	4.059	5.964	3.220	4.592
19	7.694	3.910	3.784	5.802	5.614	3.640	4.627	5.574	5.064	0.511	5.319	6.447	2.879	4.663	4.541	3.541	1.000	4.041	6.119	3.030	4.575
20	7.507	4.076	3.431	5.792	5.427	3.806	4.617	5.519	5.143	0.376	5.331	6.392	2.958	4.675	4.452	3.645	0.807	4.048	6.030	3.134	4.582
21	7.605	4.013	3.593	5.809	5.525	3.743	4.634	5.386	5.256	0.130	5.321	6.259	3.071	4.665	4.323	3.762	0.561	4.042	5.901	3.251	4.576
22	7.640	3.933	3.707	5.786	5.559	3.663	4.611	5.517	5.099	0.418	5.308	6.390	2.914	4.652	4.464	3.590	0.873	4.027	6.042	3.079	4.561
23	7.481	4.075	3.406	5.778	5.401	3.805	4.603	5.506	5.131	0.376	5.319	6.379	2.946	4.663	4.427	3.640	0.787	4.033	6.005	3.129	4.567

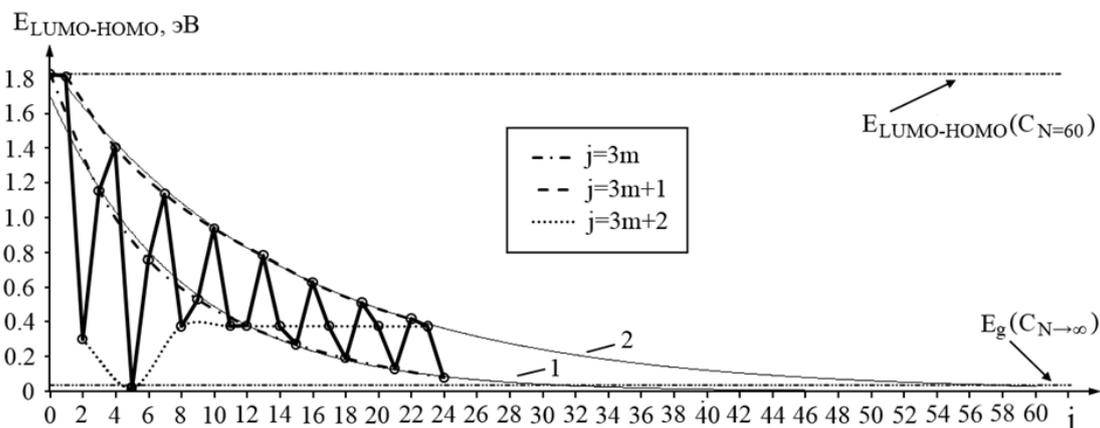


Рис. 4. Энергетический зазор между нижней свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями  $E_{LUMO-HOMO}$  ограниченной по длине закрытой одностенной углеродной нанотрубки (5,5) с числом сегментов  $j$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$  и  $3m+2$  (где  $m=0, 1, 2, \dots$ ) рассчитанный методом DFT/LSDA. (1) и (2)- экстраполяции  $E_{LUMO-HOMO}$  трубок  $(3m)$  и  $(3m+1)$  типа, соответствующие уравнения  $E_{LUMO-HOMO}(j=3m)=1.8845e^{-0.069j}$  и  $E_{LUMO-HOMO}(j=3m+1)=1.7102e^{-0.125j}$ . Зазор LUMO-HOMO фуллерена  $C_{60}$   $E_{LUMO-HOMO}(C_N=60)=1.827$  эВ, запрещенная зона бесконечной ОУНТ (5,5)  $E_g(C_N \rightarrow \infty)=0.03$  эВ [6, 50].

Такие же неравенства получены при расчетах зазора LUMO-HOMO ОУНТ(5,5) методом DFT/V3LYP (табл. 2). Для полуэмпирического метода AM1 в интервале  $j=3 \div 14$   $E_{LUMO-HOMO}(3m) > E_{LUMO-HOMO}(3m+1)$ , при  $j=15 \div 23$   $E_{LUMO-HOMO}(3m) > E_{LUMO-HOMO}(3m+2)$ . В ряде работ [7], [19], [20] проведены оценки длин нанотрубок при которых происходит переход в состояние с нулевой запрещенной зоной, типичное значение  $L=10 \div 20$  нм. На основе табл. 2 проведена оценка длин трубок  $(3m)$  и  $(3m+1)$  типа при которых зазор LUMO-HOMO равен запрещенной зоне бесконечной ОУНТ (5,5)  $E_g=30$  мэВ, соответствующие  $L$  равны 4.7 и 8.0 нм (рис. 4).

В работе [6] авторами настоящей работы проведен анализ перераспределения электронной плотности LUMO и НОМО ограниченной по длине ОУНТ (5,5). Показано, что уменьшение зазора LUMO-HOMO нанотрубок групп  $(3m)$  и  $(3m+1)$  обусловлено стабилизацией LUMO и дестабилизацией НОМО. При  $j \geq 8$  дестабилизируются обе орбитали ОУНТ (5,5) группы  $(3m+2)$ . Зависимости  $E_{НОМО}(j)$  и  $E_{LUMO}(j)$  близки к прямым, равенство их наклонов приводит к постоянству зазора LUMO-HOMO.

Зависимости потенциала ионизации и сродства к электрону ОУНТ (5,5) от длины осциллирующие. Несмотря на отличие скорректированных  $IP'$  и  $EA'$  рассчитанных методами AM1, DFT/LSDA и DFT/V3LYP, значения скорректированных работ выхода электронов близки, разность между ними не превышает 0.1 эВ в интервале длин 0.7-3.5 нм. Поскольку  $IP'(j)$  и  $EA'(j)$  осциллируют в противофазе, амплитуда осцилляций  $W'(j)$  в несколько раз меньше. Работа выхода ограниченной по длине ОУНТ при  $j \geq 6$  меньше чем у графита  $W_{graph}=4.8$  эВ [17] (рис. 5). Данный результат согласуется с работой Zhao et al. [44], авторами показано, что работа выхода ОУНТ диаметром 0.5-2.0 нм находится в интервале 4.6-5.5 эВ, причем у кресельных нанотрубок она меньше, чем у зигзагообразных. По расчетам Buonocore et al. [16] для бесконечной ОУНТ (5,5)  $W=4.39$  эВ.

С целью исследования влияния шапок на электронную структуру ограниченной по длине ОУНТ (5,5) проведены расчеты энергетического зазора LUMO-HOMO и работы выхода электронов из нанотрубок без, с одной и двумя шапками. Ненасыщенные связи пассивировались водородом. Поскольку зависимости работы выхода электронов рассчитанные разными мето-

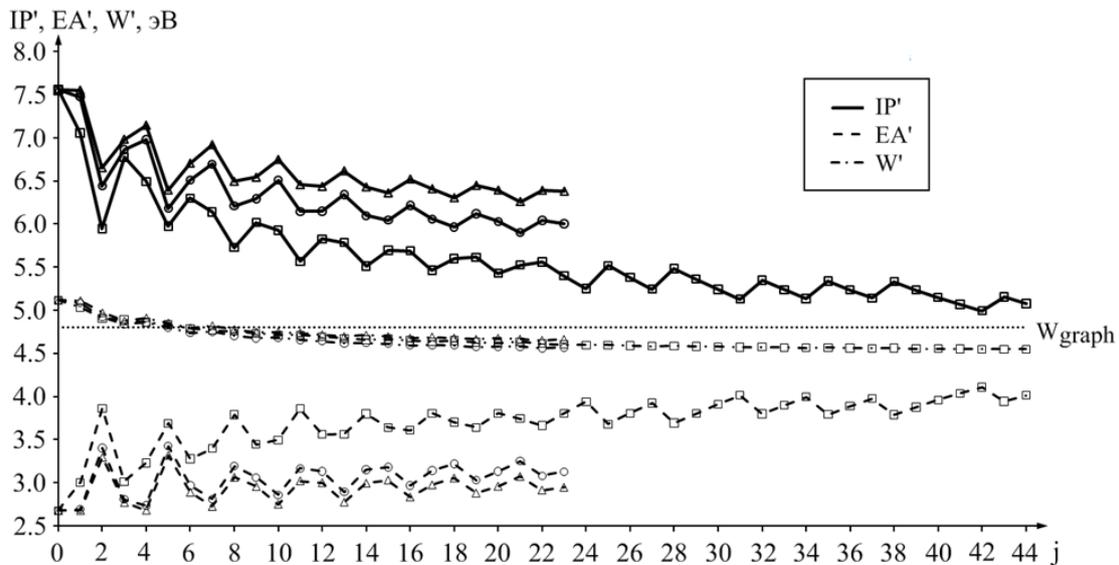


Рис. 5. Корректированный потенциал ионизации  $IP'$ , сродство к электрону  $EA'$ , работа выхода  $W'$  ограниченной по длине закрытой ОУНТ (5,5) с числом сегментов  $j$  рассчитанные методом  $DFT/B3LYP$  ( $\circ$ ),  $DFT/LSDA$  ( $\Delta$ ) и  $AM1$  ( $\square$ ). Точечной линией отмечена работа выхода электронов из графита  $W_{graph}=4.8$  эВ.

дами качественно совпадают, мы ограничились полуэмпирическим  $AM1$ . Обнаружено качественное различие в зависимости  $W(j)$  закрытой и открытой ОУНТ, а именно, монотонное уменьшение с 6.293 до 5.725 эВ для нанотрубки с двумя шапками и увеличение с 4.899 до 5.412 эВ и с 5.168 до 5.566 эВ для открытой нанотрубки и с одной шапкой (рис. 6). Значения  $W(j=43)$  закрытой и открытой нанотрубки расположены симметрично относительно работы выхода электронов из ОУНТ с одной шапкой на 0.15 эВ выше и ниже соответственно. Известно, что одним из способов изменения работы выхода углеродных нанотрубок является добавление примесей [43], [54], [55]. Шапки закрытой нанотрубки можно рассматривать как электроотрицательную, кольца водорода как электроположительную примесь, увеличивающих и понижающих  $W$  соответственно. При уменьшении длины открытой ОУНТ резкое падение сродства к электрону с 2.709 эВ ( $j=10$ ) до 0.292 эВ ( $j=1$ ) определяет уменьшение работы выхода. Для закрытой нанотрубки изменение  $EA$  почти в пять раз меньше и составляет 0.493 эВ (рис. 6).

Зависимости зазора LUMO-НОМО нанотрубки (5,5) без, с одной и двумя шапками представлены на рис. 7. При малых  $j$  зависимость LUMO-НОМО открытой ОУНТ более крутая, чем закрытой, что определяется меньшим числом атомов. Открытая ОУНТ(5,5) представляет собой свернутую графеновую наноленту, при этом дополнительный вклад в  $E_{LUMO-НОМО}$  вносят эффекты кривизны. Son et al. в работе [51] получил аналитические выражения зависимости запрещенной зоны от числа сегментов  $E_g^{GNR}$  трех типов графеновых нанолент (graphene nanoribbon) с числом сегментов атомов углерода  $j$  кратным  $3m$ ,  $3m+1$ ,  $3m+2$ :

$$E_{LUMO-НОМО}^{GNR}(3m) = \Delta_{3m}^0 - \frac{8\delta t}{3m+1} \sin^2 \frac{m\pi}{3m+1}$$

$$E_{LUMO-НОМО}^{GNR}(3m+1) = \Delta_{3m+1}^0 + \frac{8\delta t}{3m+2} \sin^2 \frac{(m+1)\pi}{3m+2}$$

$$E_{LUMO-НОМО}^{GNR}(3m+2) = \Delta_{3m+2}^0 + \frac{2|\delta|t}{m+1} \tag{1}$$

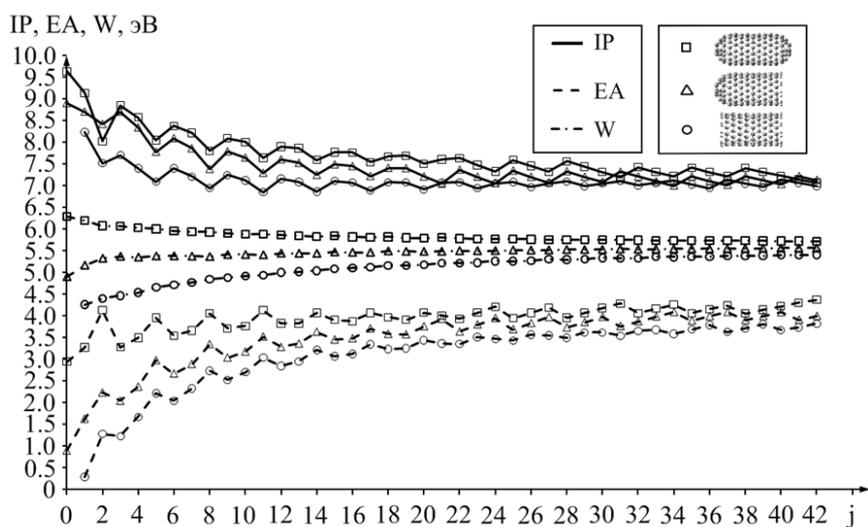


Рис. 6. Работа выхода электронов  $W$ , потенциал ионизации  $IP$ , средство к электрону  $EA$  в зависимости от числа сегментов  $j$  ограниченной по длине ОУНТ (5,5) без (○), с одной (△) и двумя (□) шапками.

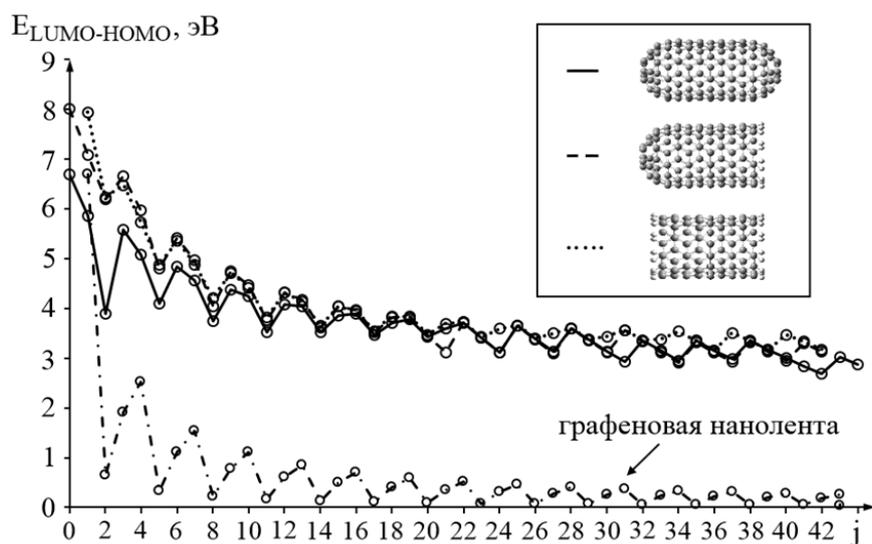


Рис. 7. Энергетический зазор  $LUMO-HOMO$  ограниченной по длине ОУНТ (5,5) без, с одной и двумя шапками. Штрих-пунктирной линией показана зависимость запрещенной зоны графеновой наноленты, рассчитанная по формуле (1).

где параметры  $t=2.7$  эВ,  $\delta=0.12$ ,  $\Delta_{3m}^0 = t \left[ 4 \cos \frac{m\pi}{3m+1} - 2 \right]$ ,  $\Delta_{3m+1}^0 = t \left[ 2 - 4 \cos \frac{(m+1)\pi}{3m+2} \right]$ .

Амплитуда осцилляций  $E_{LUMO-HOMO}$  нанотрубок и графеновых нанолент близки. Таким образом, как и для графеновых нанолент, зависимость зазора LUMO-HOMO нанотрубок определяется, в первую очередь количеством сегментов. С ростом диаметра ограниченных по длине нанотрубок  $E_{LUMO-HOMO}(j)$  будет приближаться к зависимости для графеновых нанолент из-за уменьшения радиуса кривизны поверхности и, следовательно, перекрытия  $p_z$ -орбиталей с  $sp^2$ -гибридизованными орбиталями.

### 3.3. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОГРАНИЧЕННОЙ ПО ДЛИНЕ ЗАКРЫТОЙ ОУНТ (5,5)

На рис. 8 представлены зависимости  $E_{LUMO-HOMO}$  от числа сегментов  $j$  закрытой ОУНТ (5,5) в триплетном и синглетном состояниях. Рассчитанная методом DFT/V3LYP в базисе 6-31G энергия триплетного состояния фуллера  $C_{60}\Delta=1.978$  эВ, превышает значение 1.7 эВ, полученное Hauffler et al. [56]. При  $S=1$  число электронов со спином “вверх” на два больше, чем “вниз”, спинзависимые зазоры LUMO-HOMO обозначены  $E_{LUMO-HOMO}^\uparrow$  и  $E_{LUMO-HOMO}^\downarrow$  соответственно (см. вставку на рис. 8). В предыдущем пункте было показано, что для синглетных состояний трех типов трубок выполняется неравенство  $E_{LUMO-HOMO}(j=3m+1) > E_{LUMO-HOMO}(j=3m) > E_{LUMO-HOMO}(j=3m+2)$ . Однако в триплетном состоянии трубки  $(3m+2)$  типа имеют максимальный,  $(3m+1)$  минимальный энергетические зазоры (рис. 8).

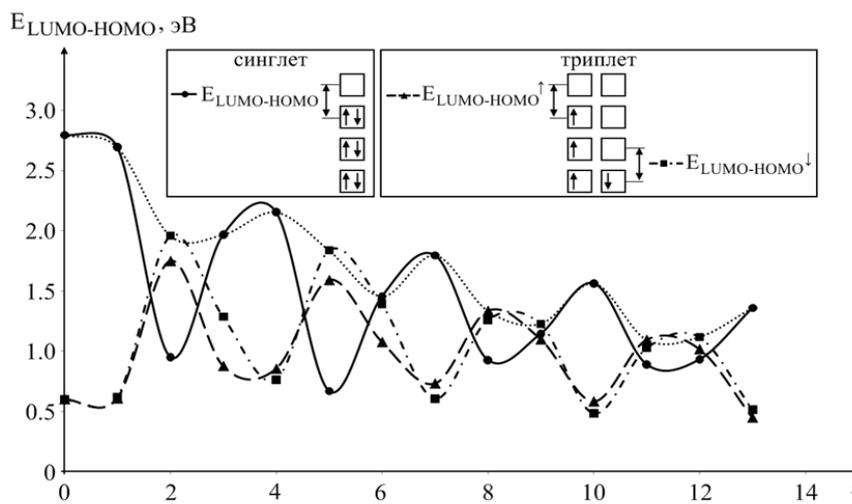


Рис. 8. Энергетический зазор  $E_{LUMO-HOMO}$  синглетного и спинзависимые  $E_{LUMO-HOMO}^\uparrow$ ,  $E_{LUMO-HOMO}^\downarrow$  триплетного состояний ограниченной по длине ОУНТ (5,5) с числом сегментов  $j$ . Точечной линией отмечена зависимость максимального зазора LUMO-HOMO.

Зазор между граничными орбиталями используется для оценки стабильности молекулярных систем. Из результатов, представленных на рис.8 следует, что LUMO-HOMO трубок  $(3m+2)$  типа в триплетном состоянии больше, чем в синглетном. Следовательно, для данного типа трубок основным является состояние с незамкнутой электронной оболочкой. Действительно, в 1991 Fowler et al. [57, 58] получил правила, в соответствии с которыми кластеры углерода имеют замкнутые электронные оболочки: среди изомеров кластеров  $C_n$  с  $n=60+6k$  ( $k \geq 1$ ) и кластеров  $C_n$ , имеющих ось симметрии пятого порядка с  $n=70+30k$  или  $n=84+36k$  ( $k \geq 0$ ), найдется по крайней мере один изомер с замкнутой электронной оболочкой. К первой группе кластеров относятся ОУНТ (5,5)  $(3m)$  типа, ко второй группе нанотрубки  $(3m+1)$ ,

к третьей группе кластеров при  $k=5i+1$ , где  $i=0, 1, 2, \dots$  также относятся ОУНТ ( $3m$ ) типа. ОУНТ ( $3m+2$ ) типа не подчиняются перечисленным правилам и должны иметь незамкнутую электронную оболочку, что подтверждается рис.8.

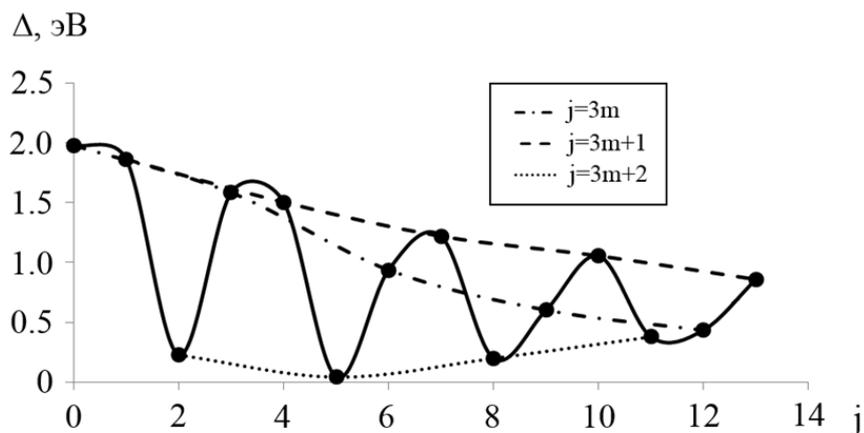


Рис. 9. Разность полных энергий триплетного и синглетного состояний закрытой ОУНТ (5,5) в зависимости от числа сегментов  $j$

С целью проверки исследования энергетических характеристик переходов синглет-триплет рассчитаны зависимости полных энергий ограниченных по длине закрытых ОУНТ (5,5) в обоих состояниях. Разность полных энергий  $\Delta$  ОУНТ (5,5) в синглетном и триплетном состояниях положительна в исследуемом интервале длин (рис. 9), что указывает на основное состояние с замкнутой электронной оболочкой трех типов нанотрубок, что противоречит работе Fowler et al. [57], [58]. Минимальную  $\Delta$  имеют трубки ( $3m+2$ ) типа. Из рис. 9 видно, что переходы синглет- триплет ОУНТ ( $3m$ ) и ( $3m+1$ ) типа лежат в видимом диапазоне и ближнем ИК, для ОУНТ ( $3m+2$ ) типа они находятся в среднем и дальнем ИК. С ростом длины  $\Delta$  трех типов трубок сближаются по величине. Переход в триплетное состояние сопровождается возникновением ненулевого спинового магнитного момента  $\mu \approx 2.83 \mu\text{B}$  ( $\mu\text{B}$ - магнетон Бора), обусловленного неспаренными электронами. В интервале  $j=0-13$  эффективный магнитный момент, приходящийся на атом углерода, уменьшается с 0.047 до 0.015  $\mu\text{B}/\text{C}$ .

Возможность оптического управления переходами синглет-триплет открывает новые возможности применения ограниченных по длине ОУНТ в молекулярной, органической, оптоэлектронике и спинтронике, а также является альтернативой переключению магнитным полем [59]. Например, оптическое переключение из низкоспинового в высокоспиновые состояния нанокластеров силицидов переходных металлов исследуется с целью создания быстродействующих ячеек памяти для сверхплотной записи данных [60]–[62].

Осциллирующие зависимости потенциала ионизации  $IP$  и сродства к электрону ограниченной по длине ОУНТ (5,5) в синглетном и триплетном состояниях находятся в противофазе (рис.10). При  $S=0$  потенциал ионизации уменьшается с 5.982 до 4.763 эВ, сродство к электрону колеблется в интервале от 3.186-3.405 эВ, при  $S=1$   $IP^\uparrow=3.928-3.877$  эВ,  $EA^\uparrow=3.330-3.432$  эВ,  $IP^\downarrow=5.849-4.802$  эВ,  $EA^\downarrow=5.253-4.288$  эВ. Работа выхода электронов в синглетном состоянии лежит между  $W^\downarrow$  и  $W^\uparrow$ , зависимости от длины которых заметно модулированы.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ограничение по длине закрытой кресельной ОУНТ (5, 5) приводит к появлению ненулевого размернозависимого энергетического зазора между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями. Предложенный способ корректировки работы выхода элект-

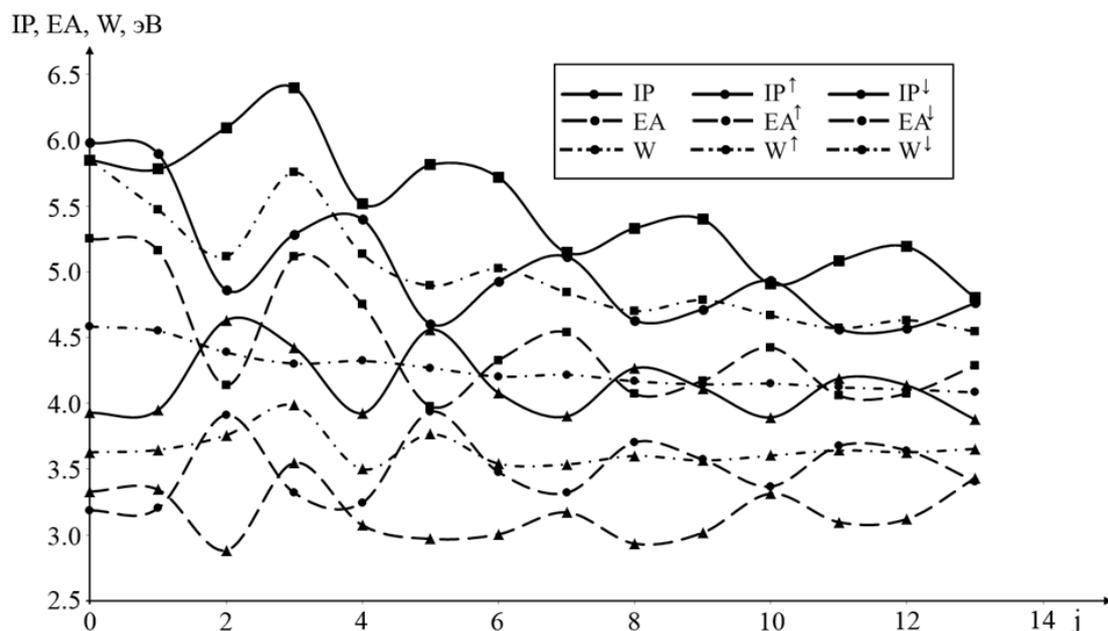


Рис. 10. Потенциал ионизации  $IP$ , сродство к электрону  $EA$ , работа выхода  $W$  синглетного и спинзависимые  $IP^\uparrow$ ,  $EA^\uparrow$ ,  $W^\uparrow$ ,  $IP^\downarrow$ ,  $EA^\downarrow$ ,  $W^\downarrow$  триплетного состояний ограниченной по длине ОУНТ (5,5) с числом сегментов  $j$ .

тронов по усредненным экспериментальным значениям потенциала ионизации и сродства к электрону позволяет получить близкие значения работы выхода независимо от используемого метода расчета, с относительным отклонением не более 2%. Длины нанотрубок ( $3m$ ) и ( $3m+1$ ) типа, при которых зазоры между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями равны запрещенной зоне бесконечной нанотрубки (30 мэВ) составляют 4.7 и 8.0 нм. Основным состоянием ОУНТ является синглетное, что в случае трубок с числом сегментов  $j=3m+2$  противоречит введенным ранее Fowler et al. [57, 58] правилам определения замкнутых оболочек углеродных кластеров. Переходы синглет-триплет нанотрубок ( $3m$ ) и ( $3m+1$ ) типа лежат в видимом и ближнем ИК-диапазоне, для трубок ( $3m+2$ ) типа в среднем и дальнем ИК. Возможность оптического управления переходами синглет-триплет открывают новые возможности применения ограниченных по длине ОУНТ в молекулярной, органической, оптоэлектронике и спинтронике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №14-02-31315 мол\_а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Харламова М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных / М.В. Харламова // Успехи физических наук. — 2013. — Т. 183, № 11. — С. 1145–1174.
- [2] Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок / П.Н. Дьячков. — М.: Бинум Лаб. Знаний, 2011. — 488 с.
- [3] Saito R. Physical Properties of Carbon Nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. — London: Imperial College Press, 1998. — 259 p.
- [4] Saito R. Electronic Structure of Chiral Grapheme Tubules / M. Fujita, G. Dresselhaus // Appl. Phys. Lett. — 1992. — Vol. 60, no. 18. — P. 2204–2206.
- [5] Minitmire J.W. Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes / J.W. Minitmire,

and C.T. White // Carbon. — 1995. — Vol. 33, no. 7. — P. 893–902.

[6] Tuchin A.V. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite-length carbon nanotubes / A.V. Tuchin, A.A. Ganin, D.A. Zhukalin, L.A. Bitytskaya, and E.N. Bormontov // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. — 2014. — Vol. 1. — P. 40–46.

[7] Rochefort A. Effects of Finite Length on the Electronic structure of Carbon Nanotubes / A. Rochefort, D.R. Salagub, and P. Avouris // J. Phys. Chem. B. — 1999. — Vol. 103, no. 4. — P. 6410–646.

[8] Liu L. Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes in a Lipid Bilayer as a New Nanopore Sensor / L. Liu, C. Yang, K. Zhao, J. Li, and H.-C. Wu // Nature Comm. — 2013. — Vol. 4. — P. 3989(8).

[9] Pascale-Hamri A. Ultrashort Single-Wall Carbon Nanotubes Reveal Field-Emission Coulomb Blockade and Highest Electron-Source Brightness / A. Pascale-Hamri, S. Perisanu, A. Derouet, C. Journet, P. Vincent, A. Ayari, and S.T. Purcell // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Vol. 112. — P. 126805(5).

[10] Donkor D.A. Tube Length and Type-Dependent Cellular Responses to Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotube / D.A. Donkor, X.S. Tang // Biomaterials. — 2014. — Vol. 35. — P. 3121–3131.

[11] Price B.K. Aggressive Oxidized Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes Having Oxidized Sidewalls / B.K. Price, J.R. Lomeda, and J.M. Tour // Chem. Mater. — 2009. — Vol. 21, no. 17. — P. 3917–3923.

[12] Chen Z. Soluble Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes / Z. Chen, K. Kobashi, U. Rauwald, R. Booker, H. Fan, W.-F. Hwang, and J.M. Tour // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — Vol. 128, no. 32. — P. 10568–10571.

[13] Chattopdhyay J. Synthesis of Water-Soluble Pegylated Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Chattopdhyay, F. J. Cortez, S. Chakraborty, N. K. H. Slater, and W.E. Billups // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18. — P. 5864–5868.

[14] Zhukalin D.A. Charge properties and fractal aggregation of carbon nanotubes / D.A. Zhukalin, A.V. Tuchin, S.V. Avilov, L.A. Bitytskaya, and E.N. Bormontov // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. — 2014. — Vol. 1. — P. 79–81.

[15] Жукалин Д.А. Морфология и ИК-спектроскопия клиноптилолита, допированного углеродными нанотрубками / Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Г. Куликов, А.А. Яценко, Л.А. Битюцкая, А.Н. Лукин // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2014. — Т. 16, № 1. — С. 23–26.

[16] Buonocore F. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes / F. Buonocore, F. Trani, D. Ninno, A.D. Matteo, G. Cantele, and G. Iadonisi // Nanotech. — 2008. — Vol. 19. — P. 025711(6).

[17] Глухова О.Е. Тонкие углеродные тубулярные нанокластеры в однородном электростатическом поле / О.Е. Глухова // Нано- и микросистемная техника. — 2008. — Т. 96, № 7. — С. 8–12.

[18] Lu D. Finite-Size Effect and Wall Polarization in a Carbon Nanotube Channel / D. Lu, S. V. Rotkin, U. Ravaioli, and K. Schulten // Nanolett. — 2004. — Vol. 4, no. 12. — P. 2383–2387.

[19] Wang B.C. Semiempirical Study of Carbon Nanotube with Finite Tubular Length and Various Tubular Diameters / B.C. Wang, H.W. Wang, I.C. Lin // J. of the Ch. Chem. Soc. — 2003. — no. 50. — P. 939–945.

[20] Cioslowski J. Electronic Structures and Energetics of [5.5] and [9.0] Single-Walled Carbon Nanotubes / J. Cioslowski, R. Niny, D. Moncrief // J. Am. Chem. Soc. — 2002. — Vol. 124. — P. 8485–8489.

[21] Минкин В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. — Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. — 558 с.

- [22] Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, and W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. 864–871.
- [23] Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, and L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — P. 1133–1138.
- [24] Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98, no. 7. — P. 5648–5652.
- [25] www.gaussian.com
- [26] Соколов В.И. Фуллерены- новые аллотропные формы углерода: структура. электронное строение и химические свойства / В.И. Соколов. И.В. Станкевич // Успехи химии. — 1993. — Т. 62, вып. 5. — С. 455–473.
- [27] Тучин А.В. Поляризация фуллерена  $C_{60}$  в постоянном электрическом поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12, № 2. — С. 168–172.
- [28] Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // ФТП. — 2001. — Т. 35, вып. 3. — С. 257–293.
- [29] Тучин А.В. Квадратичный эффект Штарка в фуллерене  $C_{60}$  при низкосимметричных ориентациях в поле / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Физика твердого тела. — 2014. — Т. 56, вып. 8. — С. 1632–1635.
- [30] Тучин А.В. Эффект Штарка в фуллерене  $C_{60}$  / А.В. Тучин, Л.А. Битюцкая, Е.Н. Бормонтов // Нано- и микросистемная техника. — 2013. — № 4. — С. 19–21.
- [31] Hedberg K. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene,  $C_{60}$ , from gas-phase electron diffraction / K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune. C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, and M. de Vries // Science. — 1991. — Vol. 254, no. 5030. — P. 410–412.
- [32] Hawkins J.M. Crystal structure of osmylated  $C_{60}$ : confirmation of the soccer ball framework / J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, S. Loren, and F.J. Holander // Science. — 1991. — Vol. 252, no. 5003. — P. 312–313.
- [33] Hertel I.V. Giant plasmon excitation in free  $C_{60}$  and  $C_{70}$  molecules studied by photoionization / I.V. Hertel, H. Steger, J. De Vries // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Vol. 68. — P. 784–787.
- [34] Yoo R.K. Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometric Study of  $C_{60}$  / R.K. Yoo, B. Ruscic, J. Berkowitz // J. Chem. Phys. — 1992. — Vol. 96. — P. 911–918.
- [35] De Vries J. Харламова М.В. Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных Single-photon ionization of  $C_{60}$ - and  $C_{70}$ - fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of  $C_{60}$  / J. De Vries, H. Steger, B. Kamke // J. Chem. Phys. Lett. — 1992. — Vol. 188. — P. 159–162.
- [36] Steger H. Single-photon ionization of higher fullerenes  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$ . Determination of ionization potentials / H. Steger, J. Holzapfel, A. Hielscher // J. Chem. Phys. Lett. — 1995. — Vol. 234. — P. 455–459.
- [37] Beck R.D. Delayed ionization of fullerenes and fullerene derivatives upon laser desorption and surface collision / R.D. Beck, R. Weis, R. Rockenberger, and M.M. Kappes / Surf. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 3, no. 1. — P. 771–775.
- [38] Brink C. Laser photodetachment of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  ions cooled in a storage ring / C. Brink, L.H. Andersen, P. Hvelplund // J. Chem. Phys. Lett. — 1995. — Vol. 233. — P. 52–56.
- [39] Wang X.B. High Resolution Photoelectron Spectroscopy of  $C_{60}^-$  / X.B. Wang, C.F. Ding, L.S. Wang // J. Chem. Phys. — 1999. — Vol. 110. — P. 8217–8220.
- [40] Wang L.-S. Threshold photodetachment of cold  $C_{60}^-$  / L.-S. Wang, J. Conceicao, J. Changmin, R.E. Smalley // Chem. Phys. Lett. — 1991. — Vol. 182. — P. 5–11.
- [41] Boltalina O.V. Electron affinities of higher fullerenes / O.V. Boltalina, L.N. Sidorov, A.Y. Borschevsky, E.V. Sukhanova, and E.V. Skokan / Rapid. Commun. Mass Sp. — 1993. — Vol. 7,

no. 11. — P. 1009–1011.

[42] Opitz A. Electronic properties of organic semiconductor blends: Ambipolar mixtures of phthalocyanine and fullerene / A. Opitz, M. Bronner, and W. Brütting // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 90. — P. 212112(3).

[43] Tuchin A.V. A finite-length capped single-walled carbon nanotube (5,5) under an applied electric field / A.V. Tuchin, S.V. Popov, A.M. Bokova // 1<sup>st</sup> International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2014”: St. Petersburg, Russia, 2014, March 25-27. — P. 41–42.

[44] Zhao J. Work function of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles / J. Zhao, J. Han, J.P. Lu // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 65, no. 19. — P. 193401(4).

[45] Pudlak M. Energy gap between highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital in multiwalled fullerenes / M. Pudlak, and R. Pincak // *Phys. Rev. A.* — 2009. — Vol. 79. — P. 033202(5).

[46] Lee S.M. Electron energy loss spectra of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes / S.M. Lee, R.J. Nicholls, D. Nguen-Manh, D.G. Pettifor, G.A.D. Briggs, S. Lazar, D.A. Pankhurst, D.J.H. Cockayne // *Chem. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 404. — P. 206–211.

[47] Beu T.A. Electronic structure calculations of peanut-shaped C<sub>60</sub> polymers / T.A. Beu // *J. of Optoelectronics and Adv. Materials.* — 2006. — Vol. 8, no. 1. — P. 177–180.

[48] Ouyang M. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes / M. Ouyang, J.-L. Huang, and C. M. Lieber // *Acc. Chem. Res.* — 2002. — Vol. 35. — P. 1018–1035.

[49] Odom T.W. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes / T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104. — P. 2794–2809.

[50] Bormontov E.N. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters / E.N. Bormontov, A.A. Ganin, and L.A. Bityutskaya // *Proceedings of SPIE.* — 2012. — Vol. 8700. — P. 870011(9).

[51] Son Y.-W. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons/ Y.-W. Son, M.L. Cohen, and S.G. Louie // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 216803.

[52] Чернозатонский Л.А. Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения / Л.А. Чернозатонский, П.Б. Сорокин, А.А. Артюх // *Успехи химии.* — 2014. — Т. 83, вып. 3. — С. 251–279.

[53] Сорокин П.Б. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена/ П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский // *Успехи физических наук.* — 2013. — Т. 183, № 2. — С. 113–132.

[54] Мусатов А.Л. Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок / А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова // *Физика твердого тела.* — 2014. — Т. 56, вып. 4. — С. 806–810.

[55] Hong L. Modulation of the work function of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by alkali-metal adsorption: A theoretical study / L. Hong, S. Xu, W. Liu, Y. Sun, X. Liu, X. Zheng, S. Li, Q. Zhang, Z. Zhu, X. Zhang, C. Dong, C. Li, G. Yuan, H. Mimura // *Phys. Lett. A.* — 2013. — V. 377, no. 38. — P. 2676–2680.

[56] Hauffer R.E. Fullerene triplet state production and decay: R2P1 probes of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a supersonic beam // R.E. Hauffer, L.-S. Wang, L.P.F. Chibante, J. Changming, J. Conceicao, Y. Chai, R.E. Smalley / *Chem. Phys. Lett.* — 1991. — Vol. 179. — P. 449–454.

[57] Fowler P.W. The higher fullerenes: a candidate for the structure of C<sub>78</sub>/ P.W. Fowler, R.C. Batten, D.E. Manolopoulos // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1991. — Vol. 87. — P. 3103–3104.

[58] Fowler P.W. Three Candidates for the structure of C<sub>84</sub> / P.W. Fowler // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* — 1991. — Vol. 87. — P. 1945–1946.

[59] Ingerslev Jørgensen H.I. Singlet-triplet physics and shell filling in carbon nanotube double quantum dots / H. Ingerslev Jørgensen, K. Grove-Rasmussen, K.-Y. Wang, A.M. Blackburn, K. Flensberg, P.E. Lindelof, and D.A. Williams // *Nat. Phys.* — 2008. — Vol. 4. — P. 536–539.

[60] Глушков Г.И. Размерный магнетизм и оптическое перемагничивание наноструктур силицидов переходных металлов / Г.И. Глушков, А.В. Тучин, С.В. Попов, Л.А. Битюцкая // Известия вузов. Электроника. — 2014. — Т. 108, № 4. — С. 11–14.

[61] Сигов А.С. Полностью оптическое перемагничивание в наноструктурах Si-Ni / А.С. Сигов, Л.А. Битюцкая, Е.В. Богатиков, Г.А. Велигура, М.В. Гречкина, Б.М. Даринский, А.П. Лазарев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, А.В. Тучин // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. — 2013. — № 1. — С. 102–107.

[62] Sigov A.S. Recording of information in nanostructures of transition metal silicides / A.S. Sigov, B.M. Darinskiy, L.A. Bityutskaya, O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, M.V. Grechkina, A.P. Lazarev, G.A. Veligura, A.V. Tuchin, E.V. Bogatikov // Proceeding of SPIE. — 2012. — Vol. 8700. — P. 46(7).

## REFERENCES

[1] Kharlamova M.V. Electronic properties of pristine and modified single-walled carbon nanotubes. [Kharlamova M.V. Elektronnyye svoystva odnostennykh uglerodnykh nanotrubok i ix proizvodnykh]. *Uspehi fizicheskix nauk — Success of the physic sciences*, 2013, Vol. 183, no. 11, pp. 1145–1174.

[2] D'yachkov P.N. Electronic properties and application of nanotubes. [D'yachkov P.N. Elektronnyye svoystva i primeneniye nanotrubok]. Moscow: Binom Lab. Znaniy, 2011, 488 p.

[3] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1998, 259 p.

[4] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. Electronic Structure of Chiral Grapheme Tubules. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, Vol. 60, no. 18, pp. 2204–2206.

[5] Minitmire J.W., White C.T. Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes. *Carbon*, 1995, Vol. 33, no. 7, pp. 893–902.

[6] Tuchin A.V., Ganin A.A., Zhukalin D.A., Bitytskaya L.A., Bormontov E.N. A theoretical study of an electronic structure of the infinite and finite-length carbon nanotubes. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, Vol. 1, pp. 40–46.

[7] Rochefort A., Salagub D.R., Avouris P. Effects of Finite Length on the Electronic structure of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 1999, Vol. 103, no. 4, pp. 641–646.

[8] Liu L., Yang C., Zhao K., Li J., Wu H.-C. Ultrashort Single-Walled Carbon Nanotubes in a Lipid Bilayer as a New Nanopore Sensor. *Nature Comm.*, 2013, Vol. 4, p. 3989(8).

[9] Pascale-Hamri A., Perisanu S., Derouet A., Journet C., Vincent P., Ayari A., Purcell S.T. Ultrashort Single-Wall Carbon Nanotubes Reveal Field-Emission Coulomb Blockade and Highest Electron-Source Brightness. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, Vol. 112, p. 126805(5).

[10] Donkor D.A., Tang X.S. Tube Length and Type-Dependent Cellular Responses to Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotube. *Biomaterials*, 2014, Vol. 35, pp. 3121–3131.

[11] Price B.K., Lomeda J.R., Tour J.M. Aggressive Oxidized Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes Having Oxidized Sidewalls. *Chem. Mater.*, 2009, Vol. 21, no. 17, pp. 3917–3923.

[12] Chen Z., Kobashi K., Rauwald U., Booker R., Fan H., Hwang W.-F., Tour J.M. Soluble Ultra-Short Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, no. 32, pp. 10568–10571.

[13] Chattopdhyay J., Cortez F.J., Chakraborty S., Slater N.K.H., Billups W.E. Synthesis of Water-Soluble Pegylated Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.*, 2006, Vol. 18, pp. 5864–5868.

[14] Zhukalin D.A., Tuchin A.V., Avilov S.V., Bitytskaya L.A., Bormontov E.N. Charge properties and fractal aggregation of carbon nanotubes. *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.*, 2014, Vol. 1, pp. 79–81.

[15] Zhukalin D.A., Tuchin A.V., Kulikov D.G., Yatsenko A.A., Bityutskaya L.A., Lukin

A.N. Morphology and IR spectroscopy of clinoptilolite doped with carbon nanotubes. [Zhukalin D.A., Tuchin A.V., Kulikov D.G., Yacenko A.A., Bityuckaya L.A., Lukin A.N. Morfologiya i IR-spektroskopiya klinoptilolita, dopirovannogo uglerodnymi nanotrubbkami]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed matter and interphases*, 2014, Vol. 16, no. 1, pp. 23–26.

[16] Buonocore F., Trani F., Ninno D., Matteo A.D., Cantele G., Iadonisi G. Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes. *Nanotech.*, 2008, Vol. 19, p. 025711(6).

[17] Gluhova O.E. Thin carbon tubular nanocluster in a homogeneous electrostatic field. [Gluxova O.E. Tonkie uglerodnye tubulyarnye nanoklastery v odnorodnom e'lektrostaticheskom pole]. *Nano- i mikrosistemnaya texnika — Journal Of Nano and Microsystem Technique*, 2008, Vol. 96, no. 7, pp. 8–12.

[18] Lu D., Rotkin S.V., Ravaioli U., Schulten K. Finite-Size Effect and Wall Polarization in a Carbon Nanotube Channel. *Nanolett.*, 2004, Vol. 4, no. 12, pp. 2383–2387.

[19] Wang B.C., Wang H.W., Lin I.C. Semiempirical Study of Carbon Nanotube with Finite Tubular Length and Various Tubular Diameters. *J. of the Ch. Chem. Soc.*, 2003, no. 50, pp. 939–945.

[20] Cioslowski J., Niny R., Moncrief D. Electronic Structures and Energetics of [5.5] and [9.0] Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, Vol. 124, pp. 8485–8489.

[21] Minkin V.I., Simkin B. Ya., Minyaev R.M. Theory of molecular structure. [Minkin V.I. Teoriya stroeniya molekul]. Rostov-na-Donu: Feniks, 1997, 558 p.

[22] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 1964, Vol. 136, pp. 864–871.

[23] Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 1965, Vol. 140, pp. 1133–1138.

[24] Becke A.D. Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, Vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652.

[25] [www.gaussian.com](http://www.gaussian.com).

[26] Sokolov V.I., Stankevich I.V. The fullerenes - new allotropic forms of carbon: molecular and electronic structure, and chemical properties. [Sokolov V.I., Stankevich I.V. Fullereny- novye allotropnye formy ugleroda: struktura. E'lektronnoe stroenie i ximicheskie svoystva]. *Uspehi ximii — Russian Chemical Reviews*, 1993, Vol. 62, iss. 5, pp. 419–435.

[27] Tuchin A.V., Bityutskaya L.A. Polarization of the fullerene C<sub>60</sub> under in a constant electric field. [Tuchin A.V., Bityuckaya L.A. Polyarizaciya fullerena S<sub>60</sub> v postoyannom e'lektricheskom pole]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy — Condensed matter and interphases*, 2010, Vol. 12, no. 2, pp. 168–172.

[28] Makarova T.L. Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes. [Makarova T.L. E'lektricheskie i opticheskie svoystva monomernyx i polimerizovannyx fullerenov]. *Fizika i texnika poluprovodnikov — Semiconductors*, 2001, Vol. 35, no. 3, pp. 243–278.

[29] Tuchin A.V., Bityutskaya L.A., Bormontov E.N. Quadratic Stark Effect in the Fullerene C<sub>60</sub> at Low Symmetry Orientation in the Field. [Tuchin A.V., Bityuckaya L.A., Bormontov E.N. Kvadraticznyj e'ffekt Shtarka v fullerene S<sub>60</sub> pri nizkosimmetrichnyx orientacijax v pole]. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 2014, Vol. 56, iss. 8, pp. 1685–1688.

[30] Tuchin A.V., Bityutskaya L.A., Bormontov E.N. The Stark effect in the fullerene C<sub>60</sub>. [Tuchin A.V., Bityuckaya L.A., Bormontov E.N. E'ffekt Shtarka v fullerene S<sub>60</sub>]. *Nano- i mikrosistemnaya texnika — Journal Of Nano And Microsystem Technique*, 2013, no. 4, pp. 19–21.

[31] Hedberg K., Hedberg L., Bethune D.S., Brown C.A., Dorn H.C., Johnson R.D., de Vries M. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C<sub>60</sub>, from gas-phase electron diffraction. *Science*, 1991, Vol. 254, no. 5030, pp. 410–412.

- [32] Hawkins J.M., Meyer A., Lewis T.A., Loren S., Holander F.J. Crystal structure of osmylated  $C_{60}$ : confirmation of the soccer ball framework. *Science*, 1991, Vol. 252, no. 5003, pp. 312–313.
- [33] Hertel I.V., Steger H., De Vries J. Giant plasmon excitation in free  $C_{60}$  and  $C_{70}$  molecules studied by photoionization. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, Vol. 68, pp. 784–787.
- [34] Yoo R.K., Ruscic B., Berkowitz J. Vacuum Ultraviolet Photoionization Mass Spectrometric Study of  $C_{60}$ . *J. Chem. Phys.*, 1992, Vol. 96, pp. 911–918.
- [35] De Vries J., Steger H., Kamke B. Single-photon ionization of  $C_{60}$ - and  $C_{70}$ - fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of  $C_{60}$ . *J. Chem. Phys. Lett.*, 1992, Vol. 188, pp. 159–162.
- [36] Steger H., Holzapfel J., Hielscher A. Single-photon ionization of higher fullerenes  $C_{76}$ ,  $C_{78}$  and  $C_{84}$ . Determination of ionization potentials. *J. Chem. Phys. Lett.*, 1995, Vol. 234, pp. 455–459.
- [37] Beck R.D., Weis R., Rockenberger R., Kappes M.M. Delayed ionization of fullerenes and fullerene derivatives upon laser desorption and surface collision. *Surf. Rev. Lett.*, 1996, Vol. 3, no. 1, pp. 771–775.
- [38] Brink C., Andersen L.H., Hvelplund P. Laser photodetachment of  $C_{60}^-$  and  $C_{70}^-$  ions cooled in a storage ring. *J. Chem. Phys. Lett.*, 1995, Vol. 233, pp. 52–56.
- [39] Wang X.B., Ding C.F., Wang L.S. High Resolution Photoelectron Spectroscopy of  $C_{60}^-$ . *J. Chem. Phys.*, 1999, Vol. 110, pp. 8217–8220.
- [40] Wang L.-S., Conceicao J., Changmin J., Smalley R.E. Threshold photodetachment of cold  $C_{60}^-$ . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, Vol. 182, pp. 5–11.
- [41] Boltalina O.V., Sidorov L.N., Borschevsky A.Y., Sukhanova E.V., Skokan E.V. Electron affinities of higher fullerenes. *Rapid. Commun. Mass Sp.*, 1993, Vol. 7, no. 11, pp. 1009–1011.
- [42] Opitz A., Bronner M., Brütting W. Electronic properties of organic semiconductor blends: Ambipolar mixtures of phthalocyanine and fullerene. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, Vol. 90, p. 212112(3).
- [43] Tychin A.V., Popov S.V., Bokova A.M. A finite-length capped single-walled carbon nanotube (5,5) under an applied electric field. 1<sup>st</sup> International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2014”: St. Petersburg, Russia, 2014, March 25–27, pp. 41–42.
- [44] Zhao J., Han J., Lu J.P. Work function of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles. *Phys. Rev. B.*, 2002, Vol. 65, no. 19, p. 193401(4).
- [45] Pudlak M., Pincak R. Energy gap between highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital in multiwalled fullerenes. *Phys. Rev. A*, 2009, Vol. 79, p. 033202(5).
- [46] Lee S.M., Nicholls R.J., Nguen-Manh D., Pettifor D.G., Briggs G.A.D., Lazar S., Pankhurst D.A., Cockayne D.J.H. Electron energy loss spectra of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, Vol. 404, pp. 206–211.
- [47] Beu T.A. Electronic structure calculations of peanut-shaped  $C_{60}$  polymers. *J. of Optoelectronics and Adv. Materials*, 2006, Vol. 8, no. 1, pp. 177–180.
- [48] Ouyang M., Huang J.-L., Lieber C.M. Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 2002, Vol. 35, pp. 1018–1035.
- [49] Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Lieber C.M. Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 2794–2809.
- [50] Bormontov E.N., Ganin A.A., Bityutskaya L.A. Ionization energy oscillations in metallic and semiconducting nanotubes of ultra small diameters. *Proceedings of SPIE.*, 2012, Vol. 8700, p. 870011(9).
- [51] Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, Vol. 97, p. 216803.
- [52] Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Artyukh A.A. Novel graphene-based nanostructures: physicochemical properties and applications. [Chernozatonskij L.A., Sorokin P.B., Artyukh A.A. Novye nanostruktury na osnove grafena: fiziko-khimicheskie svoystva i prilozheniya]. *Uspehi khimii – Russian Chemical Reviews*, 2014, Vol. 83, no. 3, pp. 251–279.

[53] Sorokin P.B., Chernozatonskii L.A. Semiconductor nanostructures based on graphene. [Sorokin P.B., Chernozatonskij L.A. Poluprovodnikovye nanostruktury na osnove grafena]. *Uspehi fizicheskix nauk — Success of the physic sciences*, 2013, Vol. 56, no. 2, pp. 105–122.

[54] Musatov A.L., Izrael'yants K.R., Chirkova E.G. Influence of cesium atoms on the field electron emission from multi-walled carbon nanotubes. [Musatov A.L., Izrael'yanc K.R., Chirkova E.G. Vliyanie atomov ceziya na avtoe'lektronnuyu e'missiyu iz mnogostennyx uglerodnyx nanotrubok]. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 2014, Vol. 56, no 4, P. 806–810.

[55] Hong L., Xu S., Liu W., Sun Y., Liu X., Zheng X., Li S., Zhang Q., Zhu Z., Zhang X., Dong C., Li C., Yuan G., Mimura H. Modulation of the work function of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by alkali-metal adsorption: A theoretical study. *Phys. Lett. A.*, 2013, Vol. 377, no. 38, pp. 2676–2680.

[56] Haufler R.E., Wang L.-S., Chibante L.P.F., Changming J., Conceicao J., Chai Y., Smalley R.E. Fullerene triplet state production and decay: R2P1 probes of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in a supersonic beam. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, Vol. 179, pp. 449–454.

[57] Fowler P.W., Batten R.C., Manolopoulos D.E. The higher fullerenes: a candidate for the structure of C<sub>78</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, Vol. 87, pp. 3103–3104.

[58] Fowler P.W. Three Candidates for the structure of C<sub>84</sub>. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1991, Vol. 87, pp. 1945–1946.

[59] Ingerslev Jørgensen H.I., Grove-Rasmussen K., Wang K.-Y., Blackburn A.M., Flensberg K., Lindelof P.E., Williams D.A. Singlet-triplet physics and shell filling in carbon nanotube double quantum dots. *Nat. Phys.*, 2008, Vol. 4, pp. 536–539.

[60] Glushkov G.I., Tuchin A.V., Popov S.V., Bityutskaya L.A. Size-dependent magnetism and optical Magnetization reversal of transition metal Silicides nanostructures. [Glushkov G.I., Tuchin A.V., Popov S.V., Bityuckaya L.A. Razmernyj magnetizm i opticheskoe peremagnichivanie nanostruktur silicidov perexodnyx metallov]. *Izvestiya vuzov. E'lektronika — Proceedings of universities. Electronics*, 2014, Vol. 108, no. 4, pp. 11–14.

[61] Sigov A.S., Bityutskaya L.A., Bogatkov E.V., Veligura G.A., Grechkina M.V., Darinsky B.M., Lazarev A.P., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Tuchin A.V. All-optical magnetization reversal in Si-Ni nanostructures. [Sigov A.S., Bityuckaya L.A., Bogatkov E.V., Veligura G.A., Grechkina M.V., Darinskij B.M., Lazarev A.P., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Tuchin A.V. Polnost'yu opticheskoe peremagnichivanie v nanostrukturax Si-Ni]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika — Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2013, no. 1, pp. 102–107.

[62] Sigov A.S., Darinskiy B.M., Bityutskaya L.A., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Grechkina M.V., Lazarev A.P., Veligura G.A., Tuchin A.V., Bogatkov E.V. Recording of information in nanostructures of transition metal silicides. *Proceeding of SPIE*, 2012, Vol. 8700, p. 46(7).

Тучин Андрей Витальевич, аспирант физического факультета Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация  
E-mail: a.tuchin@bk.ru

Tuchin Andrey Vitalievich, graduate student, Faculty of Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation  
E-mail: a.tuchin@bk.ru

Битюцкая Лариса Александровна, доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, кандидат химических наук, доцент, г. Воронеж, Российская Федерация  
E-mail: me144@phys.vsu.ru

Bityutskaya Larisa Aleksandrovna, Associate Professor, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Faculty of Physics, Voronezh State University, Candidate of chemistry science, docent, Voronezh, Russian Federation  
E-mail: me144@phys.vsu.ru

*Попов Сергей Владимирович, аспирант физического факультета Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация  
E-mail: me144@phys.vsu.ru*

*Popov Sergey Vladimirovich, graduate student, Faculty of Physics, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation  
E-mail: me144@phys.vsu.ru*

*Бормонтюв Евгений Николаевич, заведующий кафедрой физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор, г. Воронеж, Российская Федерация  
E-mail: me144@phys.vsu.ru*

*Bormontov Evgeniy Nikolaevich, Head of the Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics, Voronezh State University, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Voronezh, Russian Federation  
E-mail: me144@phys.vsu.ru*