

Министерство образования Республики Беларусь

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И  
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ  
(БГУИР)

УДК 548.571; 548.4

№ госрегистрации 20115154

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе БГУИР  
д-р техн. наук, проф.

\_\_\_\_\_ А.П. Кузнецов

“ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2016 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

КВАНТОВО–МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИНОВЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ И  
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР С АЗОТНО-  
ВАКАНСИОННЫМИ ДЕФЕКТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В  
УСТРОЙСТВАХ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ

(заключительный)

ГБЦ 11-3116

Науч. руководитель НИР  
канд. физ.-мат. наук

\_\_\_\_\_ А. Б. Филонов

Отв. исполнитель  
канд. физ.-мат. наук

\_\_\_\_\_ В.Л. Шапошников

Минск 2016

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, \_\_\_\_\_ А. Б. Филонов  
канд. физ.-мат. наук (реферат, введение, заключение)

Отв. исполнитель, \_\_\_\_\_ В.Л. Шапошников  
канд. физ.-мат. наук (раздел 1)

Исполнитель \_\_\_\_\_ В. А. Пушкарчук  
канд. физ.-мат. наук (разделы 2–4)

Нормоконтролер \_\_\_\_\_ Л.А. Шичко

## РЕФЕРАТ

Отчет 62 с., 1 ч., 28 рис., 2 табл., 110 источников, 1 прил.

### АЛМАЗОПОДОБНАЯ НАНОСТРУКТУРА, АЗОТНО-ВАКАНСИОННЫЙ КОМПЛЕКС, СПИНОВЫЕ СВОЙСТВА, ПАССИВИРОВАННЫЙ КЛАСТЕР, ДЕФЕКТ, КОНСТАНТЫ СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

С помощью квантовохимического моделирования в рамках теории функционала электронной плотности установлены структурные особенности, фундаментальные электронные и спиновые свойства бездефектных наноалмазов и наноалмазов, содержащих NV-центры. Впервые рассчитаны изотропные и анизотропные константы, а также главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов NV-центра с ядрами изотопов  $^{13}\text{C}$ . В пассивированных атомами водорода наноалмазах, содержащих NV-центры, сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов NV-центра с магнитными ядрами изотопов  $^{13}\text{C}$  имеет достаточную величину для организации квантовой обработки информации только на первых и третьих соседях NV-центров, а при отсутствии пассивации поверхности пригодны преимущественно поверхностные атомы.

Проведено моделирование элементов матрицы сверхтонкого взаимодействия, характеризующих взаимодействие электронного спина азотно-вакансионного дефектного комплекса с ядерным спином атомов  $^{13}\text{C}$ . Показано, что на значительно удаленных от дефектного комплекса атомах  $^{13}\text{C}$  величина сверхтонкого взаимодействия может быть достаточно велика. Полученные результаты представляют несомненный практический интерес для решения проблемы существенного увеличения времени когеренции взаимодействующих спиновых подсистем. Результаты теоретического моделирования спиновых свойств пассивированных водородом и непассивированных наноалмазов, содержащих NV-центры, рекомендовано использовать при проектировании элементов систем для квантовой обработки информации, а также в квантовой оптике при проектировании источников одиночных фотонов и источников света для спектроскопии ближнего поля. Установленные закономерности изменения спиновых свойств наноалмазов в зависимости от размера и структуры поверхности необходимо учитывать при разработке технологии создания таких структур, при постановке и интерпретации экспериментов с приповерхностными NV-центрами для создания масштабируемого квантового компьютера, а также при проведении магнитометрии полей с помощью отдельных NV-центров.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 Состояние исследований наноалмазов и NV-центров в наноалмазах .....	7
1.1 Наноалмазы .....	7
1.2 Образование, применение и изучение NV-центра в алмазе и наноалмазе .....	11
1.3 Выбор метода расчета.....	18
2 Электронные и спиновые свойства бездефектных наноалмазов и наноалмазов содержащих NV-центры .....	19
2.1 Электронные свойства наноалмазов, содержащих и не содержащих NV-центры .....	19
2.2 Моделирование распределения спиновой плотности для .....	25
наноалмазов, содержащих NV-центры	
3 Моделирование констант сверхтонкого взаимодействия для .....	30
пассивированных и непассивированных атомами водорода наноалмазов, содержащих NV-центры	
3.1 Константы СТВ для непассивированных наноалмазов, содержащих.....	31
NV-центры	
3.2 Константы СТВ для пассивированных наноалмазов, содержащих .....	33
NV-центры	
3.3 Приборное применение пассивированных наноалмазов.....	40
4 Влияние поверхности на спиновые свойства наноалмазов, содержащих .....	41
NV-центры	
4.1 Моделирование поверхности для пассивированных наноалмазов, .....	41
содержащих NV-центры	
4.2 Расчет спиновых свойств пассивированных наноалмазов, содержащих .....	45
NV-центры и одну непассивированную грань	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	48
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Список статей, опубликованных по .....	61
результатам исследования	

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес для наноэлектроники представляют углеродные наноструктуры. К ним относятся графит, графен, фуллерены, нанотрубки и наноразмерные кристаллы алмаза (наноалмазы). Из них только наноалмаз обладает нужными свойствами для создания устройств оптической обработки информации работающих при комнатной температуре. Такие свойства наноалмаз приобретает благодаря наличию в кристаллах различного рода примесей и дефектов, в частности примеси атомов азота в виде дефекта типа «азот-вакансия» (NV-центр). В настоящее время активно осуществляются исследовательские работы по созданию технологических методов формирования наноструктур и методов моделирования их свойств. В связи со сложностью и высокой стоимостью нанотехнологических процессов, теоретическое моделирование атомных и электронных свойств приобретает особую актуальность.

NV-центры неизбежно присутствуют в получаемых наноалмазах, и следовательно их существенное влияние на структуру и свойства нанокристаллов должно быть изучено. Благодаря своей исключительно высокой стабильности эти дефекты могут быть использованы в квантовой оптике в качестве источников одиночных фотонов и источников света для спектроскопии ближнего поля. Возможно и их использование в качестве физических носителей кубитов квантового компьютера [1-5].

Данные центры, как отмечалось в работе [6] полностью соответствуют требованиям предельной миниатюризации элементной базы нано- и оптоэлектроники, согласно которым устройство создается на основе одиночного атома, молекулы или отдельного дефекта. Причем в работе [6] подчеркивается, что этот фантастический сценарий начинает реализовываться в настоящее время именно после открытия уникальных свойств азотно-вакансионных центров в алмазе, позволяющих регистрировать электронный парамагнитный резонанс на отдельных спинах при комнатной температуре [6-13]. Можно ожидать, что влияние таких одиночных примесей на свойства наноалмазов будет иным, нежели в случае объемных примесных полупроводников. Необходимо подчеркнуть, что потребность в детальном изучении данных свойств способствовала формированию новой области нано- и оптоэлектроники – солотроники (solotronics – от “solitary dopant optoelectronics”) [14]. Целью солотроники является контролируемое изготовление устройств на одиночных примесях. Основная проблема здесь заключается в необходимости строгого контроля положения примеси в структуре, поскольку атомная структура локального твердотельного окружения оказывает на нее сильное влияние. Для

наблюдения отдельных примесей разработаны различные методики, включая оптическую спектроскопию высокого разрешения, сканирующую туннельную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию и др. Управлять спинами магнитных примесей можно, например, посредством локального электронного спинового резонанса с использованием зонда сканирующего датчика. Хотя свойства азотных и азотно-вакансионных центров в монокристаллах алмаза достаточно хорошо изучены [6-13], при переходе к наноразмерным структурам возникает ряд проблем, связанных с процессами создания и разрушения этих центров, их стабильностью, локализацией в нанокристалле, структурными, электронными и спиновыми свойствами. Недостаточная изученность этих свойств сдерживает создание приборов на основе наноалмазов, содержащих NV-центры.

В связи с этим теоретическое исследование структурных, электронных и спиновых свойств одиночных примесных NV-центров в наноалмазах представляется весьма перспективной задачей, решение которой позволит добиться более глубокого понимания физических процессов, происходящих в наноалмазах, и будет способствовать созданию новых нано- и оптоэлектронных приборов, а также наноустройств для квантовых вычислений.

## 1 Состояние исследований наноалмазов и NV-центров в наноалмазах

### 1.1 Наноалмазы

В настоящее время исследование свойств углеродных наноструктур и, в частности, наноалмазов является одним из фундаментальных направлений в изучении наноматериалов [15-22]. В соответствии с классификацией, приведенной в [15], к наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, которые образованы (или содержат в своем составе) атомы углерода, имеющие свойственные алмазу координационное число равное 4, и  $sp^3$  – гибридизацию электронных орбиталей. В их число входят квазиульмерные и квазиодномерные структуры, которые, в свою очередь, могут быть монолитными (алмазоподобные нанокристаллиты и алмазоподобные нановолокна) или полыми (алмазоподобные нанотрубки). Форма этих наноструктур может быть чрезвычайно разнообразна, в частности это могут быть, нано: иглы, нити, волокна, усы, проволоки, прутки, жгуты, канаты, кабели, конусы, рога, ремни, мосты, цветы, кораллы, дендриты и наноструктуры многих других морфологических типов, синтезированные в последние годы [15]. Свойства наноалмазов могут быть различными, однако всем им присущи базовые характеристики природного алмаза. Любые изделия, изготовленные из них, будут иметь большую жесткость, нежели аналогичные изделия, например, из стали, высокую температуру плавления и, благодаря возможности изготовления волокон, будут легче аналогов из других материалов. В то же время именно данные наноструктуры недостаточно изучены, и получение более полной информации об атомарном строении и электронной структуре одного из представителей данного класса соединений представляет несомненный интерес [15].

Мы рассматриваем один из наиболее изучаемых в настоящее время вариантов семейства наноалмазов - квазиульмерные, алмазоподобные нанокристаллиты [15], которые в дальнейшем мы будем называть наноалмазами либо углеродными кластерами.

К настоящему времени наиболее изучены наноалмазы минерального, искусственного и космического происхождения. Наноалмазы минерального происхождения – кластеры, состоящие из атомов углерода с координационным числом равным 4, были выделены из нефти [13-16]. Они получили название алмазоиды или даймондоиды. Известен также природный наноалмаз – так называемый минеральный аморфный алмазоподобный углерод [16,17]. Очень важная группа искусственных наноалмазов обнаружена в продуктах детонации взрывчатых веществ в замкнутом

объеме. Эти материалы известны как ультрадисперсионные детонационные наноалмазы [5-12]. Интерес к ультрадисперсионным детонационным наноалмазам определен как их свойствами (алмазоподобная структура, наноразмеры), так и промышленно развитым способом синтеза [7-9].

Для синтеза наноалмазов разработаны различные методы. В частности, как отмечено в монографии [1] и в работах [2,3], наноалмазы получают в процессе зародышеобразования в газовой фазе в условиях атмосферного давления, при высокотемпературном хлорировании карбидных материалов, ионном облучении графита, а так же как результат высокотемпературной обработки графита под высоким давлением и обработки углерода ударной волной. Большую популярность получил упоминавшийся выше детонационный метод, когда наноалмазы получают при взрыве различных углеродсодержащих взрывчатых веществ. Продукты указанных методов синтеза содержат наноалмазы (с размерами около 2–6 нм и различной морфологией), как правило, в смеси с иными формами углерода (аморфного углерода, графита и др.), что, в свою очередь, требует разработки специальных методов сепарации наноалмазов [1].

Применение искусственных наноалмазов во многих отраслях промышленности, энергетики, электроники, биофармацевтики быстро развивается. В частности, предложено использовать наноалмазы в качестве антифрикционных или абразивных материалов, прекурсоров для роста алмазных пленок, для получения поликристаллических алмазов, упрочняющих покрытий, добавок к маслам, для применения в различных биологических и медицинских целях [5-9]. Систематические работы по получению и исследованию свойств наноалмазов с размерами кристаллов 3-4 нм, начатые в 80-х годах прошлого века, интенсивно развиваются. Указанные практические потребности обусловили необходимость детального изучения структурных, электронных и спиновых свойств наноалмазов, которые во многих отношениях существенно отличаются от аналогичных свойств объемных образцов алмаза.

Исследование зависимости атомной структуры и стабильности наноалмазов в зависимости от размера и формы кристаллов было проведено в ряде теоретических работ. Так, в работах [23-27] на основе первопринципных квантово-химических расчетов выполнены сравнительные оценки атомарного строения наноалмазов с  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей и  $sp^2$ -гибридизацией атомных орбиталей. Показано, что формирование наноалмазов с  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей может происходить при размере кластеров 1.9–5.2 нм. Частицы с размером менее 1 нм могут принимать промежуточные конфигурации, состоящие из алмазоподобных ядер с  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей, заключенных в фуллереноподобные оболочки с  $sp^2$ -гибридизацией

атомных орбиталей. Для таких наночастиц поверхность реконструируется, образуя фуллереноподобную структуру и формируя новый класс наноалмазов – «bucky diamonds». Такая перестройка поверхности получила название «графитизация» внешней оболочки наноалмаза, по аналогии с эффектом связанным с релаксационными перестройкам поверхности кристаллического алмаза [27].

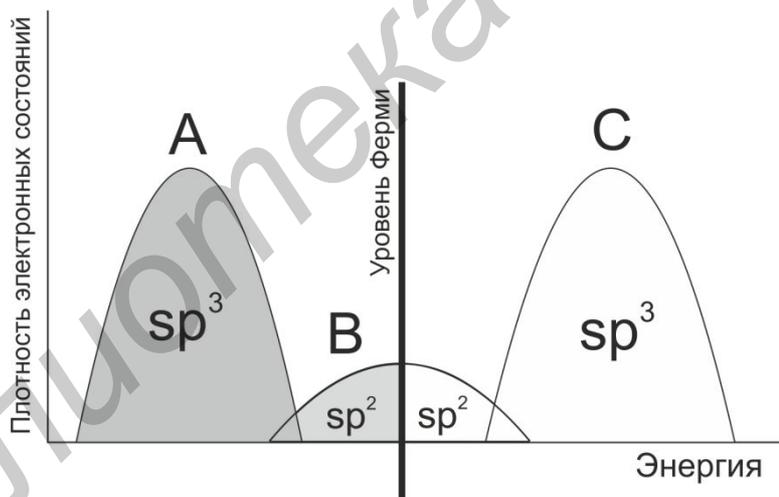
В ряде методов синтеза наноалмазов в атмосфере реакторов присутствует водород, либо водород возникает в процессе синтеза непосредственно при разложении углеводородов [15-17]. В результате происходит пассивация атомами водорода оборванных связей атомов, формирующих внешнюю границу наноалмазов, что, как показали расчеты, является важным фактором регулирования стабильности их геометрической формы [17, 28, 29]. В частности, теоретический анализ в рамках методов квантовой химии структурных свойств и энергетических состояний наноалмазов пассивированных водородом показал, что пассивация водородом существенно затрудняет графитизацию внешней оболочки наноалмаза, характерную для непассивированных водородом наноалмазов [17, 28]. Данный эффект обусловлен минимизацией поверхностной энергии наночастицы при взаимодействии атомов углерода ее внешней оболочки с водородом, в результате чего координационное число атомов углерода меняется с 3 на 4, что сопровождается изменением  $sp^2$ -гибридизации электронных орбиталей на  $sp^3$ -гибридизацию.

В ряде работ [15] проведены вычисления электронного энергетического спектра наноалмазов. Основное внимание уделялось оценкам величины энергетического зазора между энергией верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и энергией нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО), который является аналогом запрещенной зоны для кристаллических твердых тел. В свою очередь ВЗМО и НСМО, являются аналогами потолка валентной зоны и дна зоны проводимости для кристаллических твердых тел. Величина энергетического зазора между ВЗМО и НСМО является важнейшим параметром электронной структуры, определяющим перспективы использования наноалмазов в различных электронных или эмиссионных устройствах. Электронный спектр непассивированных наноалмазов (рисунок 1.1) [15] условно можно представить как суперпозицию электронных состояний атомов с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей. Заполненная валентная полоса А и полоса проводимости С образованы 2р-орбиталями атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей, тогда как состояния в районе уровня Ферми (полоса В) составлены за счет 2р-орбиталей атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей.

Если рассматривать электронную структуру непассивированных наноалмазов по аналогии с терминами принятыми в зонной теории твердого тела, то они могут иметь как полупроводниковый (энергетического зазор между ВЗМО и НСМО  $> 0$ ), так и металлический (энергетического зазор между ВЗМО и НСМО  $= 0$ ) типы, однако, не было выявлено регулярной зависимости данного энергетического зазора от размеров и формы наноалмазов.

В свою очередь, систематические расчеты электронного спектра наноалмазов, пассивированных водородом, свидетельствуют, что все они имеют энергетический зазор между ВЗМО и НСМО порядка 8 эВ. С увеличением размера кластеров ширина зазора уменьшается, приближаясь для частиц, состоящих из 1500 атомов (около 2,5 нм), к величине эквивалентной ширине запрещенной зоны кристаллического алмаза, равной 5,5 эВ [29].

Кроме того, для наноалмазов, поверхность которых пассивирована водородом, была продемонстрирована несущественность эффекта уширения энергетического зазора между ВЗМО и НСМО при уменьшении размеров нанокластера вплоть до 1 нм [27].



Энергетические области локализации занятых (серый цвет) и свободных (белый цвет) 2p-орбиталей структурно-неэквивалентных атомов углерода, образующих алмазоподобное «ядро» наноалмаза с  $sp^3$ -гибридизацией электронных орбиталей и фуллереноподобную «оболочку» наноалмаза с  $sp^2$ -гибридизацией электронных орбиталей

Рисунок 1.1 – Схематическое изображение электронного спектра непассивированного водородом наноалмаза

## 1.2 Образование, применение и изучение NV-центра в алмазе и наноалмазе

Исследование свойств наноалмазов, содержащих дефекты, и особенности формирования таких дефектов является в настоящее время одним из фундаментальных направлений в физике наноматериалов, что связано с разнообразными перспективами их применений [17, 30-32].

Замещающие дефекты (азот, фосфор, бор, кремний) и их комбинации с вакансиями создают дополнительные уровни в запрещенной зоне, вследствие чего такие дефекты могут рассматриваться как изолированные квантовые системы, обеспечивающие исключительно высокую фото- и спиновую стабильность даже при комнатной температуре из-за слабой связи с жесткой решеткой окружающего алмаза. Эти особенности являются важными обстоятельствами при практическом использовании таких дефектов в качестве элементов квантовых компьютеров и источников одиночных фотонов для активно разрабатываемых в настоящее время квантово-криптографических систем. Главным преимуществом таких систем является то, что передаваемая информация кодируется на состояниях одиночных фотонов, в результате чего любые попытки перехватить передачу будут обнаружены. В связи с этим в последние годы особое внимание уделяется решению проблемы легирования наноалмазов. Однако, до настоящего времени не решены проблемы, возникающие при легировании наноалмазов и создании собственных и примесных дефектов в таких структурах в результате различных физических воздействий.

NV-дефект или NV-центр состоит из замещающего углерод атома азота (N) и вакансии (V), расположенной в соседнем узле решетки (рисунок 1.2) [7, 33].

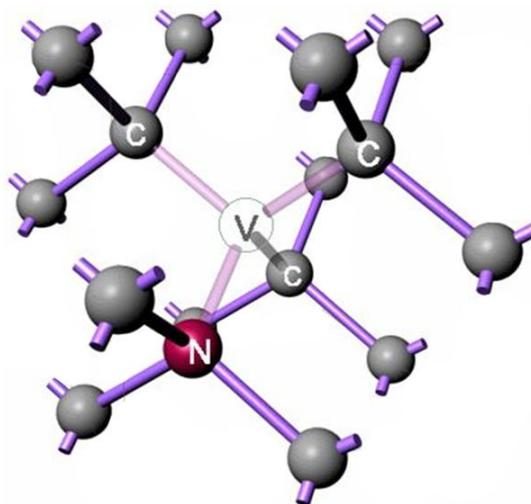


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение атомарной структуры NV-центра в алмазе

Центр существует в нейтральном  $[NV]^0$  или отрицательно заряженном  $[NV]^-$  состояниях (в зависимости от количества доноров электронов в данном образце алмаза). Такие  $[NV]^0$  и  $[NV]^-$ -центры имеют существенно различающиеся электронные, спиновые и оптические характеристики [34, 35]. В работе рассматриваются только отрицательно заряженные  $[NV]^-$ -центры в наноалмазе, далее для краткости будем называть их NV-центрами, либо дефектами.

В работах [6, 36] показано, что одним из основных методов создания NV-центров в объемных кристаллах алмаза, а также в микро- и наноалмазах, является их облучение нейтронами, протонами или электронами с энергиями выше пороговых, в результате чего образуются вакансии углерода.

Последующий отжиг при температурах 800-900°C приводит к диффузии вакансий и их захвату на глубокие доноры в виде изолированных атомов азота (P1 центры), в результате чего получают NV-центры с энергией связи 4,3 эВ [37]. Кроме того, в ряде работ [38, 39] было показано, что NV-центры можно также создавать, облучая чистый алмаз с малым содержанием замещающего азота ионными  $N^+$  или молекулярными  $N_2^+$  пучками азота. В частности, ионные пучки могут быть [39] обогащены изотопами, например, ионами  $^{15}N^+$  (естественное содержание 0,37%) с ядерным спином  $I=1/2$ , чтобы отличать создаваемые ионным облучением  $^{15}NV$ -центры от обычных  $^{14}NV$ -центров, имеющих ядерный спин  $I=1$ . При использовании соответствующих масок в образцах алмаза таким методом могут быть созданы упорядоченные структуры (решетки) одиночных NV-центров [40].

Рассмотренные процессы образования NV-центров являются статистическими, и вероятность их создания сильно зависит от размера наноалмазов. Азотно-вакансионные центры в наночастицах с размерами менее 20 нм с помощью вышеперечисленных методов практически не образуются [41, 42].

С другой стороны, в работе [43] было показано, что NV-центры могут создаваться в ультрадисперсных детонационных наноалмазах без облучения, однако эффективность образования этих дефектов существенно ниже чем в объемных кристаллах алмаза из-за влияния графитообразной оболочки нанокристалла и внутренних напряжений.

В настоящее время остро стоит вопрос технологической возможности направленного создания NV-центров в значительных концентрациях в микро- и наноалмазах без использования ионизирующего излучения. Это необходимо для создания высокочувствительных магнетометров, источников одиночных фотонов, а также для биологических применений наноалмазов с NV-центрами в качестве биозондов, при

измерении внутриклеточных или внутримембранных магнитных полей или для контроля доставки лекарств в требуемые места в биологических объектах [6, 44-46].

Один из последних подходов, отвечающих таким технологическим возможностям, предложен в работе [6], в которой в рамках метода электронного парамагнитного резонанса в спеченных при температуре 800°C и давлении 6 ГПа ультрадисперсных наноалмазах обнаружены NV-центры в чрезвычайно высоких концентрациях, достигающих 1%. В работе подчеркивается, что наиболее интересным является тот факт, что такие гигантские концентрации получены без предварительного облучения образцов.

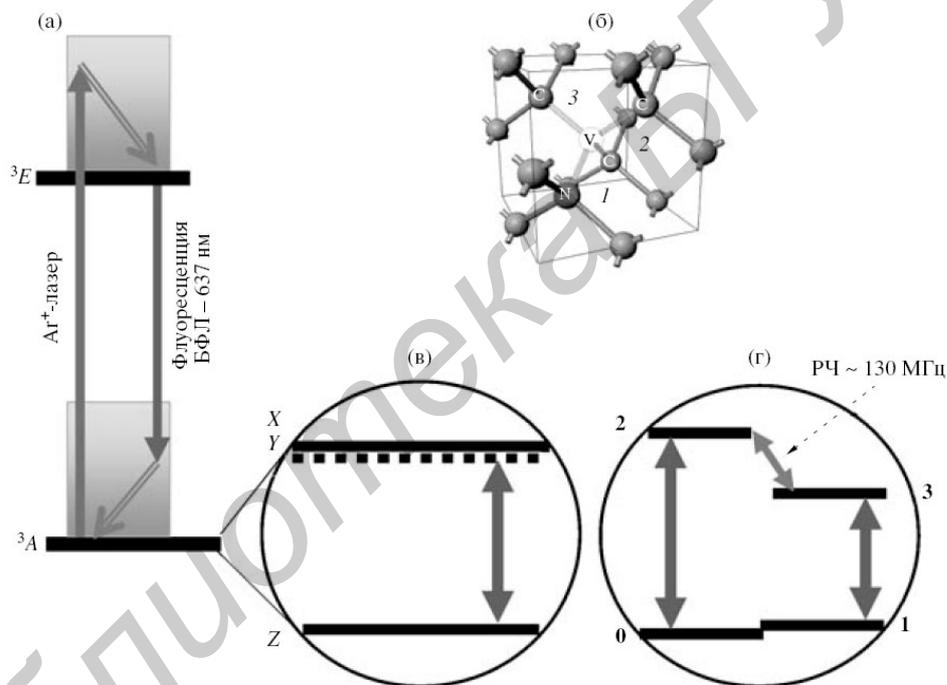
Кроме того, недавно [46] была разработана эффективная технология изготовления малоразмерных (имеющих размеры менее 10 нм) наноалмазов с одиночными NV-центрами, что также является прорывным результатом в области создания таких нанообъектов. Данная работа опровергает выводы, сделанные в ряде теоретических работ [41, 42] о том, что примесные атомы (в частности азот, бор) находящиеся в метастабильном состоянии внутри алмазов, не стабильны в наночастицах алмаза. Данные процессы создания NV-центров особенно интересны с точки зрения исследования механизмов, приводящих к созданию таких центров, а также с технологической точки зрения.

В последнее время наноэлектроника движется к созданию различных устройств таких как процессоры квантовых компьютеров, источники одиночных фотонов, квантовые репитеры, принцип действия которых строится на квантовых эффектах. Среди предлагаемых решений создания таких наноустройств лидирующие позиции занимают твердотельные наносистемы, в которых в качестве стационарных кубитов используются спины (электронные и ядерные) различных одиночных дефектов и примесей в полупроводниках. Как отмечалось во введении, наиболее перспективными из них представляются [1-5] одиночные NV-центры в алмазе и наноалмазе.

Электронная структура NV центра хорошо описывается моделью, в которой шесть электронов дают основное состояние центра (состояние с наименьшей энергией)  $^3A$  [3, 47-49], которое является спиновым триплетом, расположенным в запрещенной зоне кристаллического алмаза на  $\sim 2,6$  эВ ниже края зоны проводимости [50]. Ближайшее оптически возбужденное состояние  $^3E$ , которое также является спиновым триплетом, получается при возбуждении электрона из состояния  $^3A$  в самое низкое незаполненное  $^3E$  состояние (рисунок 1.3 а). Отличительной особенностью NV центра является то, что оптический переход в нем происходит между *триплетными* основным  $^3A$  и возбужденным  $^3E$  состояниями. В кристаллическом поле алмаза состояния  $^3A$  расщеплено на подуровни, соответствующие проекциям  $m_S = \pm 1, 0$  триплетного спина  $S=1$  двух

неспаренных электронов NV центра. В идеальном кристалле и при отсутствии постоянного внешнего магнитного поля подуровни  $m_S = \pm 1$  (подуровни X и Y на рисунке 1.3 в) основного состояния  $^3A$  являются вырожденными и лежат на  $\sim 2.88$  ГГц выше подуровня  $m_S = 0$  (подуровня Z на рисунке 1.3в).

Если в одном из ближайших к вакансии NV центра узлах решетки (позиции 1,2,3 первой координационной сферы на рисунке 1.3в) расположен атом углерода  $^{13}C$ , имеющий ядерный спин  $I=1/2$  такой центр будем называть NV+ $^{13}C$  центром. В основном электронном состоянии при отсутствии внешнего магнитного поля NV+ $^{13}C$  центр имеет 4 спиновых (электронных и ядерных) состояния:  $0 = |0\rangle_e |0\rangle_n$ ,  $1 = |0\rangle_e |1\rangle_n$ ,  $2 = |1\rangle_e |0\rangle_n$  и  $3 = |1\rangle_e |1\rangle_n$  (рисунок 1.3г) [3].



а – схема переходов при оптическом возбуждении NV-центра  $Ar^+$ -лазером, внутренней конверсии в колебательной полосе состояния  $^3E$ , флуоресценции и внутренней конверсии в состоянии  $^3A$ ; б – схематическое изображение геометрии центра «азот-вакансия» (NV-центра) в решетке алмаза, на котором цифрами 1,2,3 указаны положения атомов углерода, ближайших к вакансии; в – тонкая структура основного электронного состояния  $^3A$  NV-центра; г – Тонкая и сверхтонкая структура основного электронного состояния  $^3A$  NV+ $^{13}C$  центра с возможными переходами, инициируемыми микроволновым (МВ) и радиочастотным (РЧ) полями [3]; Обозначения для тонкой (в) и сверхтонкой (г) структуры приведены в тексте

Рисунок 1.3 – Модель электронной структуры NV-центра [3, 47- 49]

Его эффективное оптическое возбуждение осуществляется излучением зеленого лазера (обычно – лазера с длиной волны 532 нм), которое индуцирует вертикальные франк-кондоновские переходы из основного  $^3A$  состояния в высокие колебательные состояния возбужденного электронного состояния  $^3E$ , из которых центр быстро (за времена порядка фемтосекунд) уходит вследствие внутренней конверсии в бесфононное колебательное состояние возбужденного электронного состояния  $^3E$ . Такой оптический переход имеет большую силу осциллятора (0,12). Благодаря  $C_{3v}$  симметрии дефекта оптические электродипольные переходы разрешены для диполей, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси симметрии NV-центра (кристаллографической оси  $\langle 111 \rangle$ ).

После оптического возбуждения в бесфононное состояние  $^3E$  центр может испустить квант флуоресценции при оптическом переходе на один из колебательных уровней основного электронного состояния  $^3A$  (рисунок 1.3а). Именно такие флуоресцентные кванты используются в качестве одиночных фотонов в квантово-криптографических системах. Цикл оптического возбуждения и испускания флуоресценции с участием основного и возбужденного триплетных состояний происходит без изменения проекции электронного спина [72]. Полное излучательное время жизни равно 13 нс для NV-центра в объемных природных образцах алмаза [73], тогда как оно увеличивается до 25 нс [74] или даже до 45 нс [75] для NV-центров в наноразмерных алмазах. Спектр флуоресценции NV-центра состоит из узкой бесфононной линии (БФЛ) на 638 нм (1,945 эВ) и фононного крыла, имеющего ширину порядка 100 нм, с длинами волн в диапазоне 640-750 нм. Следует отметить также, что кроме триплетных состояний  $^3A$  и  $^3E$ , связанных оптическими переходами, у центра имеется ряд синглетных состояний (количество и положение которых остается предметом дискуссии), лежащих по энергии между триплетами.

В [76] была продемонстрирована первая реализация передачи квантового ключа в рамках протокола BB84 с использованием NV-центров в наноалмазах в качестве стабильного, работающего при комнатной температуре источника одиночных фотонов, испускающего фотоны «по требованию» при возбуждении центров короткими импульсами (длина волны - 532 нм, длительность импульса – 0.8 нс, энергия импульсов - 50 пДж, частота следования – 5,3 МГц). Ключ был передан по воздуху ночью на расстояние 50 м со скоростью 7700 бит в секунду с учетом исправления ошибок и усиления защищенности. Анализ показал, что вследствие использования источника одиночных фотонов в данной системе количество двухфотонных импульсов было в 14 раз меньше по сравнению с эквивалентной системой, основанной на использовании ослабленных лазерных импульсов. Более детальное описание системы и анализа

полученных данных представлено в [77]. Эти результаты продемонстрировали реалистичность создания квантово-криптографической системы с использованием однофотонного источника на основе наноалмазов, содержащих NV-центры. В основном триплетном электронном состоянии  $^3A$  NV-центр имеет электронный спин  $S=1$ , магнитные подуровни  $m=0$  и  $m=\pm 1$  которого расщеплены кристаллическим полем алмаза на величину 2.88 ГГц. Оптические переходы в NV-центре происходят между основным  $^3A$  и возбужденным  $^3E$  триплетным состояниями, каждое из которых расщеплено кристаллическим полем алмаза на ряд магнитных подуровней тонкой структуры с расстояниями между ними порядка нескольких ГГц (при отсутствии внешнего магнитного поля) (рисунок 1.3).

Эти состояния играют значительную роль в спиновых свойствах NV-центра вследствие существенной спин-селективности интеркомбинационных переходов между триплетными и синглетными состояниями. За счет таких переходов появляется возможность инициализации определенного спинового состояния одиночного NV-центра в основном электронном состоянии с проекцией  $m_s=0$  воздействием на центр оптическими лазерными импульсами с длиной волны 532 нм и длительностью порядка микросекунды. Такие свойства NV-центров могут быть использованы для квантово-информационных приложений [1-3]. Более того, триплетный характер основного электронного состояния  $^3A$  дает возможность изучения и целенаправленного управления спиновым состоянием NV-центра, используя методы оптически детектируемого магнитного резонанса [1,8].

Благодаря спин-селективной фотокинетике NV-центра [1] эти спиновые состояния могут быть избирательно заселены, ими можно управлять с помощью микроволнового излучения  $\sim 2,88$  ГГц и детектировать их, измеряя интенсивность испускаемой одиночным центром флуоресценции или наблюдая оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) на одиночных центрах [5]. При наличии в решетке алмаза вблизи NV-центра одного или нескольких атомов магнитных изотопов  $^{13}C$  ядерные спины  $I=1/2$  последних взаимодействуют с электронным спином центра, образуя связанную систему спинов - квантовый регистр. Состояниями ядерных спинов регистра можно избирательно управлять с помощью микроволновых и радиочастотных импульсов, создавая их когерентные суперпозиции, перепутанные состояния в целях реализации квантовых вычислений. Такая система электронного и ядерных спинов может служить прототипом процессора квантового компьютера [1, 5, 8, 56].

Недавно на квантовой системе «одиночный NV-центр + одиночный ядерный спин  $^{13}C$ » в наноалмазе была реализована логическая операция CNOT при комнатной

температуре [8]. Начальное квантовое состояние системы формировалось оптически с помощью лазерного импульса. Результат логической операции, совершаемой с помощью импульсных микроволнового и радиочастотного полей, считывался также оптически посредством измерения испускаемых центром квантов.

Можно сделать вывод, что с точки зрения квантовых вычислений, наиболее интересны NV-центры, вблизи которых находится один или нескольких атомов  $^{13}\text{C}$ . Для нахождения параметров микроволновых и радиочастотных импульсных последовательностей и их оптимизации требуется детально знать спиновые характеристики квантового регистра, такие как – изотропные и анизотропные константы и тензоры сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ, АСТВ и ТСТВ соответственно). Результаты разнообразных экспериментов с одиночными NV-центрами в нанокристаллах алмаза позволили сформулировать спиновые модели NV-центра и описать на их основе широкий круг имеющихся экспериментальных данных [2, 57].

До сих пор проводились расчеты в основном электронных и оптических свойств NV-центра, которые были выполнены, как в кластерном приближении [47, 49, 58-61], так и в приближении суперячейки [48]. Расчеты, в которых производилась оценка спиновых характеристик были выполнены в приближении суперячейки [48, 62]. Необходимо отметить, что одним из недостатков приближения суперячейки является использование в расчетах плоских волн в качестве базисных функций, что частично ведет к потере описания индивидуальных характеристик атомов формирующих NV-центр в наноалмазе. Между тем учет индивидуальных характеристик атомов, формирующих дефект, важен именно при исследовании свойств локализованных дефектов, каковыми являются NV-центры. Это обусловлено тем, что атомы, формирующие такие дефекты, сохраняют в кристалле ряд индивидуальных свойств, и, в частности, электронные свойства в окрестности таких атомов характерны для электронов, принадлежащих отдельному атому, а не для обобщенных электронов кристаллической решетки. Кроме того, расчеты в приближении суперячейки больше подходят для объемных структур, поскольку исходя из принципа построения периодических граничных условий, в данном подходе нивелируются отличия в поведении электронов в различных областях ячейки в зависимости от их близости к ее границе, что характерно для объемного кристалла. В свою очередь такое поведение электронов не характерно для наноструктур в которых, в частности, благодаря наличию границ, возникает явление, известное как квантовое ограничение [63].

Для оптимизации оптического считывания состояния квантового регистра после выполнения квантовых вычислений, а также в целях создания интерфейсов между

«стационарными» кубитами регистра и «летающими» кубитами-фотонами, в настоящее время разрабатываются технологии создания трехмерных наноструктур на основе наноалмазов. Для реализации микрорезонаторов, волноводов, фотонно-кристаллические структур [4, 64-67], осуществляется имплантация NV-центров с высокой (до нескольких нм) точностью позиционирования [39, 67, 68] и контролируемой глубиной имплантации. Кроме того наноалмазы содержащие NV-центры вблизи поверхности могут применяться в качестве биосенсоров [69, 70] и датчиков для детектирования сверхслабых магнитных полей со сверхвысоким пространственным разрешением [71, 72]. При этом моделирование влияния поверхности на электронные и спиновые свойства наноалмазов, содержащих NV-центры, до настоящего момента не проводилось, и такая задача становится весьма актуальной для данной работы.

### **1.3 Выбор метода расчета**

Для расчетов был выбран метод теории функционала плотности (ТФП), который, как известно из литературы, успешно применяется для расчета структурных и электронных свойств наноалмазов [73-105]. В качестве функционала был выбран B3LYB, который хорошо подходит для расчета спиновых свойств многоатомных структур [74]. Данный метод предполагает кластерное приближение, которое хорошо подходит для расчета наноструктур и напрямую учитывает сверхтонкое взаимодействие ядерного и электронного спинов [75]. Основным преимуществом метода ТФП по сравнению с методом суперячейки, которым на данный момент ограничивается теоретическое изучение электронных и спиновых свойств NV-центров в наноалмазе, является то, что базисные функции, используемые в методе функционала плотности, гораздо лучше подходят для описания поведения волновой функции вблизи ядра, что позволяет более точно моделировать параметры сверхтонкого взаимодействия [75].

## **2 Электронные и спиновые свойства бездефектных наноалмазов и наноалмазов, содержащих NV-центры**

В данном разделе представлены результаты моделирования электронной структуры и спиновой плотности бездефектных наноалмазов и наноалмазов, содержащих NV-центры в рамках метода ТФП. На примере нескольких наноструктур анализируется влияние размера кластера на электронную структуру. Показано влияние структурных свойств наноалмазов содержащих NV-центры на распределение спиновой плотности в нанонанокристалле.

### **2.1 Электронные свойства наноалмазов, содержащих и не содержащих NV-центры**

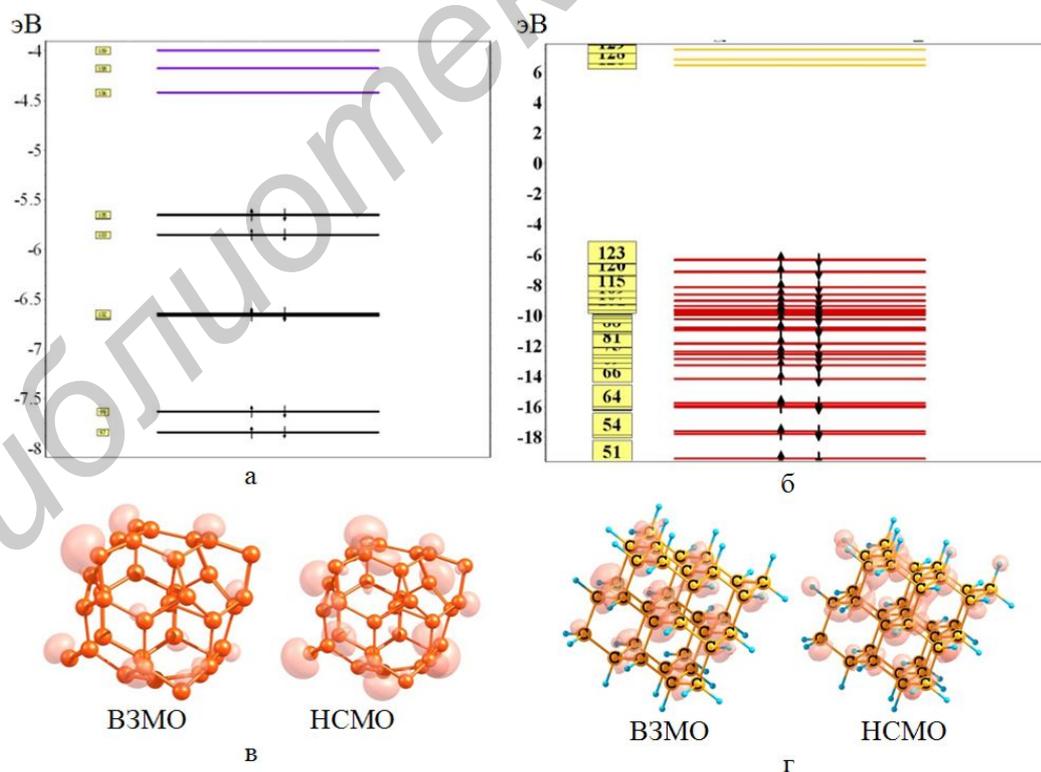
Далее рассчитывалась электронная структура кластеров. По результатам расчета проводилась оценка такой фундаментальной характеристики электронной структуры исследуемых кластеров, как ширина энергетической щели  $E_g$  (зазора). Данная величина определяется следующим выражением  $E_g = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$ , где  $E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$  означает разность между одноэлектронными энергиями орбиталей Кона-Шэма, соответствующими верхней заполненной (НОМО или ВЗМО) и нижней свободной (LUMO или НСМО) орбитали Кона-Шэма. Кроме того, изучалась локализация ВЗМО и НСМО, которая передает пространственную локализацию электронов, находящихся на соответствующих энергетических уровнях. Энергетические уровни соответствующие ВЗМО и НСМО бездефектных кластеров являются аналогом потолка валентной зоны и края зоны проводимости для твердых тел. Рассматривалась также такая фундаментальная характеристика электронной структуры, как  $E_v$ , которая является аналогом ширины валентной зоны и соответствует области энергий, заселенной валентными  $2s$  и  $2p$  электронами.

На рисунках 2.1-2.3 показана электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО для кластеров, не пассивированных и пассивированных атомами водорода. На всех рисунках по оси ОУ указаны значения энергии в эВ. Показаны только состояния, находящиеся в области запрещенной зоны. Стрелками отмечены заселенные электронами энергетические уровни. Цифры возле энергетического уровня означают номер (N) соответствующей МО. В таблице 2.1 приведены значения таких характеристик электронной структуры, как  $E_g$  и  $E_v$ .

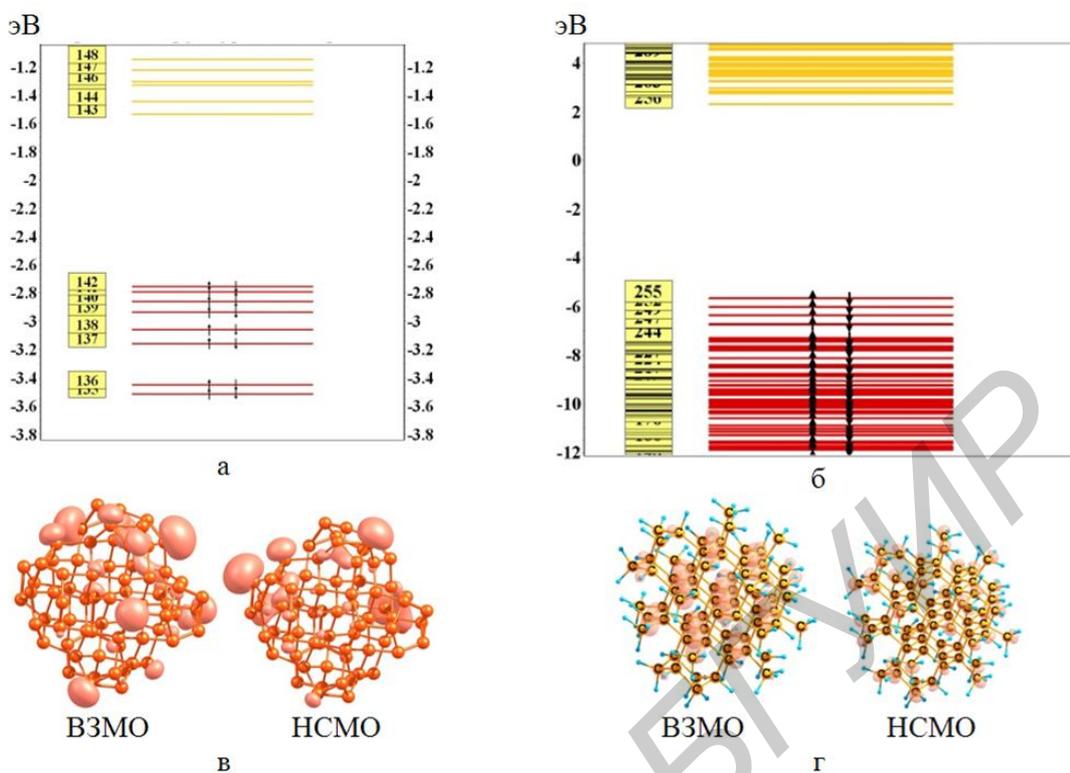
Таблица 2.1 - Значения  $E_g$  и  $E_v$  (эВ) для неспассивированных (нп) и спассивированных (п) кластеров. Для объемного алмаза значения  $E_g$  для неперпендикулярных переходов = 5,5 эВ, для перпендикулярных = 7,3 эВ [107], для  $E_v = 20$  эВ [108]. Для фуллерена  $E_g \sim 1,5$  эВ [109]

Число атомов С	$E_g$ (нп)	$E_v$ (нп)	$E_g$ (п)	$E_v$ (п)
35	1,23	22,96	12,76	18,39
38	1,7	21,55	12,29	18,24
71	1,22	23,66	7,96	18,57
86	0,9	22,90	7,54	19,36

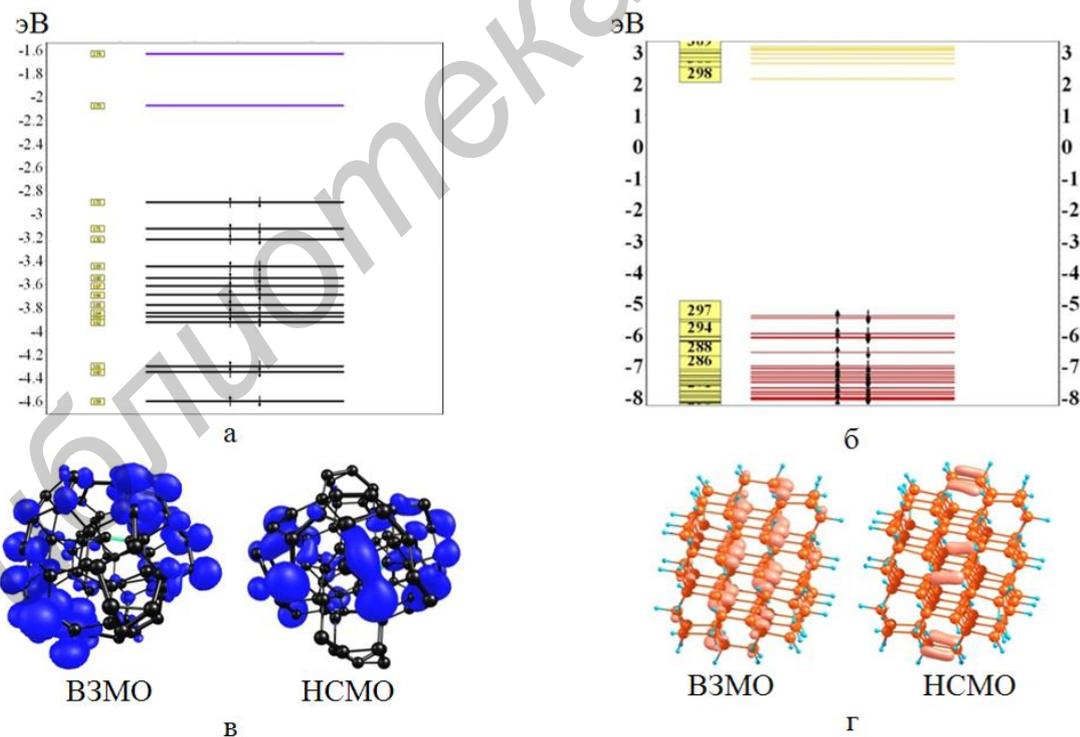
Из анализа результатов расчета электронной структуры были сделаны выводы, что фуллереноподобные структуры можно рассматривать как полупроводники с запрещенной зоной  $E_g$ , которая варьируется в пределах 1 эВ в зависимости от размера рассматриваемого кластера. Как видно из рисунка 2.1-2.3, электроны, занимающие нижнюю занятую и верхнюю свободную орбитали, локализованы на поверхностных атомах, в то время как АО эндоэдральных атомов в формировании этих МО не участвуют. Тот факт, что эти орбитали локализованы пространственно практически одинаково, приводит к тому, что энергия переходов между ними ( $E_g$ ) в несколько раз меньше, чем в алмазе и попадает в энергетический диапазон, характерный для фуллеренов [109].



а, в – кластер  $C_{35}BD$ ; б, г – кластер  $C_{35}H_{36}$   
 Рисунок 2.1 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО



а, в – кластер  $C_{71BD}$ ; б, г – кластер  $C_{71H_{84}}$   
 Рисунок 2.2 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО



а, в – кластер  $C_{86BD}$ ; б, г – кластер  $C_{86H_{78}}$   
 Рисунок 2.3 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО

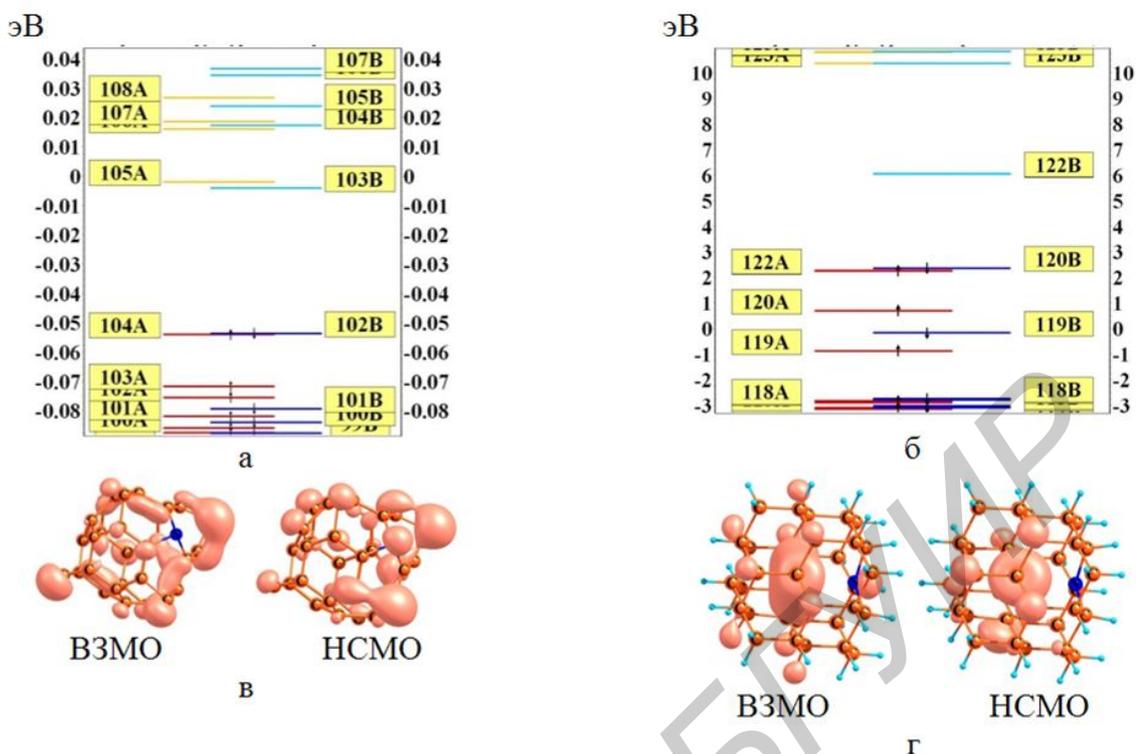
Анализ результатов расчета пассивированных кластеров показал, что исследуемая система имеет электронную структуру, характерную для широкозонных полупроводников

с шириной запрещенной зоны от 12,29 до 7,96 эВ. Такая величина запрещенной зоны превышает аналогичную величину для объемного алмаза, что совпадает с известными представлениями об уширении величины  $E_g$  для наночастиц за счет эффектов квантового ограничения [110]. В то же время ширина валентной зоны, полученная в результате расчетов, находится в очень хорошем соответствии с экспериментальными данными для объемного алмаза, и, следовательно, можно утверждать, что данная величина очень слабо зависит от формы и величины наноалмаза.

Как видно из результатов расчета, локализация (ВЗМО соответствующая краю валентной зоны для пассивированных водородом кластеров, локализована в основном на С-С связях и атомах Н и равномерно распределена по всему кластеру. Такая локализация валентных электронов, соответствует характеру их локализации в объемном алмазе с образованием сильных валентных связей и позволяет сделать вывод, что рассматриваемую структуру по этим параметрам можно характеризовать как высший алмазоид. Кроме того, из рисунка видно, что пространственная локализация ВЗМО отличается от локализации НСМО, что является одним из факторов, приводящих к уширению запрещенной зоны по сравнению с непассивированными кластерами.

Ниже приведены результаты расчета электронной структуры и локализация НОМО и LUMO для кластеров  $C_{38}BDNV$ ,  $C_{35}BDNV$ ,  $C_{69}BDNV$  и  $C_{86}BDNV$  и  $C_{36}H_{42}NV$ ,  $C_{33}H_{36}NV$ ,  $C_{69}H_{84}NV$  и  $C_{84}H_{78}NV$ .

Учитывая, что нанокластеры, содержащие NV-центр, имеют открытую электронную оболочку, для расчета их электронной структуры учитывалась спиновая поляризация и использовались неограниченные по спину волновые функции. По результатам расчета проводилось построение одноэлектронных уровней и плотности электронных состояний (ПЭС) отдельно для состояний со спином, направленным вверх ( $\alpha$  – спин) и со спином, направленным вниз ( $\beta$  – спин) (рисунки 2.4 – 2.6). На этих рисунках по оси OY указаны значения энергии в эВ. Показаны только состояния, находящиеся в области запрещенной зоны. Стрелками отмечены заселенные электронами энергетические уровни (стрелка вверх соответствует электрону с  $\alpha$  – спином, вниз - с  $\beta$  – спином), цифры возле энергетического уровня означают номер (N) соответствующей МО, а буквы А -  $\alpha$  – спин, В -  $\beta$  – спин.



а, в – кластер  $C_{33BD}[NV]$ ; б, г – кластер  $C_{33H_{36}}[NV]$

Рисунок 2.4 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО

На основании рассчитанной электронной структуры кластеров проводилось построение плотности электронных состояний (ПЭС). Как показал анализ орбитального состава соответствующих энергетических состояний, нижнее состояние, обусловленное NV-центром, находится на 0,8 эВ выше потолка валентной зоны, а верхнее – на 2,98 эВ ниже дна зоны проводимости. При этом, спиновое расщепление зон увеличивается для более высоких по энергии состояний. При этом уровень Ферми локализован в районе 2,6 эВ выше потолка валентной зоны, и, следовательно, высшие энергетические состояния в запрещенной зоне со спином направленным вниз ( $\beta$ -спин) являются вакантными. Такое расположение состояний согласуется с результатами, полученными в ряде работ для NV-центра в объемном алмазе в расчетах методом ТФП в кластерном приближении (для кластера содержащего  $\sim 70$  атомов С и Н) и в модели суперячейки [47, 62]. Анализ локализации ВЗМО, на которой находится неспаренный электрон со спином, направленным вверх ( $\alpha$  – спин) и НСМО, соответствующей первому свободному состоянию для электрона с  $\beta$  – спином (рисунки 2.4-2.6), показывает, что соответствующая верхнему заполненному состоянию волновая функция локализована на трех атомах С, формирующих ближайшее окружение вакансии, принадлежащей NV-центру (рисунок 2.1) не зависимо от размеров кластера.

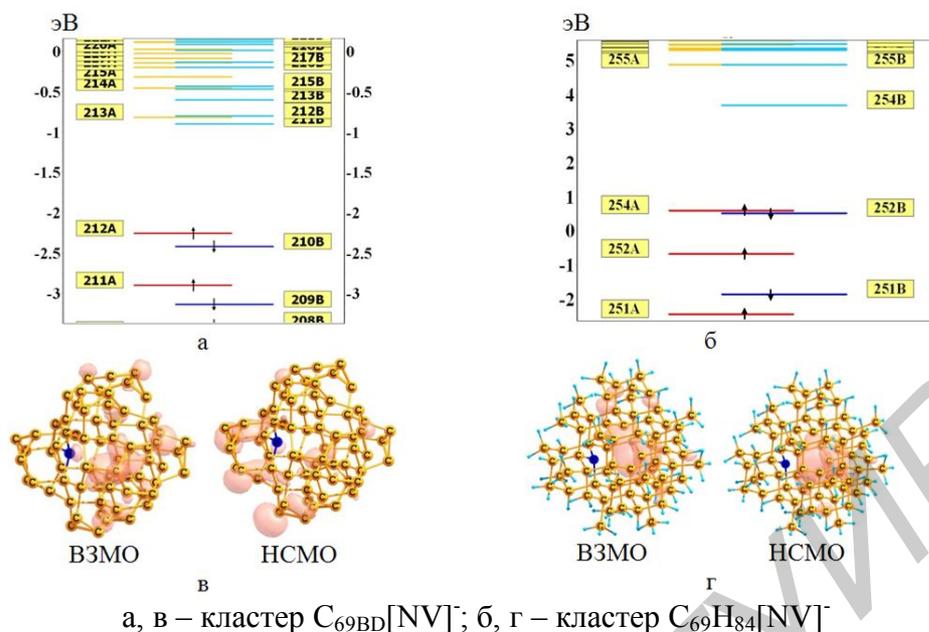
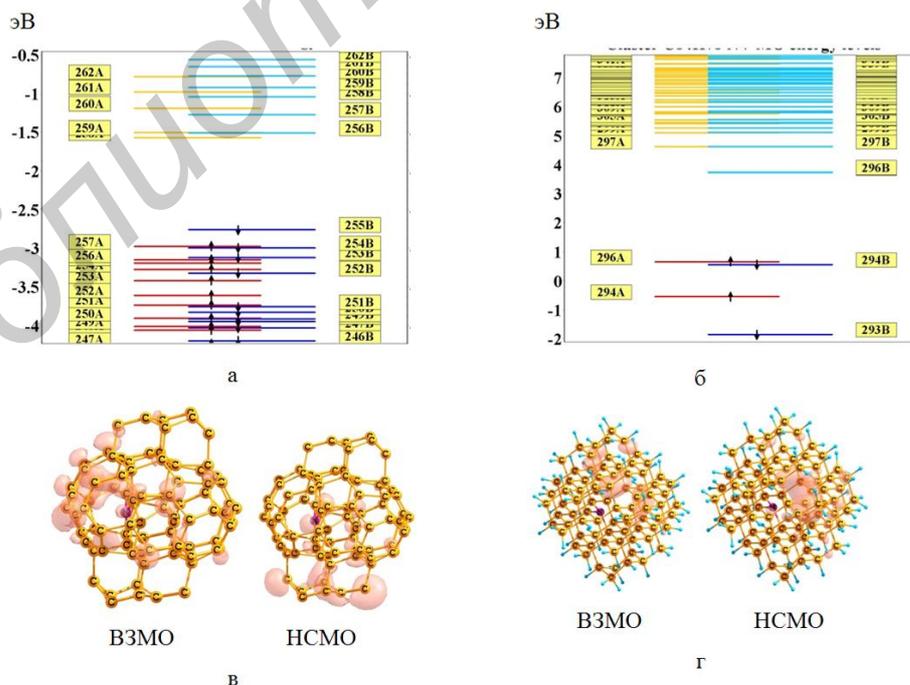


Рисунок 2.5 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО

Таким образом, можно сделать вывод, что оптические переходы для NV-центров в алмазе, детектируемые в экспериментах с использованием ОДМР, обусловлены, в основном, электронами, заселяющими энергетические уровни соответствующие волновым функциям, описывающим верхнее занятое спиновое  $\alpha$  – состояние. Данные результаты согласуются с нашими расчетами по локализации спиновой плотности, которые будут приведены ниже, и с результатами работы для объемного алмаза [62].



а, в – кластер  $C_{84BD}[NV]^-$ ; б, г – кластер  $C_{84H_{78}}[NV]^-$

Рисунок 2.6 – Электронная структура и локализация ВЗМО и НСМО

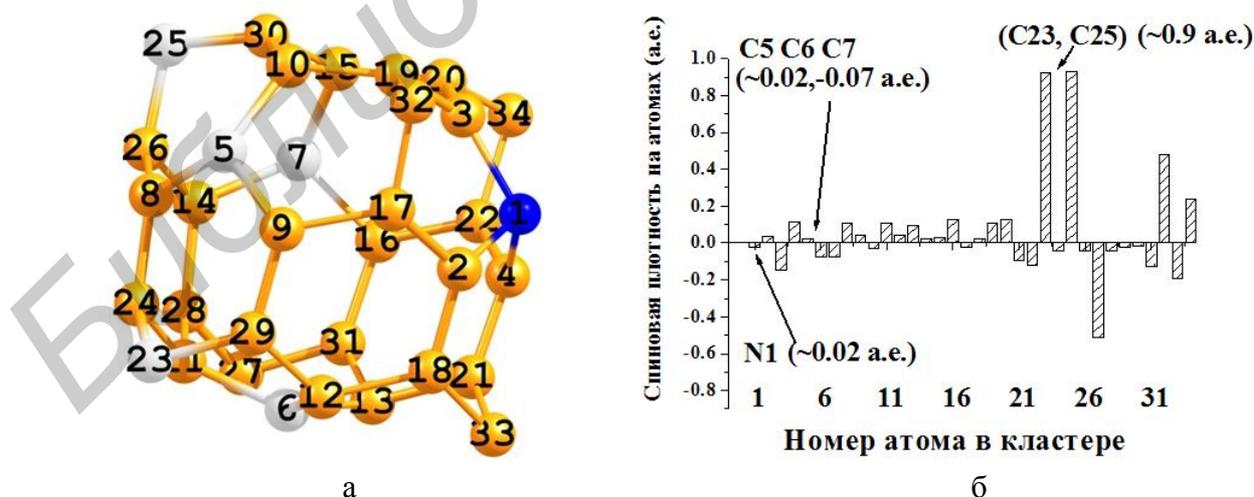
## 2.2 Моделирование распределения спиновой плотности для наноалмазов, содержащих NV-центры

Компоненты тензора СТВ могут быть определены, если известно распределение полной электронной спиновой плотности. Поэтому для всех изучаемых структур методом ТФП проводились расчеты распределения полной спиновой плотности, для наноалмазов, содержащих NV-центры являющейся разностью плотностей электронов с различными проекциями спина.

Расчеты спиновых характеристик проводились для всех атомов С и N, входящих в кластер, однако, поскольку основной интерес представляют атомы, являющиеся первыми и вторыми соседями по отношению к NV-центру в алмазоподобном кластере, пронумеруем их соответствующим образом.

Таким образом, атомы С2, С3 и С4 являются первыми соседями, а атомы С17 – С25 вторыми соседями для атома N, в свою очередь атомы С5, С6 и С7 являются первыми соседями, а атомы С8–С16 вторыми соседями для вакансии. Необходимо отметить, что при формировании фуллереноподобных кластеров в результате релаксации алмазоподобных структур понятие ближайших соседей теряет смысл, однако нумерация атомов для сохранения общности остается одинаковой.

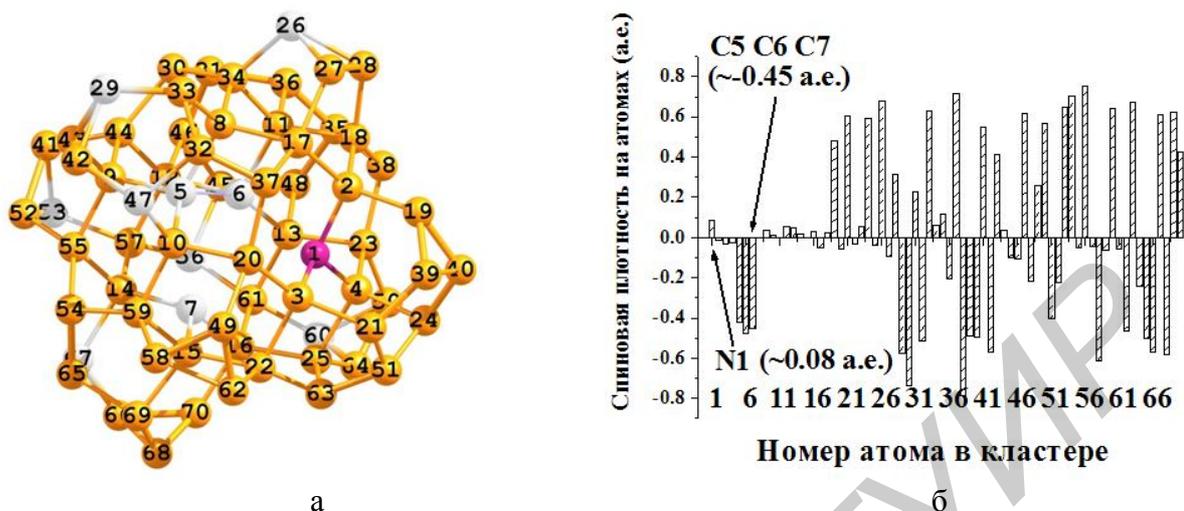
Расчет спиновой плотности показал, что для данных кластеров имеет место распределение спиновой плотности  $\rho_s$  представленное на рисунках ниже в виде гистограмм.



а – графическое представление кластера. Выделены атомы, имеющие спиновую плотность  $\sim 0.9$  а.е., а также атомы С5, С6 и С7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии в алмазоподобном кластере; б – гистограмма, полученная в рамках метода ТФП

Рисунок 2.7 – Распределение спиновой плотности для кластера  $C_{33BD}[NV]$

На рисунке 2.8 приведена гистограмма распределения спиновой плотности  $\rho_s$  по атомам для кластера  $C_{69BD}[NV]^-$ .

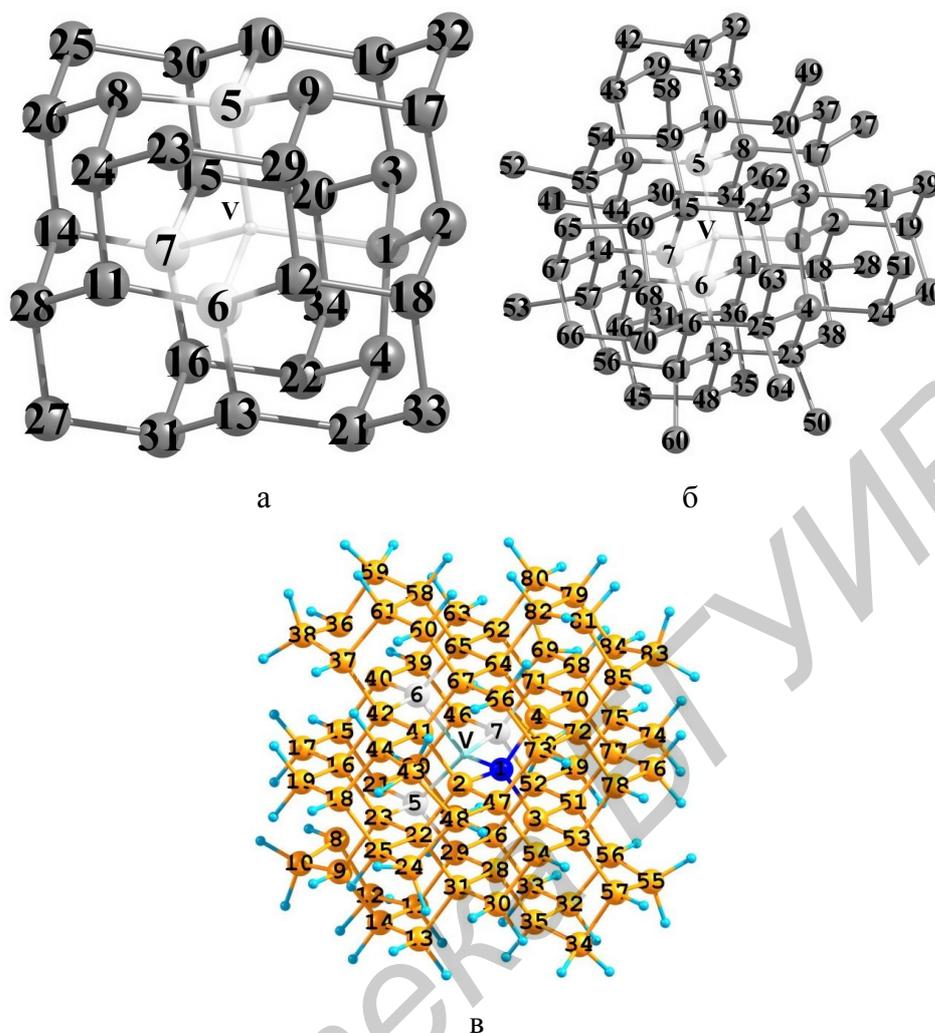


а – графическое представление кластера. Выделены атомы со спиновой плотностью больше 0.6 а.е., а также атомы C5, C6 и C7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии в алмазоподобном кластере; б – гистограмма, полученная в рамках метода ТФП

Рисунок 2.8 – Распределения спиновой плотности для кластера  $C_{69BD}[NV]^-$

Из рисунка 2.7 видно, что спиновая плотность для кластера  $C_{33BD}[NV]^-$  локализована в основном на двух атомах C, входящих в данный кластер (C23, C25) и не являющихся ближайшими соседями к вакансии. В то же время из рисунка 2.8 видно, что для кластера  $C_{69BD}[NV]^-$  имеет место сильная локализация спиновой плотности на ядрах атомов, входящих в фуллереноподобную оболочку нанокристалла и являющихся, в сущности, поверхностными атомами для данной структуры. Этот качественно новый эффект сильной поверхностной локализации спиновой плотности позволяет говорить о возможности сверхтонкого расщепления линий спектра ЭПР, обусловленного взаимодействием неспаренных электронов NV-центра с ядрами изотопов <sup>13</sup>C принадлежащих поверхности данных нанокристаллов.

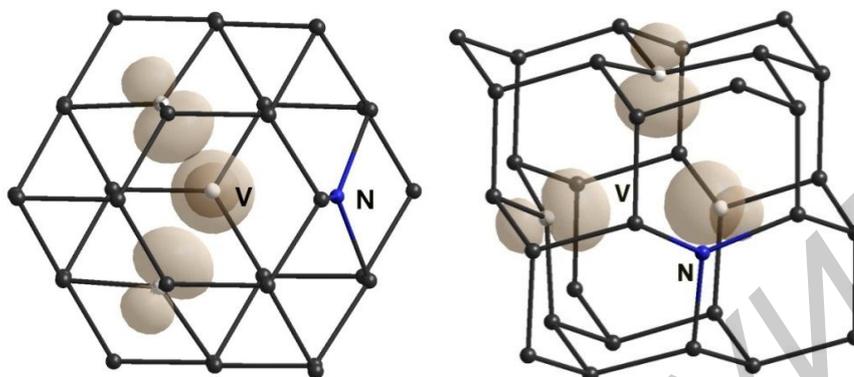
На рисунке 2.9 приведено графическое представление и указана принятая нумерация атомов для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^-$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  и  $C_{84}H_{78}[NV]^-$  для которых после оптимизации их геометрической структуры в рамках метода ТФП были проведены расчеты их спиновых характеристик.



а –  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot -}$ , б –  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot -}$ , в –  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot -}$ . Темным цветом обозначены атомы С, светлым – атомы С 5, 6, 7 – ближайшие соседи к вакансии, 1 – атом азота, V – вакансия. Для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot -}$  и  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot -}$  атомы Н не показаны  
 Рисунок 2.9 – графическое представление и нумерация атомов для кластеров

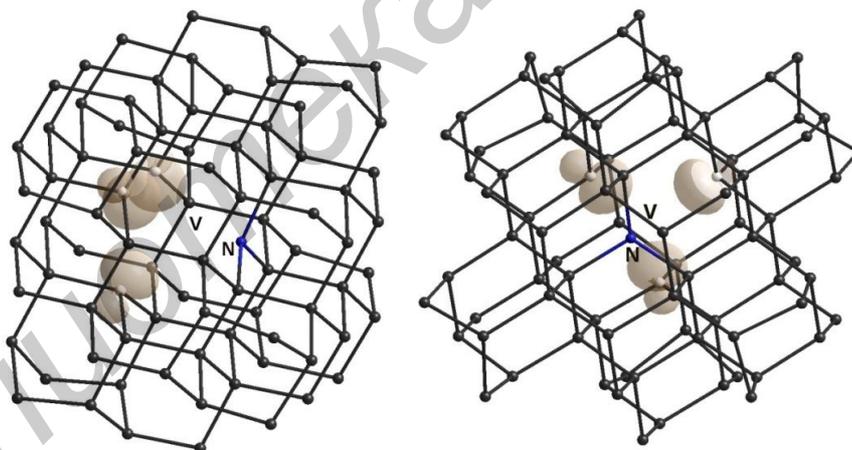
По результатам расчетов кластеров  $C_xH_y[NV]^{\cdot -}$  проводился анализ их спиновых свойств. Расчеты спиновой плотности проводились для всех атомов С и N, входящих в кластер, причем основной задачей являлось провести сравнение этих характеристик для атомов, находящихся на разном расстоянии от NV- центра. Традиционно центром данного дефекта считается вакансия, поэтому в работе на начальном этапе изучалось изменение спиновых параметров для первых, вторых, третьих и т.д. соседей относительно вакансии. В частности, для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot -}$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot -}$ ,  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot -}$  согласно нумерации, приведенной на рисунке 2.9, атом N и атомы С<sub>5</sub>, С<sub>6</sub> и С<sub>7</sub> являются первыми соседями, атомы С<sub>2</sub>, - С<sub>4</sub> и С<sub>8</sub>, – С<sub>16</sub> вторыми соседями, а атомы 8, 9, 11, 36, 37, 45, 49, 58, 69 – третьими соседями вакансии.

Ниже представлены результаты расчета распределения спиновой плотности для данных структур. На рисунках 2.10–2.12 представлены результаты расчета распределения спиновой плотности для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot-}$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$  и  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot-}$  в виде 3D изоповерхностей для различных значений шага равномерной сетки построения.



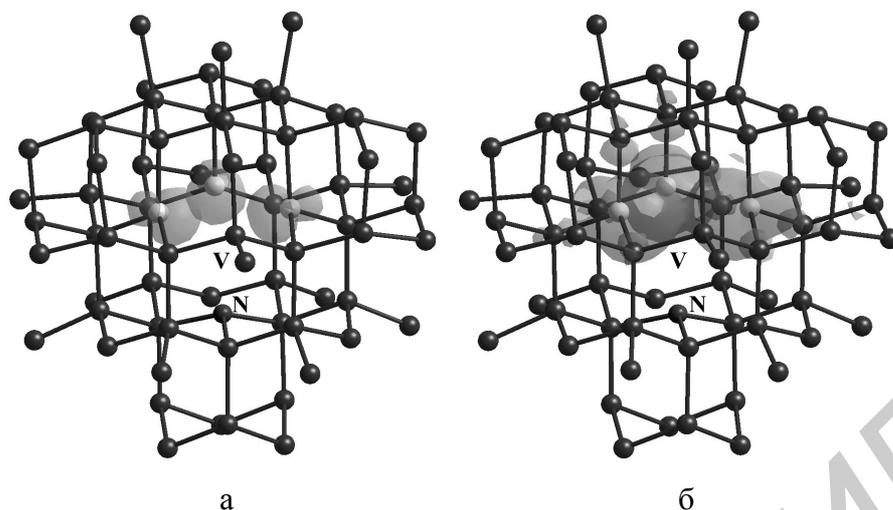
Кластер показан с различных углов зрения. Светлым цветом обозначены атомы С – ближайшие соседи к вакансии, N – атом азота, V – вакансия, атомы водорода не показаны. Шаг сетки 0,025 а.е.

Рисунок 2.10 – Распределение спиновой плотности для кластера  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot-}$



Кластер показан с различных углов зрения. Светлым цветом обозначены атомы С – ближайшие соседи к вакансии, N – атом азота, V – вакансия, атомы водорода не показаны. Шаг сетки 0,025 а.е.

Рисунок 2.11 – Распределение спиновой плотности для кластера  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot-}$



а – шаг сетки 0,025 а.е.; б – шаг сетки 0,004 а.е. Светлым цветом обозначены атомы С – ближайшие соседи к вакансии, N – атом азота, V – вакансия, атомы Н не показаны

Рисунок 2.12 – Распределение спиновой плотности для кластера  $C_{69}H_{84}[NV]$  для различных значений шага равномерной сетки построения

Из приведенных на рисунке 2.12 результатов видно, что спиновая плотность для шага сетки = 0,025 а.е. локализована в основном на атомах C5, C6 и C7 (рисунки 2.9, 2.12а), которые являются ближайшими соседями для вакансии, в тоже время для шага равного 0,004 а.е. (рисунок 2.12б) становится заметным, что спиновая плотность формируется и в области нахождения атомов С, не являющихся первыми соседями по отношению к вакансии. Последние результаты являются прямым подтверждением того, что вклад в формирование перепутанных состояний с электронным спиновым состоянием NV-центра могут вносить не только ядра  $^{13}C$  ближайших соседей, но и более удаленные соседи. Аналогичные результаты для распределения спиновой плотности получены для всех исследуемых в данной работе структур, независимо от формы и величины кластера.

В работе были рассчитаны спиновые плотности для атомов С и N, входящих в состав кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]$  и  $C_{84}H_{78}[NV]$ . Показано, что для изучаемых кластеров ~ 70% спиновой плотности локализовано на атомах C5, C6 и C7 (~ 22% на каждом из этих атомов) ~ 12% на вторых и третьих соседях (~ 1,5% на каждом из этих атомов), которые являются ближайшими соседями для вакансии.

Таким образом, как видно из полученных результатов, с ростом размеров кластера происходит делокализация спиновой плотности и ее перенос с ближайших соседей на более удаленные атомы кластера, что, однако, не приводит к радикальному ее перераспределению, и в любом случае величина спиновой плотности для первых по отношению к вакансии соседей на несколько порядков выше.

### 3 Моделирование констант сверхтонкого взаимодействия для пассивированных и непассивированных атомами водорода нанодiamondов, содержащих NV-центры

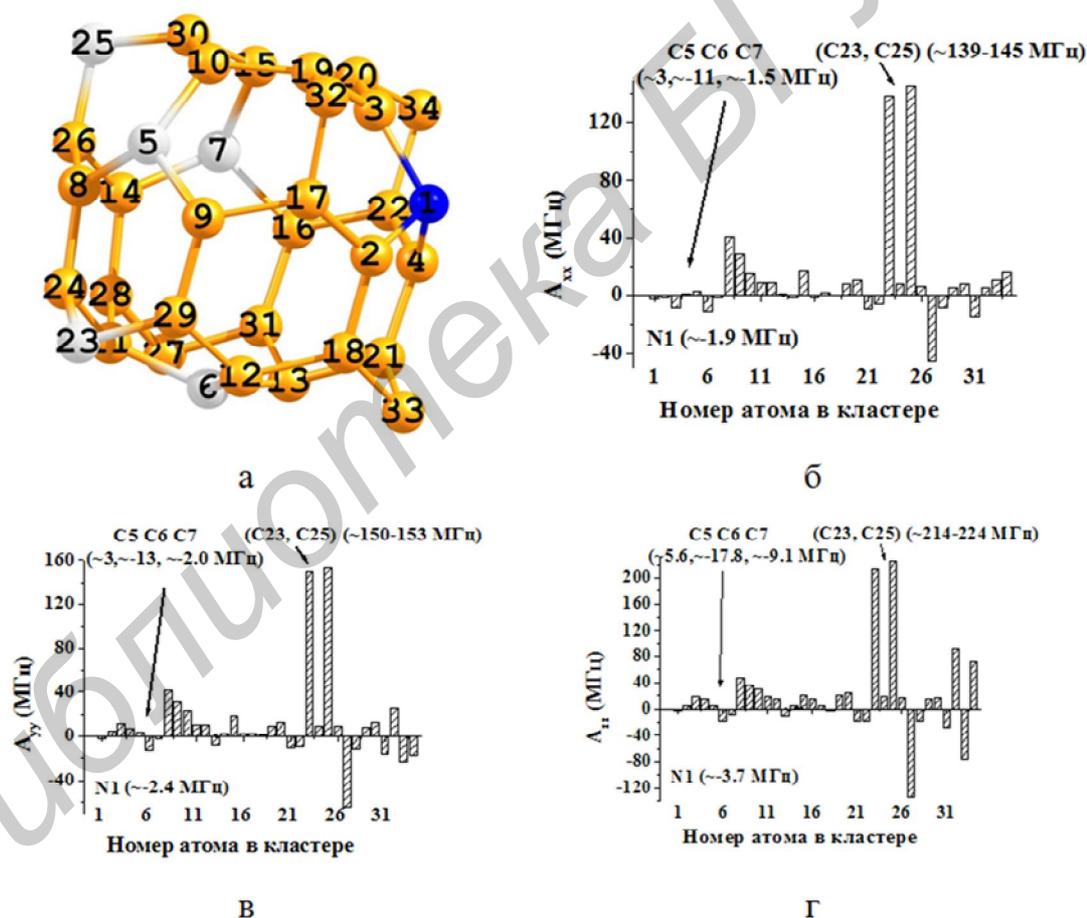
На основании данных о спиновой плотности в рамках метода ТФП приведены расчеты таких ЭПР параметров, как анизотропные и изотропные константы сверхтонкого взаимодействия (АСТВ и ИСТВ соответственно), а также главные значения тензора анизотропного СТВ (ТАСТВ) для нанодiamondов, содержащих NV-центры. Данные константы характеризуют взаимодействие неспаренных электронов NV-центра с магнитными ядрами изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$ . Для их расчета средствами программного комплекса ORCA [101] соответствующие атомы в нанодiamondе заменяли их изотопами  $^{13}\text{C}$  или  $^{14}\text{N}$ , что позволило рассчитать константы СТВ для атомов, локализованных в любом месте нанодiamondа и сравнить с соответствующими экспериментальными результатами. Причем в наших расчетах мы замещали данными изотопы все атомы нанористалла.

Расчеты проводились следующим образом: с помощью известных соотношений рассчитывались тензоры СТВ для изотопов  $^{13}\text{C}$ , расположенных в разных позициях в решетке алмаза. Принималось во внимание, что в данном методе определения тензоров СТВ автоматически учитывается деформация решетки алмаза, связанная с присутствием NV-центра. Для унификации описания СТВ электронного спина одиночного NV-центра с ядерными спинами разных атомов  $^{13}\text{C}$ , различающимися своим пространственным расположением относительно электронного спина, в качестве единой системы координат была выбрана система главных осей NV-центра, в которой ось является осью симметрии NV-центра, а оси и выбирались произвольным образом. Как отмечалось в разделе 1, компоненты тензора СТВ могут быть определены, если известно распределение полной электронной спиновой плотности результаты вычисления которой приведены в разделе 2. После чего, проводились расчеты измеряемых экспериментально тензоров сверхтонкого взаимодействия электронного спина NV-центра с ядерными спинами изотопических атомов  $^{13}\text{C}$ , занимающих различные положения в кластере. Рассчитывались также изотропная и анизотропная части ТСТВ. Для этой цели соответствующие тензоры СТВ, рассчитанные в некоторой общей для всех входящих в кластер атомов системе координат, диагонализировали посредством перехода в системы главных осей, которые являются специфическими для каждого ( $n$ -ого) атома углерода кластера. Найденные диагональные тензоры с ненулевыми элементами представляют собой сумму изотропного и анизотропного членов  $n$ -го атома  $^{13}\text{C}$  с электронным спином. В отличие от изотропной части, в которую вносят вклад только электроны на  $s$ -орбиталях, в анизотропную часть СТВ вносят вклады электроны на  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталях, которые не являются сферически

симметричными и для которых электронная плотность на ядре равна нулю. Приведены результаты расчета указанных выше спиновых характеристик для конкретных наноструктур.

### 3.1 Константы СТВ для неактивированных наноалмазов, содержащих NV-центры

Для кластеров  $C_{33BD}[NV]^{\cdot-}$  и  $C_{69BD}[NV]^{\cdot-}$  методом ТФП были проведены расчеты ТСТВ неспаренных электронов NV-центра с ядрами  $^{13}C$ , что позволяет напрямую проводить сравнение результатов расчетов с данными по ОДМР и ЭПР. Результаты этих расчетов представлены на рисунках 3.1-3.2 в виде гистограмм.



а – графическое представление кластера с указанием нумерации атомов на гистограмме.

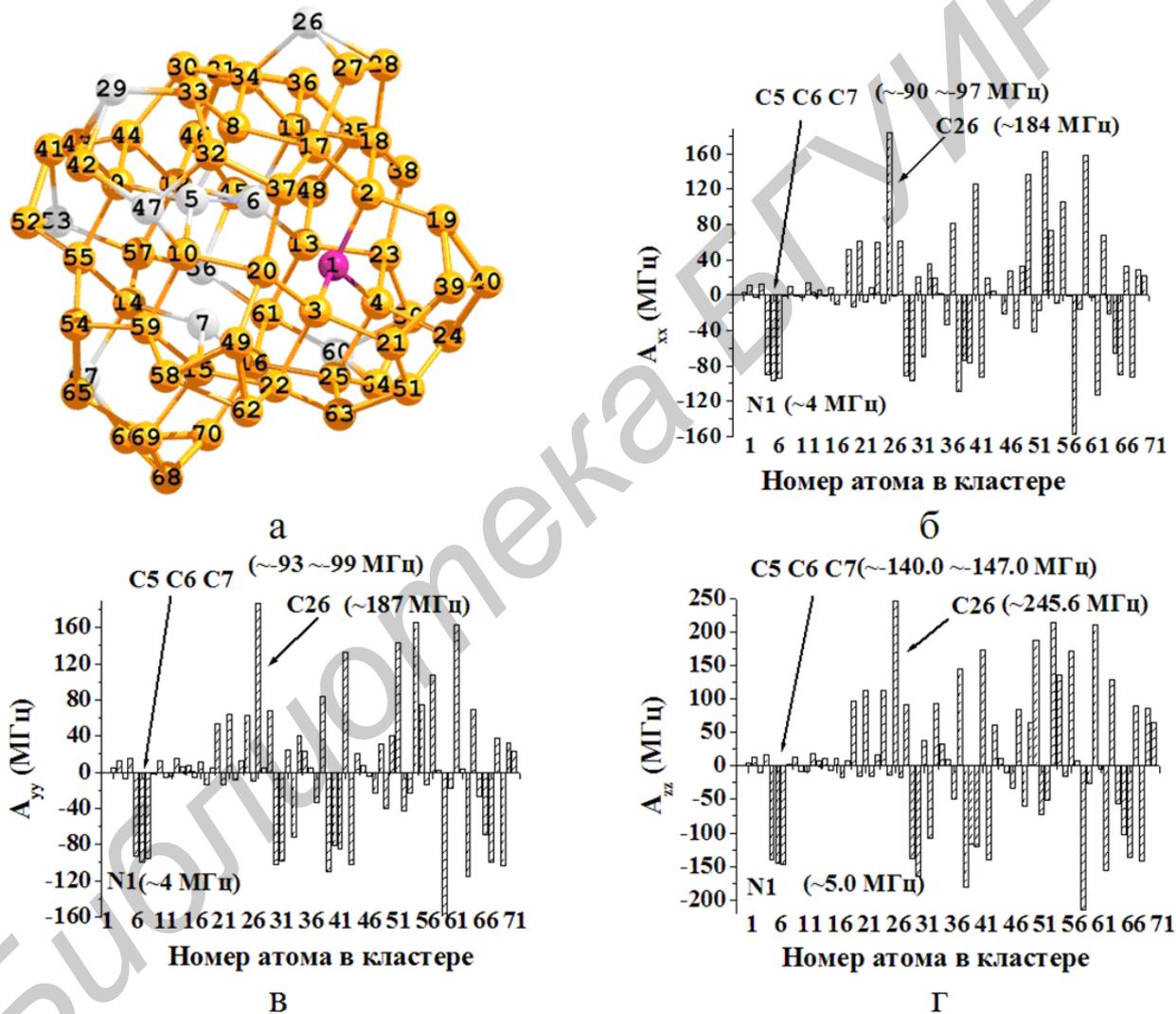
Выделены атомы, имеющие наибольшую величину главных значений ТСТВ, а также атомы С5, С6 и С7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии в алмазоподобном

кластере; б-г – гистограммы, полученные в рамках метода ТФП

Рисунок 3.1 – Главные значения ТСТВ для кластера  $C_{33BD}[NV]^{\cdot-}$

Как было показано ранее, для кластера  $C_{33BD}[NV]$  спиновая плотность локализована в основном на двух атомах C, входящих в данный кластер (C23, C25) и не являющихся ближайшими соседями к вакансии. Отсюда можно сделать заключение, что если данные нанокристаллы содержат изотопические атомы  $^{13}C$ , то в этом случае, сверхтонкое расщепление будет наибольшим для атомов, не являющихся ближайшими соседями к дефекту и имеющих только две связи с другими атомами кластера, что и подтверждается результатами приведенными на рисунке 3.1.

На рисунке 3.2 приведены главные значения ТСТВ для кластера  $C_{69BD}[NV]$ .



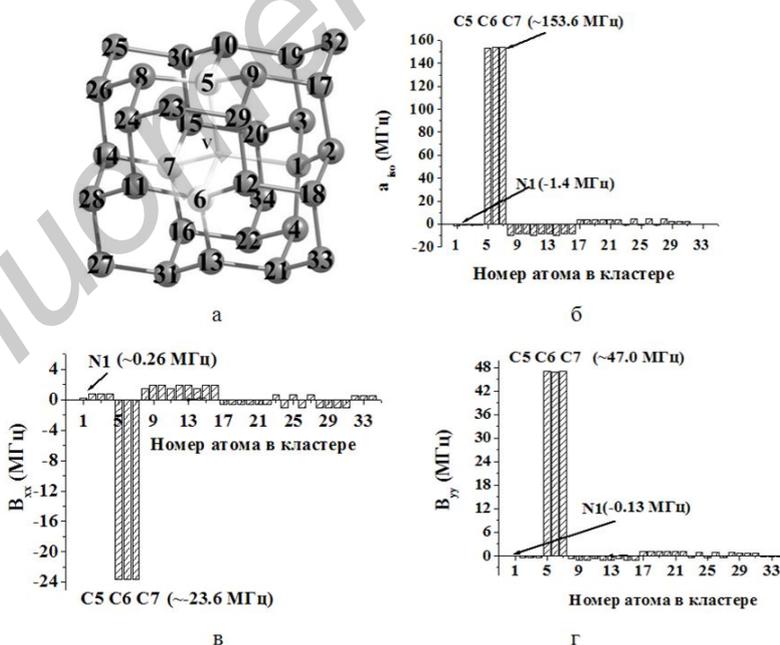
а – графическое представление с указанием нумерации атомов на гистограмме. Выделены атомы, имеющие наибольшую величину главных значений ТСТВ, а также атомы C5, C6 и C7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии в алмазоподобном кластере; б-г – гистограммы, полученные в рамках метода ТФП

Рисунок 3.2 – Главные значения ТСТВ для кластера  $C_{69BD}[NV]$

В результате расчетов главных значений тензоров СТВ было показано (рисунки 3.1 – 3.2), что в случае кластеров  $C_{33BD}[NV]^-$  и  $C_{69BD}[NV]^-$  их значение  $A_{zz}$  для отдельных атомов С может достигать величины  $\sim 225$  МГц для кластера  $C_{33BD}[NV]^-$  и  $\sim 250$  МГц для кластера  $C_{69BD}[NV]^-$ . Данное значение по порядку величины сопоставимо со значением соответствующей константы СТВ для  $[NV]^-$  - центра в объемном алмазе [7]. Следовательно, в кластерах  $C_{33BD}[NV]^-$  и  $C_{69BD}[NV]^-$  формируется квантовая система «одиночный NV-центр + одиночный ядерный спин  $^{13}C$ ». Данную квантовую систему можно рассматривать как базовый элемент для создания квантового процессора.

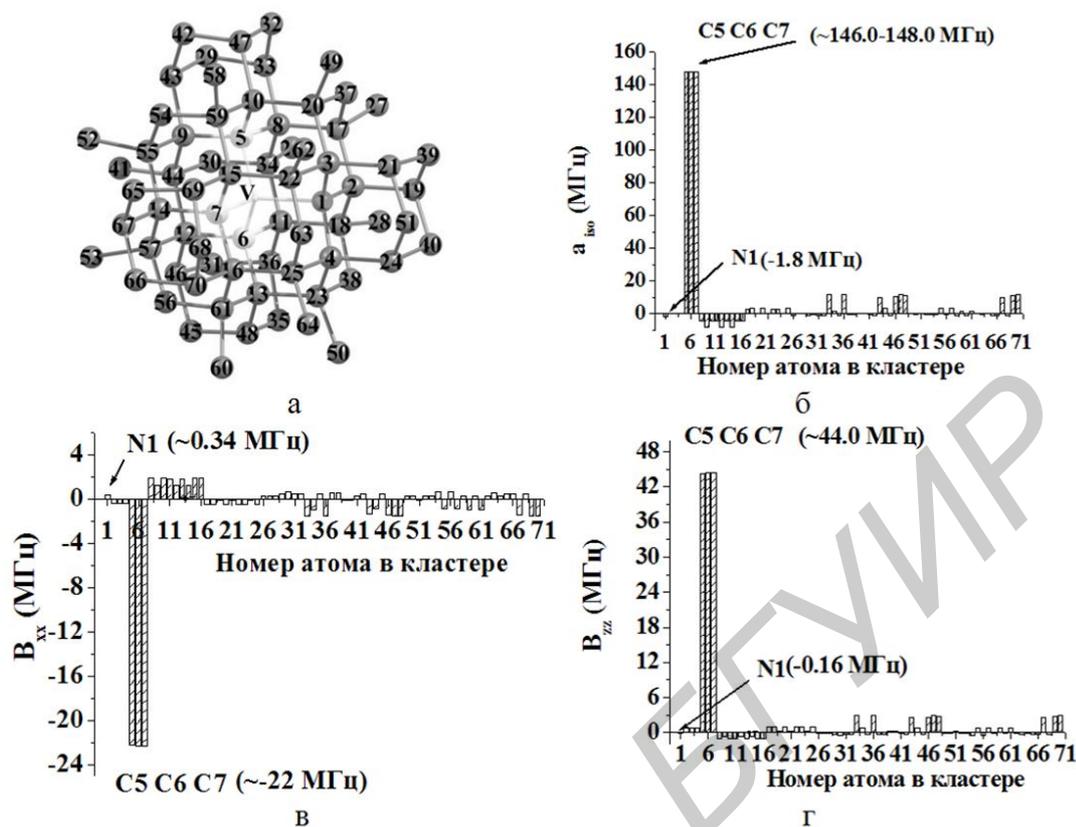
### 3.2 Константы СТВ пассивированных наноалмазов, содержащих NV-центры

Для сравнения рассчитанных результатов с известными экспериментальными данными по ЭПР [7-10] в работе были рассчитаны изотропные и анизотропные константы СТВ для изотопов  $^{13}C$  и  $^{14}N$ , входящих в состав наноалмазов  $C_{33}H_{36}[NV]^-$ ,  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  и  $C_{84}H_{78}[NV]^-$ . Результаты расчетов для кластеров  $C_{33}H_{36}[NV]^-$  и  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  приведены в виде гистограмм на рисунках 3.3–3.4. Данные для компоненты  $B_{yy}$  тензора АСТВ на рисунках не показаны, так как они аналогичны данным для  $B_{xx}$ .



а – графическое представление кластера с указанием нумерации атомов на гистограмме. Выделены атомы C5, C6 и C7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии, атомы Н не показаны; б – распределение констант ИСТВ; в-г – распределение тензора констант АСТВ с различной ориентацией относительно главных осей

Рисунок 3.3 – Распределение констант СТВ для атомов С и N кластера  $C_{33}H_{36}[NV]^-$



а – графическое представление кластера с указанием нумерации атомов на гистограмме. Выделены атомы C5, C6 и C7, являющиеся ближайшими соседями для вакансии, атомы N не показаны; б – распределение констант ИСТВ; в-г – распределение тензора констант АСТВ с различной ориентацией относительно главных осей

Рисунок 3.4 – Распределение констант СТВ для атомов C и N кластера C<sub>69</sub>H<sub>84</sub>[NV]<sup>-</sup>

Из рисунков 3.3, 3.4 следует, что константы ИСТВ имеют наибольшую величину для атомов C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и C<sub>7</sub>, которые являются ближайшими соседями для вакансии, причем значение константы изменяется в пределах от 154 МГц для кластера C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>[NV]<sup>-</sup> до 148 МГц для кластера C<sub>69</sub>H<sub>84</sub>[NV]<sup>-</sup>. Этот результат согласуется с известными данными ЭПР экспериментов для NV-центра в объемном алмазе [7-10], в которых было показано, что значение соответствующих констант равно 150 МГц; кроме того, анализ результатов расчета электронной структуры показал, что локализация двух неспаренных, оптически активных электронов NV-центра происходит в области трех ближайших к вакансии атомов углерода. Как видно из этих же рисунков, значение констант ИСТВ для атомов C<sub>8</sub>–C<sub>16</sub>, являющихся вторыми соседями для вакансии, примерно на два порядка меньше, чем для первых соседей.

На рисунках 3.3в,г, 3.4в,г показаны значения тензора констант АСТВ для изотопов <sup>13</sup>C и <sup>14</sup>N, принадлежащих кластерам C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>[NV]<sup>-</sup> и C<sub>69</sub>H<sub>84</sub>[NV]<sup>-</sup> соответственно. Из рисунков видно, что наибольшую величину диагональные элементы тензора так же, как и

в случае констант ИСТВ, имеют для атомов C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и C<sub>7</sub>. Компоненты тензора V<sub>xx</sub> и V<sub>yy</sub> для этих атомов изменяются в пределах ~ -23,6 - 154 МГц для кластера C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>[NV]<sup>-</sup> и в пределах 22 - 148 МГц для кластера C<sub>69</sub>H<sub>84</sub>[NV]<sup>-</sup>. Этот результат согласуется с известными данными ЭПР экспериментов для NV-центра в объемном алмазе [7], в которых было показано, что значение соответствующих констант =150 МГц, а V<sub>zz</sub> в пределах ~ 47-44 МГц в зависимости от величины кластера. Экспериментальные значения этих величин для объемных образцов оказались равными ~ 54 МГц [7]

Таким образом, как видно из полученных результатов, величина значений тензора АСТВ указывает на значительный вклад анизотропной составляющей в ЭПР параметры, из чего следует, что в процессе взаимодействия с ядрами <sup>13</sup>C заметный вклад вносят не только s- но и p-электроны и, следовательно, спиновая плотность локализована не только на ядрах атомов, что соответствует сферической симметрии, но и имеет более сложную пространственную локализацию, соответствующую симметрии p-орбиталей. Кроме того, анализ орбитального состава высших занятых молекулярных орбиталей для исследуемых структур позволил сделать вывод, что основной вклад в формирование компоненты V<sub>zz</sub> тензора АСТВ вносят атомные pz – орбитали атомов, являющихся ближайшими соседями к вакансии.

Далее проводились расчеты главных значений тензора СТВ для изучаемых кластеров. В качестве примера проанализируем результаты расчета ТСТВ для релаксированного кластера алмаза C<sub>84</sub>H<sub>78</sub>[NV]<sup>-</sup>, показанного на рисунке 2.9. Отметим, что данный кластер был самым большим из изученных нами кластеров.

Расчеты, показали, что константы СТВ для атомов C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> и C<sub>7</sub> (рисунок 2.9), которые являются ближайшими соседями вакансии имеют наибольшие величины, причем их значения лежат в пределах 128-128,5 МГц для  $\overline{A_{xx}^{(j)}}$ ,  $\overline{A_{yy}^{(j)}}$  и 194-194,5 МГц – для  $\overline{A_{zz}^{(j)}}$ . Эти результаты близки к известным данным [7, 58], полученным в ЭПР экспериментах с NV-центрами в объемном алмазе, согласно которым значения соответствующих констант составляют 123,3 и 204,9 МГц. Отметим, что теоретические расчеты, выполненные в [48] методом суперячеек для ячейки трансляции содержащей более 500 атомов C, дали для этих констант существенно меньшие значения:  $\overline{A_{xx}^{(j)}}$ ,  $\overline{A_{yy}^{(j)}}$  =109,5 и 110,2 МГц и  $\overline{A_{zz}^{(j)}}$  =158,5 МГц.

Сравнительный анализ результатов расчета констант СТВ для кластеров разного размера показал, что с ростом кластера происходит перераспределение спиновой плотности, ведущее к ее уменьшению на ближайших соседях и увеличению на третьих

соседях. При этом в кластере  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot-}$  для вторых соседей вакансии значения констант СТВ были отрицательными и лежали в пределах 3-9.3 МГц по модулю, причем наибольшими были константы для атомов C21, C40 и C46, для которых были найдены значения  $\overline{A_{xx}^{(j)}} = -7.3$ ,  $\overline{A_{yy}^{(j)}} = -9.2$ ,  $\overline{A_{zz}^{(j)}} = -9.3$  МГц. Для девяти атомов углерода, являющихся третьими соседями вакансии (атомы C8, C9, C11, C36, C37, C45, C48, C58 и C68 на рисунке 4.6в), расчеты дали большие положительные значения параметров СТВ, причем значения констант  $\overline{A_{xx}^{(j)}}$  и  $\overline{A_{yy}^{(j)}}$  лежали в пределах 9.8-10.8 МГц, а  $\overline{A_{zz}^{(j)}}$  - в пределах 14.3-15.0 МГц. Для девяти других атомов кластера, являющихся вторыми и третьими соседями вакансии NV-центров, значения констант СТВ составляли 2.5-4.1 МГц и еще для трех – 1.0-3.0 МГц. Для остальных атомов, в частности, для всех атомов углерода, расположенных в кластере (рисунок 3.17в) со стороны азота, константы были меньше 1 МГц.

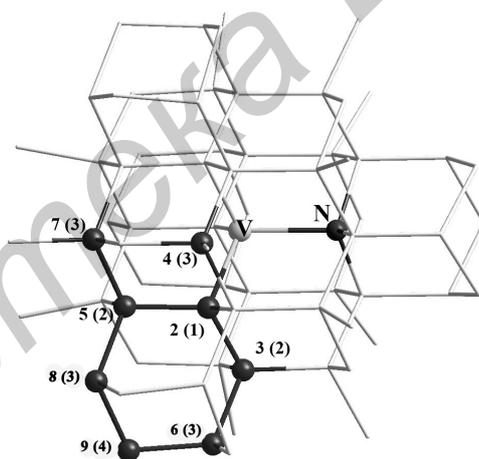
Для каждого из атомов углерода в кластере были рассчитаны также величины сверхтонкого расщепления состояний с  $m_s = \pm 1$  в нулевом внешнем поле, которые составляли 131,0-133,2 МГц для ближайших к вакансии атомов C4-C6, 10,7-11,1 МГц – для перечисленных выше третьих соседей вакансии, сильно взаимодействующих с NV-центром, и 2-4 МГц – для других атомов углерода. Эти значения приблизительно соответствуют характерным сверхтонким расщеплениям, наблюдаемым экспериментально в стационарных спектрах ОДМР в нулевом поле на одиночных спиновых системах  $NV+1^{13}C$  при различном расположении одиночных атомов  $^{13}C$  относительно NV центра [7], а также частотам модуляции сигналов ОДМР эхо, наблюдаемым для таких одиночных NV-центров. Как уже отмечалось выше, экспериментальные значения [8, 10] составляют ~14 МГц, ~9 МГц, ~4 МГц и ~1 МГц, что близко к указанным выше теоретически рассчитанным значениям. Отметим вновь, что расчет характерных сверхтонких расщеплений для третьих соседей на основе метода суперячеек [48] дал завышенные значения 16,2-17,5 МГц.

Таким образом, приведенный пример квантово-химических расчетов параметров СТВ, выполненных для кластера  $C_{84}H_{78}[NV]^{\cdot-}$ , демонстрирует хорошее соответствие полученных теоретических характеристик спиновых систем  $NV+1^{13}C$  и имеющихся экспериментальных данных. Ниже будет показано, что аналогичное соответствие имеет место и для других спиновых систем  $NV+n^{13}C$ .

Предварительный анализ результатов наших расчетов, а также результатов, приведенных в работах [48, 62] показал, что принятая в большинстве работ классификация степени удаленности атомов C (соседей) по отношению к NV-центру, в

которой за начало отсчета принято место положения вакансии, не всегда удобно и вносит некоторую путаницу при анализе зависимости параметров СТВ от расположения атома по отношению к дефекту. Так, например, в работе [48] приведены главные значения ТСТВ для атомов С, причем, как видно из таблицы, приведенной в [48], атомы расположенные фактически на одном и том же расстоянии относительно вакансии, имеют значения ТСТВ, отличающиеся между собой на порядок, что вызывает вопрос о причинах таких различий.

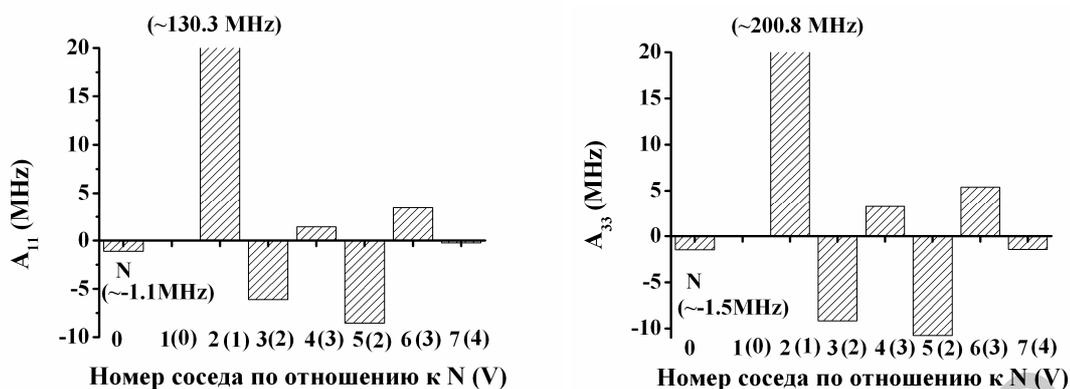
Кроме того, понятие о геометрическом месте центра вакансии относительно которого и производится отсчет соседей недостаточно определено. После анализа особенностей геометрической структуры и зарядового распределения, характеризующих NV-центр и окружающие его атомы, в работе рассмотрен случай, когда за начало отсчета принято местоположение атома N, принадлежащего NV- центру. Поэтому приведенный ниже анализ зависимости главных значений ТСТВ, полученных в наших расчетах, проводился в зависимости от места положения атомов С относительно атома N. На рисунке 3.5 показано местоположение указанных атомов для кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$ .



В скобках указана нумерация соседей по отношению к вакансии. N – атом азота,  
V- вакансия. Атомы водорода не показаны

Рисунок 3.5 – Нумерация соседей по отношению к N для кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$

На рисунке 3.6 в виде гистограмм приведены результаты расчета главных значений ТСТВ в зависимости от расстояния соответствующих атомов С от N. В качестве показателя расстояния выбраны номера соседей по отношению к N (в скобках для сравнения с данными работы [48] приведен номер соседа по отношению к вакансии). Показаны только те атомы, для которых значения констант  $\geq 1,5$  МГц.



Данные для компоненты  $A_{YY}$  не показаны, так как они аналогичны данным для  $A_{XX}$ .

Нумерация атомов указана в соответствии с рисунком 3.4

Рисунок 3.6 – Распределения главных значений тензора СТВ для атомов С и N кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^-$

В таблице 3.1 приведены рассчитанные главные значения ТСТВ в сравнении с известными экспериментальными данными [7, 8, 10] и теоретическими результатами [48].

Таблица 3.1 - Главные значения тензора СТВ и  $a_{iso}$  (МГц) для атомов N и C из первой и второй сферы относительно V; а) экспериментальные данные [7], б) наши расчеты для кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  с) теоретические результаты [48] для суперячейки из 512 атомов; д) экспериментальные данные [8, 10]

Атом, номер соседа относительно N (номер соседа относительно V)	$A_{XX}$	$A_{YY}$	$A_{ZZ}$	$a_{iso}$
N	$\pm 2,1^a$ $-1,4^b$ $-1,7^c$	$\pm 2,1^a$ $2,0^b$ $-1,7^c$	$\pm 2,3^a$ $1,9^b$ $-1,7^c$	
C2 (1)	$\pm 123^a$ $125,3^b$ $109,5^c$	$\pm 123^a$ $125,5^b$ $110,2^c$	$\pm 205^a$ $192,0^b$ $185,4^c$	$146-148^b$ $158,5^c$ $127-130^d$
C3 (2)	$-2,7^b$ $-4,8^c$	$-5,4^b$ $-3,7^c$	$-5,7^b$ $-1,5^c$	
C4 (3)	$0,6^b$ $1,4^c$	$1,6^b$ $2,4^c$	$2,3^b$ $2,9^c$	$10,7-11,1^b$ $16,2-17,5^c$ $13-14^d$
C5 (2)	$-7,3^b$ $-7,4^c$	$-9,1^b$ $-7,3^c$	$-9,1^b$ $-5,8^c$	
C6 (3)	$\pm 15,0^a$ $10,2^b$ $12,8^c$	$\pm 15,0^a$ $10,4^b$ $12,8^c$	$\pm 15,0^a$ $14,7^b$ $18,0^c$	

Анализ результатов расчета главных значений ТСТВ, приведенных на рисунке 3.6 и в таблице 3.1 показал, что расчеты спиновых характеристик NV-центров в рамках метода

ТФП в кластерном приближении в ряде случаев позволяют получить результаты, находящиеся в гораздо лучшем соответствии с экспериментальными данными, чем рассчитанные в приближении суперячейки. Кроме того установлено, что предложенная в данной работе методика отсчета соседей относительно атома N, принадлежащего NV-центру, позволяет внести определенность в оценку изменения спиновых характеристик на атоме C в зависимости от его расстояния до NV-центра. Исследование зарядового распределения в кластерах показало, что такая зависимость обусловлена локализацией отрицательного заряда на атоме N, в то время как атомы ближайшего окружения заряжены положительно, что вероятно и делает атом азота естественным началом отсчета соседей относительно NV-центра.

Таким образом, в работе показано, что распределение спиновой плотности и, как следствие магниторезонансных параметров, носит не монотонный, а осциллирующий характер по отношению к N, что отмечалось и в работе [48]. Установлено также, что исходя из величины магниторезонансных параметров принимать заметное участие во взаимодействии с электронным спином и, следовательно, использоваться в качестве кубитов для квантовых компьютеров могут не только  $^{13}\text{C}$ , являющиеся ближайшими соседями к NV-центру, но и более удаленные изотопы  $^{13}\text{C}$ .

Для выявления причин локализации спиновой плотности атомов C, являющихся ближайшими соседями по отношению к вакансии, а также механизмов формирования констант ИСТВ и АСТВ, был проведен анализ электронной структуры изучаемых кластеров, результаты расчета которой изложены в предыдущей главе. Известно, что локализация спиновой плотности, обусловлена в основном локализацией молекулярных орбиталей, соответствующих энергетическим уровням, заселенными неспаренными электронами. В терминах теории молекулярных орбиталей это высшие занятые молекулярные орбитали. В случае  $S=1$  это будут две орбитали, которые обозначаются ВЗМО1 и ВЗМО2 соответственно, причем, каждая из них, в соответствии с принципом Паули, заселена одним неспаренным электроном. Анализ результатов расчета показал, для кластеров  $\text{C}_x\text{H}_y[\text{NV}]^-$  орбитали ВЗМО1 и ВЗМО2 локализованы в пространстве, занимаемом атомами, являющимися ближайшими соседями вакансии. Детальный анализ состава данных орбиталей показал, что они сформированы в основном за счет вклада 1s-, 2s- и 2p-атомных орбиталей (АО), принадлежащих атомам  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  и  $\text{C}_7$  (рисунок 3.1). Вклад 1s- и 2s-АО обуславливает сильную локализацию спиновой плотности на ядрах этих атомов и формирование константы ИСТВ. В тоже время, присутствие в разложении МО 2p-АО по величине сравнимое с 1s- и 2s-АО приводит к локализации спиновой плотности

не только на ядрах, но и в пространстве, занимаемом этими атомами и, как следствие, к формированию тензора константы АСТВ по величине сравнимого с константой ИСТВ.

### 3.3 Приборное применение пассивированных наноалмазов

В качестве предложения по практической реализации полученных результатов рассмотрим квантовый регистр, который можно построить с использованием наноалмазов, содержащих NV-центры. В качестве квантового бита (кубита) такого регистра используется состояния электронного и ядерного спинов изотопов  $^{13}\text{C}$  ближайших к NV-центру в наноалмазе, интегрированном в фотонный кристалл. Управление квантовыми битами осуществляется при помощи микроволнового и радиочастотного излучения, которое прикладывается к фотонному кристаллу (рисунок 3.7). Инициализация электронного кубита осуществляется при помощи подачи на NV-центр лазерного излучения зеленого диапазона, в результате которого NV-центр излучает одиночный фотон красного диапазона, который регистрируется детектором одиночных фотонов. Одно- или двухкубитовые квантовые вентили (NOT, CNOT и др.) осуществляют логические операции над кубитами или парами кубитов.

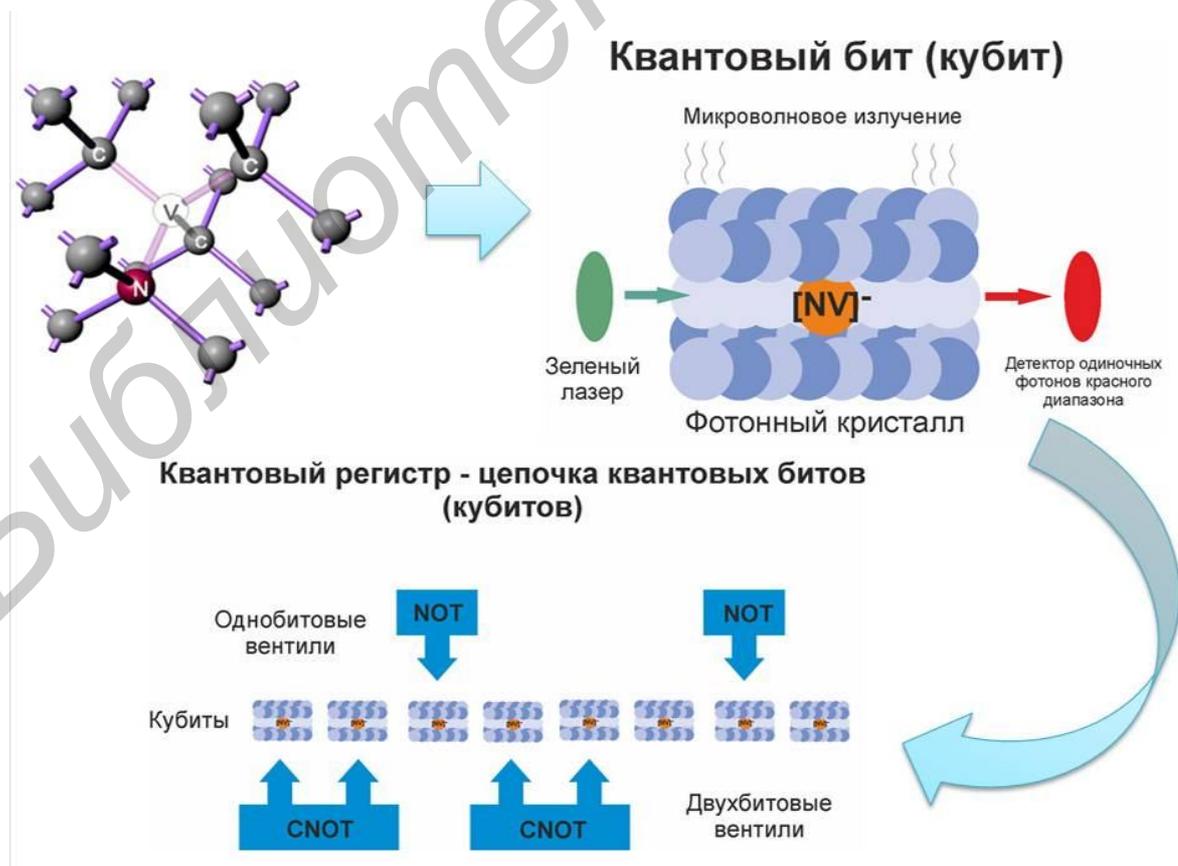


Рисунок 3.7 – Применение NV-центров в наноалмазе в качестве квантовых кубитов

## 4 Влияние поверхности на спиновые свойства нанодiamondов, содержащих NV-центры

Представлены результаты моделирования влияния поверхности на спиновые свойства нанодiamondов, содержащих NV-центры. Введено понятие пассивированных нанодiamondов с одной непассивированной гранью. Исследованы зависимости магниторезонансных параметров таких нанодiamondов от наличия выделенной поверхности.

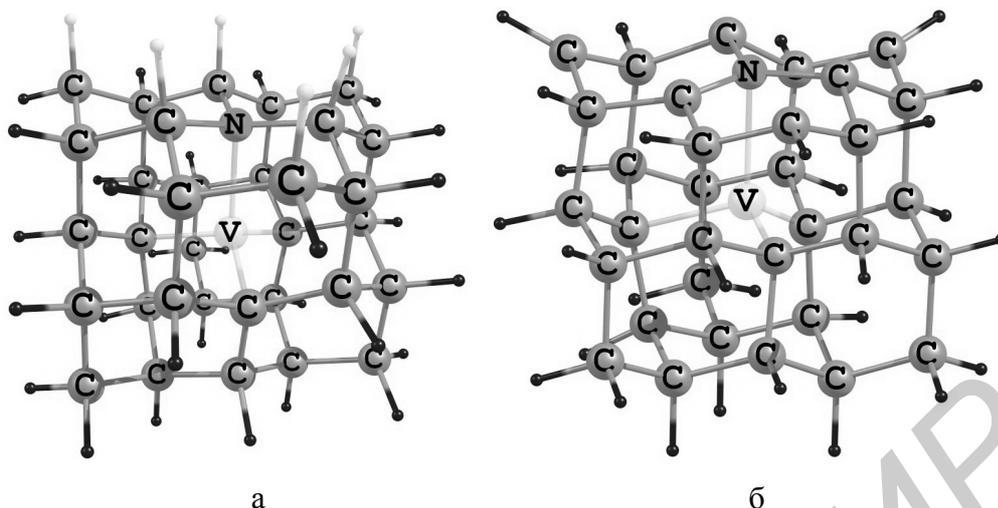
### 4.1 Моделирование поверхности для пассивированных нанодiamondов, содержащих NV-центры

Для моделирования NV-центра в объемных алмазных наноструктурах в данной работе использовались наборы пассивированных нанодiamondов  $C_xH_y [NV]^-$ . Исследование влияния поверхности на свойства NV центров осуществлялось с помощью пассивированных нанодiamondов с одной непассивированной гранью, которые строились путем удаления ряда атомов углерода и атомов водорода на соответствующих плоскостях пассивированных нанодiamondов.

В качестве исходных выбирались кластеры  $C_{33}H_{36}[NV]^-$  и  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  (рисунок 3.17а,б). На их основе строились нанодiamondы с непассивированной гранью  $\{111\}$   $C_{33}H_{30}[NV]^-$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ : причем нанодiamond  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  строился из нанодiamondа  $C_{33}H_{36}[NV]^-$  путем удаления шести пассивирующих атомов водорода на грани  $\{111\}$ , а нанодiamond  $C_{66}H_{72}[NV]^-$  - путем удаления двенадцати атомов водорода и трех атомов углерода на грани  $\{111\}$  нанодiamondа  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  (рисунки 4.1, 4.2).

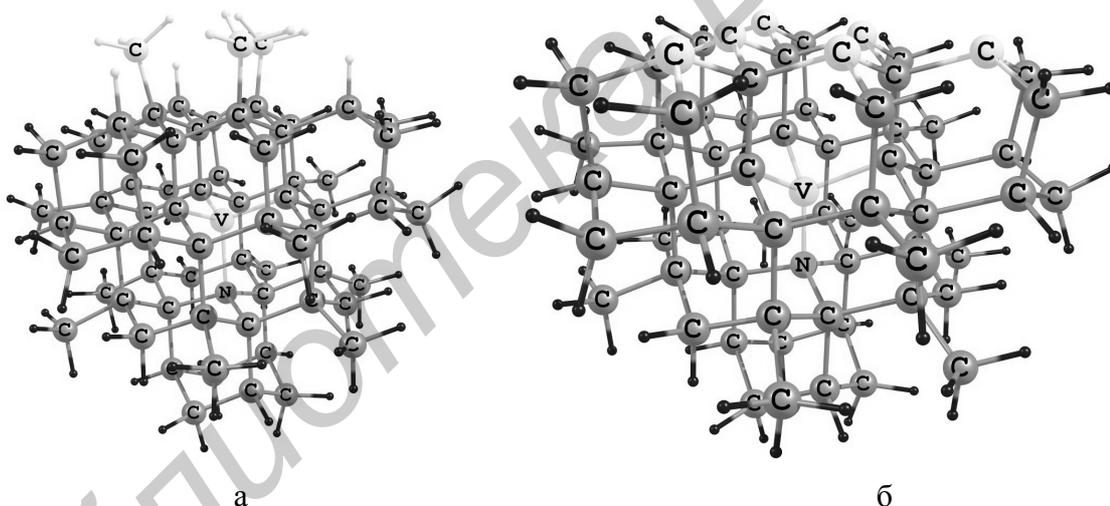
Атомарная структура исходных пассивированных нанодiamondов  $C_{33}H_{36}[NV]^-$  и  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  была определена ранее в результате расчетов в рамках метода ТФП с полной оптимизацией их геометрии и представлена в 2 главе данной работы.

После выполнения пространственной релаксации построенных нанодiamondов с непассивированной гранью  $\{111\}$  исследовались их электронные и спиновые характеристики. Оптимизацию геометрической структуры кластеров, а также определение распределения спиновой плотности и магниторезонансных параметров проводили в рамках метода ТФП с использованием функционала B3LYP1 с применением базисов MINI/3-21G (ФП/ B3LYP1/ MINI/3-21G). Расчеты проводились для кластеров в основном триплетном состоянии ( $S=1$ ), имеющих заряд = -1.



а – пассивированный кластер  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot-}$ , белым цветом выделены атомы Н, удаленные при построении кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^{\cdot-}$ ; б – кластер  $C_{33}H_{30}[NV]^{\cdot-}$ , V – вакансия

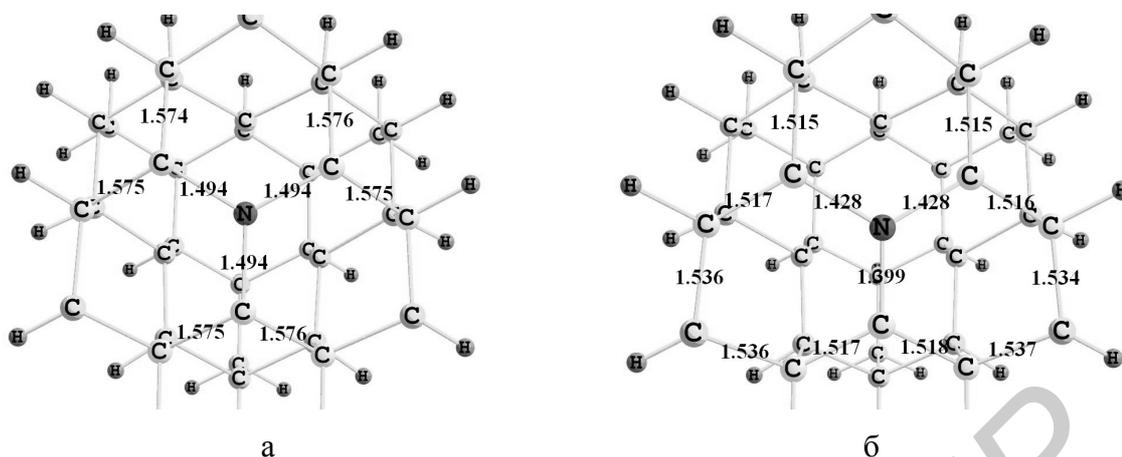
Рисунок 4.1 – Построение наноалмаза с непассивированной гранью  $\{111\}$   $C_{33}H_{30}[NV]^{\cdot-}$  на основе пассивированного наноалмаза  $C_{33}H_{36}[NV]^{\cdot-}$  путем удаления шести атомов Н на грани  $\{111\}$



а – пассивированный кластер  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$ , белым цветом выделены атомы С и Н, удаленные при построении кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$ ; б – кластер  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$ , в котором белым цветом выделены поверхностные атомы С

Рисунок 4.2 – Построение наноалмазов с непассивированной гранью  $\{111\}$   $C_{66}H_{72}[NV]^{\cdot-}$  на основе пассивированного наноалмаза  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$  путем удаления двенадцати атомов Н и трех атомов С на грани  $\{111\}$

Для обоих изученных кластеров было обнаружено изменение их атомарной структуры при формировании поверхности, которое показано на рисунке 4.3 на примере кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^{\cdot-}$ .



а – исходные расстояния между атомами, для которых проводилась оптимизация геометрической структуры; б – расстояния между атомами после релаксации.

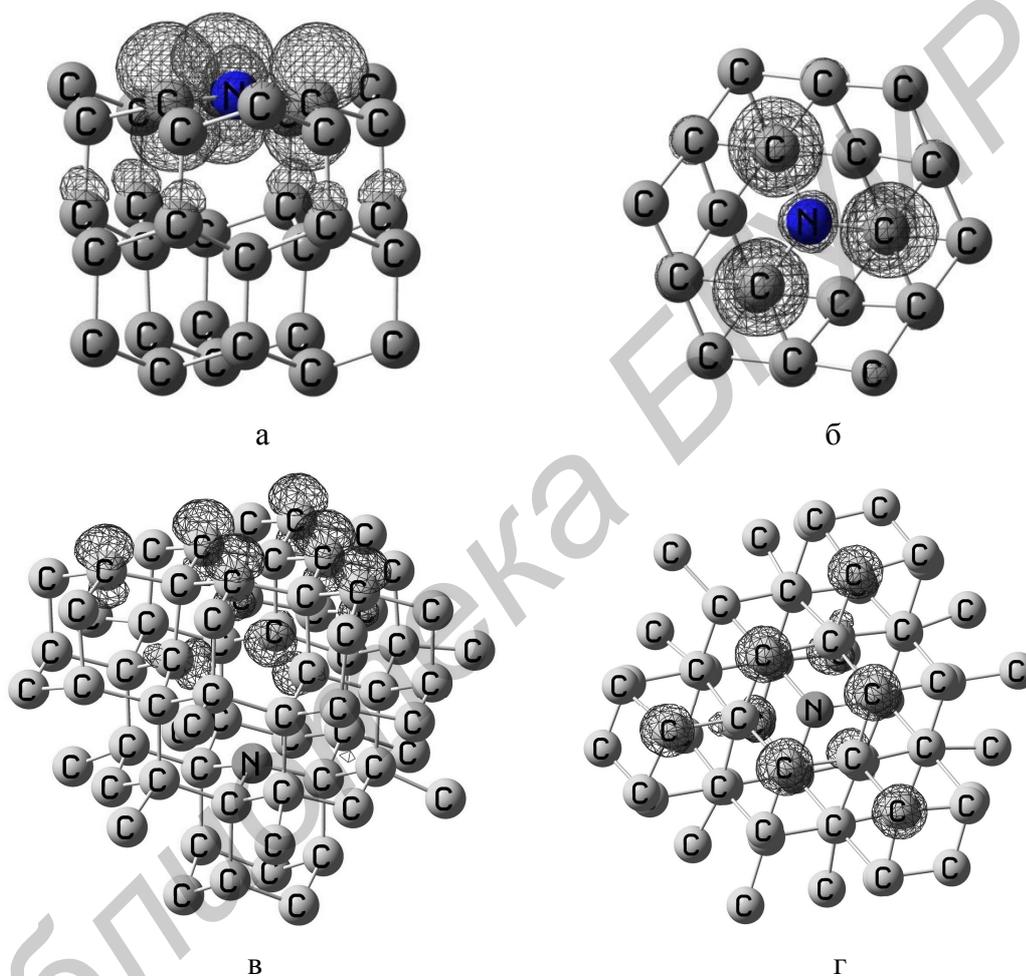
Вид по направлению  $\langle 111 \rangle$

Рисунок 4.3 – Изменение пространственных характеристик наноалмаза  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  в результате релаксации геометрической структуры

В этом кластере атом N, входящий в состав NV-центра, принадлежит второму относительно поверхности слою плоскости (111). Направление V–N соответствует направлению  $\langle 111 \rangle$  решетки алмаза, как это показано на рисунке 4.3а. В процессе моделирования кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  проводилась частичная оптимизация геометрии, а именно - учитывалась релаксация только атома азота и атомов углерода, являющихся первыми и вторыми соседями атома азота (на рисунке 4.3 приведены расстояния между соответствующими атомами), которые формируют соответственно первый и второй атомарные слои относительно поверхности; все остальные атомы кластера фиксировались. Исходные расстояния C-C и C-N для соответствующих атомов приведены на рисунке 4.3а. Результаты расчета геометрической структуры кластера после релаксации указаны на рисунке 4.3б. Анализ особенностей геометрической структуры кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  после релаксации показал, что в нем атом N сдвигается по направлению  $\langle 111 \rangle$  от вакансии V на  $0.16 \text{ \AA}$  относительно первоначального положения, а атомы C, принадлежащие поверхностному слою, наоборот, смещаются по направлению к вакансии на  $0.18 \text{ \AA}$ . Отметим, что изменения расстояний в основном касаются только атомов C, являющихся первыми соседями по отношению к атому N, а атом N, в свою очередь, фактически переходит из второго относительно поверхности слоя в первый. Расстояния C-C и C-N для соответствующих атомов сокращаются, как это указано на рисунке 3.10. В результате атомы N и C, участвующие в релаксации, образуют почти плоскую графитоподобную структуру, в которой расстояние C-N ( $1.428 \text{ \AA}$ ) короче одинарных

связей C—N (1,48 Å), но длиннее двойных связей C=N (1,28 Å), и соответствует полуторной связи C-C (1.42Å) [103]. Аналогичные изменения структуры вблизи поверхности имели место для кластера  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ .

На рисунке 4.4 приведены результаты расчета распределений полной спиновой плотности для кластеров  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ , полученные методом ТФП/ V3LYP1/ MINI/3-21G.



а – оптимальный вид для визуализации распределения спиновой плотности для кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^-$ , б – вид по направлению  $\langle 111 \rangle$  для кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^-$ , в – оптимальный вид для визуализации распределения спиновой плотности для кластера  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ ;

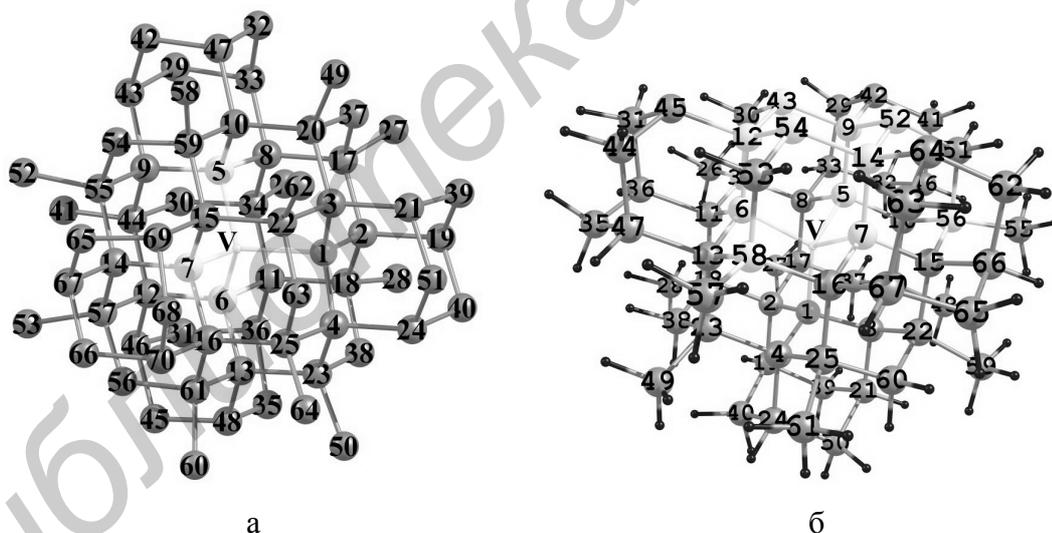
г – вид по направлению  $\langle 111 \rangle$  для кластера  $C_{66}H_{72}[NV]^-$

Рисунок 4.4 – Распределения спиновой плотности для кластеров  $C_{33}H_{30}[NV]^-$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^-$

## 4.2 Расчет спиновых свойств пассивированных нанодiamondов, содержащих NV-центры и одну непассивированную грань

Как видно из рисунка 4.4а,б в случае кластера  $C_{33}H_{30}[NV]^{\cdot-}$  при расположении NV-центра в непосредственной близости от поверхности происходит перераспределение спиновой плотности таким образом, что она локализуется в основном на трех атомах C, являющихся ближайшими соседями к атому N и формирующих первый атомный слой грани  $\{111\}$  нанокристалла. Такое распределение спиновой плотности существенно отличается от того, которое имело место в случае пассивированного нанокристалла с NV-центром, где спиновая плотность локализована в основном на трех атомах C, являющихся ближайшими соседями вакансии. Аналогичные изменения локализации спиновой плотности на поверхностных атомах углерода имели место для кластера  $C_{66}H_{72}[NV]^{\cdot-}$  (рисунки 4.4в, г).

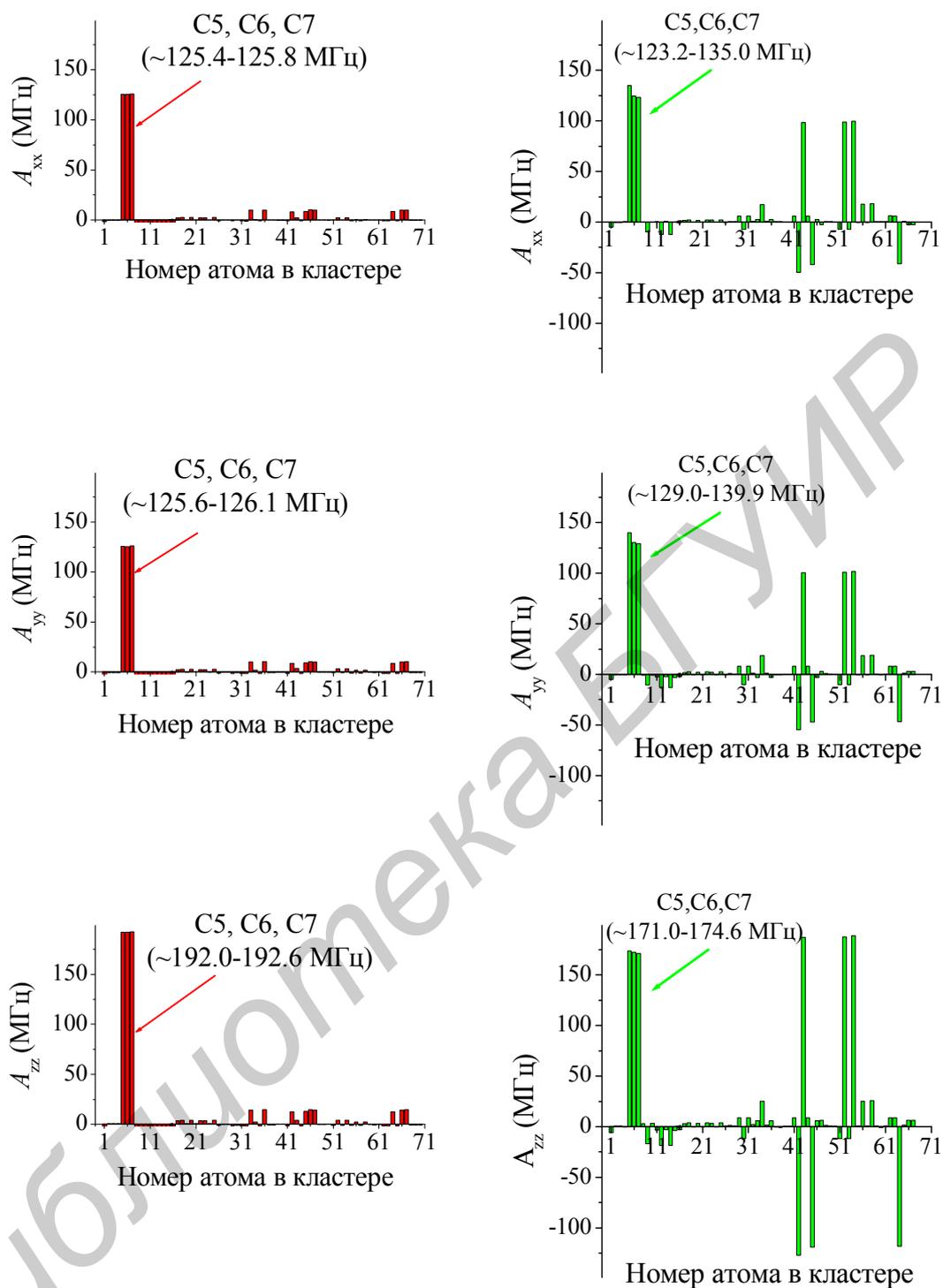
Атомарная структура кластеров  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^{\cdot-}$ , полученная после оптимизации геометрической структуры в рамках метода ТФП, показана на рисунке 4.5а,б, где приведена также нумерация атомов, принятая для каждого из кластеров.



а – кластер  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$ ; б – кластер  $C_{66}H_{72}[NV]^{\cdot-}$ . Указана нумерация атомов, принятая для каждого из кластеров. Для кластера  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$  атомы H не показаны

Рисунок 4.5 – Кластеры после оптимизации геометрической структуры

На рисунке 4.6 представлены сравнительные результаты расчета констант СТВ для атомов C и N, принадлежащих нанодiamondам  $C_{69}H_{84}[NV]^{\cdot-}$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^{\cdot-}$ .



а

б

а –  $C_{69}H_{84}[NV]^-$ ; б –  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ . Нумерация атомов приведена на рисунке 3.12.

Атомы углерода C4, C5, C6 – ближайшие соседи вакансии NV-центра

Рисунок 4.6 – Распределение констант СТВ для кластеров  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  и  $C_{66}H_{72}[NV]^-$

Представленные на рисунке 4.6 результаты показывают, что в случае «объемного» наноалмаза  $C_{69}H_{84}[NV]^-$  наибольшими являются константы  $A_{zz}^{(j)}$  ( $\sim 192.0-192.6$  МГц) и  $A_{xx}^{(j)}, A_{yy}^{(j)}$  ( $\sim 125.4-126.1$  МГц) для атомов C5, C6 и C7, являющихся ближайшими соседями вакансии NV-центра. Для остальных атомов углерода значения данных констант гораздо меньше, причем следующие, на порядок меньшие их значения 12-16 МГц имеют только атомы C33, C36, C42, C45, C46, C47, C64, C66 и C67, являющиеся третьими соседями вакансии. Для атома N, имеющего номер 1 в нумерации атомов кластера, рассчитанные значения составляли  $\sim 1.4$  МГц для параметров  $A_{xx}, A_{yy}$  и  $\sim 1.8$  МГц для параметра  $A_{zz}$ . Ситуация существенно изменяется в случае расположения NV центра вблизи поверхности в кластере  $C_{66}H_{72}[NV]^-$ , для которого гистограммы рисунка 4.21б, демонстрируют при незначительном изменении констант СТВ для атомов C5, C6 и C7 существенное изменение констант СТВ для поверхностных атомов. Так для атомов C42, C45, C64 константы СТВ принимают значительные отрицательные значения ( $A_{xx}, A_{yy} \sim -41-50$  МГц и  $A_{zz} \sim -77-69$  МГц), в то время как для атомов C43, C52 и C54 значения констант СТВ существенно положительны ( $A_{xx}, A_{yy} \sim +99$  МГц и  $A_{zz} \sim +129-130$  МГц). Изменяются также константы СТВ с ядерным спином атома азота N, входящего в NV-центр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения задания были получены следующие результаты:

1. Показано, что в нанокристаллах алмаза, пассивированных атомами водорода, формируются алмазоподобные кластеры – алмазоиды, состоящие из четырех координированных атомов С. При наличии NV-центра алмазоподобная структура кластера сохраняется с учетом незначительных смещений атома N и трех ближайших к вакансии атомов С по направлению от центра дефекта.

2. Установлено, что атомарное строение наноалмазов, не пассивированных атомами водорода, зависит от количества атомов в них: в наноалмазах  $C_{35}$  и  $C_{38}$  формируются фуллереноподобные эндоэдральные структуры  $C_1@C_{34}$  и  $C_2@C_{36}$ , соответственно, с образованием ионной связи между эндоэдральными атомами и фуллереноподобной оболочкой; в наноалмазах  $C_{71}$  и  $C_{86}$  формируются нанокристаллы BD-типа ( $C_{71BD}$  и  $C_{86BD}$ ), которые отличаются наличием алмазоподобного ядра и фуллереноподобной оболочки. Это следствие возрастающей с размером роли поверхности по сравнению с объемом наноалмазов.

3. Установлено, что наноалмазы имеют электронную структуру, характерную для полупроводников и диэлектриков, состоящую из четко выраженной валентной зоны и зоны проводимости, разделенных запрещенной зоной. При этом ширина запрещенной зоны для непассивированных структур составляет порядка 1 эВ, что значительно меньше аналогичной величины для объемного алмаза, и попадает в энергетический диапазон, характерный для фуллеренов. Для наноалмазов, пассивированных атомами водорода, она превышает ширину запрещенной зоны для объемного алмаза, что совпадает с известными представлениями об уширении запрещенной зоны в наночастицах вследствие квантового ограничения. Ширина валентной зоны для всех наноалмазов находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными для объемного алмаза.

4. Показано, что для нанокристаллов алмаза, пассивированных атомами водорода и содержащих NV-центры, основную роль в формировании дефектных уровней в запрещенной зоне играют оборванные связи на атомах углерода, являющихся ближайшими соседями вакансии. Для таких структур оптические переходы, детектируемые в экспериментах с использованием оптически детектируемого магнитного резонанса, обусловлены неспаренными электронами со спином 1/2, расположенными на высших занятых энергетических уровнях в запрещенной зоне. Результаты по локализации и энергетическому положению состояний в запрещенной зоне совпадают с экспериментальными данными, полученными для NV-центра в объемном алмазе.

5. Показано, что в наноалмазах, не пассивированных атомами водорода и содержащих NV-центры, дефектные уровни в запрещенной зоне формируются за счет орбиталей, локализованных на поверхностных атомах. Предложен механизм, объясняющий различие в локализации спиновой плотности в пассивированных и непассивированных нанокластерах углерода, содержащих NV-центр, учитывающий, что неспаренные электроны для пассивированных наноалмазов заселяют уровни, локализованные в области NV-центра, а для непассивированных – в области поверхностных атомов.

6. Установлено, что в наноалмазах, пассивированных атомами водорода и содержащих NV-центры, независимо от их размера и формы порядка 70 % спиновой плотности локализуется на трех атомах C, являющихся ближайшими соседями вакансии NV-центра, а около 13 % спиновой плотности – на атомах C, являющихся вторыми и третьими соседями по отношению к этой вакансии. При этом распределение спиновой плотности и, как следствие, магниторезонансных свойств носит не монотонный, а осциллирующий характер, что приводит к ее увеличению на третьих соседях.

7. В наноалмазах, не пассивированных атомами водорода и содержащих NV-центры, обнаружен качественно новый эффект – сильная поверхностная локализация спиновой плотности на атомах C, принадлежащих поверхности данных нанокристаллов, независимо от их размера и формы.

8. Расчеты главных значений тензора СТВ показали, что непассивированные наноалмазы могут рассматриваться как кандидаты для создания квантовой системы «одиночный NV-центр + одиночный ядерный спин  $^{13}\text{C}$ » и, следовательно, как базовый элемент для создания квантового процессора. Причем место локализации изотопа  $^{13}\text{C}$ , формирующего данную квантовую систему, зависит от конкретных размеров и формы наноалмаза, а сверхтонкое расщепление для отдельных ядер  $^{13}\text{C}$ , принадлежащих поверхности данных нанокристаллов, может достигать величины  $\sim 250$  МГц.

9. Впервые в кластерном приближении рассчитаны константы ИСТВ и АСТВ для всех атомов, входящих в исследуемые кластеры. Установлено, что значение констант ИСТВ для изотопа  $^{13}\text{C}$ , являющихся ближайшими соседями по отношению к вакансии, изменяется в пределах от 154 до 148 МГц в зависимости от формы и величины нанокристалла. Данная величина находится в очень хорошем согласии с данными по ОДМР и ЭПР-спектроскопии NV-центров в алмазе (150 МГц). В то же время впервые показано, что абсолютное значение констант ИСТВ для изотопа  $^{13}\text{C}$ , являющихся ближайшими соседями по отношению к вакансии, варьируется в пределах от 0,7 до 10

МГц, что не соответствует высказывавшимся ранее предположениям о ее величине порядка.

10. Впервые в кластерном приближении рассчитаны главные значения тензора СТВ  $A_{XX}$ ,  $A_{YY}$  и  $A_{ZZ}$  для пассивированных наноалмазов. Установлено, что для изотопов  $^{13}\text{C}$ , являющихся ближайшими соседями вакансии  $A_{XX} = A_{YY} = 125,5$  МГц, а  $A_{ZZ} = 192,0$  МГц, что согласуется с экспериментальными данными для объемного алмаза ( $\pm 123$  и  $205$  МГц соответственно); в свою очередь соответствующие величины для третьих соседей варьируются в пределах  $10,2$ – $14,7$  МГц, что позволяет организовывать квантовую обработку информации как на первых, так и на третьих соседях NV-центров.

11. Показано, что моделирование магниторезонансных параметров NV-центров с использованием кластеров, содержащих порядка ста атомов и менее, позволяют получить значения соответствующих величин, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами. В то же время установлено, что кластерное приближение в ряде случаев позволяет получить результаты, более близкие к экспериментальным результатам, чем использование более трудоемкого приближения суперъядейки, предполагающего анализ структуры из пятисот атомов и более.

12. Впервые установлено, что на непассивированной грани  $\{111\}$  наноалмаза с расположенным вблизи нее NV-центром формируется графитоподобная структура, характеризующаяся тем, что атом N и ближайшие к нему атомы C лежат практически в одной плоскости. Релаксация поверхностных атомов происходит таким образом, что атом N сдвигается в направлении от вакансии NV-центра, а поверхностные атомы C – к вакансии параллельно направлениям  $\langle 111 \rangle$ .

13. Показано, что при перестройке непассивированной грани  $\{111\}$  наноалмаза с расположенным вблизи нее NV-центром происходит перераспределение спиновой плотности таким образом, что она локализуется в основном на трех атомах C, являющихся ближайшими соседями к атому N, и атомах C, формирующих первый атомный слой грани  $\{111\}$  нанокристалла.

14. Обнаружено, что в случае расположения NV-центра вблизи непассивированной поверхности наноалмаза происходит незначительное изменение главных значений тензоров сверхтонкого взаимодействия для изотопа  $^{13}\text{C}$  – ближайших соседей к вакансии – и существенное – для поверхностных атомов. Причем для поверхностных атомов наблюдается спиновая поляризация, приводящая к тому, что спиновая плотность на атомах и, как следствие, главные значения тензоров сверхтонкого взаимодействия принимают как положительные, так и отрицательные значения, сравнимые по абсолютной

величине с полученными для ближайших соседей. Изменяется также и тензор сверхтонкого взаимодействия для изотопа  $^{14}\text{N}$ , входящего в NV-центр.

15. Предложена конструкция квантового регистра, в котором в качестве квантового бита (кубита) используется NV-центр в наноалмазе, интегрированный в фотонный кристалл. Управление состояниями кубитов такого регистра осуществляется при помощи микроволнового и лазерного излучения.

Библиотека БГУИР

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Wrachtrup, J. Quantum computation using the  $^{13}\text{C}$  nuclear spins near the single NV defect center in diamond / J. Wrachtrup, S. Ya. Kilin, A. P. Nizovtsev // *Опт. и спектр.* – 2001. – Т. 91, № 3. – С. 459–466.
- [2] Spin-Selective Low Temperature Spectroscopy on Single Molecules with the Triplet-Triplet Optical Transition: Application to the NV Defect Center in Diamond / A. P. Nizovtsev [et al.] // *Опт. и спектр.* – 2003. – Т. 94, № 6. – С. 910–920.
- [3] Квантовые компьютеры на NV-центрах в алмазе. Оптически детектируемые нутации одиночных электронного и ядерного спинов / А. П. Низовцев [и др.] // *Опт. и спектр.* – 2005. – Т. 99, № 2. – С. 248–260.
- [4] Critical components for diamond-based quantum coherent devices / A. D. Greentree [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, № 21 – P. S825–S843.
- [5] Wrachtrup, J. Processing quantum information in diamond / J. Wrachtrup, F. Jelezko // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2006. – V. 18, № 21. – P. S807–824.
- [6] Обнаружение методом электронного парамагнитного резонанса гигантской концентрации азотно-вакансионных дефектов в детонационных наноалмазах, подвергнутых спеканию / А. А. Солтамова [и др.] // *Письма в журн. эксп. теор. физ.* – 2010. – Т. 92, № 2. – С. 106–110.
- [7] Loubser, J. H. N. Optical spin-polarisation in a triplet state in irradiated and annealed Type Ib diamonds / J. H. N. Loubser, J. A. van Wyk // *Diamond Research.* – 1977. – P. 11–14.
- [8] Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a two-qubit conditional quantum gate / F. Jelezko [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 130501-1–130501-4.
- [9] Energy levels and decoherence properties of single electron and nuclear spins in a defect center in diamond / I. Popa [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – P. 201203-1–201203-4.
- [10] Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond / L. Childress [et al.] // *Science.* – 2006. – V. 314, № 5797. – P. 281–285.
- [11] Multipartite entanglement among single spins in diamond / P. Neumann [et al.] // *Science.* – 2008. – V. 320, № 5881. – P. 1326–1329.
- [12] Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen-vacancy center in diamond / S. Felton [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 075203-1–075203-8.

- [13] Coherence of single spins coupled to a nuclear spin bath of varying density / N. Mizuochi [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80, № 4. – P. 041201-1–041201-4.
- [14] Koenraad, P.M. Single dopants in semiconductors / P.M. Koenraad, M.E. Flatté // *Nature Materials.* – 2011. – V. 10, № 2. – P. 91–100.
- [15] Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
- [16] Покровский, В.В. Новые наноформы углерода и нитрида бора / В.В. Покровский, А.Л. Ивановский // *Усп. химии.* – 2008. – Т. 77, № 10. – С. 899–937.
- [17] The properties and applications of nanodiamonds / V.N. Mochalin [et al.] // *Nature nanotech.* – 2011. – V. 7, № 1. – P. 11–23.
- [18] Growth, electronic properties and applications of nanodiamond / O.A. Williams [et al.] // *Diamond and Related Materials.* – 2008. – V. 17, № 7. – P. 1080–1088.
- [19] Даниленко, В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов / В.В. Даниленко // *Физ. тв. тела.* – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 581–585.
- [20] Витязь, П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии / П.А. Витязь // *Физ. тв. тела.* – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 591–596.
- [21] Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов / В.Ю. Долматов [и др.] // *Физ. тв. тела.* – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 596–600.
- [22] Huang, F. Synthesis Mechanism and Technology of Ultrafine Diamond from Detonation / Fenglei Huang, Yi Tong, Shourong Yun // *Физ. тв. тела.* – 2004. – Т. 46. – С. 601–604.
- [23] The fate of diamondoids in coals and sedimentary rocks / W. Zhibin [et al.] // *Geology.* – 2006. – V. 34, № 12. – P. 1013–1016.
- [24] Barnard, A.S. Size Dependent Phase Stability of Carbon Nanoparticles: Nanodiamond Versus Fullerenes / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, № 11. – P. 5094–5097.
- [25] Barnard A.S. Coexistence of Bucky Diamond with Nanodiamond and Fullerene Carbon Phases / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *Phys. Rev B.* – 2003. – V. 68, № 7. – P. 073406-1–073406-4.
- [26] Astala, R. Properties of Small Carbon Clusters Inside the C<sub>60</sub> Fullerene / R. Astala, M. Kaukonen, R.M. Nieminen // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65, № 24. – P. 245423-1–245423-9.

- [27] Quantum Confinement and Fullerenelike Surface Reconstructions in Nanodiamonds / J.-Y. Raty [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90, № 3. – P. 037401-1–037401-4.
- [28] Barnard, A.S. Theory and modeling of nanocarbon phase stability / A.S. Barnard // *Diamond Related Mater.* – 2006. – V. 15, № 2–3. – P. 285–291.
- [29] Electronic properties of diamond clusters: self-consistent tight binding simulation / D.A. Areshkin [et al.] // *Diamond Related Mater.* – 2004. – V. 13, № 10. – P. 1826–1833.
- [30] Wei, Z. Diamondoids and molecular biomarkers generated from modern sediments in the absence and presence of minerals during hydrous pyrolysis / Z. Wei, J.M. Moldowan, A. Paytan // *Organic Geochem.* – 2006. – V. 37, № 8. – P. 891–911.
- [31] Dahl, J. E. Isolation and Structure of Higher Diamondoids, Nanometer-Sized Diamond Molecules / J.E. Dahl, S.G. Liu, R.M.K. Carlson // *Science.* – 2003. – V. 299, № 5653. – P. 96–99.
- [32] Обнаружение и идентификация азотных центров в наноалмазах методами электронного парамагнитного резонанса / П.Г. Баранов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89, № 8. – С. 473–477.
- [33] Davies, G. Optical Studies of 1.945 eV vibronic band in diamond / G. Davies, M.F. Hamer // *Proc. R. Soc. A, Math. Phys. Eng. Sci.* – 1976. – V. 348, № 1653. – P. 285–298.
- [34] Mita, Y. Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation / Y. Mita // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, № 17. – P. 11360–11364.
- [35] Photochromism in single nitrogen-vacancy defects in diamond / T. Gaebel [et al.] // *Appl. Phys. B.* – 2006. – V. 82, № 2. – P. 243–246.
- [36] Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers / A. Gruber [et al.] // *Science.* – 1997. – V. 276, № 5321. – P. 2012–2014.
- [37] Vacancy-impurity complexes and limitations for implantation doping of diamond / J.P. Goss [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72, № 3. – P. 035214-1–035214-11.
- [38] Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance / P. Neumann [et al.] // *New Journal of Physics.* – 2009. – V. 11. – P. 013017-1–013017-10.
- [39] Implantation of labelled single nitrogen vacancy centers in diamond using  $^{15}\text{N}$  / J. R. Rabeau [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88, № 2. – P. 2158700-1–2158700-3.
- [40] Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN- molecules through nanoapertures / P. Spinicelli [et al.] // *New Journal of Physics.* – 2011. – V. 13. – P. 025014-1–025014-7.

- [41] Single Nitrogen Vacancy Centers in Chemical Vapor Deposited Diamond Nanocrystals / J.R. Rabeau [et al.] // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7, № 11. – P. 3433–3437.
- [42] Prediction and Measurement of the Size-Dependent Stability of Fluorescence in Diamond over the Entire Nanoscale / C. Bradac [et al.] // *Nano Lett.* 2009. – V. 9, № 10. – P. 3555–3564.
- [43] Five-Nanometer Diamond with Luminescent Nitrogen-Vacancy Defect Centers / B.R. Smith [et al.] // *Small.* – 2009. – V. 5, № 14. – P. 1591–1694.
- [44] High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution / J.M. Taylor [et al.] // *Nature Phys.* – 2008. – V. 4, № 10. – P. 810–816.
- [45] Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds / Y.-R. Chang [et al.] // *Nature Nanotech.* – 2008. – V. 3, № 5. – P. 284–288.
- [46] High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds / J.-P. Boudou [et al.] // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20, № 23. – P. 235602-1–235602-11.
- [47] The twelve-line 1.682 eV luminescence center in diamond and the vacancy-silicon complex / J.P. Goss [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 14. – P. 3041–3044.
- [48] Gali, A. Ab initio supercell calculations on nitrogen-vacancy center in diamond: Electronic structure and hyperfine tensors / A. Gali, M. Fyta, E. Kaxiras // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, № 12. – P. 155206-1–155206-12.
- [49] Larsson, J.A. Electronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles theory / J.A. Larsson, P. Delaney // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, № 16. – P. 165201-1–165201-8.
- [50] Photoluminescence microscopy of TEM irradiated diamond / J.W. Steeds [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – V. 9, № 3–6. – P. 397–403.
- [51] Collins, A.T. Luminescence decay time of the 1.945 eV centre in type Ib diamond / A.T. Collins, M.F. Thomaz, M.I.B. Jorge // *J. Phys. C, Solid State Phys.* – 1983. – V. 16, № 17. – P. 2177–2181.
- [52] Nonclassical radiation from diamond nanocrystals / A. Beveratos [et al.] // *Phys. Rev. A.* – 2001. – V. 64, № 6. – P. 061802(R)-1–061802(R)-4.
- [53] Single-photon wavefront-splitting interference / V. Jacques [et al.] // *Eur. Phys. J. D.* – 2005. – V. 35, № 3. – P. 561–565.
- [54] Single photon quantum cryptography / A. Beveratos [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89, № 18. – P. 187901-1–187901-4.
- [55] Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source / R. Alléaume [et al.] // *New J. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 92-1–92-3.

- [56] Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond / L. Childress [et al.] // *Science*. – 2006. – V. 314, № 5797. – P. 281–285.
- [57] NV centers in diamond: Spin-selective photokinetics, optical ground-state spin alignment and hole burning / A.P. Nizovtsev [et al.] // *Physica. B*. – 2003. – V. 340–342. – P. 106–110.
- [58] He, X.-F. Paramagnetic resonance of photoexcited N-V defects in diamond. II. Hyperfine interaction with the  $^{14}\text{N}$  nucleus / X.-F. He, N.B. Manson, P.T.H. Fisk // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47, № 14. – P. 8816–8822.
- [59] Mainwood, A. Nitrogen and nitrogen-vacancy complexes and their formation in diamond / A. Mainwood // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49, № 12. – P. 7934–7941.
- [60] Papagiannidis, S. Ab initio modelling of defect complexes in semiconductors / S. Papagiannidis // A theoretical thesis submitted to the University of Newcastle upon Tyne for the degree of Doctor of Philosophy. – 2003. – P. 1–175.
- [61] Quantum chemical modeling of photoadsorption properties of the nitrogen-vacancy point defect in diamond / A.S. Zyubin [et al.] // *J. of Comp. Chem.* – 2009. – V. 30, № 2. – P. 119–131.
- [62] Luszczek, M. The ab initio calculations of single nitrogen–vacancy defect center in diamond / M. Luszczek, R. Laskowski, P. Horodecki // *Physica B*. – 2004. – V. 348, № 1–4. – P. 292–298.
- [63] Molecular limits to the quantum confinement model in diamond clusters / T.M. Willey [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95, № 11. – P. 113401-1–113401-4.
- [64] Ion-beam-assisted lift-off technique for three-dimensional micromachining of freestanding single-crystal diamond / D. Olivero [et al.] // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, № 20. – P. 2427–2430.
- [65] Diamond based photonic crystal microcavities / S. Tomljenovic-Hanic [et al.] // *Optics Express*. – 2006. – V. 14, № 8. – P. 3556.
- [66] Diamond chemical-vapor deposition on optical fibers for fluorescence waveguiding / J.R. Rabeau [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86, № 13. – P. 134104-1–134104-3.
- [67] Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond / C.F. Wang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91, № 20. – P. 201112-1–201112-3.
- [68] Generation of single colour centers by focused nitrogen implantation / J. Meijer [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, № 26. – P. 261909-1–261909-3.

- [69] Nanometer-sized diamond particle as a probe for biolabeling / J.-I. Chao [et al.] // *Biophys. J.* – 2007. – V. 93, № 6. – P. 2199–2208.
- [70] Two-photon Excited Fluorescence of Nitrogen-Vacancy Centers in Proton-Irradiated Type Ib Diamond / T.-L. Wee [et al.] // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, № 38. – P. 9379.
- [71] Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond / J. R. Maze [et al.] // *Nature.* – 2008. – V. 455, № 7213. – P. 644–647.
- [72] Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions / G. Balasubramanian [et al.] // *Nature.* – 2008. – V. 455, № 7213. – P. 648–651.
- [73] Gruen, D.M. Synthesis, Properties and applications of ultrananocrystalline diamond / D.M. Gruen, O.A. Shenderova, A.Ya Vul' // *Proceedings of the NATO arw on synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond, St.-Petersburg, Russia, 7–10 June 2004.* – Springer, 2005.
- [74] Kaltsoyannis, N. Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry / N. Kaltsoyannis, J.E. McGrady. – Springer, – 2004. – 243 p.
- [75] Петренко, Т.Т. Отрицательно заряженная вакансия кремния в SiC: эффекты спиновой поляризации / Т.Т. Петренко, А.Т. Петренко, В.Я. Братусь // *Физ. тверд. тела.* – 2002. – Т. 44. – С. 799–804.
- [76] Кларк, Т. Компьютерная химия. Практическое руководство по расчетам структуры и энергии молекулы / Т. Кларк. – Москва: Мир, 1990. – 385 с.
- [77] Foresman, J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods: A Guide to Using Gaussian 1993. – Gaussian, Inc., 1995–1996. – 179 p.
- [78] Parr, R.G. Density-functional theory of atoms and molecules / R.G. Parr, W. Yang. – N. Y.: Oxford University Press, 1989. – 336 p.
- [79] Koch, W. A Chemists Guide to density functional theory. – 2-nd Ed. / W. Koch, M.C. Holthausen. – N. Y.: Wiley-VCH, 2001.
- [80] Von Barth, U. Basic density-functional theory – an Overview / U. von Barth // *Physica Scripta.* – 2004. – V. 109. – P. 9–39.
- [81] Geerlings, P. Conceptual density functional theory / P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 1793–1873.
- [82] Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // *Усп. физ. наук.* – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.

- [83] Хурсан, С.Л. Лекции по квантовой механике и квантовой химии / С.Л. Хурсан [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.qchem.ru/lectures/>. – Дата доступа: 23.03.2010.
- [84] Арбузников, А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции / А.В. Арбузников // Журн. структ. хим. – 2007. – Т. 48. – Прил. S5–S38.
- [85] Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, № 3B. – P. B864–B871.
- [86] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields // Proc. Cambridge Phil. Soc. – 1927. – V. 23, № 5. – P. 542–548.
- [87] Fermi, E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo / E. Fermi // Rend. Accad. Naz. Lincei. – 1927. – V. 6. – P. 602–607.
- [88] Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, № 4A. – P. A1133–A1138.
- [89] Szabo, A. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory / A. Szabo, N.S. Ostlund. – Mineola : Dover Publications, 1996.
- [90] Vosko, S.H. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. – 1980. – V. 58, № 8. – P. 1200–1211.
- [91] Atoms, Molecules, Solids and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation / J.P. Perdew [et al.] // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, № 11. – P. 6671–6687.
- [92] Becke, A.D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour / A.D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38, № 6. – P. 3098–3100.
- [93] Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr / B. Miehlich [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1989. – V. 157, № 2. – P. 200–206.
- [94] Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, № 7. – P. 5648–5652.
- [95] Performance of nonrelativistic and quasi-relativistic hybrid DFT for the prediction of electric and magnetic hyperfine parameters in <sup>57</sup>Fe Mossbauer spectra / S. Sinnecker [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44, № 2245. – P. 2245–2254.

- [96] Neese, F. Metal and ligand hyperfine couplings in transition metal complexes. The effect of spin-orbit coupling as studied by coupled perturbed kohn-sham theory and hybrid density functionals / F. Neese // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 117, № 3. – P. 3939–3948.
- [97] Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов Пер. с англ. – Т. 1 / А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, – 1972. – 651 с.
- [98] Loubser J.H.N. Electron spin resonance in the study of diamond / J.H.N. Loubser, J.A. van Wyk // *Rep. Prog. Phys.* – 1978. – V. 41, № 8. – P. 1201–1248.
- [99] Сликтер, Ч. Основы теории магнитного резонанса / Ч. Сликтер; – пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
- [100] Firefly version 7.1.G [Electronic resource] / ed. A. A. Granovsky – Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. – Date of access : 11.09.2011.
- [101] The program ORCA is a modern electronic structure program package [Electronic resource] / ed. F. Neese. – Mode of access: <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>. – Date of access: 11.09.2011.
- [102] Huzinaga, S. Gaussian Type Functions for Polyatomic Systems / S. Huzinaga // *Journal of Chemical Physics.* – 1965. – V. 42, № 4. – P. 1293–1302.
- [103] Картмелл, Э. Валентность и строение молекул / Э. Картмелл, Г.В.А. Фоулс.– М.: Химия, 1979. – 360 с.
- [104] Barnard, A.S. Ab initio modeling of B and N in C<sub>29</sub> and C<sub>29</sub>H<sub>24</sub> nanodiamond / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *Journal of Chemical Physics.* – 2003. – V. 118, № 23. – P. 10725–10728.
- [105] Barnard, A.S. First Principles Investigations of Diamond Ultrananocrystals / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *International Journal of Modern Physics B.* – 2003. – V. 17, № 21. – P. 3865–3879.
- [106] Варганов, С.А. Неэмпирические расчеты эндо- и экзоэдральных комплексов фуллерена C<sub>60</sub> с ионом Li<sup>+</sup> и эндоэдрального комплекса C<sub>60</sub> с димером Li<sub>2</sub> / С.А. Варганов, П.А. Аврамов, С.Г. Овчинников // *Физ. тв. тела* 2000. – Т. 42, № 2. – С. 378–382.
- [107] Цидильковский, И. М. Зонная структура полупроводников / И. М. Цидильковский – М., 1978. – 328 с.
- [108] Accurate valence band width of diamond / I. Jime'nez [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, № 12. – P. 7215–7221.

- [109] Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // Физ. и тех. полупроводников. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257–293.
- [110] Lonfat, M. The Energy Gap of Carbon Clusters Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy / M. Lonfat, B. Marsen, K. Sattler // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 313, № 3–4. – P. 539–543.

Библиотека БГУИР

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Список статей, опубликованных по результатам исследования

1. Квантовые регистры на одиночных NV + n<sup>13</sup>C центрах в алмазе. I. Метод спин гамильтониана / В.А. Пушкарчук, А.П. Низовцев, С.Я. Килин, А.Л. Пушкарчук, С.А. Кутень // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, № 2. – С. 260–269.
2. Квантово-химическое моделирование структурных электронных и спиновых характеристик NV-центров в наноструктурированном алмазе: влияние поверхности / В.А. Пушкарчук, А.Л. Пушкарчук, С.Я. Килин, А.П. Низовцев, В.Е. Борисенко, А.Б. Филонов, С.А. Кутень // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 108, № 2. – С. 278–284.
3. Quantum chemical modelling of Si subsurface amorphisation due to incorporation of H atoms and its stabilisation by O atoms / A. Pushkarchuk, A. Saad, A. Fedotov, A. Mazanik, O. Zinchuk, S. Turishchev // Phys. Status Solidi. – 2010. – V. 7, Issue 3–4. – P. 650–653.
4. Kramers Degenerated Spin Systems “NV Center + Few Proximal <sup>13</sup>C Nuclei” in Diamond for Single-Spin Magnetometry / A.P. Nizovtsev, S.Ya. Kilin, V.A. Pushkarchuk, A.L. Pushkarchuk, S.A. Kuten // Nonlinear phenomena in complex systems. – 2011. – V. 14, № 4. – P. 319–334.
5. В. А. Пушкарчук, С. Я. Килин, А. П. Низовцев, В. Е. Борисенко, А. Б. Филонов, А. Л. Пушкарчук, С. А. Кутень, Моделирование методом функционала плотности сверхтонких взаимодействий [NV] центров с атомами <sup>13</sup>C в наноалмазе // Инженерно - физический журнал 2012, Т 85, No.4 - с. 715-717.
6. «Сверхтонкие взаимодействия в системах NV+<sup>13</sup>C в алмазе: Квантовохимическое моделирование и эксперимент» / А.П.Низовцев, С.Я.Килин, А.Л. Пушкарчук, В.А. Пушкарчук, С.А. Кутень, F. Jelezko. В сборнике научных трудов IV Конгресса физиков Беларуси (24-26 апреля 2013 г.): Редкол.: С.Я. Килин (гл. редактор) [и др.]. - Минск: Ковчег, 2013, с. 223-224 (ISBN 978-985-7055-57-9).
7. «Hyperfine interactions in the carbon cluster C<sub>291</sub>H<sub>172</sub>NV hosting NV center” / A.P. Nizovtsev, S.Ya. Kilin, A.L. Pushkarchuk, V.A. Pushkarchuk, F. Jelezko. Proceedings of International Conference Nanomeeting – 2013. Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and Short Notes, Minsk, Belarus, 28-31 May 2013. Eds: V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam. - Singapore: World Scientific Publishing Co. Ltd. -2013, - P.154-157.
8. A.P. Nizovtsev, S Ya Kilin, A L Pushkarchuk, V A Pushkarchuk and F Jelezko Theoretical study of hyperfine interactions and optically detected magnetic resonance spectra by

simulation of the C<sub>291</sub>[NV]-H172 diamond cluster hosting NV center // *New Journal of Physics* 2014 - V. 16. -: 2014. - P. 083014(1) - 083014(21).

9. Пушкарчук А.Л., Низовцев А.П., Килин С.Я., Кутень С.А., Пушкарчук В.А. Сверхтонкое взаимодействие NV центра в алмазе с атомом <sup>13</sup>C, расположенным на оси центра: моделирование методом DFT // *Наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. VIII Международная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (ФНС-2014) (Минск, 7–8 окт.2014 г.) / редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск : "Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова" НАН Беларуси.,2014. С. 164-169.*

10. A.P Nizovtsev, S.Ya. Kilin, A.L. Pushkarchuk, V.A. Pushkarchuk, S. A. Kuten, F. Jelezko DFT simulation of hyperfine interactions in the nv hosting carbon cluster C<sub>510</sub>[NV] H<sub>252</sub>: predictions for the “on-NV-axis” <sup>13</sup>C sites // *Proceedings of international conference Nanomeeting – 2013. Physics, chemistry and application of nanostructures. Reviews and Short Notes, Minsk, Belarus, 26-29 May 2015. Eds: V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam. - Singapore: World Scientific Publishing Co.Pte. Ltd. -2015, - P.24-27.*