

На правах рукописи

Батурин Владимир Сергеевич

**Структура, стабильность и термодинамические
свойства нанокластеров**

Специальность 01.04.02 — теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2014

Работа выполнена в федеральном государственном учреждении науки Физическом институте им П. Н. Лебедева РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Успенский Юрий Алексеевич

Официальные оппоненты: **Рыжов Валентин Николаевич**,
доктор физико-математических наук,
Институт физики высоких энергий
им. Л. Ф. Верещагина РАН, г. Троицк,
заместитель директора
Маслова Наталья Сергеевна,
доктор физико-математических наук,
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, г. Москва
доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии РАН, г. Троицк

Защита состоится 16 февраля 2015 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.02 при Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П. Н. Лебедева РАН.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте
www.lebedev.ru/

Автореферат разослан «__» декабря 2014 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации «15» декабря 2014 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.023.02, д.ф.-м.н.

Я. Н. Истомин

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Изучение нанокластеров — частиц с размерами 1–100 нм — представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки о конденсированном состоянии, так и для практических применений. Занимая промежуточное положение между молекулами и объемными образцами, наночастицы зачастую отличаются от них уникальными физическими, химическими и биологическими свойствами. Нанокластеры — чрезвычайно богатый класс объектов. Их многообразие определяется несколькими факторами. Во-первых, они могут быть синтезированы из материалов различной химической природы (известны кластеры из металлов, полупроводников, оксидов металлов, полимеров, органических соединений и т. д.) Во-вторых, поверхность кластера может быть модифицирована множеством способов в соответствии с теми свойствами, которые требуются в приложениях. Здесь же можно добавить, что кластеры могут существовать как в свободном состоянии, так и в коллоидных растворах или на подложке. Описанное разнообразие и необычность свойств нанокластеров открывают широкие перспективы для их приложений, требующих, в свою очередь, разработки корректного теоретического описания их свойств.

Объектами настоящего исследования являются кластеры из кремния и алюминия. С точки зрения приложений, разработка устройств на основе кремниевых кластеров во-первых, отвечает общей тенденции к миниатюризации элементной базы электроники, а во-вторых, обеспечивает совместимость с доминирующей в микроэлектронике технологией производства, основанной на кремнии. Помимо технологических преимуществ, кластеры кремния интересны тем, что в отличие от объемного кремния, материала с непрямой полупроводниковой щелью, в них наблюдается фотолюминесценция в оптическом диапазоне. Большой квантовый выход (около 50% для частиц размером ~ 1 нм) открывает путь к созданию квантового генератора на основе кремния. Важно отметить, что остальные базовые приборы нанофотоники, основанные на кремнии — волноводы, детекторы и модуляторы — уже существуют [1]. Кластеры алюминия дают еще один яркий пример различия свойств наночастиц и объемных твердых тел. В 1995 году в них была обнаружена сверхпроводимость [2]. И хотя явление сверхпроводимости наблюдается и в объемном алюминии ($T_C = 1.2$ K), существуют экспериментальные указания [3] на то, что температура сверхпроводящего перехода в кластерах намного выше ($T_C \approx 200$ K).

На данный момент последовательного теоретического описания указанных явлений не существует. Однако, ясно, что главным фактором изменения свойств при переходе к нанометровым масштабам являются качественные изме-

нения электронного спектра. Электронный спектр, в свою очередь, как и другие микроскопические свойства, определяется расположением атомов в системе. На данный момент экспериментальная идентификация атомной структуры кластеров — задача нетривиальная [4], и число надежных данных очень ограничено. Поэтому, часто единственным источником данных о структуре является численное моделирование.

До недавних пор в теоретических исследованиях свойств кластеров использовались априорные предположения об их атомной структуре. Обычно применялась либо процедура простого вырезания частиц из объемной кристаллической структуры, либо соображения симметрии в случае очень малых кластеров с 4-50 атомами. Однако, когда число атомов невелико, структура может отличаться от кристаллической, и не обязательно быть высокосимметричной. Поэтому задача определения структуры кластеров, отвечающей минимуму энергии, без введения каких-либо априорных предположений является актуальной.

Во многих физических и физико-химических методах синтеза, таких как CVD-процесс (химическое осаждение из газовой фазы) или лазерная абляция, кластеры создаются не по-отдельности, а большими группами (ансамблями). Для приложений важно, чтобы разброс параметров в ансамбле кластеров был минимальным. Изучение условий, при которых однородность достижима, а также общих особенностей ансамбля кластеров и поведения его при изменении температуры представляет несомненный практический интерес.

Имея обширные данные по структурам и энергиям стабильных кластеров и их изомеров, можно в рамках теории функционала плотности проследить изменения электронного спектра в кластерах. В частности, интерес представляет влияние структурных особенностей частицы на ширину щели, определяющую ее оптические свойства. Выяснение этих закономерностей позволит приблизиться к пониманию механизма люминесценции в нанокластерах кремния.

Помимо фотолюминесценции, другим интересным свойством, определяемым электронным спектром, является сверхпроводимость в кластерах алюминия, которая, в связи с малыми размерами частиц, имеют ряд особенностей, по сравнению со сверхпроводимостью в объемных образцах. Изучение этих особенностей, в частности, влияния конечности числа частиц на температуру перехода, может привести к созданию сверхпроводников с рекордно высокими T_C .

Целями данной работы является изучение атомных структур нанокластеров кремния на примере группы кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m = 0 \dots 11$), исследование фазового состава ансамбля кластеров, установление взаимосвязи между структурой кластера и его электронным спектром, а также исследования влияния характеристик электронного спектра на сверхпроводящие свойства в металлических кластерах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Используя эволюционный метод глобальной оптимизации в сочетании с первопринципными расчетами энергии, найти и проанализировать стабильные структуры группы кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$.
2. Для выделения структурных изомеров построить схему топологической классификации конфигураций атомов. Определить и проанализировать структуры низколежащих кластеров-изомеров.
3. Проанализировать фазовый состав ансамбля кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ для различных концентраций пассивирующего газа и произвольной температуры.
4. Исследовать связь между электронной структурой кластера и его свойствами: стабильностью, атомной конфигурацией и сверхпроводимостью. Изучить влияние притягивающего межэлектронного взаимодействия типа БКШ на электронную теплоемкость металлического кластера.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Определены оптимальные структуры и электронные спектры кластеров кремния, пассивированных водородом $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m = 0 \dots 11$). Найдено, что оптимальная структура кластеров существенно изменяется при увеличении степени пассивации m .
2. Установлено, что при увеличении степени пассивации водородом уменьшается ширина валентной зоны в электронном спектре кластеров. Эта особенность обусловлена уменьшением эффективной размерности кластеров — от компактной структуры Si_{10} к разветвленной цепочке в кластере $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$.
3. Проанализирована зависимость среднего координационного числа атомов кремния в равновесных структурах кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ от количества атомов водорода в кластере. При $m \geq 6$ каждый атом кремния имеет 4 соседа, что соответствует наиболее энергетически выгодной sp^3 -гибридизации и отсутствию оборванных связей. Эта структурная особенность стабилизирует кластеры и коррелирует с увеличением полупроводниковой щели в их электронном спектре.
4. Разработана схема топологической классификации, позволяющая из имеющегося набора структур выделить конфигурации, различающиеся по топологии связей. Этот метод использован для определения топологически неэквивалентных низколежащих кластеров-изомеров. Обнаружено, что с ростом степени пассивации разности энергий между низколежащими

кластерами-изомерами уменьшается, что связано с большей «рыхлостью» высокопассивированных кластеров.

5. Проанализирован фазовый состав ансамбля кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ при произвольном среднем числе молекул H_2 , приходящимся на кластер ($N(\text{H}_2)$). Установлено, что при $T = 0$ К ансамбль либо однороден (при $N(\text{H}_2) = 0, 7, 8, 10, 11$), либо представляет собой бинарную смесь. При конечной температуре ансамбль всегда неоднороден. В нем, кроме кластеров с оптимальной структурой, в значительном количестве присутствуют кластеры-изомеры.
6. Изучено поведение теплоемкости кластеров с парным притягивающим электронным взаимодействием типа БКШ и оболочечной структурой электронного спектра. Установлено, что при увеличении кратности вырождения верхней заполненной оболочки, положение пика в теплоемкости как функции температуры, сдвигается в область больших температур. Этот результат коррелирует с ростом температуры перехода в сверхпроводящее состояние при увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми в объемных сверхпроводниках.

Научная новизна и практическая значимость

1. Впервые проведена глобальная структурная оптимизация всего ряда кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с $m = 0, \dots, 11$, что соответствует диапазону от непассивированного кластера Si_{10} до кластера с максимальной степенью пассивации $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$. Предложен подход, объясняющий влияние степени пассивации на среднее число связей кремний-кремний в структуре кластера.
2. Разработана схема классификации атомных конфигурации по топологии их межатомных связей. С помощью этой схемы, примененной к промежуточным результатам эволюционного вычисления, определены низкоэнергетические кластеры-изомеры.
3. Проанализирован фазовый состав равновесного ансамбля кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m = 0, \dots, 11$). Показано, что однородность в такой системе может быть достигнута только при нулевой температуре и строго определенных концентрациях пассивирующего газа. Эти результаты могут быть использованы для интерпретации результатов измерений, выполненных для больших массивов кластеров кремния.
4. Установлен механизм влияния пассивации на свойства электронного спектра кластеров. Во-первых, из-за насыщения разорванных связей атомами водорода, при росте пассивации увеличивается ширина фундаментальной

щели. Во вторых, из-за эффективного уменьшения размерности кластера уменьшается ширина его валентной зоны.

5. С помощью метода точной диагонализации модельного гамильтониана показано, что парное притягивающее взаимодействие электронов типа БКШ приводит к появлению пика в теплоемкости кластеров. Этот результат согласуется с экспериментальными калориметрическими данными, полученными для кластеров алюминия. Также изучено влияние свойств спектра и четности числа электронов на поведение пика в теплоемкости.

Достоверность изложенного в диссертации материала обеспечивается использованием хорошо апробированных численных методов и программных средств, соответствием результатов полученных численными и аналитическими методами, а также сопоставлением с имеющимися в научной литературе экспериментальными и теоретическими результатами.

Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на семинарах ФИАН, ИФВД и ИСАН, а также на следующих конференциях:

1. Realistic Theories of Correlated Electrons in Condensed Matter, Moscow-Volga, 2010.
2. 4-я Всероссийская молодежная конференция «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики» Москва, 2011 г.
3. Towards reality in nanoscale materials V (2012) and VII (2014), Levi, Finland
4. 47-я Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, С.-Петербург, 2013 г.
5. XXV IUPAP Conference on Computational Physics, 2013, Moscow
6. 5th Workshop on Evolutionary Crystal Structure Prediction using the USPEX Code, 2013, Guilin, China
7. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow, 2014

Личный вклад. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных работах, 3 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 7 — в тезисах докладов. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Полный объем диссертации **103** страниц текста с **40** рисунками. Список литературы содержит **69** наименований.

Основное одержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, отмечается научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава представляет обзор современного состояния проблемы поиска оптимальной структуры кластеров и существующих подходов к ее решению. Для теоретического изучения необычных свойств кластеров, необходимо знать как в этих частицах расположены атомы. Отмечается, что число экспериментальных данных по определению атомной структуры кластеров очень мало. Это объясняется как трудностью получения большого числа идентичных кластеров, так и высокими требованиями к разрешению приборов. Наиболее надежным источником информации о структуре являются теоретические методы глобальной оптимизации, цель которых — найти расположение атомов, отвечающее минимуму полной энергии кластера (оптимальную структуру).

В пункте 1.2.1 проанализированы проблемы, возникающие при изучении поверхности потенциальной энергии, как функции, заданной в конфигурационном пространстве положений атомов. Поскольку оптимизируемым параметром является энергия кластера, в пункте 1.2.2 кратко описываются используемые подходы к вычислению полной энергии атомных систем. Их можно разделить на эмпирические, полуэмпирические и первопринципные. Первая группа методов обычно подразумевает использование классических потенциалов. Эти методы являются наиболее быстрыми и наименее точными. Полуэмпирические способы являются упрощением квантовомеханических уравнений и характеризуются необходимостью введения параметров, определяемых из экспериментов. !!!В качестве примеров дается описание методов пренебрежения перекрыванием атомных орбиталей [5–8], поскольку они наиболее широко используются в квантовой химии и расчетах кластеров (в особенности, методы AM1 [9] и PM3 [10]). Первопринципные методы являются наиболее точными и трудоемкими. К ним относятся методы теории функционала плотности, используемые в диссертационной работе и описанные в главе 2.

Используя тот или иной метод вычисления энергии кластера, можно применять различные алгоритмы глобальной оптимизации. В пункте 1.2.3 приведено описание методов имитации отжига [11], *basin-hopping* [12] и метадинами-

ки [13]. На сегодняшний день наибольшей популярностью пользуются различные вариации генетических алгоритмов. К ним относится и используемый нами эволюционный алгоритм.

После обсуждения различных способов глобальной оптимизации, в разделе 1.3 приводятся несколько примеров поиска оптимальных структур кластеров кремния, выполненных с использованием вышеупомянутых методов, начиная от самых ранних подходов, когда сравнивалась энергия пробных структур, построенных из соображений симметрии [14], и заканчивая современными расчетами, комбинирующими генетический алгоритм с полуэмпирическими методами [15]. В конце главы приводятся существующие экспериментальные данные по структурам кластеров.

Используемые в диссертационной работе теоретические и вычислительные методы изложены во **второй** главе. Для получения оптимальной структуры кластеров был выбран эволюционный алгоритм, реализованный в программном коде USPEX [16, 17]. Его описанию посвящен раздел 2.1. В основе его работы лежит идея имитации биологического процесса естественного отбора. Данный подход успешно применяется для предсказания структур твердых тел, поверхностей и кластеров [18, 19]. Важными этапами работы эволюционного алгоритма являются вычисление энергии системы, а также ее локальная оптимизация. Для этого USPEX использует внешний код, выбор которого определяется балансом между точностью и быстродействием. Наиболее широко используемыми и универсальными являются методы теории функционала плотности (ТФП). Методы ТФП были использованы нами также в исследовании электронной структуры кластеров.

Раздел 2.2 посвящен изложению теории функционала плотности, представляющий собой теоретическую основу для первопринципных расчетов. Здесь также описаны используемые в диссертационной работе приближения для обменно-корреляционной энергии, метод суперъядер, разложение по базису плоских волн и метод первопринципного псевдопотенциала.

Важным этапом эволюционного расчета является локальная оптимизация структур-кандидатов. В разделе 2.3 описываются квазиньютоновские методы локальной оптимизации и, в частности, применяемый нами метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS).

В **третьей** главе приводятся результаты эволюционного поиска оптимальных структур кластеров из чистого кремния: Si_7 , Si_{10} , а также кластеров, пассивированных кремнием $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с $m = 1 \dots 11$. Значительное внимание уделяется не только конфигурациям, соответствующим минимальной энергии, но и метастабильным структурам. Описывается метод обработки промежуточных данных

эволюционного алгоритма, позволяющий выделить структурные изомеры исследуемых соединений.

В разделе 3.1 приведены параметры эволюционного расчета. Размер поколений равнялся 40 представителям. Размер первого поколения брался в 2–3 раза большим, поскольку на этапе инициализации происходит случайная выборка и здесь наиболее важно, чтобы алгоритмом была исследована как можно большая часть пространства атомных конфигураций. При оценке и релаксации каждого поколения использовалось постепенное увеличение точности в 5 этапов, каждый из которых представлял собой первопринципный расчет, выполненный в программе Quantum ESPRESSO [20]. Размер вакуумного слоя между кластерами в методе суперъячеек $10 \text{ \AA}$. Релаксация велась до достижения точности в $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ry}$ по энергии, при этом силы, действующие на атомы не превосходили $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ry}/a_0$. Ошибка самосогласованного расчета энергии электронов равнялась $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ry}$. Энергия обрезания в базисе плоских волн — 20 Ry . Для обменно-корреляционной энергии использовалось локальное приближение (LDA).

В разделе 3.2 изложен реализованный в диссертации метод классификации структур-кандидатов, основанный на спектральной теории графов [21]. Этот метод был использован как для уточнения эволюционных расчетов, так и для изучения изомеров кластеров. Он позволяет ввести топологическую характеристику структуры, позволяющую весь массив структур-кандидатов разбить на классы топологической эквивалентности. В основе метода лежит анализ матрицы смежности графа, соответствующего кластеру. В наиболее простом варианте, элемент этой матрицы a_{ij} , где i и j — номера вершин, равен единице, если между i -м и j -м атомами существует связь, и нулю, если связи нет, или при $i = j$. При этом наличие или отсутствие связи определяется расстоянием между соответствующими атомами. Сама же мера близости структур вводится через решение задачи на собственные значения матрицы смежности. Расстояние между структурами определяется как евклидово расстояние между собственными векторами, соответствующими максимальным собственным числам матриц смежности этих структур.

Поскольку в ходе эволюционного расчета необходимо обработать несколько десятков поколений, то, учитывая, что число структур в одном поколении равнялось 40–50, в общей сложности для вычисления одной оптимальной структуры нужно выполнить около 2000 первопринципных расчетов. В связи с вычислительной сложностью, их точность приходится выставлять относительно невысокой, чтобы весь расчет укладывался в разумное время. Зачастую, невысокая точность приводила к ошибкам, особенно в тех случаях, когда для кластеров характерно наличие большого количество низколежащих по энергии изомеров.

Решением этой проблемы стало использование топологической классификации. С помощью нее выбирались наиболее низколежащие топологически различные структуры и пересчитывались с большой точностью.

В разделе 3.3. приводятся и анализируются наилучшие структуры кластеров Si_7 и $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$. Структура кластера Si_7 была многократно изучена теоретически как с помощью эмпирических потенциалов, так и с помощью первопринципных подходов [14,15,22]. Структуры, найденные в этих работах совпадают с точностью до небольшой поправки к длинам связей и согласуются с найденной нами (рис.1)

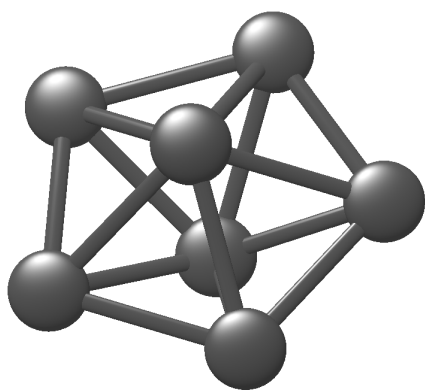


Рис. 1: Оптимальная структура Si_7

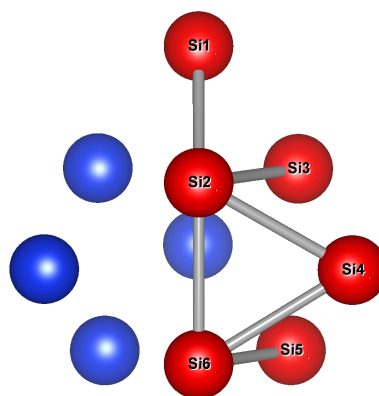


Рис. 2: «Неприводимые» связи в структуре Si_{10} — отрезки, не переходящие друг в друга под действием операций симметрии

Отмечено, что у атомов в вершинах пирамид по 5 связей, что является необычным для стандартной химии. Это объясняется тем, что электронное облако не локализовано вдоль соединяющей атомы прямой, т. е. наблюдается отклонение от наиболее часто встречающейся и более энергетически выгодной схемы, когда кремний соединен с четырьмя соседними атомами по схеме σ -связи, образованной sp^3 -гибридизованными электронами внешней оболочки.

Далее представлено исследование влияние пассивации на структуру малых кластеров на примере ряда $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, где m (степень пассивации) пробегает ряд $0 \dots 11$. Оптимальные структуры этих кластеров показаны на рисунке 3. Кластер Si_{10} имеет вид треугольной призмы, у которой напротив основания и каждой из боковых граней расположено по атому кремния. Группа симметрии — C_{3v} . Так же как и в Si_7 , видно наличие больших координационных чисел у атомов кремния. В отличие от кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с $m \geq 6$, где длины связей Si-Si с большой точностью совпадают, в кластере Si_{10} число различных расстояний равно 6. Разброс в расстояниях свидетельствует о невозможности однозначного определения длины связи для этого кластера.

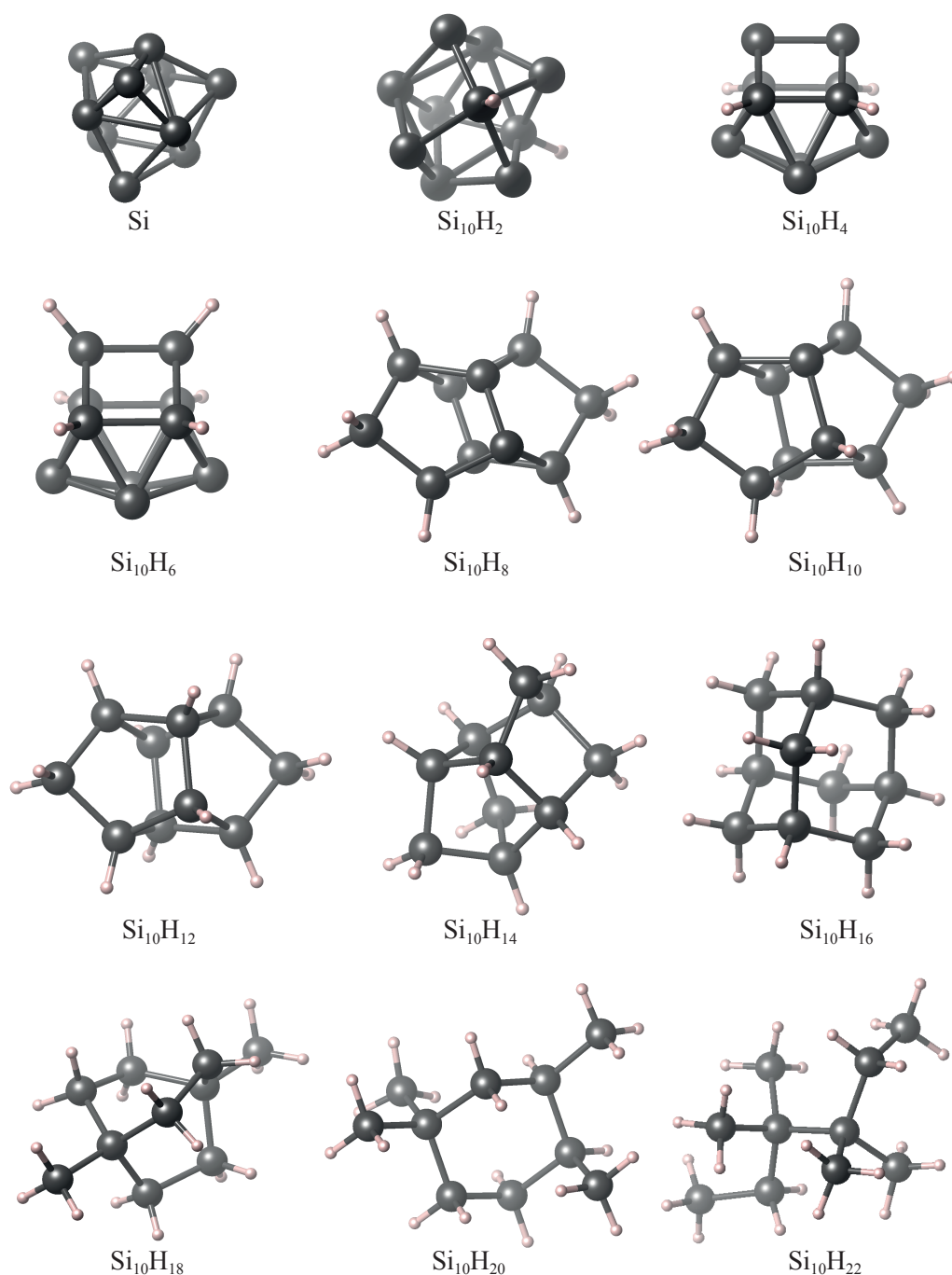


Рис. 3: Оптимальные структуры кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$

При рассмотрении пассивированных структур отмечается большая изменчивость структур при изменении числа атомов водорода. Отдельно рассмотрен кластер $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, который, кроме высокой симметрии (группа тетраэдра, T_d), примечателен тем, что его можно получить путем «вырезания» из алмазной решетки, соответствующей объемному кремнию и присоединения атомов водорода к разорванным связям. Эту структуру использовали в большинстве случаев при теоретических исследованиях микроскопических свойств малых кремниевых кластеров в отсутствие данных о расположении атомов [23, 24]. Что каса-

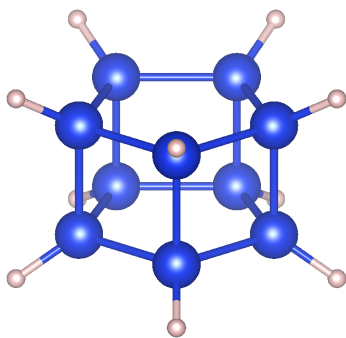


Рис. 4: Одна из возможных структур кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$, реализующая четырехкратную координацию всех атомов кремния

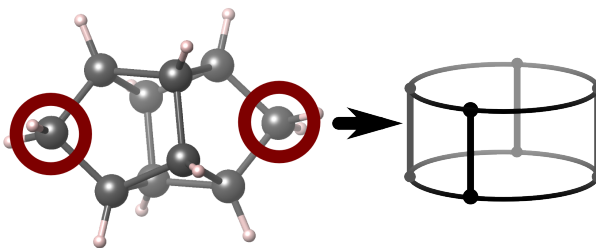


Рис. 5: При сопоставлении графа структуре ребрам будут соответствовать цепочки из связей Si-Si. Обведенные атомы, лежащие на цепочках не образуют вершин в графе.

ется экспериментальных данных, на сегодняшний день такие кластеры синтезированы не были, хотя существует аналогичный кластер на основе углерода $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, адамантан [25]. Максимальная степень пассивации достигается в кластере $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$. При попытке поиска оптимальной конфигурации с числом атомов водорода, большим 22-х, алгоритм не находит связной конфигурации и в результате получается кластер $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ и отдельные молекулы водорода.

Далее производится анализ зависимости координационных чисел атомов кремния от степени пассивации кластера. В последовательности $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ – $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ у всех атомов кремния по 4 соседа. Геометрически, четырехкратная координация может существовать и при меньшей степени пассивации. Например, для кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$ можно вообразить структуру, показанную на рис. 4. В наиболее низкоэнергетичной фазе кремний образует алмазную решетку, в которой четыре связи у каждого атома направлены вдоль отрезков идущих от центра тетраэдра к его вершинам. Угол между любыми двумя связями приблизительно равен $109^\circ 28'$ (тетраэдрический угол). При некоторых предположениях, справедливых для обширного класса структур, показано, что, существует m' , такое что в кластерах Si_nH_{2m} , $m < m'$ смежные связи не могут быть направлены под тетраэдрическим углом если требовать четырехкратной координации.

Для этого каждой структуре ставится в соответствие граф, где за ребра принимаются не связи между атомами, а цепочки из связей без ветвления (рис. 5). Предполагая, что получившийся граф является планарным, что справедливо для всех рассматриваемых в диссертации кластеров, можно показать, что любую структуру $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ можно представить в виде соединенных минимальных циклов, соответствующих граням планарного графа (аналогичных панелям на

футбольном мяче), а среднее число атомов в одном цикле равно

$$n_{\text{av,cycl}} = \frac{4n - 2m}{n - m + 2}, \quad (1)$$

где n — число атомов кремния (в рассматриваемых кластерах $n = 10$). Это выражение для $m = 6$ и дает 4.7 атомов на цикл. Соответственно, если цикл плоский, средний угол между связями составляет $180^\circ - 360^\circ / 4.7 \approx 103^\circ$. В случае $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$ средний угол будет равняться 96° . Учитывая, что большая часть циклов не плоские, сделанная оценка носит характер верхней границы среднего угла между атомами. Из этих соображений следует, что если требовать четырехкратную координацию, то большинство циклов в кластере $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ будут пятиугольными, а в $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$ — четырехугольниками. Откуда делается вывод, что в $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$ выигрыш за счет правильных углов перевешивает повышение энергии из-за «неправильных» координационных чисел.

В разделе 3.4 рассматривается получение структур низколежащих по энергии изомеров, т.е. кластеров с одинаковым химическим составом, но различным расположением атомов. Различают структурные и пространственные изомеры. Последние так же называются стереоизомерами. В структурных изомерах разная топология связей, в то время как стереоизомеры при одинаковом строении отличаются ориентацией связей друг относительно друга.

В диссертационной работе с помощью метода топологической классификации исследуются структурные изомеры, лежащие не выше 0.2 эВ от наиболее стабильного кластера (основное состояние). На рисунке 6 представлены диаграммы, показывающие энергии основного состояния и первого структурного изомера на фоне энергий всех структур-кандидатов для кластеров Si_7 , Si_{10} , $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ и $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$. Для них же показаны и структуры первых изомеров.

Видно, что в основном, разность энергий между основным состоянием и первым изомером тем меньше, чем выше степень пассивации. Это объясняется тем, что при большой степени пассивации структура, в связи с уменьшением числа циклов в ней, имеет более «ветвистый» и «рыхлый» вид, что говорит о наличии большого числа мягких степеней свободы, в том числе и структурных.

В конце раздела указано, что полученные результаты, в основном, совпадают с ранее выполненными расчетами и результатами экспериментов. Отмечено, что случаи расхождения структур, полученных в диссертационной работе с вычислениями других авторов объясняются неточностями использованных ими методов (как правило, это полуэмпирические методы типа AM1 или PM3.)

В **четвертой главе** исследуется равновесное состояние ансамбля, состоящего из кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$. Физическая постановка задачи такова. Газ из N кластеров Si_{10} поступает в атмосферу пассивирующего молекулярного водорода с $N(\text{H}_2)$ молекулами, приходящимися на один кластер. В результате связыва-

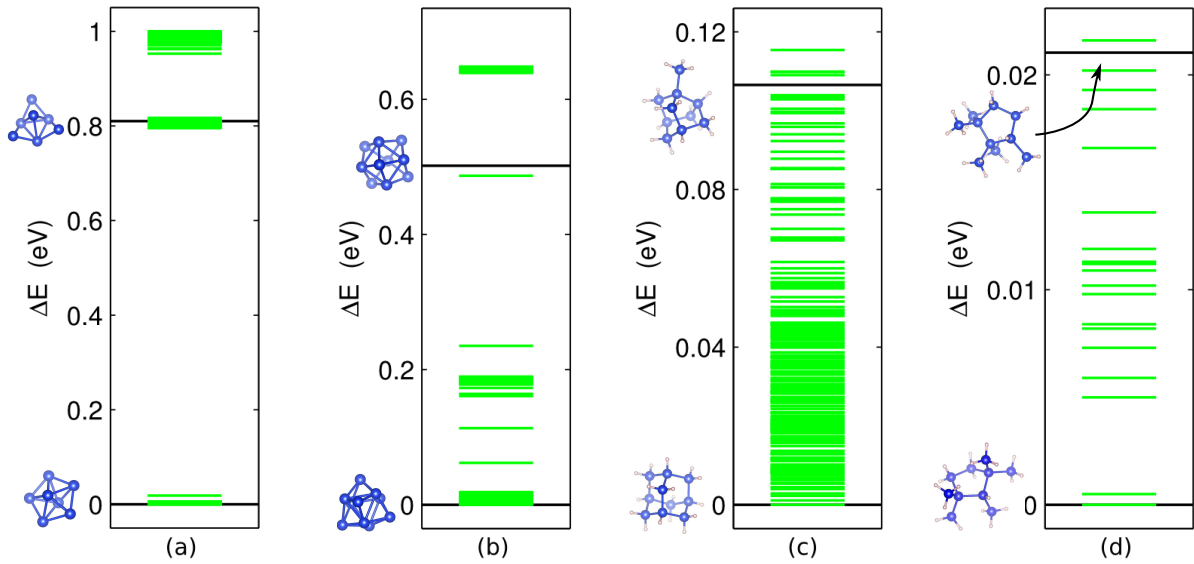


Рис. 6: Энергии кластеров (a) Si_7 , (b) Si_{10} , (c) $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ и (d) $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$. Энергии всех структур-кандидатов показаны зелеными штрихами, энергии стабильного кластера и первого изомера — черными линиями. Обратите внимание на различие в масштабах энергий.

Показаны соответствующие структуры

ния водорода кластерами получается, вообще говоря, неоднородный ансамбль кластеров с различными степенями пассивации. Задача — найти фазовый состав такого ансамбля, т. е. равновесное распределение концентраций этих кластеров при заданных концентрации водорода $N(\text{H}_2)$ и температуре. Очевидно, фазовый состав определяется соотношением полных энергий кластеров. Эти энергии были взяты из результатов описанного выше эволюционного расчета.

В разделе 4.1 рассматривается состав ансамбля при $T = 0$ К. Он определяется минимумом полной энергии ансамбля:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{m=0}^M \varepsilon_0(m) N_m. \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_0(m)$ — энергия основного структурного состояния кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, N_m — число кластеров со степенью пассивации m , а $M = 11$ — максимальная степень пассивации. В дальнейших рассуждениях мы будем использовать концентрации компонент ансамбля:

$$C_m = N_m/N. \quad (3)$$

Далее описываются граничные условия, задающие область возможных значений C_m . Во-первых, это условие нормировки, во вторых — фиксация общего числа связанных молекул водорода, и, в-третьих — очевидное условие неотрицательности концентраций:

$$\sum_{m=0}^M C_m = 1, \quad \sum_{m=0}^M m C_m = N(\text{H}_2), \quad C_m \geq 0. \quad (4)$$

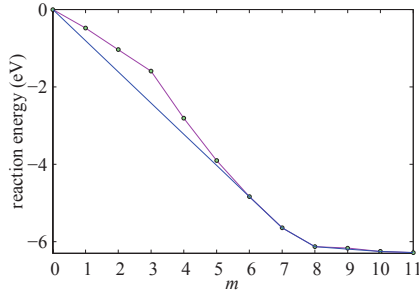


Рис. 7: Средняя энергия реакции равновесного ансамбля, как функция $N(\text{H}_2)$, совмещенная с энергиями реакции стабильных кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$

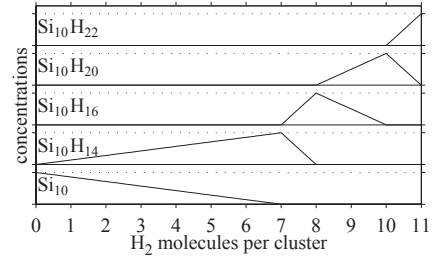


Рис. 8: Компоненты равновесного ансамбля при $T = 0$ К как функции $N(\text{H}_2)$. (Сплошные горизонтальные линии соответствуют $C_m = 0$, пунктирные — $C_m = 1$)

Задачу минимизации (2) можно писать в эквивалентной форме через минимизацию средней энергии реакции, которая дает более наглядную интерпретацию результатов. Энергия связи (или энергию реакции) одного кластера определяется как разность между его полной энергией и энергиями «голового» остова Si_{10} и суммарной полной энергии молекул водорода:

$$\varepsilon_R(m) = \varepsilon_0(m) - \varepsilon_0(m=0) - N(\text{H}_2)\varepsilon_0(\text{H}_2). \quad (5)$$

Средняя энергия реакции всего ансамбля выражается как:

$$\varepsilon_R = \sum_{m=0}^M \varepsilon_R(m) C_m. \quad (6)$$

Минимизация (6), с граничными условиями (4), является стандартной задачей линейного программирования и решается обычным симплекс-методом. Т. к. нас интересуют компоненты ансамбля, соответствующие всем возможным концентрациям $N(\text{H}_2)$, решением будет набор функций $C_m(N(\text{H}_2))$. На рисунке 7 изображен график средней энергии реакции равновесного ансамбля как функции $N(\text{H}_2)$, совмещенный с энергиями реакции отдельных кластеров. График является выпуклой ломаной огибающей множества $\varepsilon_R(m)$. Из него видно, что равновесный ансамбль может иметь только следующие компоненты: Si_{10} и $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ при $0 < N(\text{H}_2) < 7$, $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$ и $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ ($7 < N(\text{H}_2) < 8$), $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ и $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ ($8 < N(\text{H}_2) < 10$), или $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ и $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ ($10 < N(\text{H}_2) < 11$). Кластеры $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, которые не были перечислены, имеют энергию реакции, большую, чем средняя энергия ансамбля при $N(\text{H}_2) = m$, а значит их концентрации при нулевой температуре равны нулю. Это проиллюстрировано на рисунке 8, где изображены графики функций $C_m(N(\text{H}_2))$, имеющих значения, отличные от нуля. В пределах каждого из указанных выше интервалов изменения $N(\text{H}_2)$ концентрации компонентов ансамбля C_m изменяются линейно. Важно отметить, что если концентрация водорода в точности равна 0, 7, 8, 10 или 11, то ансамбль однородный

и состоит из кластеров Si_{10} , $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ или $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ соответственно. Кластеры $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с $0 \leq m \leq 6$ выпадают из ансамбля, поскольку имеют значительное число неспаренных электронов, занимающих орбитали оборванных связей.

В разделе 4.2 анализируется фазовый состав ансамбля при конечных температурах. При этом принимаются во внимание не только структуры основного состояния, но и структурные изомеры, отстоящие от них по энергии на $\Delta E \sim k_B T$. При оценке вклада колебательных степеней свободы учтено, что при температурах из интервала $\theta_{\text{Si-Si}} \leq T \ll \theta_{\text{Si-H}}$ (где $\theta_{\text{Si-Si}} \approx 500$ К, $\theta_{\text{Si-H}} \approx 1100$ — характерные частоты колебаний в связях Si-Si и Si-H, соответственно), вклад атомных колебаний можно считать независимым от вида кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, а значит он не влияет на составляющие ансамбля C_m .

В отличие от случая нулевых температур, при конечных T минимизировать нужно не полную энергию, а свободную энергию ансамбля, или, аналогично случаю $T = 0$ К, среднюю свободную энергию реакции:

$$f_R = \sum_{m=0}^M C_m [\varepsilon_R(m, T) + k_B T \ln C_m] + k_B T \ln(N/e), \quad (7)$$

где $\varepsilon_R(m, T)$ — энергия реакции гидрогенизации при конечной температуре:

$$\varepsilon_R(m, T) = \varepsilon_R(m) - k_B T \ln \left\{ 1 + \sum_{k=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\Delta_k(m)}{k_B T} \right] \right\}, \quad (8)$$

выраженная через энергию реакции при нуле температур (5) и разности энергий между i -м изомером и основным состоянием: $\Delta_k(m) = \varepsilon_k(m) - \varepsilon_0(m)$ ($\varepsilon_k(m)$ — полная энергия k -го структурного изомера $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$.)

Наличие энтропийного слагаемого $k_B T \sum C_m \ln C_m$ делает задачу нелинейной. Для минимизации f_R (7) с дополнительными условиями на концентрации, совпадающими с (4) мы воспользовались методом внутренней точки [26]. Результаты оптимизации для случая $T = 500$ К представлены на рисунке 9.

Картина распределения компонент ансамбля (рис. 8) схожа с полученной для нулевой температуры, но имеется ряд существенных отличий. Первое — возникновение в ансамбле кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$ при $0 < N(\text{H}_2) < 7$, и $\text{Si}_{10}\text{H}_{18}$ при $8 < N(\text{H}_2) < 11$, которые отсутствовали при 0 К. Второе отличие связано с появлением в ансамбле изомеров, долю которых для каждой степени пассивации мы изобразили на этом же графике. И третье важное отличие, не заметное на рисунке 9, состоит в разрушении однородности имевшей место при $T = 0$ К и $N(\text{H}_2)=0, 7, 8, 10, 11$. При $T = 0$ К и $N(\text{H}_2) = 8$, как мы видим, концентрация $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, тоже близка к единице, однако на графике рис. 10, выполненного в

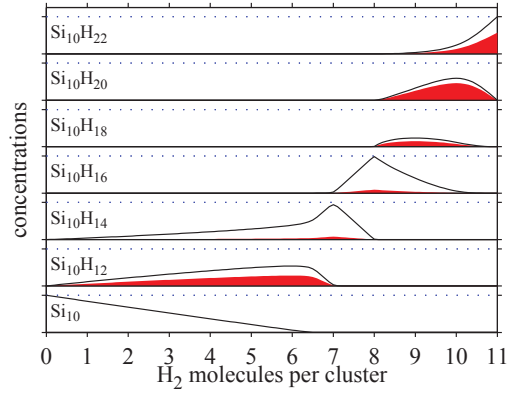


Рис. 9: Концентрации кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ как функции $N(\text{H}_2)$ в равновесном ансамбле при $T = 500$ К. Сплошные горизонтальные линии соответствуют $C_m = 0$, пунктирные — $C_m = 1$. Заливкой обозначена доля изомеров.

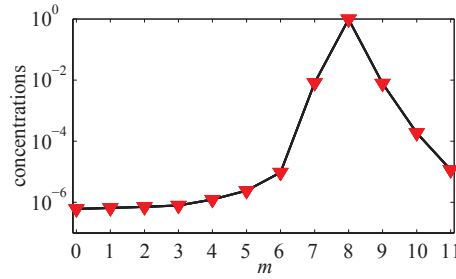


Рис. 10: Концентрации кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ в равновесном ансамбле при $T = 500$ К, соответствующие среднему числу молекул водорода $N(\text{H}_2)=8$

логарифмическом масштабе видно, что концентрации всех остальных кластеров отличны от нуля и лежат в пределах от 10^{-6} до 10^{-2} .

Для прояснения исчезновения однородности было использовано аналитическое рассмотрение. Рассмотрена ситуация, когда $N(\text{H}_2)=m_0$, где m_0 соответствует кластерам, образующим однородный ансамбль при нулевой температуре. Тогда можно сделать предположение, что кроме C_{m_0} ненулевыми являются лишь «соседние» концентрации — C_{m_0-1} и C_{m_0+1} . Физически это можно обосновать тем, что ансамбль, бывший однородным при $T = 0$ К теряет однородность в основном из-за отрыва от кластера одной молекулы водорода и присоединения его к другому кластеру, в то время как более сложные перераспределения водорода менее вероятны. Такую слабую неоднородность можно представить как

$$C_{m_0} = 1 - s, \quad (9)$$

где s — малая величина. Граничные условия (4), приводит к тому, что

$$C_{m_0-1} = C_{m_0+1} = s/2. \quad (10)$$

Условие минимальности f_R в этом случае сводится к экстремальности этой функции, а окончательное выражение для s имеет вид:

$$s = \left[1 + \frac{1}{2} \exp \left(-\frac{\Delta}{2k_B T} \right) \right]^{-1} \approx 2 \exp \left(-\frac{\Delta}{2k_B T} \right), \quad (11)$$

где символом Δ обозначено выражение

$$\Delta = \varepsilon_R(m_0 - 1, T) - 2\varepsilon_R(m_0, T) + \varepsilon_R(m_0 + 1, T). \quad (12)$$

Полученная аналитическая оценка весьма точна. Для $N(\text{H}_2)=8$ оптимизация методом внутренней точки дает $C_7 = 8.1 \cdot 10^{-3}$, $C_9 = 7.8 \cdot 10^{-3}$, и $C_8 = 0.9838$, в то время как из (11) имеем $C_7 = C_9 = 7.9 \cdot 10^{-3}$ и $C_8 = 0.9842$. Уравнение (11) также указывает на то, что стабильность ансамбля кластеров при увеличении температуры определяется знаком и значением величины Δ (12), которая является центральным приближением второй производной функции $\varepsilon_R(m, T)$ по m . Этот критерий близок к условию устойчивости системы к диффузии, определяемый второй производной энтропии по концентрации [27]

В разделе 4.3 сформулированы основные выводы главы 4.

Пятая глава посвящена изучению электронной структуры кластеров, ее закономерностей и роли в сверхпроводимости. В начале главы отмечается, что детали электронного спектра, такие как ширина полупроводниковой щели, а также плотность состояний на уровне Ферми играют ключевую роль в изучении необычных свойств кластеров.

В разделе 5.1 изучены корреляции между кон-шэмовским спектром и стабильностью кластеров. Для каждого из рассчитанных оптимальных кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ были вычислены плотности кон-шэмовских состояний, в которых были отмечены две особенности в изменении спектров кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с ростом m . Во-первых, с увеличением степени пассивации увеличивается полупроводниковая щель Δg — разность энергий между нижним незаполненным и верхним заполненным уровнями. Соответствующий график показан на рисунке 11. Видно, что при переходе к полностью пассивированным кластерам щель увеличивается приблизительно на 2 эВ, что коррелирует с энергиями реакции и наличием соответствующих кластеров в ансамбле. Вторая особенность — уменьшение ширины валентной зоны. Ширина валентной зоны W_{val} определена как

$$W_{\text{val}} = 2\sqrt{3} \left\{ \frac{\int dE \theta(E_F - E) N(E) (E - \bar{E})^2}{\int dE \theta(E_F - E) N(E)} \right\}^{1/2}, \quad (13)$$

где $\bar{E}$ — центр валентной зоны:

$$\bar{E} = \frac{\int dE \theta(E_F - E) N(E) E}{\int dE \theta(E_F - E) N(E)}. \quad (14)$$

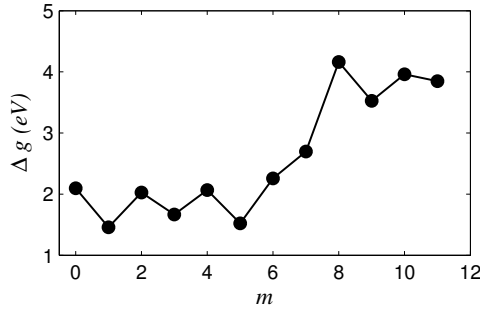


Рис. 11: Ширина щели в стабильных кластерах $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$.

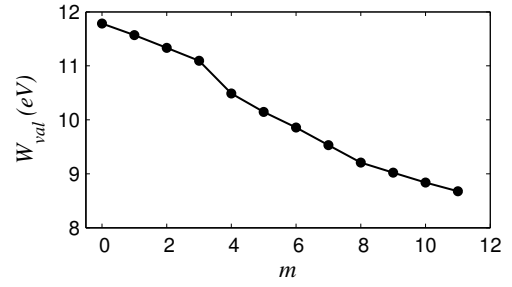


Рис. 12: Ширина валентной зоны в кластерах $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$.

На графике 12 видна монотонно убывающая зависимость W_{val} от степени пассивации m .

Кроме сравнения кластеров с различным составом нами так же были исследованы плотности состояний для изомеров. Однако каких либо существенных различий между основным состоянием и изомерами обнаружено не было.

В разделе 5.2 в качестве примера важности роли особенностей электронного спектра приводится исследование сверхпроводимости в малых кластерах алюминия. Косвенное свидетельство перехода в сверхпроводящее в таких кластерах состояние было получено при изучении теплоемкости отдельных кластеров алюминия [3], где показано, что у кластерных ионов Al_{45}^- и Al_{47}^- существует пик в теплоемкости при $T \approx 200 \text{ K}$. Авторы связывают этот пик с переходом в сверхпроводящее состояние. Если дело обстоит именно так, то этот результат примечателен не только тем, что критическая температура перехода намного выше таковой для объемных образцов, но и тем, что данное значение T_C является на сегодня рекордно высокой, причем важную роль играет то, что одночастичный спектр электронов имеет оболочечную структуру, аналогичную электронным оболочкам в атомах.

В вычислениях предполагалось, что в образовании сверхпроводящего состояния участвуют только электроны верхнего заполненного уровня (оболочки). Была разработана схема точной диагонализации матрицы гамильтониана электронов:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (15)$$

$$H_0 = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}, \quad H_{\text{int}} = - \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha,\beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{-\alpha}^{\dagger} a_{-\beta} a_{\beta}, \quad (16)$$

где H_0 – кинетическая энергия электронов, H_{int} – парное взаимодействие типа БКШ. Сама матрица строилась в базисе N -частичных функций, образованных из собственных состояний H_0 . Основная техническая трудность состояла в том, что матрица гамильтониана имеет очень большой размер, порядка $10^4 \times 10^4$. Нами

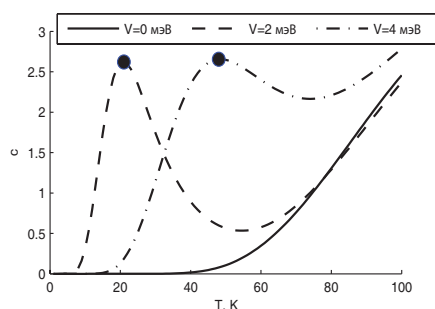


Рис. 13: Теплоемкость системы, рассчитанная при разных константах связи V

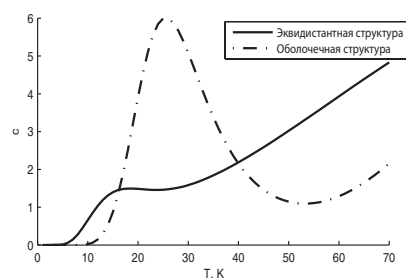


Рис. 14: Сравнение поведения теплоемкости для оболочечной и эквидистантной структур

был разработан способ, который позволил диагонализировать соответствующую матрицу за счет разбиения ее на блоки. Такое разбиение оказалось возможным благодаря «разреженности» матрицы, связанной со структурой взаимодействия БКШ. В результате нами были получены многочастичные энергетические уровни и построены функции теплоемкости для различных констант взаимодействия V (рис. 13) и одночастичных спектров (рис. 14).

Зависимость $C_V(T)$ на рис. 13 качественно согласуется с экспериментальными данными для кластеров Al_{45}^- и Al_{47}^- . На рис. 14 видно, что высокая кратность вырождения оболочек способствует увеличению T_C по сравнению с эквидистантным набором уровней, что согласуется с утверждением стандартной теории БКШ о роли плотности электронных состояний (ПЭС) в сверхпроводимости.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы, полученные в диссертационной работе.

Основные результаты и выводы

1. Определены и проанализированы оптимальные структуры и электронные спектры кластеров кремния, пассивированных водородом $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m = 0 \dots 11$). Устойчивые конфигурации существенно этих кластеров демонстрируют большую изменчивость структур при изменении степени пассивации m . Установлена зависимость среднего координационного числа атомов кремния от m . При $m \geq 6$ каждый атом кремния имеет 4 соседа, что соответствует наиболее энергетически выгодной sp^3 -гибридизации и отсутствию оборванных связей. Эта структурная особенность стабилизирует кластеры и коррелирует с увеличением полупроводниковой щели в кластерах.

2. С применением методов спектральной теории графов определены топологически неэквивалентные низкоэнергетические кластеры-изомеры. Обнаружено, что с ростом степени пассивации разности энергий между низколежащими кластерами-изомерами уменьшается, что связано с большей «рыхлостью» высокопассивированных кластеров.
3. Проанализирован фазовый состав ансамбля кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ при произвольном среднем числе пассивирующих молекул H_2 , приходящимся на кластер ($N(\text{H}_2)$). Установлено, что при $T = 0$ К ансамбль либо однороден (при $N(\text{H}_2) = 0, 7, 8, 10, 11$), либо представляет собой бинарную смесь. При конечной температуре ансамбль всегда неоднороден. В нем, кроме оптимальных структур, в значительном количестве присутствуют кластеры-изомеры.
4. Установлено, что при увеличении степени пассивации уменьшается ширина валентной зоны в электронном спектре кластеров. Эта особенность обусловлена уменьшением эффективной размерности кластеров — от компактной структуры Si_{10} к разветвленной цепочке в кластере $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$.
5. Изучено поведение теплоемкости кластеров с парным притягивающим электронным взаимодействием типа БКШ и оболочечной структурой электронного спектра. Установлено, что при увеличении кратности вырождения верхней заполненной оболочки положение пика в теплоемкости, как функции температуры, сдвигается в область больших температур. Это коррелирует с ростом температуры перехода в сверхпроводящее состояние при увеличении плотности электронных состояний на уровне Ферми в объемных сверхпроводниках.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи

1. Батурин В.С., Лосяков В. В. «О теплоемкости нанокластеров с оболочечной структурой», *ЖЭТФ* **139** в. 2 265 (2011)
2. V S Baturin, S V Lepeshkin, M V Magnitskaya, N L Matsko and Yu A Uspenskii, "Structural and electronic properties of small silicon clusters" *J. of Phys.: Conf. Series* **510** 012032 (2014)
3. V S Baturin, S V Lepeshkin, N L Matsko, Artem R Oganov and Yu A Uspenskii, "Prediction of the atomic structure and stability for the ensemble of silicon nanoclusters passivated by hydrogen" *EPL*, **106** 37002 (2014)

Тезисы конференций

1. Vladimir Baturin “On heat capacity of superconducting nanoclusters”, *Abstr. Towards Reality in Nanoscale Materials V* Levi, Finland, 20th–22nd February 2012, p. 57
2. В. С. Батурин, С. В. Лепешкин, Н. Л. Мацко «Расчет электронного спектра нанокластеров кремния» *Тез. докл. 47-й Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния*, 11 – 16 марта 2013 г., С.-Петербург, стр. 138
3. V S Baturin, S V Lepeshkin, N L Matsko “On stability of silicon nanoclusters passivated by hydrogen atoms” *Abstr. Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments*, 4th – 6th June 2013 Helsinki, Finland – Stockholm, Sweden, p. 49
4. S V Lepeshkin, V S Baturin, N L Matsko “Identification and study of the most stable clusters $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$, $m = 0 \dots 11$ ” *Abstr. Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments*, 4th – 6th June 2013 Helsinki, Finland – Stockholm, Sweden, p. 63
5. V. S. Baturin, S. V. Lepeshkin, N. L. Matsko, Yu. A. Uspenskii “On structural and electronic properties of small silicon nanoclusters” *Abstr. XXV IUPAP Conference on Computational Physics* August 20–24, 2013, Moscow, Russia, p.92
6. V. S. Baturin, S. V. Lepeshkin, N. L. Matsko, Yu. A. Uspenskii “Structural and electronic properties of small silicon clusters”, *Abstr. Towards reality in nanoscale materials VII*, Levi, Finland, 10th–12th February 2014, p.56
7. V. S. Baturin, S. V. Lepeshkin, N. L. Matsko, Yu. A. Uspenskii “Stability of clusters from evolutionary structural study” *Abstr. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM)*, Moscow, 29 June–3 July 2014 p. 458

Список литературы

1. NANOSILICON / под ред. V. Kumar. Elsevier, 2007.
2. Black C. T. Ralph D. C., M. Tinkham // *Phys.Rev.Lett.* 1996. Т. 76. С. 688.
3. et al. Cao B // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2008. Т. 52. С. 163–166.
4. L Billinge S. J., I. Levin // *Science.* 2007. Т. 316. С. 561.
5. Pople J. A. Santry D. P. Segal G. A. // *J. Chem. Phys.* 1965. Т. 43. С. S129.

6. Pople J. A. Segal G. A. // J. Chem. Phys. 1965. T. 43. C. 9136.
7. Pople J. A. Beveridge D. L. Dobosh P. A. // J. Chem. Phys. 1967. T. 47. C. 2026.
8. Dewar M. J. S. Thiel W. // J. Am. Chem. Soc. 1977. T. 69. C. 3858.
9. Dewar M. J. S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1985. T. 107. C. 3902.
10. P. Stewart J. J. // J. Comp. Chem. 1989. T. 10. C. 209–220.
11. Kirkpatrick S. Gelatt C. D. jr., P. Vecchi M. // Science. 1983. T. 220. C. 671.
12. Wales D. J., Scheraga H. A. // Science. 1999. T. 285. C. 1368.
13. Laio A. Gervasio F. L. // Rep. Prog. Phys. 2008. T. 71. C. 126601.
14. Jug K. Schluff H.-P. Kupka H., R. Iffert // J. Comput. Chem. 1988. T. 9. C. 803.
15. Rehman H. Springborg M., Y. Dong // J. Phys. Chem. A. 2011. T. 115. C. 2005–2015.
16. R. Oganov A., W. Glass C. // J. Chem. Phys. 2006. T. 124. C. 244704.
17. Oganov A. R. Lyakhov A. O., M. Valle // Acc. Chem. Res. 2011. T. 44. C. 227.
18. Oganov A. R. et al. // Nature. 2009. T. 457. C. 7027.
19. Qiang Zh et al. // Phys. Rev. B. 2013. T. 87. C. 195317.
20. et. al. Gianozzi P // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. T. 21. C. 395502.
21. F. Pietrucci, W. Andreoni // Phys. Rev. Lett. 2011. T. 107. C. 085504.
22. B. Hartke // Phys.Rev.E7. 1993. T. 97. C. 9973–9976.
23. Vasiliev I. Ögüt S., R. Chelikowski J. // Phys Rev. B. 2001. T. 65. C. 115416.
24. SILICON NANOPHOTONICS / под ред. L. Khriachtchev. World Scientific, 2009.
25. Prelog V., Seiwerth R. // Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B. 1941. T. 74. C. 1644–1648.
26. Byrd R. H. Hribar M. E., J. Nocedal // SIAM J. Optim. 1999. T. 89. C. 247.
27. Гленсдорф П. Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.