

На правах рукописи

ИВАНОВСКАЯ Виктория Валерьевна

**Электронное строение и химическая связь в
нанокластерах, нанотрубках и их композитах
с участием s, p, d металлов**

специальность 02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**



Екатеринбург

2005

Работа выполнена в лаборатории физических методов исследования твердого тела
Института химии твердого тела Уральского отделения РАН
и на кафедре физической и коллоидной химии
Уральского государственного технического университета (УГТУ-УПИ)

Научный руководитель - доктор физико-математических наук
МЕДВЕДЕВА Н.И.

Научный консультант - доктор химических наук, профессор
МАКУРИН Ю.Н.

Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук
РЕМПЕЛЬ А.А.

кандидат физико-математических наук, доцент
ЩАПОВА Ю.В.

Ведущая организация - Уральский государственный университет
им. А.М. Горького

Защита состоится «3» июня 2005 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета
Д004.004.01 в Институте химии твердого тела УрО РАН по адресу: 620219, г.
Екатеринбург, ГСП - 145, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского отделения РАН

Автореферат разослан «28» апреля 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шубин А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Открытие каркасных углеродных наноструктур - фуллеренов и нанотрубок - и создание на их основе наноматериалов с уникальными свойствами стимулировали поиск и получение их возможных аналогов для иных веществ и неорганических соединений. В качестве перспективных кандидатов для создания наноструктурированных материалов рассматривают широкий круг соединений s, p, d металлов: халькогениды, хлориды, оксиды, и т.д.

Планирование экспериментов по синтезу неорганических наноматериалов с заданными функциональными характеристиками требует развития адекватных микроскопических моделей направленной модификации их свойств. Основу таких моделей составляют сведения об электронной структуре и природе межатомных взаимодействий, в данных наноматериалах, получаемые с помощью современных вычислительных методов квантовой теории. Использование этих методов позволяет непосредственно моделировать эффекты изменения структуры и химического состава нанотрубок (НТ), фуллереноподобных молекул (ФПМ) и их разнообразных композитов - например, за счет их легирования, введения разнообразных топологических дефектов, нестехиометрии и т.д.

В настоящей работе развиваются квантово-химические модели электронного строения, межатомных взаимодействий и некоторых свойств новых неорганических фуллереноподобных молекул, нанотрубок, а также их композитов с участием s, p и d металлов.

Работа выполнена в рамках плановой темы НИР ИХТТ УрО РАН: «Теоретическое исследование электронной структуры и свойств новых твердофазных соединений и материалов» (гос. регистрация 01.09.100009243), поддержана РФФИ, гранты 01-03-32513, 02-03-32971, 02-03-06604-л/ас, 04-03-32111 и 04-03-96117 (Урал), а также грантом ВШ-829.2003.3.

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в систематическом моделировании электронных свойств, природы межатомных связей, зарядовых, магнитных состояний и ряда физико-химических характеристик трех групп металлосодержащих наноструктур: I. квазинульмерных (0D) молекулярных металл-углеродных нанокластеров, допированных 3d, 4d металлами («смешанные» металлокарбоэдрены и нанокристаллиты); II. квазиодномерных (1D)

наноструктур - нанотрубок на основе слоистых фаз (боридов, силицидов и халькогенидов s, p, d металлов); III. композитных (0D + 1D) наноструктур - меткаров и фуллеренов, инкапсулированных в неорганические нанотрубки.

В рамках общей проблемы в работе решались следующие задачи:

- Квантово-химический анализ эффектов допирования 3d, 4d - элементами металл-углеродных наночастиц - металлокарбоздренов (MsC_{12}) и нанокристаллитов ($M_{14}C_{13}$);
- Развитие моделей атомного строения и электронной структуры нанотрубок и фуллереноподобных молекул слоистых сверхпроводников - боридов, силицидов и селенидов, а также сульфидов s, p, d металлов;
- Анализ особенностей зонного строения, химической связи, факторов стабильности новых композитных (0D + 1D) наноструктур: меткаров и фуллеренов, инкапсулированных в неорганические нанотрубки.

Научная новизна.

1. Впервые установлены закономерности изменения электронной структуры, параметров химической связи, зарядовых, магнитных состояний для серий «смешанных» меткаров и нанокристаллитов в зависимости от строения молекулярной клетки, позиций замещения и типа примесных d атомов. На примере системы Ti-C сформулированы закономерности изменения электронных свойств кристаллических и молекулярных карбидов металлов в зависимости от их структуры и состава (содержания металл/углерод).

2. Развита модель атомной структуры и впервые установлены особенности электронных свойств нанотрубок и фуллереноподобных молекул на основе слоистых сверхпроводников - MgB_2 , тройных силицидов $(Ca, Sr)(Al, Ga, Si_{1-x})_2$, $NbSe_2$, родственных диборидов Al, Sc, Ti, LiBC, а также нанотрубчатых композитов с их участием. Для нанотрубок $Li_{1-x}BC$, $Nb_{1+x}Se_2$ впервые исследовано влияние нестехиометрии на электронное строение неорганических нанотрубок.

3. На примере нанотрубок дисульфидов d металлов впервые развиты теоретические модели: (i) фазовых переходов, (II) легирования и (III) механических характеристик неорганических трубок.

4. Предложены модели принципиально новых композитных (0D + 1D) структур, представляющих собой металлокарбоздрены, инкапсулированные в неорганические нанотрубки. На основе зонных расчетов найдены закономерности изменения электронных свойств, химической связи, условий стабильности нанокompозитов в зависимости от состава, атомной структуры, диаметров ФПМ и нанотрубок.

Практическая значимость.

Полученные данные по электронному строению: (i) металл-углеродных нанокластеров, (II) нанотрубок и фуллереноподобных молекул боридов, силицидов, селенидов и дисульфидов d металлов, а также (ш) новых нанотубулярных композитов с участием d металлов III-V групп могут быть использованы для интерпретации спектроскопических, реакционных, структурных и электрофизических свойств данных нанообъектов. Установленные закономерности изменения электронных характеристик прогнозируемых наносистем (нанотрубки и фуллереноподобные молекулы сверхпроводящих боридов, тройных силицидов d металлов, нанотубулярные композиты) могут служить основой для постановки экспериментов по синтезу новых наноматериалов.

В диссертации защищаются:

1. Общие закономерности изменения природы межатомных связей и электронного спектра соединений в системе титан-углерод (кристаллический карбид титана \rightarrow нанокристаллит $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13} \rightarrow$ титанокарбоздрен $\text{Ti}_8\text{C}_{12} \rightarrow$ титанофуллерен $\text{Ti@C}_{28} \rightarrow$ нанотубулярный композит Ti@C-НТ) - в зависимости от состава (отношения Ti/C) и структуры.

2. Неэмпирические модели электронной структуры, стабильности, реакционных и магнитных свойств серий новых "смешанных" металлокарбоздренов $\text{Ti}_7\text{MC}_{12}$ и нанокристаллитов $\text{Ti}_{13}\text{MC}_{13}$ в зависимости от состава, структуры, типа элемента замещения ($\text{M} = 3d-, 4d\text{-металлы}$) и позиций замещений в молекулярной клетке.

3. Модели атомного строения, электронной структуры, условий стабильности и свойств новых 1D, 0D наносистем на основе слоистых сверхпроводящих соединений s,p,d металлов: MgB_2 , NbSe_2 , тройных AlSi_2 -подобных силицидов, родственных фаз: диборидов MB_2 ($\text{M} = \text{Al, Sc, Ti}$), борокарбида лития LiBC , сверхстехиометрического (автоинтеркалированного) $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ - в зависимости от (i) химического состава, (ii) диаметра, (iii) типа структуры, (iv) числа атомных цилиндров (оболочек). Модели электронной структуры «нанотубулярного композита» $\text{MgB}_2@\text{AlB}_2$

4. Модели новых композитных (1D +0D) наноструктур, представляющих собой цепи металлокарбоздренов $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$, инкапсулированные в нанотрубки - первых представителей нанотубулярных композитов с участием атомов d- металлов III-V подгрупп. Закономерности изменения зонной структуры, химической связи и свойств прогнозируемых композитных наноструктур $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty@\text{НТ}$ (где $\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Zr, Nb}$ в C, BN, Si, GaN и серии борокарбонитридных НТ переменного состава) в зависимости от химического состава металлов и НТ и их взаимного расположения.

Апробация результатов работы.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на:

Всероссийских конференциях «Химия твердого тела и функциональные материалы», - Екатеринбург, 2000; 2004; Всероссийских конференциях «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов», - Сыктывкар, 2001; 2004; Семинарах СО РАИ - УрО РАН "Термодинамика и неорганические материалы", - Новосибирск, 2001, Екатеринбург, 2002; III, IV Всероссийских конференциях молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии", - Саратов, 2001, 2003; Всероссийской научно-практической конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», - Кисловодск, 2001; XXXVII Международном семинаре "Актуальные проблемы прочности", - Киев, 2001; IX, X Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов- 2002, 2003», - Москва, МГУ, 2002, 2003. Международной школе-семинаре 6-th Session of the Fock School on Quantum and Computational Chemistry, - Velikiy Novgorod, 2003. X APAM Topical Seminar and III Conference "Materials of Siberia" - "Nanoscience and Technology", - Novosibirsk, 2003. Second Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCM-2) - Novosibirsk, 2004. Seminar "Computational Materials Science", - Dresden, 2004; 40th Symposium for Theoretical Chemistry, - Suhl, 2004; COST Workshop «Molecular Dynamics: Fundamentals and Recent Developments», - Paris, 2004.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 22 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, а также 27 электронных препринтов и тезисов конференций. Список основных работ приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и основных выводов; изложена на 202 страницах, включает 39 таблиц, 82 рисунка и список литературы из 331 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, отмечается ее место в общей проблематике моделирования электронной структуры новых неорганических наноматериалов, указывается научная новизна полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации. Проводится анализ работ по синтезу, исследованиям свойств и материаловедению трех новых клас-

сов металлсодержащих наноструктур: металл-углеродных нанокластеров, нанотрубок и ФПМ на основе соединений s, p, d металлов, первых представителей наноструктур «смешанной» 1D+0D размерности - т.н. *peapods* (фуллеренов, инкапсулированных в углеродные НТ). Отмечены основные направления поиска новых неорганических наноструктур, в том числе, на основе слоистых сверхпроводников (дигририд Mg и родственные фазы). Указаны возможности современных методов вычислительной квантовой теории в моделировании данных нанообъектов. Обсуждены имеющиеся результаты теоретических расчетов основных групп неорганических наноструктур. Сформулированы основные цели и задачи работы.

Во второй главе описаны использованные в работе методы: *ab initio* самосогласованный кластерный метод дискретного варьирования, зонный метод сильной связи (ТВ-ЕНМ) и зонный метод функционала электронной плотности - сильной связи (DFTB).

В третьей главе изложены результаты *ab initio* исследований двух серий «смешанных» молекулярных карбидов - титанокарбоздренов Ti_8C_{12} (изомеры симметрии T_h и T_d) и нанокристаллита $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$, рис. 1.

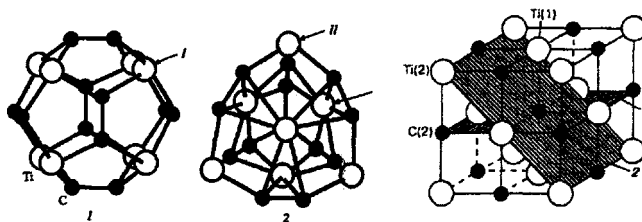


Рис. 1. Структуры изомеров титанокарбоздрена Ti_8C_{12} симметрии T_h (1), T_d (2) и нанокристаллита $\text{Ti}_{14}\text{C}_{13}$. Указаны структурно-неэквивалентные позиции атомов.

Установлено, что T_h - Ti_8C_{12} проявляет акцепторные свойства: для этого изомера верхняя занятая $17t_u$ МО (ВЗМО) - связывающая, ее заполнение будет способствовать росту устойчивости системы. Для T_d изомера (характеризуется донорными свойствами) основной вклад в $23t_2$ ВЗМО вносят $\text{Ti}3d$ состояния, эта орбиталь - несвязывающая. Ее заполнение приведет к дестабилизации системы, а опустошение (например, для дикатиона $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^{2+}$, нейтрального кластера $\text{Ti}_6\text{Y}_2\text{C}_{12}$ или катиона $\text{Ti}_7\text{YC}_{12}^{1+}$) приведет к меткару в более устойчивую (закрытооболочечную) форму.

В нанокристаллите (НК) $Ti_{14}C_{13}$ частично заняты не связывающие $14t_{2g} + 7a_{2g}$ МО с основными вкладами 3d состояний апикальных атомов Ti(2) ($KЧ = 3$). Они отделены от связывающих МО энергетической щелью ($\Delta E(8t_{2g}-14t_{2g}) = 1.44$ эВ). При опустошении $14t_{2g}$ МО система перейдет в закрытооболочечное состояние. Такими устойчивыми состояниями НК могут стать его "смешанные" формы - например, $Ti_{10}Sc_4C_{13}$, где четыре апикальных атома Ti(2) замещены на Sc, или изоэлектронные катионы $Ti_{11}Sc_3C_{13}^{1+}$, $Ti_{12}Sc_2C_{13}^{2+}$. Нейтральный кластер $Ti_{14}C_{13}$ имеет открытую оболочку и потенциально активен в реакциях окисления - восстановления. Реакционно-активными центрами НК являются апикальные атомы Ti(2), которые могут вступать в двухэлектронные взаимодействия с внешними орбиталями аддендов. Число последних в образующихся аддуктах не будет превышать восьми. Ti(2) центры наименее связаны в составе НК, что позволяет объяснить эксперименты (Rohmer et al, 2000) по последовательности диссоциации $Ti_{14}C_{13}$ и механизм превращения $Ti_{14}C_{13} \rightarrow Ti_8C_{12}$ по реакции восстановительного элиминирования атомов титана.

Выполнен анализ закономерностей формирования электронных свойств кристаллического и серии молекулярных карбидов Ti в зависимости от их состава и структуры. С ростом соотношения C/Ti трансформация электронного спектра (ЭС) обусловлена возникновением новых состояний, отражающих возрастающую роль связей углерод-углерод при ассоциации C- атомов в «собственные» структуры в последовательности: изолированные атомы углерода ($TiC_{1,0}$ (крист.), НК $Ti_{14}C_{13}$, $C/Ti \leq 1$) \rightarrow димеры C_2 (титанокарбэдрен Ti_8C_{12} , $C/Ti=1.5$) \rightarrow углеродная сфера (титанофуллерен $Ti@C_{28}$, $C/Ti=28$) \rightarrow углеродный цилиндр (композит $Ti@C-NT$). В данном ряду относительная роль Ti-C взаимодействий резко уменьшается: для ПС(крист.) они являются основными, для Ti_8C_{12} - становятся сравнимыми с C-C связями. Для $Ti@C_{28}$ роль Ti-C связей сводится к стабилизации углеродной клетки, для $Ti@NT$ эти связи могут привести к локальной деформации стенок углеродной трубки.

Данные по монометаллическим Ti-C нанокластерам взяты за основу при систематических исследованиях эффектов их легирования 3d, 4d металлами. Моделями изомеров «смешанных» меткаров Ti_7MC_{12} явились кластеры, получаемые замещением атома Ti на атомы иных переходных элементов М ($M=3d, 4d$ металлы) в Ti_8C_{12} симметрии T_h (модель I) и Ta (модели II, III). В последнем случае замещали неэквивалентные атомы Ti(3) ($KЧ = 3$) и Ti(6) ($KЧ = 6$). Моделями «смешанных» НК $Ti_{13}MC_{13}$ стали кластеры, получаемые за-

мещением в Ti_4C_{13} атома Ti на $M = Sc, V, \dots Co, Si$. Анализировали замещение для всех неэквивалентных центров: Ti(1), КЧ = 5 (модель I), и Ti(2), КЧ = 3 (модель II), рис.1.

В «смешанных» Ti_7MC_{12} ($M = 3d, 4d$ атомы) с ростом электронной концентрации (μ , в рядах $Ti_7(Sc, Y)C_{12} \rightarrow Ti_7(Cu, Ag)C_{12}$) происходит последовательное заполнение МО. Для T_d - Ti_7MC_{12} с ростом номера примеси по периоду (Z) ее состояния сдвигаются вниз по шкале энергий, рис.2. Уменьшается расщепление Md состояний на связывающие и анти-связывающие; растет примесь M3d состояний в гибридные Ti3d-C2p МО. Реакционное поведение M-центров зависит от симметрии изомера: если для T_h кластеров M-атомы не принимают участие в формировании ВЗМО, то для T_d - в качестве активных центров могут выступать атомы Cг и Мп.

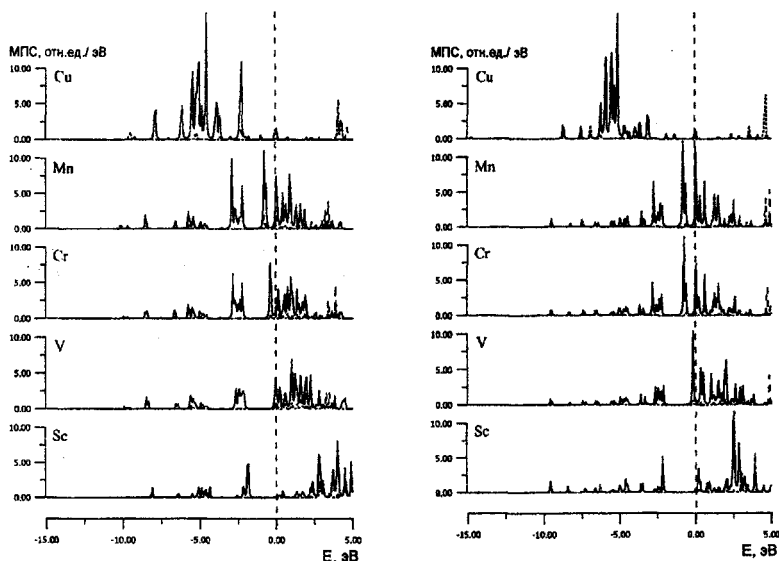


Рис. 2. Модельные плотности состояний примесных атомов M в T_h - Ti_7MC_{12} (справа - модель II, слева -- модель III). Приведены плотности состояний: 3d- (сплошная), 4s- (пунктир) и 4p- (штриховая линии).

Вклады 3d атомов с КЧ = 6 в гибридные МО уменьшаются, что указывает на меньшую устойчивость кластеров T_d - Ti_7MC_{12} при замещении Ti(6) позиций. С ростом Z примесей уменьшаются их эффективные заряды (Q , табл. 1) и заселенности связей М-С, рис. 3,4. Меняется природа связей: заселенности связей (ЗС) M3d-C2p -типа, являющиеся основными в базисном кластере, резко уменьшаются.

В рядах $Ti_7(Sc,Y)C_{12} \rightarrow Ti_7(Cu,Ag)C_{12}$ происходит немонотонное изменение степени ковалентности связей М-С (для М с КЧ = 3). Максимум заселенности перекрывания достигается для атомов начала d рядов, образующих наиболее сильные М-С связи. С ростом Z примеси происходит дестабилизация системы за счет заполнения несвязывающих (и антисвязывающих) МО, рис. 4. При шестикратной координации М-центра экстремальный характер изменения ЗС М-С отсутствует. Локальные магнитные моменты (ММ, табл. 1) зависят от природы допанта и его позиции в молекулярной клетке. Значительные ММ (≥ 1 цв) имеют атомы Мп для всех типов позиций, а также атомы V, Cr в T_d изомере.

Таблица 1. Эффективные заряды (Q,e) и магнитные моменты (ММ, μ_B) 3d,4d атомов в «смешанных» меткарах Ti_7MC_{12} (расчеты методом дискретного варьирования).
I-III- модели структуры молекулярных клеток и позиций центра замещения М.

Система	Ti_7MC_{12} (I)		Ti_7MC_{12} (II)		Ti_7MC_{12} (III)	
Примесь (М)	Заряд	ММ	Заряд	ММ	Заряд	ММ
Y	1.08	0.16	0.86	0.00	1.12	0.00
Zr	1.09	0.04	1.00	-0.01	1.11	0.10
Nb	0.86	0.00	0.69	0.26	0.75	0.95
Mo	0.76	0.01	0.56	0.60	0.66	0.93
Tc	0.87	-0.02	0.65	0.59	0.83	0.50
Ru	0.57	0.00	0.34	0.00	0.53	0.00
Rh	0.42	0.12	0.29	0.04	0.52	0.05
Pd	0.22	0.03	0.12	0.12	0.30	0.18
Ag	0.36	0.03	0.35	0.06	0.52	0.06
Sc	0.93	0.26	0.74	0.00	0.88	0.01
V	0.92	0.25	0.88	1.15	0.95	0.94
Cr	0.64	0.13	0.49	1.92	0.57	2.13
Mn	0.77	1.93	0.64	2.14	0.73	1.71
Fe	0.64	0.11	0.53	0.00	0.66	0.00
Co	0.79	2.08	0.69	0.06	0.83	0.42
Ni	0.94	0.05	0.90	1.49	1.04	1.35
Cu	0.18	0.04	0.22	0.06	0.29	0.30
Ti	1.06	0.31	1.08	0.08	1.09	0.40

Установленные особенности межатомных связей в «смешанных» меткарах полуют ряд подтверждений при сопоставлении с имеющимися экспериментальными данными (Castleman et al, 1999, 2001). Так, большая вероятность замещения центров $Ti(3)$ в Td - Ti_7MC_{12} в сравнении с $Ti(6)$ объясняет факт ограниченного числа замещений $Zr \rightarrow Ti$ в $Ti_xZr_yC_{12}$ ($x+y=8$). Фотофрагментация Ti_7MC_{12} (M= Y, Zr, Nb) за счет испускания нейтральных атомов Ti объясняется на основе полученных нами результатов: для всех упомя-

нутых кластеров 4d атомы (Y, Zr, Nb) оказываются связанными в молекулярной клетке более сильно, чем атомы Ti.

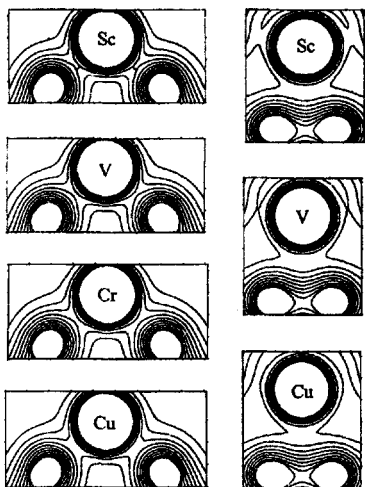


Рис. 3. Карты зарядовых плотностей вдоль линий связи М-С в «смешанных» меткарах $Ti_4-Ti_7MC_{12}$ при типах замещений $M \rightarrow Ti$ ($KЧ = 3$) (слева) и $M \rightarrow Ti$ ($KЧ = 6$) (справа).

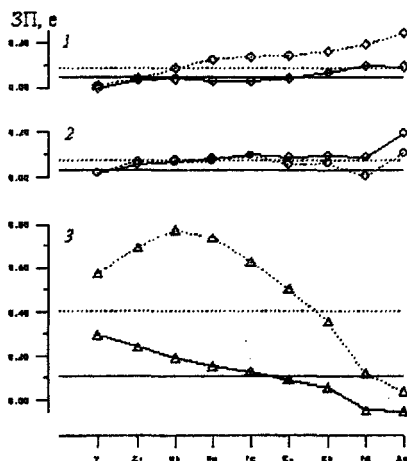


Рис. 4. Заселенности перекрытия: М5s (1), М5р (2), М4d состояний (3) с С2р (штриховые) и С2s состояниями (сплошные линии) в «смешанных» меткарах Ti_7MC_{12} симметрии T_h .

Для «смешанных» НК рост $эк$ в ряду $Ti_{13}ScC_{13} \rightarrow Ti_{13}CuC_{13}$ приводит к заполнению несвязывающих МО и понижению стабильности частицы. С ростом Z примеси происходит низкоэнергетический сдвиг и уменьшение расщепления состояний М атомов. Примеси Mn, Fe и Co образуют новые уровни в запрещенной щели (ЗЩ) между связывающими и несвязывающими состояниями $Ti^{\wedge}C^{\wedge}$. Реакционное поведение М - центров в составе $Ti_{13}MC_{13}$ определяется позицией замещения: среди М(1) атомов активными центрами будут V и Cr, среди М(2) - Mn, Fe, Co.

В ряду $Ti_{13}ScC_{13} \rightarrow Ti_{13}CuC_{13}$ уменьшается ковалентность связей М-С и заряды атомов М (ионность связи). Наиболее связанными оказываются атомы М(1) начала 3d-ряда, наименее - апикальные атомы М(2) конца ряда. Это позволяет, в частности, интерпретировать эксперименты по синтезу серии НК в системе V-C (Castleman *et al.*, 2002), где на масс-спектрах наночастиц V_xC_y обнаружен ряд пиков, соответствующих массовым числам т.н. «усеченных» НК без апикальных атомов. Значительные ММ имеют наименее связанные апикальные атомы **V+Co**, среди центров М(1) заметные

спиновые расщепления получают состояния M_p и S_o . Высказано предположение, что наиболее вероятным способом синтеза "смешанных" НК станет метод лазерной абляции сложных мишеней - например, двойных кристаллических карбидов или смесей бинарных карбидных фаз.

В **четвертой главе** приводятся результаты моделирования семейства новых ID (нанотрубки) и 0D (фуллереноподобные молекулы) структур слоистых соединений, ряд которых проявляет сверхпроводящие свойства: диборидов s, p, d-металлов MB₂ (M = Mg, Al, Sc, Ti), борокарбида лития (LiBC), тройных силицидов щелочноземельных металлов (Ca,Sr)(A_{0.5}Si_{0.5})₂, A = Al, Ga а также NbSe₂ и «сверхстехиометрического» Nb_{1+x}Se₂. Модели трубок строили с использованием базисных векторов a_1, a_2 задающих хиральный вектор $c_h = na_1 + ma_2$. Атомные модели однослойных AlB₂-подобных НТ состоят из коаксиальных цилиндров атомов М и В и могут иметь два типа конфигураций: М цилиндр расположен снаружи (I) или внутри (II) трубки, составленной атомами бора, рис. 5.

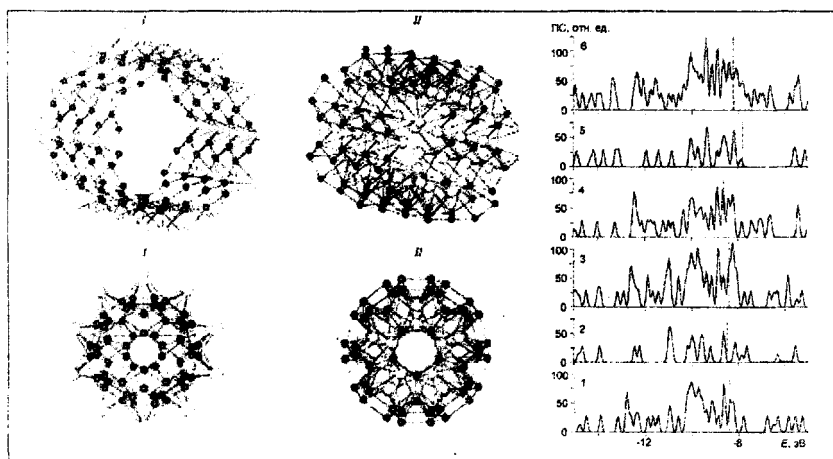


Рис. 5. *Слева*: структурные модели нанотрубок и фуллереноподобных молекул AlB₂ подобных систем. Представлены возможные типы их атомных конфигураций: металлическая оболочка расположена снаружи (I) или внутри (II) оболочки из атомов бора. *Справа*: Плотности состояний (12,12) MgB₂ - (1,4), (6,6) AlB₂ -(2,5) нанотрубок и наноконструкта (6,6)AlB₂@(12,12)MgB₂ - (3,6). Вертикальные линии - уровень Ферми.

Электронные спектры этих ID наноструктур изучены в зависимости от их составов, диаметров, числа слоев и типа структуры стенок - хиральности {armchair или zigzag}.

Впервые изучены электронные состояния "композитных" $(6,6)\text{AlB}_2@(\text{12,12})\text{MgB}_2$ нанотрубок.

Фуллереноподобные молекулы M_nB_{2n} ($\text{M} = \text{Mg, Al, Sc, Ti}$) моделировали концентрическими полиэдрами M_n и B_{2n} ($n=10, 30, 90, 120, 160$), для которых анализировали возможные атомные конфигурации: полиэдр M_n расположен внутри или снаружи полиэдра B_{2n} , рис. 5.

Спектры MgB_2 НТ имеют металлоподобный характер, уровень Ферми (E_F) расположен в области зоны B_{2p} -состояний, рис. 5. Все трубки сохраняют присущие кристаллу MgB_2 металлоподобные свойства, однако их геометрия (диаметр НТ и ориентация связей В-В относительно оси c тубулена) существенно влияет на особенности распределений ПС. Для *armchair*(n,n) НТ E_F находится в локальном минимуме-, для *zigzag* ($n,0$) - в области максимума ПС с высокой плотностью B_{2p} -состояний, и подобные MgB_2 трубки будут, очевидно, более привлекательны при поиске материалов со сверхпроводящими параметрами. Наиболее устойчивы однослойные диборидные трубки с «внешними» цилиндрами из атомов бора. Основными являются связи В-В, взаимодействия Mg-B и Mg-Mg много слабее.

Изменения зонного спектра в ряду $\text{MgB}_2 \rightarrow \text{AlB}_2 \rightarrow \text{ScB}_2 \rightarrow \text{TiB}_2$ трубок определены ростом эк и типом атома металла, определяющим топологию и энергии соответствующих энергетических зон и характер индивидуальных М-В и М-М связей. Например, для ScB_2 , TiB_2 НТ возникают интенсивные $(\text{Sc,Ti})3d$ резонансы вблизи E_F . Связи В-В остаются доминирующими, в ряду трубок $\text{MgB}_2 \rightarrow \dots \rightarrow \text{TiB}_2$ величины заселенностей перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО) парных связей М-М и М-В заметно растут. Нанотрубки LiBC при дырочном допировании («нестехиометрия» по литию, $\text{LiBC} \rightarrow \text{Li}_{0,5}\text{BC}$) переходят в металлическое состояние.

Для многослойных НТ $\text{MgB}_2 (3,3)@(\text{6,6}) \rightarrow (\text{6,6})@(\text{12,12}) \rightarrow (\text{3,3})@(\text{6,6})@(\text{12,12})$ рост числа слоев заметно влияет на распределение прифермиевских состояний, их плотность вблизи E_F растет. Основной вклад в $\text{N}(\text{E}_\text{F})$ вносят состояния атомов бора "внешней" трубки. Спектр композитной $(\text{6,6})\text{AlB}_2@(\text{12,12})\text{MgB}_2$ НТ имеет металлоподобный тип, растет занятая часть валентной полосы (относительно «чистой» $(\text{6,6})\text{MgB}_2@(\text{12,12})\text{MgB}_2$ НТ), E_F расположен вблизи локального минимума ПС.

Расчеты ФПМ M_nB_{2n} ($\text{M} = \text{Mg, Al, Sc, Ti}$; $n=10, 30, 90, 120, 160$) и более сложных «двухоболочечных» молекул $(\text{M}_{10}\text{B}_{20}@ \text{M}_{90}\text{B}_{180})$ и $(\text{M}_{10}\text{B}_{20}@ \text{M}'_{90}\text{B}_{180})$, $\text{M, M}' = \text{Mg, Al}$, табл. 2) показали, что более стабильны конфигурации с внешними борными полиэдра-

ми. С увеличением диаметра устойчивость частиц растет. В сравнении с соответствующими MB_2 кристаллами, для ФПМ M_nB_{2n} происходит усиление «внутриоболочечных» взаимодействий (В-В, М-М), ослабление «межоболочечных» связей (М-В) и возникновение анизотропии связей между атомами каждой оболочки.

Таблица 2. Полная энергия (E_{tot} , ккал-моль/н) и энергии верхней занятой и нижней свободной МО (эВ) для фуллереноподобных молекул M_nB_{2n} .

ФПМ	M=Mg			M = Al		
	$-E_{\text{tot}}$	$-E(\text{B3MO})$	$-E(\text{HCMO})$	$-E_{\text{tot}}$	$-E(\text{B3MO})$	$-E(\text{HCMO})$
$\text{M}_{10}\text{B}_{20}\text{--I}^*$	2398,35	7,321	7,250	2657,44	7,296	6,901
$\text{M}_{30}\text{B}_{60}\text{--I}$	2336,24	7,124	6,887	2670,24	6,919	6,718
$\text{M}_{30}\text{B}_{60}\text{--II}$	2402,83	8,607	8,560	-	-	-
$\text{M}_{90}\text{B}_{180}\text{--I}$	2411,04	8,159	8,157	2665,24	6,977	6,935
$\text{M}_{90}\text{B}_{180}\text{--II}$	2420,96	8,755	8,742	-	-	-
$\text{M}_{120}\text{B}_{240}\text{--I}$	2412,77	8,336	8,336	2668,04	6,823	6,811
$\text{M}_{120}\text{B}_{240}\text{--II}$	2422,27	8,745	8,620	-	-	-
$\text{M}_{160}\text{B}_{320}\text{--I}$	2417,02	8,321	8,297	2670,15	6,603	6,593
$\text{M}_{160}\text{B}_{320}\text{--II}$	2422,59	8,644	8,612	-	-	-
ФПМ	M=Sc			M = Ti		
	$-E_{\text{tot}}$	$-E(\text{B3MO})$	$-E(\text{HCMO})$	$-E_{\text{tot}}$	$-E(\text{B3MO})$	$-E(\text{HCMO})$
$\text{M}_{10}\text{B}_{20}\text{--I}^*$	2668,48	8,7309	8,6572	2959,99	8,960	8,740
$\text{M}_{30}\text{B}_{60}\text{--I}$	2689,71	8,816	8,802	2978,97	8,694	8,627
$\text{M}_{30}\text{B}_{60}\text{--II}$	2709,26	9,466	9,434	3009,75	9,232	9,155
$\text{M}_{90}\text{B}_{180}\text{--I}$	2697,83	8,877	8,866	2982,32	8,793	8,790
$\text{M}_{90}\text{B}_{180}\text{--II}$	2713,36	9,456	9,448	3000,91	9,211	9,206
$\text{M}_{120}\text{B}_{240}\text{--I}$	2697,26	8,933	8,930	2982,31	8,779	8,753
$\text{M}_{120}\text{B}_{240}\text{--II}$	2714,33	9,437	9,421	2999,86	9,216	9,200

* конфигурация M_nB_{2n} (II) неустойчива.

Выполнено моделирование гипотетических нанотрубок на основе новых слоистых сверхпроводников - тройных силицидов щелочноземельных металлов - CaAlSi и SrGaSi . Они состоят из двух коаксиальных цилиндров, образуемых при «свертке» планарных сеток $\text{Ca}(\text{AlSi})$ или $\text{Sr}(\text{GaSi})$. Показано, что все силицидные НТ являются металлородными. Более стабильны силицидные трубки, содержащие в качестве внешних слоев (AlSi) или (GaSi) ; кроме того, SrGaSi НТ более устойчивы, чем трубки CaAlSi .

Расчеты семейства нанотрубок диселенида ниобия NbSe_2 показали, что основной вклад в прифермиевскую область спектра вносят $\text{Nb}4d$ состояния. Более устойчивы NbSe_2 НТ с конфигурацией z/zog -типа. Нами впервые предложены модели и изучены электронные состояния гипотетических «сверхстехиометрических» $\text{Nb}_{1.2}\text{Se}_2$ нанотрубок, которые можно рассматривать как нанотрубулярные формы автоинтеркалированного NbSe_2 . Найдено, что нестехиометрия трубок радикально модифицирует структуру

прифермиевских состояний, что может значительно изменить электромагнитные свойства NbSe₂ трубок.

Пятая глава посвящена развитию моделей свойств неорганических нанотрубок. В рамках зонного метода DFTB исследованы особенности электронного строения, факторы устойчивости и впервые выполнен анализ возможности фазовых переходов (1Т ↔ 2Н) в 1D плоских (наноленты) и цилиндрических (нанотрубки) наноструктурах дисульфида титана, рис. 6. Октаэдрический тип атомного окружения, присущий устойчивой 1Т фазе кристаллического TiS₂, в 1D наноструктурах сохраняется. В отличие от кристаллического TiS₂, его 1D наноструктуры являются полупроводниками.

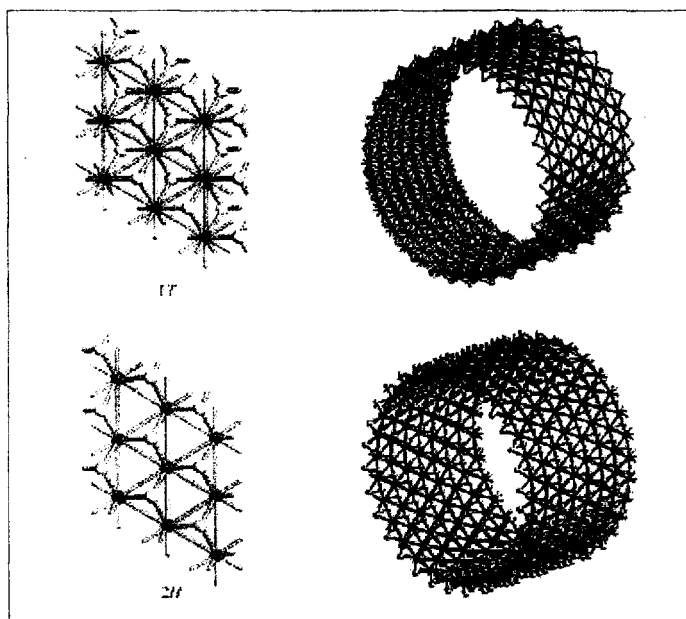


Рис. 6. Структура молекулярных слоев 1Т и 2Н фаз TiS₂ (● – Ti, ○ – S) и фрагменты оптимизированных атомных структур 1Т и 2Н zigzag (30,0) нанотрубок TiS₂.

Зонным методом функционала зарядовой плотности - сильной связи (DFTB) впервые рассмотрено влияние легирования нанотрубок дисульфидов переходных металлов на их структурные и электронные свойства. На примере серии «смешанных» нанотрубок Mo_{0,9}Nb_{0,1}S₂ выполнен анализ влияния частичного замещения Mo на Nb в стенках MoS₂ трубок различных диаметров и атомных конфигураций (*armchair* и *zigzag*

типов) на их электронное строение, структурные параметры и относительную устойчивость.

Позиции атомов замещения (Nb) в стенке M0S2 трубки заранее неизвестны. Для определения эффектов взаимодействия примесей анализировали наиболее удаленное расположение атомов Nb друг от друга в ячейке, возможность «кластеризации» атомов ниобия, а также промежуточный случай.

Установлено, что все рассмотренные $\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_2$ НТ имеют металлоподобные свойства (рис.7) - вне зависимости от диаметра, атомной конфигурации стенок и типа упорядочения в трубках атомов Nb. Величина плотности прифермиевских состояний для $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$ зависит от концентрации ниобия, т.е. при легировании M0S2 нанотрубок с ростом соотношения Nb/Mo их электрофизические свойства будут существенно изменяться. Кроме того, для легированных трубок нельзя исключить возможность спиновой поляризации d- состояний и образование на атомах металла магнитных моментов.

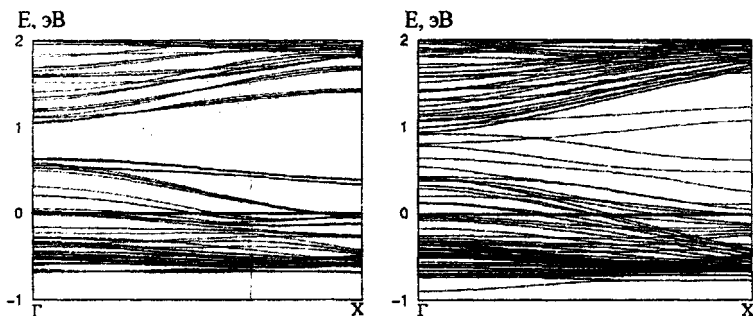


Рис.7. Энергетические зоны (в направлении Г-Х зоны Бриллюэна) $\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_2$ НТ при изолированном распределении (слева) и «кластеризации» атомов примеси (справа). $E_F = 0$ эВ.

На примере M0S2 НТ впервые проведены расчеты механических характеристик неорганических трубок - модуля Юнга (Y) и предела прочности при деформации одноосного растяжения, рис.8,9. Величины Y определяли как:

$$Y = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=0}$$

где E - потенциальная энергия, ϵ - относительное удлинение, V_0 - равновесный объем трубки. Значения Y составляют ~ 0.23 ТПа, что хорошо согласуется с экспериментальными оценками (Tenne et al., 2004) и значительно меньше, чем Y экстремально прочных - углеродных трубок (1.1-0.7 ТПа, V. Popov, 2003)

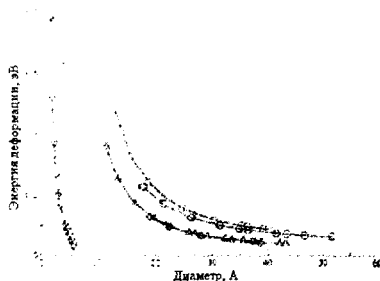


Рис. 8. Энергия деформации (E_{strain}) как функция диаметров для 1Т (Δ , \diamond) и 2Н (\square , \blacksquare) TiS_2 НТ с конфигурациями *armchair* (Δ , \diamond) и *zigzag* (\square , \blacksquare) типа в сравнении с E_{strain} (∇) углеродных нанотрубок (Hernandez et al., 1998).

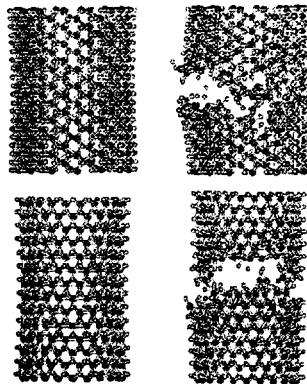


Рис. 9. Структуры *armchair* (вверху) и *zigzag* MoS_2 нанотрубок на начальном этапе моделирования, а также в момент, предшествующий полному разрушению трубки.

В шестой главе изложены результаты зонных расчетов нового класса композитных (0D + 1D) наносистем. Как известно, введение атомов d-металлов IV-VI групп, обладающих высокой карбидообразующей способностью, в углеродные НТ затруднено: их сильные взаимодействия с атомами С стенок НТ будут приводить к деформации и разрушению последних. Мы предположили, что получение новых композитных наноструктур с участием d-металлов IV-VI групп возможно при их введении в трубки в составе «собственных» наноструктур - меткаров. Проведены зонные расчеты (0D + 1D) наносистем, представляющих собой цепи меткаров $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}$), инкапсулированные в углеродные, BN, Si, GaN и $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ трубки, рис. 10. Анализ данных систем выполняли в зависимости от (i) химического состава НТ, (ii) взаимного расположения меткаров и НТ и (ш) электронной концентрации (эк) в системе, определяемой типом d-металла и составом НТ.

Рассмотрены наиболее характерные варианты (I-IV, рис. 10), которые отличаются длинами и количеством связей M_8C_{12} - НТ и моделируют сдвиги вдоль - и повороты $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$ вокруг оси НТ. В качестве систем сравнения рассчитаны «чистые» трубки и цепи $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$. Для всех конфигураций ячейки (I-IV) в спектре $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty/\text{C}$ -НТ ЗЩ отсутствует, плотность состояний на уровне Ферми зависит от взаимного расположения $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty/\text{C}$ -НТ. При объединении $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$ и НТ, связи C-C атомов трубки и «внутрикластерные» свя-

зи в Ti_8C_{12} меняются незначительно (на 1-3%), а новые связи Ti-C между кластерами и трубкой на порядок меньше связей в исходных структурах. Для композитных систем основные типы межатомных связей, обеспечивающие стабильность их «подсистем» – меткара и нанотрубки, сохраняются. Это принципиально отличается от состояний «чистого» атома Ti в C-НТ, где сильные Ti-C связи будут приводить к локальному разрушению стенок трубки.

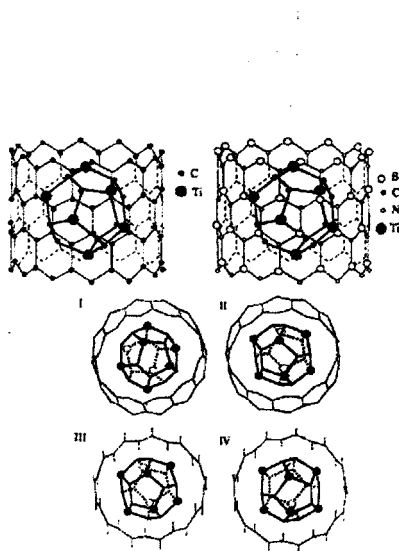


Рис. 10. 116-атомные ячейки, использованные для зонных расчетов композитных (1D+0D) наноструктур (меткаров в нанотрубках), и варианты их конфигураций (I-IV).

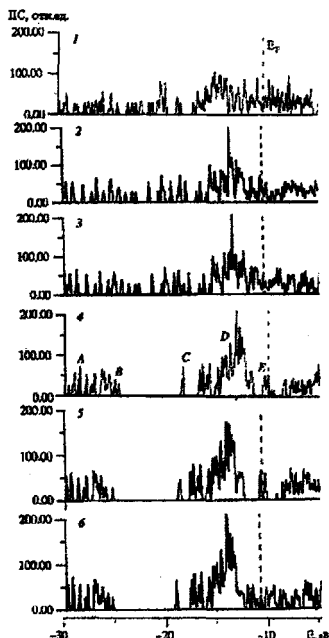


Рис. 11. Плотности состояний: 1-3 – композитных наноструктур $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{C-NT}$; $[\text{Sc}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{C}$; $[\text{V}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{C}$; 4-6 – $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{BN}$; $[\text{Sc}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{BN}$; $[\text{V}_8\text{C}_{12}]_\infty @ (12,0)\text{BN}$ (для наиболее стабильного состояния – конфигурация ячейки IV, рис. 10).

Одним из наиболее интересных эффектов является значительное усиление Ti-Ti связей (возрастают в 2-3 раза) между кластерами в цепи $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$ при ее помещении в уг-

леродную НТ, что приводит к стабилизации цепи. Эффект обусловлен взаимодействием между π зонами НТ и Ti3d зоной $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$.

Для $[\text{Sc}_8\text{C}_{12}]_\infty@ \text{НТ}$ междоузельные связи отсутствуют. Для $[\text{V}_8\text{C}_{12}]_\infty@ \text{НТ}$ ЗПКО V-V возрастает (на $\sim 12\%$ в сравнении с $[\text{V}_8\text{C}_{12}]_\infty$, табл. 3), но при этом заселяются также частично несвязывающие состояния. Очевидно, «оптимальный» тип заполнения связывающих состояний будет в цепях «смешанных» меткаров ($\text{Ti}_{8-x}\text{V}_x\text{C}_{12}$). Другим способом модификации электронных свойств композитных наносистем будет изменение химического состава нанотрубок. Проведены расчеты таких систем с участием полупроводниковых BN-НТ и M_8C_{12} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$).

Спектр $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty@ \text{BN-НТ}$ содержит пять занятых полос (А-Е, рис. 11), образованных N2s- (А), C2s- (В), C2s,2p- (С), N2p-B2s,2p- + Ti3d-C2p- (D) и Ti3d- (Е) состояниями. Наиболее активными при инкапсуляции $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$ в BN-НТ являются прифермиевские состояния Ti (полоса D ЭС $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$), ответственные за связи соседних кластеров в цепи. Их распределения существенно зависят от конфигурации ячейки. При дефиците эк (относительно $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(\text{BN-НТ})$) связи между меткарами (Sc_8C_{12}) отсутствуют. Рост эк (для $\text{V}_8\text{C}_{12}@(\text{BN-НТ})$) способствует их заметному (на $\sim 54\%$) увеличению.

Таблица 3. Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО, е) для связей: М-М (между меткарами) и В-Н (вдоль оси трубки) для «изолированных» цепей $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$, (12,0)BN нанотрубки и композита $\text{M}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{BN-НТ}$. Е- полные энергии системы (эВ).

Параметр Наносистема	Тип связи		-Е	Параметр Наносистема	Тип связи		-Е
	М-М	В-Н			М-М	В-Н	
Цепь $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$	0.138	-		$\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ}$ - II	0.237	0.768	8087.6
Цепь $[\text{Sc}_8\text{C}_{12}]_\infty$	<0	-		$\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ}$ - III	0.284	0.777	8169.0
Цепь $[\text{V}_8\text{C}_{12}]_\infty$	0.334	-		$\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ}$ - IV	0.236	0.776	8168.9
(12,0)BN-НТ	-	0.781		$\text{Sc}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ}$	<0	0.801	
$\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ- I}^*$	0.258	0.782	8168.5	$\text{V}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{НТ}$	0.364	0.785	

* I-IV – типы конфигураций элементарных ячеек, рис. 10.

Проведен квантово-химический анализ композитов, состоящих из меткаров $(\text{Zr,Nb})_8\text{C}_{12}$ в углеродных, кремниевых, а также BN, GaN нанотрубках, табл. 4. Особенно-стями спектра композитов $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty@ \text{BN,GaN-НТ}$ является расположение энергетических зон $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$ в области ЗЩ НТ, при этом состояния трубки и меткаров практически не

взаимодействуют. Плотность электронных носителей сосредоточена внутри трубок, тогда как BN, GaN НТ сохраняют полупроводниковые свойства, т.е. играют роль "изолирующей оболочки".

Выполнены зонные расчеты систем $[M_8C_{12}]_\infty @ B_xC_yN_z$ НТ, где внутрь BC_7 -, BC_3 -, BC_6N - и BC_2N -трубок помещали цепи меткаров $[M_8C_{12}]_\infty$ ($M=Ti, Sc$ и V). Связи меткаров - нанотрубка на порядок меньше, чем между атомами в меткарах и НТ. В композитных системах сохраняется последовательность заселения отдельных связей в НТ: их ЗПКО уменьшаются в ряду $(C-C) > (C-B) > (C-N) > (B-N)$. ЗПКО Ti-Ti связей между меткарами для $[Ti_8C_{12}]_\infty @ B_xC_yN_z$ зависит от состава $B_xC_yN_z$ НТ: рост концентрации бора приводит к заметному увеличению-, азота - к уменьшению ЗПКО Ti-Ti. Эффект связан с увеличением заселенности антисвязывающих состояний Ti за счет роста квэ при уменьшении отношения B/N . В ряду $[Sc_8C_{12}]_\infty @ B_xC_yN_z \rightarrow [Ti_8C_{12}]_\infty @ B_xC_yN_z \rightarrow [V_8C_{12}]_\infty @ B_xC_yN_z$ связи М-М растут. Для систем с участием $[Sc_8C_{12}]_\infty$ взаимодействий между меткарами нет. Для $[V_8C_{12}]_\infty$ усиление связей между меткарами гораздо меньше, чем для $[Ti_8C_{12}]_\infty$. Тип меткаров на общую систему межатомных связей в $B_xC_yN_z$ -НТ влияет незначительно.

Таблица 4. Заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (ЗПКО, е) для Zr_8Ca , Nb_8Cn цепей внутри однослойных C, Si, BN и GaN нанотрубок.

Система	ЗПКО*	
	X-X	M-M
$[Zr_8C_{12}]_\infty$ цепь	-	0.138
$[Nb_8C_{12}]_\infty$ цепь	-	0.572
$Zr_8C_{12}@(12,0)C$ -НТ	1.012	0.313
$Zr_8C_{12}@(12,0)Si$ -НТ	1.012	0.0
$Zr_8C_{12}@(8,0)Si$ -НТ	0.925	0.0
$Nb_8C_{12}@(12,0)C$ -НТ	0.990	0.622
$Nb_8C_{12}@(12,0)Si$ -НТ	0.990	0.0
$Nb_8C_{12}@(8,0)Si$ -НТ	0.852	0.0
$Zr_8C_{12}@(12,0)BN$ -НТ	0.776	0.284
$Nb_8C_{12}@(12,0)BN$ -НТ	0.778	0.609
$Zr_8C_{12}@(12,0)GaN$ -НТ	0.568	0.0
$Nb_8C_{12}@(12,0)GaN$ -НТ	0.567	0.0

*связи между ближайшими атомами в нанотрубках (X-X) и соседних (в цепях, М-М) меткаров.

Предложены модели и проведены зонные расчеты другого типа композитных систем, содержащих «малые» фуллерены, инкапсулированных в нанотрубки: $C_{20}@НТ$, $C_{28}@НТ$, результаты сопоставляли с электронными характеристиками одномерных цепочек

чек фуллеренов и трубок, а также систем $\{[C_{20}, C_{28}]_{\infty} + (n,0)BN \text{ НТ}\}$, которые моделируют цепь фуллеренов, адсорбированную на поверхности BN-НТ.

Формирование зонной структуры и межатомных связей в композите $C_{20}@ (9,0)BN$ -НТ в последовательности ее «сборки» из «исходных» нанообъектов в ряду: цепь $[C_{20}]_{\infty} \rightarrow (9,0)BN$ -нанотрубка \rightarrow адсистема $\{[C_{20}]_{\infty} + (9,0)BN\text{-НТ}\} \rightarrow$ композит $C_{20}@ (9,0)BN$ -НТ иллюстрирует рис. 12.

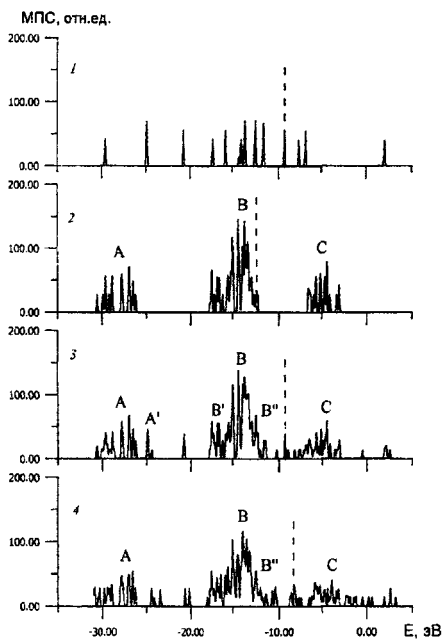


Рис. 12. Модельные плотности электронных состояний: 1- цепи $[C_{20}]_{\infty}$; 2- $(9,0)BN$ -НТ; 3- адсистемы $\{[C_{20}]_{\infty} + (9,0)BN\text{-НТ}\}$ и 4- $C_{20}@ (9,0)BN$ -НТ. Вертикальные линии – уровень Ферми.

Спектры композитов, включающих фуллерены и НТ с характеристическими расстояниями ковалентных связей, содержат набор электронных состояний, отражающих формирование новых связей фуллерен - НТ и фуллерен-фуллерен. В $C_n@BN$ -НТ образуется анизотропная система связей B-N вдоль трубки, причем период ее «модуляции» определен периодом цепи фуллеренов. Можно предположить, что, меняя взаимное расположение фуллеренов в трубке (например, при их одномерной коалесценции), можно направленно менять конфигурацию общего «каркаса» химических связей «оболочки» композита

и, как следствие, регулировать электронные и упругие свойства системы в целом. О возможности «внутритрубчатой» полимеризации малых фуллеренов свидетельствуют расчеты системы $C_{50}@ (10,0)BN-HT$.

ВЫВОДЫ

1. Предложены модели, и проведены кластерные и зонные исследования электронных свойств и природы химической связи в трех новых группах металлосодержащих наноструктур: I. молекулярных металл-углеродных нанокластерах, датированных 3d, 4d-металлами («смешанные» металлокарбоэдрены и нанокристаллиты); II. нанотрубках слоистых фаз: боридов, силицидов и селенидов s, p, d - и дисульфидов 3d, 4d металлов; III. композитных наноструктурах - меткарах и фуллеренах, инкапсулированных в неорганические нанотрубки.

2. Впервые установлены закономерности изменений электронного спектра и межатомных связей в серии химических соединений системы Ti-C в зависимости от их состава (отношения C/Ti) и размерности (3D - 0D). Эти изменения связаны с возрастающей ролью C-C взаимодействий при ассоциации атомов углерода в последовательности: изолированные атомы ($TiC_{1,0}$ (крист.), НК $Ti_{14}C_{13}$) → димеры C₂ (титанокарбоэдрен Ti_2C_2) → углеродная сфера (титанофуллерен $Ti@C_{28}$) → углеродный цилиндр (нанокompозит $Ti@C-HT$).

3. Определены закономерности влияния допирования металл - углеродных нанокластеров Ti_8C_{12} и $Ti_{14}C_{13}$ на их стабильность, электронные, магнитные, реакционные свойства в зависимости от состава, структуры, типа элемента замещения ($M=3d, 4d$ атомы) и позиций замещений. Изменения электронных свойств «смешанных» меткаров и нанокристаллитов Ti_7MC_{12} и $Ti_{13}MC_{13}$ при увеличении атомного номера допанта по периоду определены ростом заполнения состояний и возникновением новых примесных состояний. В рядах $Ti_7(Sc, Y)C_{12} \rightarrow Ti_7(Cu, Ag)C_{12}$ происходит немонотонное изменение ковалентности связей M-C с максимумом для атомов начала d рядов.

4. Впервые предложены атомные модели и проведены зонные расчеты новых 1D и 0D наноструктур - нанотрубок и фуллереноподобных молекул на основе слоистых сверхпроводников - MgB_2 , тройных силицидов $CaAlSi$ и $SrGaSi$, $NbSe_2$, а также родственных фаз: AlB_2 -подобных диборидов Al, Sc, Ti, LiBC, и нестехиометрических Li_xBC и

Nbi_xSe_2 . Для диборидных трубок более устойчивы атомные конфигурации, содержащие в качестве внешней «оболочки» цилиндр из атомов бора. Для всех МВг трубок основными являются связи В-В. LiBC НТ могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства, в зависимости от диаметра и хиральности. Все нестехиометрические B_xBC трубки имеют металлический тип проводимости. В качестве возможных методов синтеза диборидных и силицидных трубок предложены темплатный и метод «свертки пленок».

5. Разработаны атомные модели и впервые изучены электронные свойства многослойных (многооболочечных) и композитных диборидных нанотрубок и каркасных молекул. Все многослойные трубки диборида магния имеют металлический тип проводимости, с ростом числа слоев вид их валентного спектра приближается к таковому для кристалла MgB_2 . Для фуллереноподобных молекул M_nB_{2n} , $\text{M}_n\text{B}_{2n}@\text{M}_m\text{B}_{2m}$ ($\text{M} = \text{Mg, Sc, Ti}$) найдено, что более стабильны изомеры с внешними борными полиэдрами, их устойчивость возрастает с ростом диаметра молекул.

6. Впервые проведен анализ возможности фазовых переходов ($1\text{T} \leftrightarrow 2\text{H}$) в нанотрубках дисульфида титана. Установлено, что октаэдрический тип атомного окружения, присущий устойчивой 1T фазе кристаллического TiS_2 , для нанотубулярной формы TiS_2 сохраняется. На примере серии «смешанных» нанотрубок $\text{Mo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{S}_2$ впервые исследовано влияние легирования нанотрубок дисульфидов переходных металлов на их структурные и электронные свойства. Впервые проведено моделирование структурных и механических свойств нанотрубок MoS_2 в процессе аксиального растяжения. Установлены атомные структуры деформированных нанотрубок; обнаружено формирование уникальных одномерных структур, образуемых атомами серы и молибдена, рассчитаны величины модуля Юнга.

7. Предложены новые композитные наноструктуры с участием атомов d металлов, представляющие собой регулярные цепи меткаров MgCi_2 , инкапсулированные в нанотрубки. В этих системах основные типы межатомных связей, определяющие стабильность исходных структур (меткары и НТ) сохраняются. Установлены особенности электронной структуры и межатомных взаимодействий для композитов, образованных с участием меткаров MgC_{12} ($\text{M} = \text{Sc, Ti, V, Zr, Nb}$), трубок углерода, BN, Si, GaN и серии $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ нанотрубок переменного состава.

Материалы диссертации опубликованы в следующих основных работах:

г'

1. В.В. Ивановская, А.А. Софронов, А.Л. Ивановский. «Межатомные взаимодействия в кубическом нанокристаллите $Ti_{14}C_{13}$ ». **Жури, структ. химии**, 2001, Т.42, №4, С.818-821.
2. А.Л. Ивановский, М.В. Рыжков, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.А. Софронов, Г.П. Швейкин. «Электронное строение и химическая связь в кристаллическом и молекулярном карбидах титана»/Доклады АН, физ. химия, 2001, Т.378, № 1, С.68-73.
3. В.В. Ивановская, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. «Электронное строение "смешанных" меткарбов Ti_7MC_{12} ($M = Y, Zr, Nb, \dots Ag$)». **Координационная химия**, 2001, Т.27, № 11, С. 808-818.
4. В.В. Ивановская, А.А. Софронов, А.Л. Ивановский. «Новые квазиодномерные кристаллы металлокарбоэдренов (Sc, Ti, V) gC_{12} в (12,0) бор-азотных нанотрубках: квантово-химическое моделирование». **Теор. эксперим. химия**, 2001, Т.37, №6, С. 331-335.
5. А.А. Софронов, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. «Электронные свойства и химическая связь 3d атомов в углеродных нанотрубках и металлокарбоэдрах». **Координационная химия**, 2002, Т. 28, № 9, С.618-629.
6. А.А. Sofronov, V.V. Ivanovskaya, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. «New one-dimensional crystals of (Sc, Ti, V) gC_{12} metallocarbohedrenes in carbon and boron-nitrogen (12,0) nanotubes: quantum chemical simulation of the electronic structure». **Chem. Phys. Letters**, 2002, V.351, № 1-2, p.35-41.
7. V.V. Ivanovskaya, A.A. Sofronov, A.L. Ivanovskii. «Electronic band structure of new quasi-one-dimensional crystals: Zr_8C_{12} and Nb_8C_{12} clusters inside single-walled carbon, silicon, BN and GaN nanotubes». **Phys. Letters**. 2002. V. A297. P. 436-441.
8. V.V. Ivanovskaya, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. "Quantum chemical simulation of the electronic properties of new "hybrid" nanostructures: metallocarbohedrenes (Sc, Ti, V) gC_{12} encapsulated inside boron-carbon-nitrogen nanotubes.". **J. Mol Structure- THEOCHEM**, 2002. V. 594. №1-2, P. 31-39.
9. В.В. Ивановская, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский «Электронная структура и химическая связь в двойных металлокарбоэдренах Ti_7MC_{12} ($M=Sc, V, Cr, Mn, Si$)». **Ж. неорганич. химии**, 2002, Т.47, №6, С. 972-980.

10. И.Р. Шеин, В.В. Ивановская, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. «Электронные свойства новых сверхпроводников $\text{Ca}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$ и $\text{Sr}(\text{Ga}_x\text{Si}_{1-x})_2$ в кристаллическом и нанотрублярном состояниях». **Письма в ЖЭТФ**, 2002, Т.76, № 3, С.223-228.

11. В.Г. Бамбуров, В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, И.Р. Шеин, Н.И. Медведева, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. «Электронное строение и химическая связь в кристаллических и наноформах диборида магния». **Доклады АН, физ. химия**. 2003, Т.388, № 4, С.43-47.

12. V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. «Quantum chemical simulation of the electronic structure and chemical bonding in (6,6), (11,11) and (20,0)-like metal-boron nanotubes». **J. Mol. Structure- THEOCHEM**, 2003, V.625, № 1-3, P.9-16.

13. V.V. Ivanovskaya, A.N. Enyashin, N.I. Medvedeva, A.L. Ivanovskii. «Electronic properties of superconducting NbSe_2 nanotubes». **Physica status solidi (b)** - 2003, V. 238, № 3, P. R1-R4.

14. В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, Н.И. Медведева, А.Л. Ивановский. «Квантово-химическое моделирование электронного строения и химическая связь в многослойных нанотрубках на основе диборидов металлов». **Теор. эксперим. химия**, 2003, Т.39, № 1, С. 1-7.

15. В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.А. Софронов, А.Л. Ивановский. « Электронное строение новых «смешанных» нанокристаллитов $\text{Ti}_{13}\text{MC}_{13}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{V}, \dots \text{Cu}$)». **Ж. физ. химии**, 2003, Т. 77, № 4. С. 616-621.

16. В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. «Структура, электронное строение и химическая связь фуллереноподобных наночастиц на основе слоистых диборидов MB_2 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}$)». **Неорганические материалы**, 2004, Т.40, № 2, С. 178-187.

17. А.Н. Еняшин, В.В. Ивановская, И.Р. Шеин, Ю.Н. Макурин, Н.И. Медведева, А.А. Софронов, А.Л. Ивановский. "Межатомные взаимодействия и электронное строение нанотрубок дсеселенидов ниобия NbSe_2 и $\text{Nb}_{1.25}\text{Se}_2$ ". **Ж. структ. химии**, 2004. Т. 45, №4, с.579-588.

18. А.Н. Еняшин, И.Р. Шеин, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский «Электронное строение нанотрубок и фуллереноподобных молекул сверхпроводящего дсеселенида ниобия». **Ж. неорганической химии**, 2004. Т. 49. № 8. С. 1309-1321.

19. В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский «Квантово-химическое моделирование новых гибридных наноструктур: малые фуллерены C_{60} и C_{70} в однослойных бор-азотных нанотрубках». **Ж. общей химии**. 2004. Т. 74. № 1.С. 778-785.

20. А.Н. Еняшин, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. "Структура и электронное строение фуллереноподобных нанокластеров на основе сульфидов Mo, Nb, Z и Sn". **Неорганические материалы**. 2004. Т. 40, №4, с.466-470.

21. V.V. Ivanovskaya, G. Seifert. "Tubular structures of titanium disulphide TiS_2 ". **Solid State Commun.** 2004, V.130, №3-4, P.175-180.

22. V.V. Ivanovskaya, N. Ranjan, T. Heine, G. Merino, G. Seifert. «Molecular dynamics study of the mechanical and electronic properties of carbon nanotubes». **Small**, 2005, V.1, P.399-403

02.00

19 МАЙ 2005



19 МАЙ 2005