

# Моделирование нанотубулярных форм вещества

А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495

Обобщены и систематизированы сведения об электронной структуре и химическом строении новой квазиодномерной формы вещества — нанотубуленов. Описаны методы и подходы современной квантовой химии, используемые для моделирования состава, структуры и свойств изолированных тубуленов на основе слоистых фаз (графит, нитрид, карбид, карбонитрид бора), нанотубулярных композитов и нанотубулярных кристаллов. Обсуждена роль квантовой теории в развитии представлений о фундаментальных свойствах нанотубулярных веществ и способах их направленного модифицирования. Отмечены прогностические возможности теоретических моделей в решении материаловедческих задач.

Библиография — 197 ссылок.

## Оглавление

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Введение                                                                     | 119 |
| II. Теоретические модели электронных свойств идеальных углеродных нанотубуленов | 120 |
| III. Дефектная структура углеродных нанотубуленов. Нанотубулярные композиты     | 122 |
| IV. Электронные свойства некоторых соединений неметаллов в нанотубулярной форме | 126 |
| V. Теоретические модели роста и морфология нанотубуленов                        | 128 |
| VI. Нанотубулярные кристаллы                                                    | 131 |
| VII. Заключение                                                                 | 133 |

## I. Введение

Одно из лидирующих направлений в современной химии составляют исследования наноматериалов (НМ). Получаемые в настоящее время НМ (с характеристическими размерами кристаллитов не более 100 нм) в виде изолированных кластеров, порошков, пленок, консолидированных систем обладают многими необычными свойствами, перспективными для разработки высоких технологий.<sup>1–8</sup> Вместе с тем НМ представляют собой уникальный класс объектов для изучения фундаментальных вопросов метастабильного состояния вещества и возможностей получения его новых форм, не имеющих природных аналогов.<sup>2, 6, 8</sup>

Наибольшие успехи в этом направлении связаны с синтезом и исследованиями свойств новой аллотропной формы углерода — фуллеренов, прежде всего «классических» углеродных полиэдрических кластеров сферической структуры —  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , эндоэдральных комплексов, а также пленочных и кристаллических материалов на их основе — фуллеритов.<sup>1, 2, 8</sup>

Предметом многочисленных исследований в последние годы стали топологические и физико-химические свойства несферических углеродных кластеров с большим числом атомов (так называемые гигантские фуллерены  $C_n$ ,  $n > 70$ ). Некоторые из этих кластеров имеют замкнутые углеродные структуры различного типа (капсулены, торены, баррелены и др.).<sup>1, 2</sup>

**А.Л.Ивановский.** Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 249–3082.

Область научных интересов: квантовая химия твердого тела, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 21 апреля 1998 г.

Автором работы<sup>9</sup> получены квазиодномерные полые углеродные волокна — наноразмерные углеродные трубы или нанотубулены (НТ), представляющие собой структуры цилиндрической формы, стенки которых образованы свернутой полосой слоя графита. Углеродные нанотрубы диаметром от пяти до нескольких десятков нанометров, включающие от 2 до 50 коаксиальных графитовых цилиндров (так называемые многослойные нанотубулены (МНТ)), обнаружены<sup>9</sup> методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в конденсате при электродуговом разряде между графитовыми электродами. В серии работ<sup>10–16</sup> получены как многослойные, так и однослойные нанотубулены (ОНТ).

Наноразмерные тубулярные структуры предложено<sup>8, 10</sup> рассматривать как новую квазиодномерную (1D) форму углерода, занимающую «вакантное» место в ряду известных форм углерода различной размерности: 3D (алмаз), 2D (графит) и 0D (фуллерен).

Практически одновременно с синтезом первых углеродных НТ<sup>10–16</sup> выполнена серия работ по моделированию их электронной структуры.<sup>17–24</sup> В этих работах получены неожиданные и интересные результаты. Установлено, что в зависимости от диаметра НТ и типа упорядочения атомов углерода, образующих стенки цилиндра, тубулены могут проявлять свойства как металлов, так и полупроводников.

Предсказанные возможности направленного изменения проводящих свойств углеродных НТ сразу стали предметом смелых гипотез их использования в разнообразных экзотических устройствах и конструктивных элементах электронных схем рекордно малого размера (нанокатушки, нанопровода и т.д.).<sup>10, 16</sup> Перечень возможных «наноизделий», в которых могут быть использованы электронные, оптические, каталитические, капиллярные и другие свойства НТ, стремительно расширяется.<sup>25–31</sup>

На первом этапе экспериментальных работ решались задачи по развитию методов получения углеродных НТ, а

также некоторых композиционных материалов с их участием. Результаты исследований обобщены в монографии<sup>8</sup>.

В последние годы синтезированы стабильные нанотубулярные структуры на основе ряда слоистых соединений —  $\text{BN}$ ,<sup>32–36</sup>  $\text{BC}_3$ ,<sup>37</sup>  $\text{BC}_2\text{N}$ ,<sup>37,38</sup>  $\text{MoS}_2$ ;<sup>39,40</sup> указано на возможность получения в нанотубулярной форме кремния,<sup>41,42</sup> бора,<sup>43</sup> а также НТ в виде конденсированных фаз.<sup>44,45</sup>

Работы в области синтеза и изучения свойств веществ в нанотубулярной форме неразрывно связаны с развитием квантовой химии тубуленов, что обусловлено рядом причин. Прогноз необычных электронных свойств квазиодномерных углеродных НТ<sup>17–24</sup> во многом обусловил внимание исследователей к этим объектам и инициировал постановку широкомасштабных проектов в области синтеза, физикохимии и материаловедения НТ.

Нанотубулены получают испарением и конденсацией в различных средах (см., например, работы<sup>6,8</sup>). Так, углеродные тубулены синтезируют в дуговом разряде в присутствии катализаторов. Как правило, конечный продукт содержит наряду с НТ иные углеродные частицы, например карбиды металлов, что в значительной мере затрудняет изучение свойств собственно НТ. Достаточно отметить, что выделить предсказанные в 1992 г. НТ,<sup>17–24</sup> обладающие полупроводниковыми и металлическими свойствами, удалось лишь недавно.<sup>46,47</sup>

Чрезвычайно велика роль теоретического моделирования НТ для решения проблемы получения нанотубулярной формы веществ «в чистом виде»: практически все известные нанотубулярные вещества и многие их свойства были предсказаны по результатам расчетов.

В обзоре обсуждены основные этапы развития представлений об электронных свойствах нанотубулярных веществ, полученных прежде всего с привлечением современных квантовохимических методов. Особое внимание уделено применению теории для моделирования структуры и описания физикохимических свойств наиболее интересных с точки зрения практического использования неидеальных нанотубуленов, нанотубулярных композитов и нанотубулярных кристаллов.

## II. Теоретические модели электронных свойств идеальных углеродных нанотубуленов

Принципы теоретического описания идеальных углеродных однослойных НТ разработаны авторами исследований<sup>17–24</sup>. Предложены схемы классификации НТ, установлены основ-

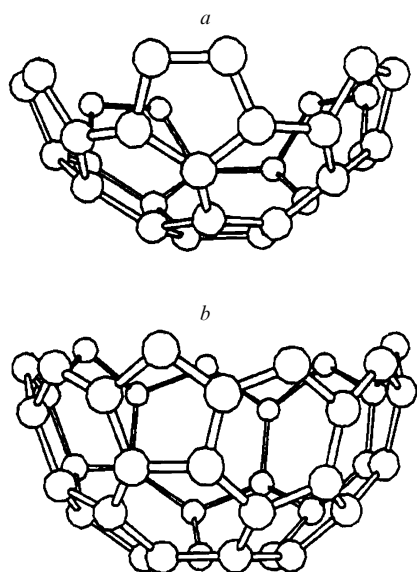


Рис. 1. Зубчатый (а) и зигзагообразный (б) срезы фуллерена  $\text{C}_{60}$ .

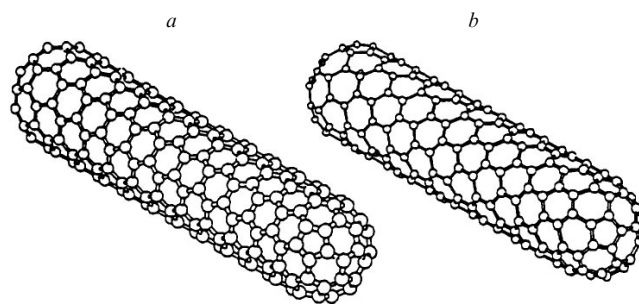


Рис. 2. Структура «зубчатого» (а) и «зигзагообразного» (б) тубуленов.

ные зависимости между атомной структурой цилиндрических наноструктур и их электронными свойствами.

В статье<sup>18</sup> на примере замкнутых тубуленов с полусферами фуллерена  $\text{C}_{60}$  в качестве концевых групп рассмотрены принципы формирования НТ двух типов. Такие концевые группы могут быть получены в результате сечения  $\text{C}_{60}$  так, чтобы плоскость сечения содержала 9 или 10 атомов углерода (рис. 1). В этом случае говорят о «зубчатых» либо «зигзагообразных» срезах. Поскольку тип упорядочения атомов стенок цилиндра, замкнутых указанными группами, будет определен единственно возможным способом, то соответствующую терминологию используют также для описания получаемых НТ, выделяя «зубчатые» или «зигзагообразные» НТ (рис. 2).

«Открытые» НТ конструируют также путем свертывания различных полос планарной атомной сетки графита. При этом каждый цилиндр характеризуется диаметром и типом спирального атомного упорядочения (хиральностью).<sup>18,19</sup> Используя базисные векторы графитовой сетки  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  (рис. 3), диаметр ( $d$ ) и хиральный угол ( $\theta$ ) задаются вектором

$$\mathbf{c}_n = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$$

(так называемые  $(n, m)$  НТ). Параметры  $d$  и  $\theta$  определяются следующими соотношениями:

$$d = \frac{|\mathbf{c}_n|}{\pi} = \frac{a\sqrt{3(n^2 + m^2 + mn)}}{\pi},$$

где  $a$  — межатомные расстояния в плоской сетке;

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right).$$

В зависимости от индексов  $n$  и  $m$  выделяют семейства хиральных  $(n, m)$  и нехиральных  $(n, 0)$  нанотруб.

В работах<sup>17–24</sup> выполнены расчеты электронных свойств большого числа ОНТ с варьируемыми индексами  $n$  и  $m$ . В

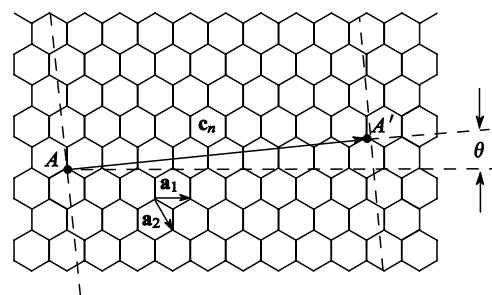


Рис. 3. Способ построения вектора  $\mathbf{c}_n$ , задающего диаметр и хиральный угол  $\theta$  «открытой» нанотрубы, которую можно получить сверткой графитовой сетки (совмещение точек  $A$ ,  $A'$ ).

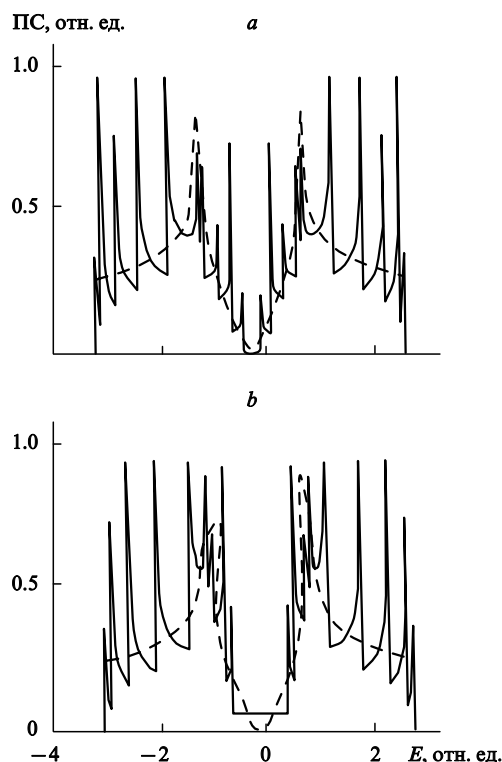


Рис. 4. Полные плотности состояний для зигзагообразных углеродных нанотрубок (10, 0) (a) и (9, 0) (b).<sup>19</sup> Пунктир — плотность состояний для планарной сетки графита. Расчет методом сильной связи.

качестве примера на рис. 4 приведены распределения плотности состояний (ПС) зигзагообразных (10, 0) и (9, 0) углеродных НТ,<sup>19</sup> вычисленные методом сильной связи. Энергетические зоны образованы смешанными  $\pi(2p_z)$ - и  $\sigma(2s, 2p_{x,y})$ -состояниями углерода. В зависимости от радиуса кривизны углеродные нанотрубки могут проявлять либо металлические, либо полупроводниковые свойства.

Расчеты показывают,<sup>17–24</sup> что для идеальных цилиндрических однослойных трубок существует четкая зависимость между индексами их структуры ( $n, m$ ) и проводящими свойствами. Все углеродные ( $n, n$ ) НТ имеют металлический тип проводимости. Если  $m \neq 0$  и  $n = m + 3q$ , где  $q$  — целое число, то соответствующие трубки — узкозонные полупроводники, для которых величина запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ ) зависит от радиуса НТ

$$\Delta E_g \approx R^{-2}.$$

Все другие НТ проявляют свойства широкозонных полупроводников, для которых

$$\Delta E_g \approx R^{-1}.$$

Естественно, что приведенные соотношения справедливы для труб достаточно малого диаметра, тогда как при  $d \rightarrow \infty$  зонная структура НТ обращается в зонную структуру плоской графитовой сетки. Указанная фундаментальная зависимость электронных свойств от строения НТ<sup>17–24</sup> получила экспериментальное подтверждение в работах<sup>46,47</sup>. Выделены две группы НТ с варьируемой хиральностью и измерены их вольтамперные характеристики. В соответствии с теорией для разных групп НТ в зависимости от их структуры наблюдался металлический либо полупроводниковый тип проводимости.

Уточнение деталей электронной структуры углеродных ОНТ проводилось в работах<sup>48–64</sup>. В статье<sup>50</sup> указывалось на необходимость учета  $\sigma$ - $\pi$ -гибридизации для полупроводниковых трубок малого радиуса. Подробное изучение этого

Таблица 1. Зависимость  $\Delta E_g$  широкозонных углеродных ( $n, m$ ) НТ от их радиуса.<sup>26, 54</sup>

| $(n, m)$ | $R, \text{\AA}$ | $\Delta E_g, \text{эВ}$ |                  |                  |
|----------|-----------------|-------------------------|------------------|------------------|
|          |                 | см. <sup>a</sup>        | см. <sup>b</sup> | см. <sup>c</sup> |
| (7, 0)   | 2.7             | 0.79                    | 1.11             | 1.00             |
| (8, 0)   | 3.1             | 1.12                    | 1.33             | 1.22             |
| (10, 0)  | 3.9             | 0.65                    | 0.87             | 0.85             |
| (11, 0)  | 4.3             | 0.80                    | 0.96             | 0.88             |

<sup>a</sup> Расчеты<sup>54</sup> методом сильной связи в параметризации<sup>59</sup>.

<sup>b</sup> Расчеты<sup>54</sup> методом сильной связи в параметризации<sup>65</sup>.

<sup>c</sup> Данные работы<sup>26</sup>.

эффекта для широкозонных НТ в рамках метода сильной связи позволило найти<sup>34</sup> приближенную зависимость  $\Delta E_g$  от радиуса трубы. Результаты некоторых расчетов широкозонных ( $n, m$ ) НТ представлены в табл. 1.

Зависимость распределений ПС в группе НТ с металлическим типом проводимости от их радиуса и хирального угла рассмотрена в работе<sup>50</sup>. Характерной особенностью углеродных нанотрубок с металлическим (и квазиметаллическим) типом проводимости (например, (10, 5)- и (9, 0) НТ) является наличие «плато» ПС вблизи уровня Ферми между  $\delta$ -образными пиками (рис. 5), расположенными на расстоянии  $E$ . Получено общее выражение, описывающее зависимость  $E(\theta, R)$  и проведены численные расчеты данного спектрального параметра (рис. 6). Видно, что  $E$  (протяженность прифермиевского «плато» ПС) определяется размером трубы:  $E$  с ростом  $R$  существенно уменьшается. Поэтому параметры электронных состояний трубок, проявляющих металлические и полупроводниковые свойства, непосредственно зависят от их геометрических индексов.

Эффекты неустойчивости пайерлсовского типа для 1D-трубок с металлическим типом проводимости рассмотрены в работах<sup>17–19</sup>. На основе неэмпирических самосогласованных расчетов показано,<sup>17</sup> что в отличие, например, от *транс*-полиацетилена,<sup>58</sup> температура пайерлсовского перехода для НТ с металлическим типом проводимости будет намного выше комнатной.<sup>59</sup>

В работе<sup>60</sup> оценена стабильность углеродных трубок в зависимости от их размеров. Эти оценки сопоставлены с оценками стабильности других нано- и макроструктур углерода. Анализ основан на расчетах энергии атомизации ( $E_a$ )

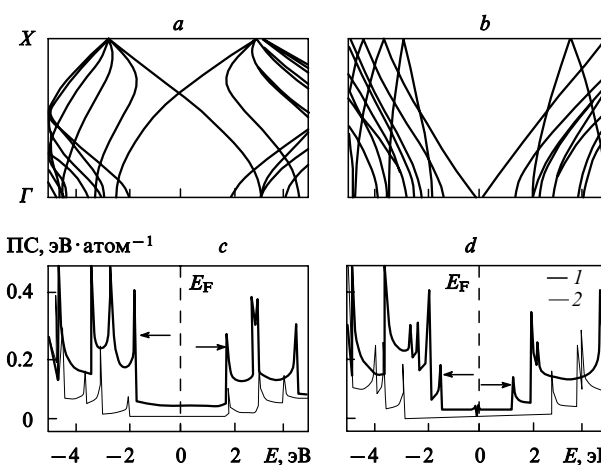


Рис. 5. Дисперсия энергетических зон (a, b) и плотности  $p$ - (1) и  $s$ - (2) состояний НТ (c, d).

Нанотрубки: a, c — (10, 5); b, d — (9, 0). Стрелками обозначены прифермиевские  $\delta$ -образные резонансы ПС.

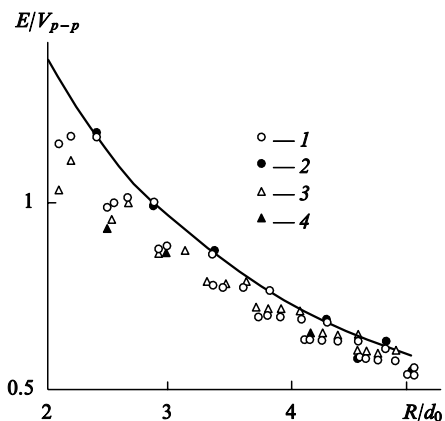


Рис. 6. Зависимость величины энергетического интервала ( $E/V_{p-p}$ ) между прифермиевскими  $\delta$ -образными резонансами плотности состояний (см. рис. 5) для НТ с металлическим (1, 2) и квазиметаллическим (3, 4) типом проводимости от их радиуса ( $R$ ), отнесенного к межатомному расстоянию  $C-C$  ( $d_0$ ).  $V_{p-p}$  — энергетический параметр, использованный в методе сильной связи, определяющий взаимодействие орбиталей  $p-p$ ; 1, 2 —  $\theta = 30^\circ$ ; 3, 4 —  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ .

НТ. Вычисления проведены с использованием двух эмпирических потенциалов<sup>61,62</sup> для нанотрубок с  $R < 9 \text{ \AA}$  и хиральными углами  $0^\circ > \theta > 30^\circ$  (всего 169 НТ, длины связей  $C-C$  равны  $1.44 \text{ \AA}$ ). Ряд высокосимметричных ( $n, n$ ) НТ ( $n = 3, 4, 5, 6, 7, 9$ ) рассчитывался также в рамках неэмпирического метода функционала локальной электронной плотности (ФЛЭП).<sup>63,64</sup> Четкую зависимость  $E_a$  от диаметра НТ ( $E_a \sim R^{-2}$ ) иллюстрирует рис. 7: с увеличением радиуса НТ энергия атомизации углерода приближается к соответствующей величине для графита. Видно также, что  $E_a$  для фуллеренов ( $C_{60}, C_{180}, C_{240}$ ) больше, чем для НТ соответствующего радиуса. Сделан вывод, что образование тубулярных либо сфероидальных нанотрубок углерода будет контролироваться не только энергетическим состоянием системы, но и кинетическими условиями ее роста.

Электронный энергетический спектр (ЭЭС) многослойных НТ изучен гораздо меньше, чем однослойных НТ. В работе<sup>66</sup> в приближенной расчетной схеме рассмотрен двухслойный НТ (радиусы «внешнего» и «внутреннего» цилиндров составляли  $3.4$  и  $6.8 \text{ \AA}$  соответственно). Электронная плотность считалась распределенной равномерно по поверх-

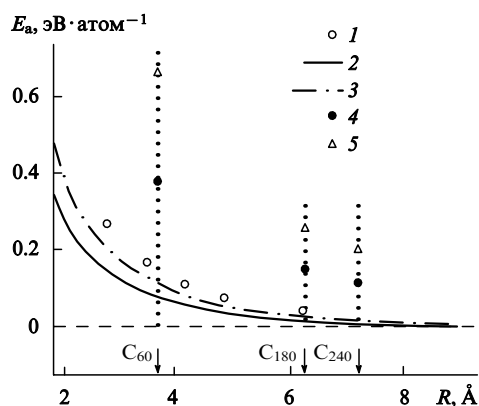


Рис. 7. Энергии атомизации для НТ различного радиуса. Расчеты проведены методом ФЛЭП (1) и с использованием метода псевдопотенциала по данным работы<sup>27</sup> (2) и работы<sup>28</sup> (3). За начало отсчета принята энергия атомизации графита (пунктир); приведены также энергии атомизации углерода для фуллеренов  $C_{60}, C_{180}$  и  $C_{240}$  по данным работы<sup>27</sup> (4) и работы<sup>28</sup> (5).

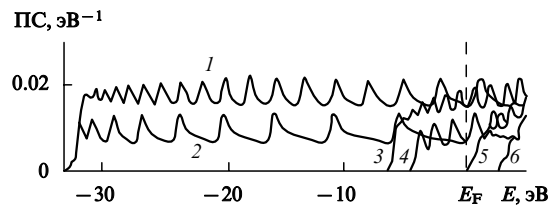


Рис. 8. Разложение полной плотности состояний двухслойного НТ на парциальные  $s$ - (1, 2),  $p$ - (3, 4) и  $d$ - (5, 6) составляющие внешней (1, 3, 5) и внутренней (2, 4, 6) труб.<sup>29</sup>

ностям цилиндров, специфика геометрии НТ не учитывалась. Получено, что полная плотность состояний двухслойного НТ подобна плотности состояний ОНТ с характерными осцилляциями, отражающими сингулярности Ван Хоа плотностей состояний  $1D$ -систем (рис. 8). Авторы работы<sup>66</sup> полагают, что при увеличении числа слоев плотность состояний МНТ будет приближаться к плотности состояний графита.

В целом результаты квантовохимического моделирования идеальных цилиндрических ОНТ позволили подробно описать их электронные свойства и установить четкие корреляции между параметрами электронного спектра, топологией и размерами НТ. Эти результаты стали основой для последующих расчетов и прогнозов некоторых физико-химических свойств НТ.

### III. Дефектная структура углеродных нанотрубуленов. Нанотрубулярные композиты

Определенным этапом развития квантовой химии нанотрубулярных форм углерода стало изучение НТ с дефектами. В качестве последних рассматривают<sup>6,8</sup> как «собственные» дефекты структуры тубуленов, так и различного рода гетероструктуры с участием НТ (так называемые нанотрубулярные композиты). Различают три основных типа «собственных» дефектов НТ — топологические, дефекты регибридизации и дефекты, связанные с наличием ненасыщенных (или «оборванных») связей. В первом случае в свернутой полоске графитовой сетки содержится пяти- или семичленные циклы (или их сочетания). Появление регибридизационных дефектов связано с возможными изменениями стандартной  $sp^2$ -конфигурации атомов углерода (например,  $sp^2 \rightleftharpoons sp^3$ ). Третий тип дефектов обусловлен вакансиями, примесями, дислокациями, а также структурой концов НТ, которые могут быть как открытыми, так и замкнутыми.

#### 1. Структурные дефекты, релаксационные процессы

Влияние эффектов квазиодномерной решеточной релаксации, способных привести к искажению идеальной цилиндрической геометрии модельных НТ, оценивалось в работе<sup>67</sup> молекулярно-динамическим методом Кара-Парринелло<sup>68</sup> для ряда хиральных и нехиральных НТ. «Оптимизированная» структура НТ (рассмотрены тубулены  $(10, 0)$  и  $(11, 5)$ ) практически совпадает с исходной моделью свернутой полоски графитовой сетки (разность в межатомных расстояниях не превышает  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ ), это объясняется<sup>67</sup> тем, что вещество в тубулярной форме сохраняет основные типы межатомных взаимодействий, присущих графитовым слоям.

Донорная (азот) либо акцепторная (бор) примеси типа замещения<sup>67</sup> создают возмущения электронной плотности и могут влиять на проводящие свойства углеродных НТ. Локальные релаксационные перестройки при замещении  $N \rightarrow C$  невелики. При допировании НТ бором ближайшие к бору атомы углерода сдвигаются вдоль линии связи на  $\sim 0.11 \text{ \AA}$ .

В рамках модели встроенного циклического кластера<sup>69</sup> для  $(6, 6)$  НТ методом MNDO/PM3 исследованы зарядовые

распределения в присутствии единичных примесей типа замещения (B, N, Si), находящихся в виде нейтральной частицы, аниона и катиона.<sup>57</sup> Отмечено возникновение дискретных донорных либо акцепторных уровней в запрещенной зоне тубулена. Возмущение, вносимое дефектами, распространяется вдоль оси НТ на большее число соседних сфер, чем по окружности цилиндра. Заряженные дефекты создают области возмущения большего размера, чем нейтральные.

В работе<sup>70</sup> рассмотрен топологический тип дефектов с образованием вакансий углерода. Для металлоподобной (4, 4)НТ получено, что С-вакансия уменьшает число каналов проводимости (в соответствии с терминологией используемой в работах<sup>71, 72</sup>), что приводит к подавлению проводящих свойств НТ.

## 2. Радиальные деформации нанотрубуленов

Влияние изменения кривизны атомных слоев углеродного цилиндра на электронные свойства НТ обсуждается в работе<sup>73</sup>. Возможность образования нецилиндрических НТ углерода с выраженной «огранкой» стенок подтверждена их трехмерными изображениями, полученными с помощью голографической техники просвечивающей электронной микроскопии.<sup>74–76</sup>

Отметим, что природа микродеформаций стенок углеродных нанотрубок (наблюдаемая «рябь» на поверхности НТ<sup>77</sup>) связывается с регибридизационным эффектом, т.е. с изменением эффективной конфигурации атома углерода от  $sp^2$  до  $sp^3$  (алмаз). В этом случае локальные выступы поверхности, образующие «структурные волны» с варьируемой степенью кривизны, будут характеризоваться усредненной конфигурацией углерода  $sp^{2+\alpha}$ , где параметр  $\alpha$  зависит от кривизны микроучастка НТ.

Ребра граней призматических НТ можно трактовать как визуальные линии регибридизации при изменении конфигурации атомов  $sp^2 \rightarrow sp^3$  (или линии гибридных конфигураций дефектов).<sup>77</sup>

Расчеты плотностей состояний (методом сильной связи) для цилиндрической (10, 0)НТ и (10, 0)<sup>5</sup>НТ с  $n$ -угольными сечениями показывают, что в последнем случае профиль ПС имеет ряд особенностей, характерных для НТ с малым диаметром: эффекты  $\sigma^*-\pi^*$ -конфигурации четко выражены, структура энергетических зон заметно изменяется.

В качестве примера на рис. 9 представлены структуры энергетических зон (10, 0)- и (10, 0)<sup>5</sup>НТ. Отметим резкое понижение энергии  $\pi^*$ -зоны («металлизация» (10, 0)<sup>5</sup>НТ).

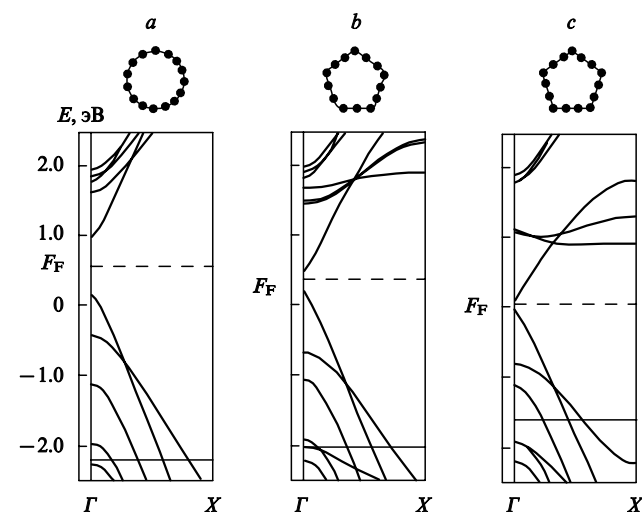


Рис. 9. Структуры энергетических зон (10, 0)- (a) и (10, 0)<sup>5</sup>НТ (c), а также тубулена с «промежуточным» типом поперечного сечения (b).

Природа этого явления становится понятной, если сравнить распределения зарядовой плотности ( $\rho$ ) в плоскости сечения цилиндрического (10, 0)- и пентагонального (10, 0)<sup>5</sup>НТ для прифермиевских  $\Gamma$ -состояний. Четко выраженная анизотропия  $\rho$  в углах пентагона и сдвиг части зарядовой плотности во внешнюю область цилиндра (формирование  $\sigma$ -подобных состояний) наряду с понижением симметрии системы приводят к резкому уменьшению ширины запрещенной зоны и изменению типа проводимости от полупроводникового для (10, 0)НТ до металлического для (10, 0)<sup>5</sup>НТ.

Изменение структуры энергетических зон металлоподобных нанотрубуленов при «полигонизации» их сечений (на примере (12, 0)<sup>n</sup>НТ, где  $n = 6, 4, 3$ ) рассмотрено в работе<sup>73</sup>. Установлено, что проводящие свойства НТ меняются в последовательности: металлические (12, 0)  $\rightarrow$  полупроводниковые ((12, 0)<sup>6</sup>, ширина запрещенной зоны  $\approx 0.5$  эВ)  $\rightarrow$  металлические ((12, 0)<sup>4</sup>, (12, 0)<sup>3</sup>), что определяется в основном энергиями  $\pi-\pi^*$ -зон.

## 3. Одноосное сжатие (растяжение) нанотрубуленов

Наряду с радиальными деформациями в плоскости поперечного сечения нанотрубы могут испытывать продольные сжатия, в частности по оси цилиндра. Такого рода эффекты становятся особенно интересными в связи с исследованием механических свойств НТ.<sup>6, 8, 78, 79</sup>

Для изучения влияния одноосной деформации на плотность состояний и тип проводимости ОНТ использовался метод сильной связи.<sup>80</sup> Рассмотрены зигзагообразные углеродные ( $n, 0$ )- и зубчатые ( $n, m$ )НТ. Равномерное одноосное сжатие ( $\sigma < 0$ ) и растяжение ( $\sigma > 0$ ) моделировались сдвигами атомов углерода. Одноосная деформация будет приводить к изменению хиральности НТ, определяющей энергетические параметры цилиндрических структур. Оказалось,<sup>80</sup> что ( $n, 0$ )НТ можно условно разделить на три группы в зависимости от значений параметра  $n$ , представив последний как  $(3q-1)$ ,  $3q$  или  $(3q+1)$ , где  $q$  — целое число. Тогда при сжатии ( $n, 0$ )НТ ширина запрещенной зоны для группы  $(3q+1)$ НТ будет возрастать, для группы  $(3q-1)$ НТ — уменьшаться. Для  $(3q, 0)$ НТ тип проводимости изменяется от металлического к полупроводниковому, поэтому подобные НТ наиболее удобны для экспериментальной проверки предсказанной<sup>80</sup> зависимости.

Для всех рассмотренных в работе<sup>80</sup> ( $n, 0$ )НТ изменения ширины запрещенной зоны линейно зависят от параметра сжатия ( $\sigma$ ). Согласно оценкам,<sup>80</sup> барическая зависимость ширины запрещенной зоны имеет вид  $|dE_g/d\sigma| \approx 10.7$  мэВ  $\cdot$  ГПа<sup>-1</sup> в интервале  $|\sigma| < 10$  ГПа. Все зубчатые ( $n, m$ )НТ при одноосной деформации сохраняют свои металлоподобные свойства.

Самосогласованный метод функционала электронной плотности использован авторами работы<sup>81</sup> для изучения влияния сжатия серии углеродных НТ (табл. 2) на их элект-

Таблица 2. Геометрические параметры сжатых ( $n, m$ )НТ и хиральные углы ( $\theta'$ ) токов при допировании электронами (e) и дырками (h).

| Геометрические параметры ( $n, m$ ) НТ |         |                 |                   | $\theta'$ , град (см.°) |
|----------------------------------------|---------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| ( $n, m$ )                             | $d$ , Å | $\theta$ , град | степень сжатия, % |                         |
| (13, 1)                                | 10.78   | 4.1             | 10                | 1.6(h)<br>8.8(e)        |
| (11, 4)                                | 10.60   | 15.5            | 10                | 0.5(h)<br>12.4(e)       |
| (9, 7)                                 | 10.97   | 24.9            | 5                 | 4.2(h)                  |

<sup>a</sup> В расчетах предполагался сдвиг  $E_F$  на 50 мэВ от «дна» зоны проводимости и от «потолка» валентной зоны при допировании НТ электронами и дырками соответственно.

ронные характеристики и другие свойства, в частности, на хиральные токи. Основным эффектом сжатия (9, 7)НТ явилось резкое увеличение ширины запрещенной зоны, обусловленное уменьшением дисперсии прифермиевских  $\pi$ - и  $\pi^*$ -зон. Для появления проводимости в систему необходимо ввести дырочные либо электронные носители. Такие носители могут появиться вследствие допирования НТ атомами щелочных металлов или галогенов. В работе<sup>81</sup> этот эффект имитировался жестким сдвигом  $E_F$ . Решая уравнение Больцмана, находили компоненты тензора проводимости НТ и определяли хиральные углы для токов носителей (см. табл. 2). Утверждается,<sup>81</sup> что условием возникновения хиральных токов является нарушение симметрии гексагонального атомного порядка стенок цилиндра в результате его сжатия. Наиболее сильно выражен этот эффект для зубчатых НТ.

Данные, полученные методом ПЭМ,<sup>82–84</sup> свидетельствуют, что углеродные НТ способны к весьма разнообразным изменениям формы и пространственных конфигураций. Рассмотренные выше типы деформаций (радиальная и одноосная) — частные случаи таких изменений. Сложность описания электронных свойств произвольно деформированных НТ явилась причиной того, что такого рода системы рассмотрены пока в единичных работах.

#### 4. Деформации углеродных нанотрубуленов

Вопросы деформационного поведения НТ изучаются, как правило, в контексте развития «наномеханики». Большинство выполненных в этом направлении экспериментальных работ<sup>6, 8, 78, 79, 85–90</sup> посвящено изучению хрупко-пластичного поведения НТ в различных условиях внешнего воздействия.

Проведены работы по микроскопическому моделированию энергетических характеристик механически деформированных НТ методами молекулярной динамики (МД)<sup>88, 91</sup> с использованием многочастичных межатомных потенциалов,<sup>61, 62</sup> а также энергетических параметров, получаемых в зонных расчетах «слабо деформированных» НТ.<sup>60, 92, 93</sup>

Характерными для данного направления являются МД-расчеты хрупко-пластичных свойств НТ под действием классических типов деформаций — сжатия, изгиба и кручения.<sup>88, 91</sup> Результаты, полученные этим методом, иллюстрирует рис. 10. Приведены зависимости энергии деформации от угла изгиба трубы. Моделировался изгиб (13, 0)НТ длиной

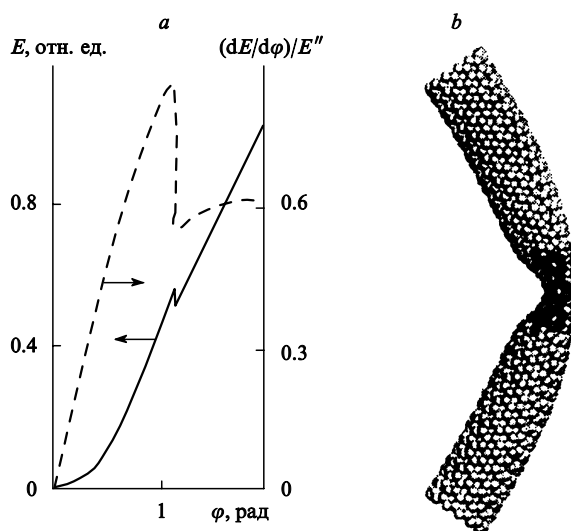


Рис. 10. Зависимость энергии деформации ( $E$ ) и ее производной ( $dE/d\phi$ ) от угла изгиба ( $\phi$ ) для (13, 0)НТ (а) и форма нанотрубы при ее «изломе» (б).

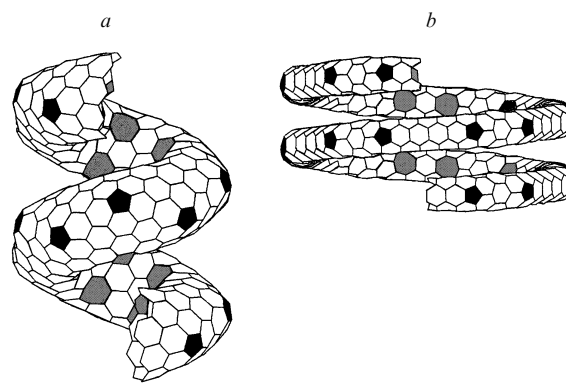


Рис. 11. Модели деформированных в форме спиралей однородной ( $C_{360}$ ) (а) и неоднородной ( $C_{540}$ ) (б) тубулярных структур.<sup>94</sup>

8 нм и диаметром 1 нм. Внешние напряжения прикладывались к обоим концам цилиндра. Вначале отмечен плавный рост энергии деформации до момента «излома» (неупругого изгиба) трубы, затем эта энергия резко уменьшалась.

Расчеты<sup>88, 91</sup> хорошо коррелируют с результатами экспериментов:<sup>8, 85–89</sup> воспроизводятся наблюдаемые сингулярности на зависимостях внешнее напряжение — деформация для НТ различной размерности. Это позволяет говорить о развитии теоретических основ наномеханики нанотубулярных объектов.

Квантовохимические расчеты электронных состояний проведены лишь для некоторых возможных статистических конфигураций деформированных НТ. Среди них рассмотрены однородные и неоднородные тубулярные спирали (рис. 11), предсказанные теоретически,<sup>95</sup> а также наблюдавшиеся с помощью ПЭМ.<sup>96, 97</sup> Стенки спиралей включают помимо гексагонов различного рода сочетания гептагон — пентагон. Спиралевидные НТ составляют весьма обширный класс объектов, генетически связанных с тороидальными углеродными наноструктурами.<sup>8, 20, 98–102</sup> Топологию семейства спиралевидных НТ описывают<sup>96, 103</sup> с привлечением структур Кекуле и концепции «фазонных линий».<sup>104</sup> Расчеты, проведенные методом сильной связи,<sup>94</sup> показали существенную зависимость структуры энергетических зон (в частности, изменение ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$ ) от топологии нанотубулярных спиралей: обнаружена взаимосвязь между расположением «фазонных линий» по спиральям и типом проводимости последних.

#### 5. Сопряжение нанотрубуленов

Направленное введение в НТ топологических дефектов, т.е. замена в свернутой графитовой сетке, образующей стенки тубулена, части гексагонов на иные полигоны (гептагоны, пентагоны) может существенно изменять ее электронные свойства. При этом вероятность образования на основе НТ гетеропереходов, предсказанная теоретически,<sup>6, 8</sup> определяет широкие перспективы технологического использования углеродных НТ как элементов электронных микросхем уникально малых размеров.

Данная ситуация может быть рассмотрена с позиций продольного сопряжения двух разных тубуленов, где гептагоны (7), пентагоны (5) и их различные сочетания играют определяющую роль в формировании структур сопряжения НТ (рис. 12), открывая возможности получения электронных  $n$ – $p$ -переходов.

Отметим, что указанные полигоны (5, 7) могут присутствовать на концах «открытых» нанотрубок, придавая им коническую форму варьируемой конфигурации, что может стать весьма важным фактором при разработке на основе НТ наноразмерных электронных эмиттеров.<sup>105</sup>

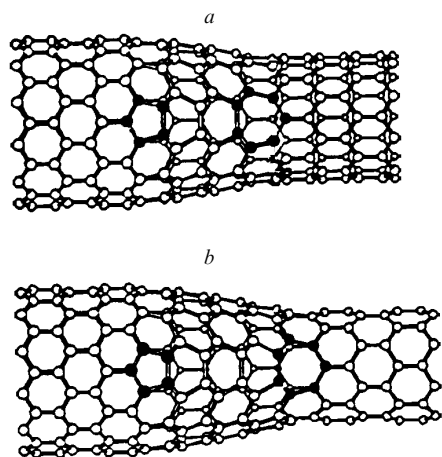


Рис. 12. Варианты продольного сопряжения зигзагообразных углеродных тубуленов.

$a$  —  $(12, 0)/(9, 0)$ ;  $b$  —  $(12, 0)/(8, 0)$ . Выделены атомы углерода, образующие гексагоны и пентагоны в структуре межатомных сопряжений.

Моделирование вариантов сопряжения и свойств углеродных НТ различного диаметра с участием пар гексагон–пентагон (тубулены  $(12, 0)/(9, 0)$  и  $(12, 0)/(8, 0)$  (см. рис. 12)) проведено в работе<sup>106</sup> методом сильной связи. В расчетах учитывали лишь  $\pi$ -состояния. Общий энергетический спектр системы содержит делокализованные состояния по каждому из тубуленов и локальные состояния, соответствующие открытым концам НТ («оборванные» связи). Оценки<sup>106</sup> зависимости проводящих свойств от величины приложенного напряжения ( $U$ ) показали, что для сопряженных НТ с металлическим типом проводимости  $(12, 0)/(9, 0)$  ток  $I$  растет при росте  $U$ , причем на зависимости  $I/U$  возникают осцилляции, отражающие резонансы вероятности тунелирования между двумя НТ. При соединении НТ с металлическими и полупроводниковыми свойствами  $(12, 0)/(8, 0)$  проводимость будет определяться вкладами в прифермиевскую область системы от  $(12, 0)$ НТ.

Более детальное рассмотрение ЭЭС углеродных НТ с переменным числом топологических дефектов (пар пентагон–гексагон, или 5/7-дефектов) поверхности стенок зигзагообразных ( $n, 0$ )НТ проведено в работе<sup>107</sup>. Рассчитывались  $(12, 0)$ -,  $(11, 0)$ - и  $(9, 0)$ НТ, сопряженные попарно с участием одной, двух и трех пар пентагон–гексагон, располагавшихся вдоль цилиндрической оси либо по периметру цилиндров. Изменение энергии НТ с топологическими дефектами (относительно «идеальных» тубуленов) можно проследить по данным, приведенным в табл. 3. Видно, что расположение 5/7-дефекта вдоль оси в общем случае является наиболее энергетически выгодным. Еще выгоднее образование осо-

Таблица 3. Изменение энергии при различных типах срачивания НТ относительно «идеальных» тубуленов в зависимости от расположения топологических дефектов.

| Система НТ        | Число дефектов | $\Delta E$ , эВ·атом <sup>-1</sup> |                       |                            |
|-------------------|----------------|------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
|                   |                | 5/7-дефекты по кольцу              | 5/7-дефекты вдоль оси | особый дефект <sup>a</sup> |
| $(12, 0)/(11, 0)$ | один 5/7       | 0.132                              | —                     | —                          |
| $(12, 0)/(11, 0)$ | два 5/7        | 0.258                              | 0.249                 | 0.208                      |
| $(12, 0)/(9, 0)$  | три 5/7        | 0.405                              | 0.291                 | —                          |

<sup>a</sup> Дефект типа 5/6/7, см. текст.

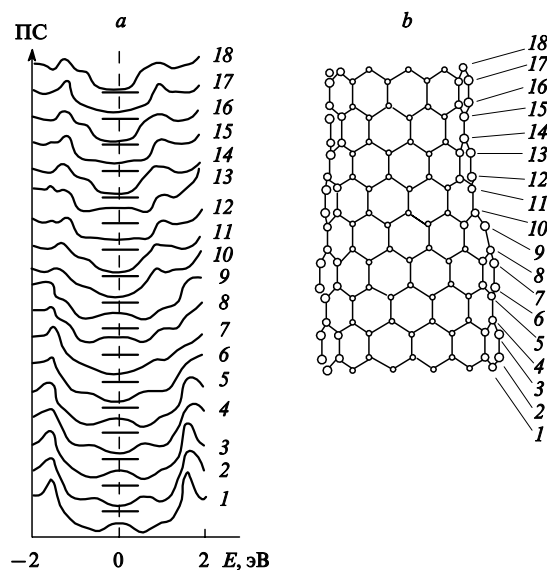


Рис. 13. Электронная плотность  $\pi$ -состояний ( $a$ ) и сечения ( $1-18$ ) структуры сопряжения  $(12, 0)/(11, 0)$ НТ ( $b$ ).

бого типа дефектов, в которых пентагон и гексагон разделены гексагональными кольцами — 5/6/7-дефект (см. табл. 3).

На примере сопряженных  $(12, 0)/(11, 0)$ НТ (металлический–полупроводниковый тип проводимости) с оптимизированной геометрией можно проследить закономерности перестройки электронных прифермиевских состояний в области гетероперехода (рис. 13). При переходе от последнего кольца  $(12, 0)$ НТ к первому кольцу структуры сопряжения плотность состояний осциллирует (вблизи  $E_F$ ) относительно «плато» плотности состояний изолированного  $(12, 0)$ НТ. Сходные осцилляции плотности состояний наблюдаются при дальнейшем движении вдоль структуры сопряжения к первому кольцу  $(11, 0)$ НТ с постепенным уменьшением их амплитуды. Для первого кольца  $(11, 0)$ НТ запрещенная зона отсутствует, что отражается в плавном переходе от металлического к полупроводниковому типу проводимости. Приближение плотности состояний структуры гетероперехода к плотности состояний изолированных НТ достигается в областях, отстоящих на  $\pm 20$  Å от структуры сопряжения по длине цилиндров.

## 6. Нанотубулярные композиты: интеркалирование углеродных нанотубуленов

В результате интеркалирования НТ атомами различных элементов возможно получение квазиодномерных наноматериалов с разнообразными свойствами. Так, при введении в НТ металлических нитей получают композиционные материалы, которые могут быть использованы как нанопровода уникально малого сечения, где тубулен одновременно выступает в качестве изолирующего слоя и протекторной оболочки (например, в окислительных процессах). При взаимодействии металлической нанопроволоки и НТ свойства компонентов могут существенно изменяться (например, вероятно появление новых фаз металла, «капсулированного» в НТ). Такое взаимодействие может также обусловить нетривиальную модификацию свойств гетеросистемы в целом. Так, в результате внедрения щелочных металлов (ЩМ) в НТ могут заметно измениться электрон-фононные спектры и сверхпроводящие свойства системы, как это наблюдается для фуллеренов, допированных ЩМ, либо интеркалированного графита (см., например, работу<sup>8</sup>).

В подавляющем большинстве экспериментов по интеркалированию НТ получены многослойные тубулены большого

диаметра ( $> 100 \text{ \AA}$ ), в объем которых вводились (либо непосредственно в процессе синтеза, либо с использованием капиллярного эффекта) Mg, Bi, Pb, некоторые переходные металлы, лантаноиды, а также их карбиды.<sup>108–117</sup>

Данные системы рассматривают в рамках нескольких расчетных схем. Модель встроенного циклического кластера использована в работе<sup>57</sup> для полумпирического MNDO-расчета тубуленов  $(n, 0)$ , где  $n = 6, 8$ , содержащих одну или две моноатомные нити калия, ориентированные вдоль цилиндрической оси. Обнаружено исчезновение запрещенной зоны для исходных НТ за счет появления новых  $K4p$ -состояний. В результате система  $K@(n, 0)$  становится одномерным проводником.

Квазиодномерная гетероструктура, содержащая свинцовую нанопроволоку ( $r = 2.4 \text{ \AA}$ ), помещенную внутрь углеродной нанотрубы ( $R = 3.4 \text{ \AA}$ ), рассмотрена в работе<sup>66</sup>. Учитывая приближения, использованные в расчете (применен численный метод<sup>118</sup>), можно лишь предположить,<sup>66</sup> что электронные состояния свинцовой нанопроволоки будут взаимодействовать в основном с прифермиевскими  $\pi$ -состояниями тубулена.

Более корректные расчеты (4, 4)НТ, интеркалированных мономерными нитями калия и алюминия, проведены неэмпирическим методом псевдопотенциала.<sup>119, 120</sup> Предполагалось, что металлические цепи и (4, 4)НТ являются соразмерными «фазами», и межатомные расстояния в цепях неизменны по всей длине трубы. Для системы  $K@(n, n)$ НТ определялся энергетический эффект (теплота реакции) процесса интеркалирования в зависимости от диаметра тубулена ( $\sim 1 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (см.<sup>119</sup>)). Для системы  $Al@(4, 4)$ НТ соответствующая величина отрицательна,<sup>120</sup> поэтому предполагается, что введение алюминия в (4, 4)НТ может быть осуществлено лишь в газовой фазе при повышенном давлении. В нормальных условиях интеркаляция углеродных нанотруб алюминием возможна только в случае их большого диаметра.

Результаты работ<sup>119, 120</sup> демонстрируют эффективность использования квантовохимических методов для решения ряда важных проблем, связанных с поиском составов нанотубулярных композитов и условий их получения. Учитывая прогнозируемые возможности технологического использования данных материалов, можно ожидать развития материаловедения этого класса объектов.

#### IV. Электронные свойства некоторых соединений неметаллов в нанотубулярной форме

Успехи в синтезе и изучении свойств углеродных НТ инициировали работы по поиску трубчатых наноструктур у других веществ. В качестве первого кандидата был предложен<sup>121, 122</sup> изоэлектронный и изоструктурный аналог графита — гексагональный нитрид бора  $g\text{-BN}$ . Следует отметить, что первые работы по теоретическому моделированию структуры и свойств нанотубулярной формы нитрида бора, а также некоторых других его соединений<sup>121–124</sup> имели прогностический характер и предшествовали их синтезу.<sup>32–38</sup>

Исходя из подобия структурных и электронных свойств известных 2D-соединений бора ( $g\text{-BN}$ ,  $BC_3$ ,  $BC_2N$ )<sup>125, 126</sup> и графита, авторы статей<sup>121–124</sup> использовали теоретические подходы, апробированные для расчетов трубчатых форм углерода.

##### 1. Нанотубулены на основе нитрида бора

Электронные свойства НТ на основе  $g\text{-BN}$  рассмотрены в работах<sup>121, 122, 127</sup>. С использованием простой  $s, p$ -модели сильной связи обсуждены ЭЭС хиральных и нехиральных  $(n, m)$ НТ с учетом их диаметра.<sup>122</sup> Оказалось, что все рассмотренные боронитридные тубулены (БНТ) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g$ ,

уменьшающейся с уменьшением радиуса трубы. Хиральные  $(n, m)$ НТ менее чувствительны к вариации радиуса по сравнению с  $(n, 0)$ НТ. Кроме того,  $(n, 0)$ НТ — полупроводники с прямым переходом ( $\Gamma - \Gamma$ ), тогда как  $(n, m)$ НТ имеют непрямую запрещенную зону ( $\Delta - \Gamma$ ). Изменение  $\Delta E_g$  при изменении хиральных углов  $\theta$  наиболее заметно для труб малого диаметра. Нанотрубы с  $d > 12 \text{ \AA}$  имеют широкую запрещенную зону, и ее величина мало зависит от  $\theta$ . Качественно данную ситуацию можно объяснить тем, что в НТ малых радиусов увеличивается число несоседних атомов, расстояния между которыми сопоставимы с межслоевыми расстояниями в  $g\text{-BN}$ .

Электронные свойства семейства боронитридных тубуленов  $(n, 0)$ ,  $(n, n)$  ( $n = 6, 7, 10, 12$ ) рассчитывались в работе<sup>57</sup> методом MNDO. Все НТ отнесены к диэлектрикам ( $\Delta E_g \approx 4.8 \text{ эВ}$ ). Положение «дна» зоны проводимости определяется в основном  $s, p$ -состояниями бора, а «потолка» валентной зоны — состояниями азота.

Более строгие ФЛЭП-расчеты<sup>121</sup> БНТ  $((n, 0), (n, n))$  с  $4.0 \leq d \leq 12.0 \text{ \AA}$  показали, что в рассматриваемом диапазоне изменения диаметра они являются широкозонными полупроводниками с  $\Delta E_g \approx 5.5 \text{ эВ}$ . Поэтому зависимости электронных свойств БНТ от их размера и структуры слабее, чем для НТ на основе графита. Это обстоятельство имеет большое значение при синтезе наноматериалов с заданными параметрами.

При анализе прифермиевских зон в спектрах БНТ было обнаружено подобие состояний «дна» зоны проводимости состояниям «квазисвободных» электронов.<sup>121</sup> Эти состояния концентрируются внутри трубы (рис. 14). Данная особенность может иметь важные технологические применения при электронном допировании БНТ, что позволит широко варьировать их электрофизические свойства.

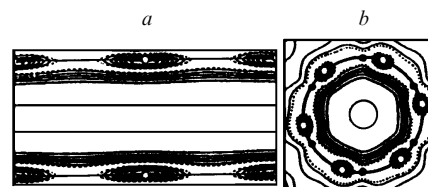


Рис. 14. Распределение полной зарядовой плотности в продольном (включающем атомы азота) (a) и поперечном (b) сечениях (6, 6)БНТ. Расчеты методом ФЛЭП.

Интересные результаты получены при оптимизации геометрии БНТ.<sup>121</sup> Установлено, что такая тубулярная структура может рассматриваться как «двухслоевая», состоящая из разноименно заряженных коаксиальных цилиндров, образующих своеобразный квазиодномерный диполь. «Внешний» цилиндр составлен ионами бора, «внутренний» — ионами азота. «Межцилиндрическое» расстояние слабо зависит от хиральности трубы и уменьшается с увеличением ее диаметра. Установлено, что полная энергия ( $E_{\text{tot}}$ ) БНТ оказалась меньше  $E_{\text{tot}}$  углеродных НТ соответствующего диаметра (рис. 15). При сравнении полных энергий БНТ и отрезка «ленты»  $g\text{-BN}$ , получающегося при «развертке» соответствующего цилиндра, обнаружено, что «ленточная» форма  $g\text{-BN}$  существенно менее устойчива, чем тубулярная структура нитрида бора.

Если расстояние между стенками труб двухслойных БНТ сравнимо с межслоевым расстоянием для кристаллического  $g\text{-BN}$  (например, в  $(4, 4)@(9, 9)$ НТ), то межатомное взаимодействие практически не влияет на структуру электронных состояний отдельных НТ. По данным работы<sup>121</sup>, однослойные и многослойные боронитридные тубулены — устойчивые широкозонные полупроводники.

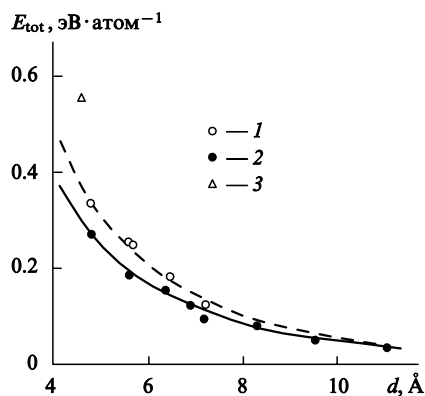


Рис. 15. Зависимость полной энергии ( $E_{\text{tot}}$ ) от диаметра ( $d$ ) углеродных (1) и боронитридных (2) НТ. Отмечено значение  $E_{\text{tot}}$  «ленты», полученной в результате «развертки» (6, 0) БНТ (точка 3).

Впервые моделирование гетероструктур на основе боронитридных тубуленов — (4, 4)БНТ, интеркалированных калием и алюминием, — проведено авторами работы<sup>128</sup>. Предполагалось, что с учетом особенностей электронного строения БНТ,<sup>121, 122</sup> взаимодействие атомов металлов со стенками НТ будет существенно меньше, чем для углеродных тубуленов. Энергии интеркаляции (разности полных энергий композита и его составляющих — тубулена и металлической нити) таких гетероструктур оказались много меньше, чем для аналогичных систем с углеродными НТ. Для  $\text{K}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  отмечено взаимодействие  $\text{K}4s$ -состояний с прифермиевской зоной тубулена (рис. 16). Для  $\text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  в запрещенной зоне образуются дополнительные уровни  $\text{Al}s, p_z$ -типа. Электронный энергетический спектр  $\text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  оказался близким к простой суперпозиции спектров моноатомной цепи  $\text{Al}$  и (4, 4)НТ, что свидетельствует о незначительности взаимодействий последних. Рас-

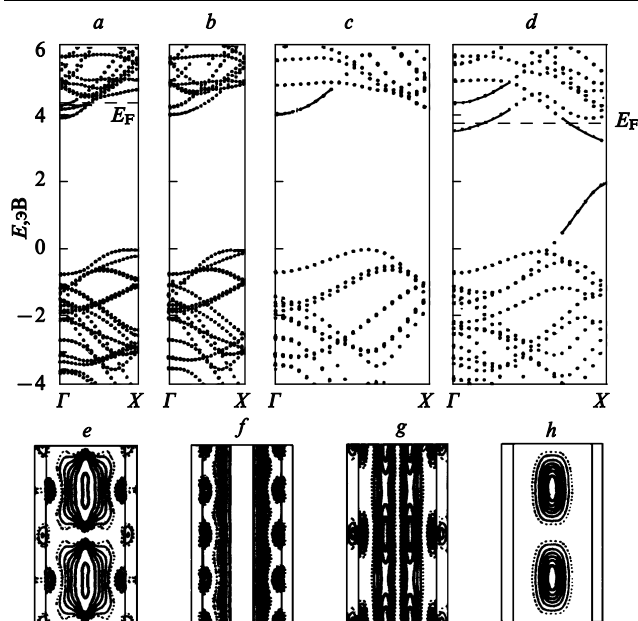


Рис. 16. Структуры энергетических зон (a–d) и зарядовые распределения (e–h) для (4, 4)БНТ и композитов  $\text{K}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  и  $\text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$ .

Энергетические зоны: a —  $\text{K}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$ ; b, c — (4, 4)БНТ для элементарной и удвоенной ячеек соответственно; d —  $\text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$ . Зарядовые распределения прифермиевских состояний приведены для продольного сечения цилиндров. Для композитов  $\text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  указаны (сплошные линии) вклады  $\text{Al}s$ -состояний.

пределения зарядовых плотностей для прифермиевских состояний  $\text{K}, \text{Al}@(\text{4}, \text{4})\text{БНТ}$  (см. рис. 16) показывают, что плотность электронных носителей, обуславливающих проводимость интеркалированных БНТ, сосредоточена внутри цилиндра. Это отличает данные системы от композитов с участием углеродных НТ, в которых доминирует вклад в проводимость от стенок тубулена. Поэтому БНТ могут быть более предпочтительны (по сравнению с углеродными тубуленами) для изготовления нанопроводов, отвечающих заданным условиям. Не исключается возможность интеркаляции боронитридных тубуленов атомами серебра и золота для создания протяженных нанопроводов.<sup>127</sup>

## 2. Нанотрубулены на основе карбида бора

Электронные характеристики некоторых гипотетических ( $n, 0$ )НТ на основе слоистого  $\text{BC}_3$  рассмотрены в работе<sup>124</sup>. С увеличением диаметра НТ тип проводимости будет меняться от металлического к полупроводниковому. Данный эффект связан с заметными отклонениями (для НТ малого диаметра) углов между отдельными связями от  $120^\circ$ . С увеличением диаметра НТ углы между связями приближаются к таковым в плоских сетках ( $120^\circ$ ), а  $\Delta E_g$  для НТ — к ширине запрещенной зоны в монослоях  $\text{BC}_3$  (см., например, работы<sup>125, 126</sup>). Анализ распределения плотности состояний тубулена  $\text{BC}_3$  показывает, что низшие свободные зоны образованы  $\pi$ - и  $\pi^*$ -состояниями, верхние занятые —  $\sigma$ -состояниями. Плотность прифермиевских  $\sigma$ -состояний существенно выше, чем  $\pi$ -состояний. Предполагается, что при допировании проводимость  $\text{BC}_3$ -НТ фиксированного диаметра можно варьировать в широком интервале, изменяя степень заполнения энергетических полос. При этом более эффективным способом увеличения проводимости НТ будет «металлизация»  $\sigma$ -полосы, т.е. уменьшение концентрации электронов. Дополнительное число дырок может появиться вследствие частичного замещения атомов углерода «сверхстехиометрическими» атомами бора. Донорами дырок могут выступать также атомы галогенов ( $\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), как это известно, например, для ряда интеркалированных соединений на основе графита.<sup>124</sup>

В работе<sup>124</sup> рассчитаны энергии упругой деформации  $\text{BC}_3$ -НТ. Полные энергии этого тубулена оказались меньше, чем полные энергии НТ на основе графита. Дальнейшее изучение  $\text{BC}_3$ -НТ должно включать рассмотрение не только одиночных, но и многослойных нанотрубуленов, поскольку известно, что межслоевое взаимодействие играет решающую роль в формировании проводящих свойств кристаллического  $\text{BC}_3$  (см.<sup>125</sup>).

## 3. Нанотрубулены на основе карбонитрида бора

В зависимости от типа упорядочения атомов-компонентов ( $\text{B}, \text{C}, \text{N}$ ) в слоях и типа послойной упаковки графитоподобные карбонитриды бора могут проявлять металлический либо полупроводниковый тип проводимости.<sup>125, 126</sup> Кроме того, резкая «внутрислоевая» анизотропия зарядовых распределений дает основание предположить, что при свертке монослоев в цилиндры возможно возникновение круговых хиральных токов. В этом случае НТ могут рассматриваться как наносолоноиды.

Геометрия некоторых ( $n, n$ )НТ на основе  $\text{BC}_2\text{N}$  рассчитана методом сильной связи.<sup>123</sup> Нанотрубулены малых диаметров ( $n = 2$ ) сохраняют тип проводимости, присущий исходным монослоям  $\text{BC}_2\text{N}$ .<sup>125</sup> Для ( $n, m$ )НТ в зависимости от диаметра и хиральности возможна (как и для графитовых НТ) смена типа проводимости (от металлического к полупроводниковому). Предполагается, что наиболее устойчивыми будут ( $n, n$ )НТ, атомная конфигурация которых обеспечивает возникновение максимального числа наиболее прочных связей  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{B}-\text{N}$ .

В работе<sup>123</sup> рассматривалось частичное замещение атомов углерода на «дополнительные» атомы бора или азота. Следствием такого замещения стало появление донорных либо акцепторных примесных уровней в зонном спектре карбонитридных НТ в результате повышения концентрации электронов либо дырок соответственно для нанотубуленов состава  $B_{1-x}C_{2+x}N$  либо  $BC_{2+x}N_{1-x}$ . В работе<sup>129</sup> проведены расчеты хиральных токов для допированных  $BC_2N$ -тубуленов, оценена величина индуцированного магнитного поля.

#### 4. «Смешанные» нанотубулены карбонитрида бора

Гипотетические «смешанные» однослойные НТ, образованные чередующимися слоями углеродных и  $BN$ -гексагонов, расположенными по периметру либо вдоль оси трубы, изучены<sup>57</sup> методом MNDO как пример возможных квазиодномерных систем, обладающих интересными электронными свойствами. Рассмотрено несколько комбинаций упаковок углеродных и  $BN$ -слоев гексагонов: чередование  $C_6$ - и  $B_3N_3$ -колец<sup>†</sup> на поверхности (6, 6)НТ ( $kB_3N_3 + lC_6$ ,  $k = 3, 2, 1$ ;  $l = 1, 2, 3$ ) и чередование полос<sup>†</sup> гексагонов вдоль оси ( $kB_3N_3 + lC_6$ ,  $k = 1 \dots 5$ ;  $l = 5 \dots 1$ ). Основные выводы работы<sup>57</sup> следующие. Включение кольца или полосы углеродных гексагонов резко уменьшает  $\Delta E_g$  боронитридной НТ; рост числа углеродных фрагментов сопровождается дальнейшим уменьшением  $\Delta E_g$ . Введение колец или полос углеродных гексагонов между диэлектрическими слоями или полосами  $B_3N_3$  приводит к появлению дополнительных состояний в запрещенной зоне тубулена (6, 6)BN, основной вклад в указанные состояния вносят «граничные» атомы контактирующих разнородных слоев или колец. Для кольцевой структуры смешанных тубуленов в прифермиевских зонах доминирует вклад состояний углерода, что определяет проводящие и магнитные свойства  $C_6$ -колец.

#### 5. О возможности существования нанотубулярных форм бора

Результаты расчетов<sup>43, 130–134</sup> кластерных форм элементарного бора привели к весьма неожиданным и нетривиальным выводам о возможных направлениях структурной эволюции изолированных микрочастиц бора при их объединении в более крупные ассоциаты.

В работах<sup>43, 130–134</sup> использованы методы Хартри–Фока с различными базисными наборами (STO-3G, 3-21G, SCF/DZ), а также функционала локальной электронной плотности. Электронное строение моделировалось для кластеров бора с оптимизированной геометрией. Сконструировано большое число топологически различающихся форм  $B_n$  (начиная с  $B_7$ ). При этом выявлены три основных возможных типа развития их структуры, приводящих к образованию стабильных кластерных форм бора: 1) объемных (трехмерных, 3D) — за счет роста отдельных фрагментов структуры кристаллического бора; 2) выпуклых (сегменты сферы или цилиндра); 3) квазипланарных.<sup>126</sup>

Нанотрубы могут также образовываться в объеме квазикристаллов  $\alpha$ -бора.<sup>132, 133</sup> Этот вывод следует из расчетов возможных локальных структурных трансформаций в объеме  $\alpha$ -квазикристалла со «сжатой» ромбоэдрической ячейкой для одного из ее фрагментов — сопряженных  $B_{12}$ -икосаэдров, лежащих на меньшей диагонали ромбоэдра. В процессе оптимизации структура группировки  $B_{24}$  значительно изменяется. Этапы структурной перестройки  $B_{24}$  иллюстрирует рис. 17. В результате диффузии «межикосаэдрических» атомов бора формируется замкнутая псевдо-

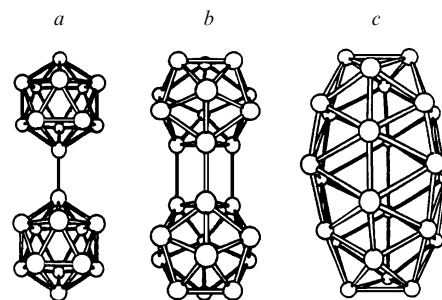


Рис. 17. Структурная эволюция фрагмента  $B_{24}$  в объеме ромбоэдрического  $\alpha$ -квазикристаллического бора в процессе энергетической оптимизации его геометрии.

тубулярная группировка (см. рис. 17,с), которая может стать «протоформой» протяженных нанотубулярных структур бора.

В работах<sup>43, 132–134</sup> подчеркивается, что структура и свойства предлагаемых наноструктурных форм элементарного бора (в том числе нанотубулярного бора) могут принципиально отличаться при наличии примесей иных элементов — углерода, азота, кремния и пр. Однако каких-либо детальных исследований в этом направлении и расчетов электронной структуры нанотубулярного бора до настоящего времени не проводилось.

#### V. Теоретические модели роста и морфология нанотубуленов

Одной из приоритетных задач теоретических исследований является описание природы, кинетики зарождения и роста, а также морфологии нанотубулярных структур на микроскопическом уровне.

Термодинамические аспекты формирования тубулярных и сфероидальных структур углерода обсуждаются в работах<sup>8, 11, 14</sup>. В статьях<sup>135, 136</sup> подчеркивается, что для образования тубуленов в реакционной зоне необходимо задать ориентацию, определяющую направление роста структуры. Это направление в зоне реакции при синтезе цилиндрических структур может быть определено, например, пучком ускоренных ионов углерода,<sup>135, 136</sup> аналогичную роль могут играть катализаторы.<sup>8</sup>

Наиболее популярным методом синтеза НТ является способ их выращивания в электродуговом разряде с графитовыми электродами в присутствии различных катализаторов. Современное состояние техники синтеза НТ не позволяет строго контролировать их размеры и хиральность. В конечном продукте наряду с НТ (или пучками НТ, диаметры которых варьируют в широком интервале значений) присутствуют фуллерены, иные наночастицы, сажа.<sup>8, 11, 14, 135–138</sup>

Природа и механизм роста НТ стали предметом дискуссии, начиная с первых работ, в которых сообщалось об их получении.<sup>8</sup> В качестве предшественников предложены<sup>18, 19, 139, 140</sup> фуллереновые полусферы, а рост стенок трубы объяснялся последовательным присоединением димеров  $C_2$  к атомам углерода, расположенным по границе полусферы.

Иной тип механизма роста ОНТ предложен в работе<sup>141</sup>, где роль предшественников приписывается циклическим структурам. Такие структуры обнаружены<sup>142–144</sup> при лазерной абляции графита. Для частиц  $C_n$  при  $10 \leq n \leq 40$  наиболее характерными являются плоские кольцевые структуры,<sup>143–145</sup> при  $n > 40$  — сфероидальные. Авторы работы<sup>141</sup> предположили, что возможны два механизма роста структур из углеродных циклов — с образованием либо фуллерепа, либо НТ.<sup>141–143</sup> Образование трубчатых структур в модели, рассмотренной в работе<sup>141</sup>, относят за счет

<sup>†</sup> В соответствии с терминологией авторов работы<sup>57</sup> кольцо — сегмент трубы, «вырезанный» перпендикулярно оси, полоса — лента, вырезанная вдоль оси.

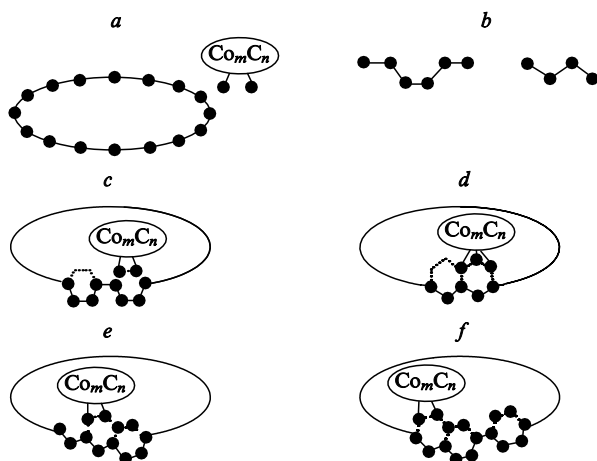


Рис. 18. Модель формирования зародышей нанотубулярных структур на основе циклической структуры.

*a* — исходное плоское кольцо, *b* — локальная деформация с участием плоского кольца с образованием *цис*- и *транс*-форм; *c* — зарождение на *цис*-форме нехиральной НТ; *d* — зарождение на *транс*-форме нехиральной НТ; *e, f* — зарождение на *транс*-форме хиральных НТ.

присутствия катализаторов, активирующих данный процесс.<sup>8, 135–138</sup>

Модель роста НТ из зародыша — углеродного цикла — иллюстрирует рис. 18. На первой стадии плоское кольцо в присутствии катализатора (например, карбида кобальта  $\text{Co}_m\text{C}_n$ ) в плазме искажается (*цис*- или *транс*-форма), по аналогии с циклами в кристаллическом карбине.<sup>146</sup> *цис*-Форма кольца может выступать предшественником при получении нехиральных НТ путем присоединения димеров  $\text{C}_2$ . С использованием *транс*-формы полиенового кольца можно получить более разнообразный набор цилиндрических структур. Частицы катализатора непосредственного участия в формировании геометрии НТ не принимают.<sup>141</sup>

В ряде иных моделей при описании роста НТ основное внимание уделяется роли подложки и катализаторов. Феноменологическая модель механизма роста ОНТ на алмазоподобных кристаллитах предложена в работе<sup>147</sup>. Рассмотрена поверхность типа (111); необходимым условием начала процесса является наличие наноразмерного дефекта поверхности. Им может служить инородный атом, «закрывающий» один из атомов углерода верхнего монослоя. Образованный таким способом «наноостровок» окружен по периметру атомами углерода, содержащими свободные связи, ориентированные по нормали к поверхности и вступающие во взаимодействия с ионами парогазовой фазы. Осаждающиеся ионы образуют кольцо — «корень» НТ, способный к последующему самостоятельному росту. Условия образования первого слоя (6, 0)НТ в соответствии с моделью, предложенной в работе<sup>147</sup>, иллюстрирует рис. 19.

Рассмотренная модель<sup>147</sup> достаточно универсальна и позволяет качественно объяснить формирование НТ при любом процессе их синтеза. Важно лишь, чтобы размер зародыша (дефекта поверхности) или размер металлических частиц катализаторов не превышал характеристического диаметра ОНТ. Тогда процесс можно интерпретировать достаточно просто,<sup>148</sup> если учесть, что каждый предыдущий атом углерода, взаимодействуя с «поверхностными» состояниями наноструктуры, формирует свою «свободную» связь и становится активным центром адсорбции последующего атома.

В случае частиц катализатора, размер которых больше характеристического диаметра ОНТ, на первом этапе осаждения на поверхности образуется слой углерода (карбида), и лишь затем появляются зародыши (корни) ОНТ. Для ряда металлов (например, лантаноидов) обнаружено,<sup>8, 149, 150</sup> что в

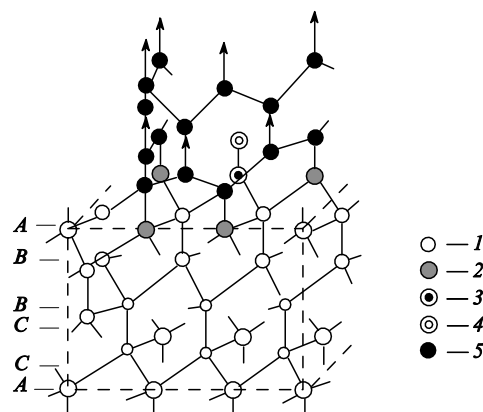


Рис. 19. Схема формирования (6, 0)НТ на поверхности (111) алмаза. Выделены атомы подложки (1), «корни» трубы (2) вокруг атома (3) на поверхности, закрытого одновалентным ионом (4), и атомы стенки тубулена (5). Показаны слои поверхностных (A) и приповерхностных (B, C) атомов.

зависимости от морфологии поверхности возможен рост компактных пучков ОНТ, радиально расходящихся от зерна. При этом предполагается, что роль «активного ядра» в образовании корней ОНТ играют наноразмерные неоднородности (выступы) поверхности металлических зерен.

Микроскопическая модель роста углеродной НТ на поверхности металлического катализатора предложена в работе<sup>151</sup>. Рассмотрено развитие процесса на плоской поверхности металла, покрытой гексагональной сеткой атомов углерода, образующейся при первичном осаждении. Особое внимание уделено энергетическим эффектам при перестройке структуры циклов исходного слоя, лежащего в основании ОНТ (рис. 20). Показано, что в результате такой перестройки образуются пяти- и семичленные циклы. Атомы углерода, осаждающиеся на поверхности карбида металла мигрируют к основанию ОНТ и образуют кольцо гексагонов ствола ОНТ. За счет этого стенка трубы вокруг выступа на поверхности подложки будет расти. Модель<sup>151</sup> позволяет также объяснить отсутствие роста МНТ в рассмотренных условиях.

Начиная с работы<sup>9</sup>, МНТ рассматривали как систему идеальных коаксиальных цилиндров, которые образованы свернутыми полосками графитовых сеток. Частный случай инициации роста МНТ в зависимости от структуры подложки (алмаза) рассмотрен в работе<sup>147</sup>. Утверждается, что условием роста МНТ является наличие (111)-террас кристаллита. В этом случае можно выделить зародышевые кольца атомов, находящихся друг от друга на расстоянии нескольких ангстрем. Отмечается, что с ростом МНТ возможны

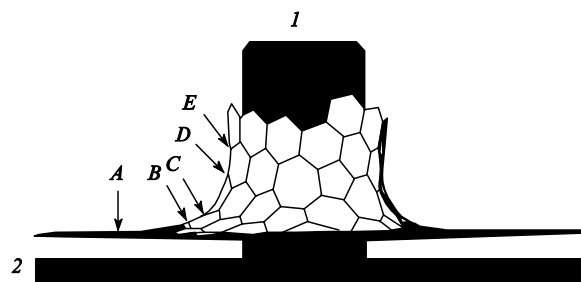
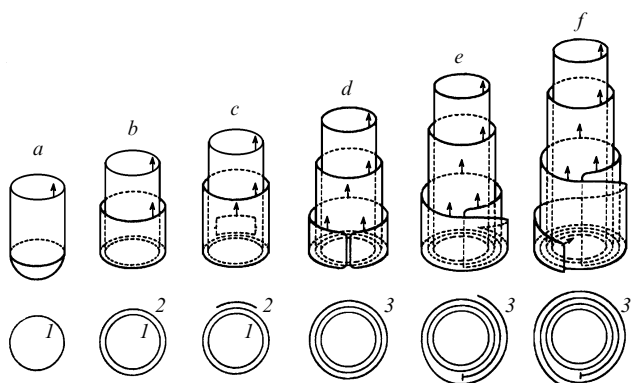


Рис. 20. Схема роста однослойной углеродной нанотрубы на выступе (1) поверхностного слоя (2) металлического катализатора.

A – E — характеристические позиции атомов углерода при их миграции от корня в ствол при росте ОНТ, согласно модели, предложенной в работе<sup>151</sup>.



**Рис. 21.** Основные стадии роста спиральных МНТ (a–f).<sup>153</sup> 1–3 — графитовые слои в поперечных сечениях соответствующих структур. Отмечены края дислокаций, стрелками указано направление роста МНТ.

взаимодействия между слоями и сужение стенок отдельных НТ. В результате МНТ могут приобретать коническую форму,<sup>152</sup> образуя своеобразные «графитовые шапки», закрывающие выступы кристаллитов алмаза.

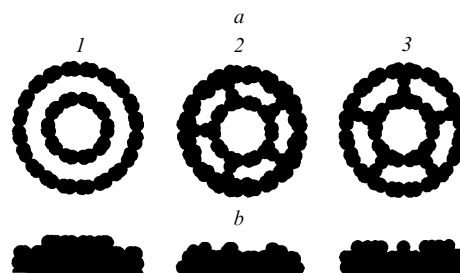
Упомянем еще одну структурную модель «кваситубулярной» формы углерода. В работе<sup>147</sup> обсуждаются условия образования «ангаров» — многослойных арок графитовых сетей, «опирающихся» на поверхность подложки. Различают открытые ангары и ангары с замкнутыми на концах усеченными сфероидальными структурами.

Модель роста конусообразных многослойных трубчатых структур предложена авторами работы<sup>153</sup>, рассмотревшими возможность образования спиральной структуры МНТ.<sup>154, 155</sup> Стадии роста спиральных МНТ представлены на рис. 21. В качестве зародыша НТ рассматривали связанные с подложкой полусферы фуллерена. В зависимости от способа сечения полусферы рост ствола «первичной» трубы может происходить по-разному: в идеальном случае как прямой круговой цилиндр,<sup>153</sup> но если в основании трубы оказались пентагоны (зигзагообразный срез  $C_{60}$ ), возможен наклон стенки НТ относительно нормали к поверхности. Первая труба четко задает хиральность (в зависимости от ее типа) графитового слоя стенки следующей трубы, определяемый энергией взаимодействия пары графитовых сеток. Структура сетки, внешней по отношению к двум первым, определяется уже неоднозначно. Это обуславливает возможность взаимной переориентации системы коаксиальных труб (например, повороты вокруг общей оси). Эффекты скольжения НТ друг по другу в МНТ обсуждаются в монографии<sup>8</sup>.

При дальнейшем наложении графитовых сеток (см. рис. 21) возможно образование боковых дислокаций, которым приписывается роль энергетического стабилизатора системы.<sup>153</sup> Если при росте МНТ происходит достройка спирали, а не наложение последующей сетки, структура МНТ может превратиться в спиралевидную. Важно, что спиралевидные нанотрубы должны обладать парами боковых дислокаций противоположного знака.

Наличие дислокаций приведет к некоторому увеличению объема тубулена. Условием прекращения роста МНТ является ориентация дислокации строго параллельно оси трубы.<sup>153</sup>

Авторы упомянутых выше моделей роста МНТ использовали качественные представления об особенностях межатомных взаимодействий в рассматриваемых системах. В работе<sup>156</sup> в рамках теории функционала электронной плотности (кластерная модель с оптимизацией геометрии по версии Dmol) проведены строгие неэмпирические расчеты условий роста, морфологии и стабильности нехиральных двухслойных тубуленов  $(5, 5)@(10, 10)$  и  $(9, 0)@(18, 0)$ , пред-



**Рис. 22.** Поперечное (a) и продольное (b) сечения возможных структур роста (1–3) двухслойного  $(5, 5)@(10, 10)$  НТ.<sup>156</sup>

ставлявших собой коаксиальные цилиндры соответственно зубчатого и зигзагообразного сечения.

В процессе роста НТ может происходить либо наращивание открытых концов каждого из цилиндров, либо соединение цилиндрических слоев мостиковыми атомами (рис. 22, см. соответственно конфигурации 1 и 2, 3). Для каждой из рассмотренных конфигураций выполнен неэмпирический расчет энергетических параметров и электронного строения. Рост НТ анализировался с «шагом», равным 10 дополнительным атомам, размещенным одним из указанных выше способов. Релаксационные эффекты учитывали методом молекулярной динамики.

Проиллюстрируем результаты расчетов<sup>156</sup> на примере двухслойного  $(5, 5)@(10, 10)$  НТ. Если расположить адатомы точно на срезах цилиндров, получим систему «оборванных» связей. Энергии когезии двухслойного НТ при этом практически не меняются. Резко отличается ситуация в случае образования мостиковых атомов.<sup>157</sup> Для полностью оптимизированной структуры выигрыш в энергии на каждый добавочный атом весьма велик ( $\Delta E \approx 0.42$  эВ), что подтверждает предположение<sup>158</sup> о стабилизирующем вкладе «взаимодействий слипания» соседних стенок цилиндров. Стабилизирующий эффект мостиковых атомов зависит от глубины их «погружения» в межцилиндрическую область и типа полигонов, которые формируют (в сечении НТ) мостиковые атомы и атомы стенок цилиндра. Так, конфигурация 3 на рис. 22 неустойчива ( $\Delta E \approx -3.52$  эВ). Сходные выводы следуют из анализа  $(9, 0)@(18, 0)$  МНТ. Сочетание указанных факторов определяет оптимальную морфологию НТ.

В работе<sup>156</sup> проведены также теоретические исследования процесса роста МНТ и условий его прекращения в зависимости от числа адатомов. В качестве основного параметра использовали степень заполнения атомами поперечного сечения цилиндра растущего МНТ

$$\varepsilon = \frac{N}{N_a},$$

где  $N$  — общее число атомов углерода по периметру поперечного сечения трубы,  $N_a$  — число адатомов. В зависимости от  $\varepsilon$  рассчитывался энергетический параметр

$$E_c = \frac{E_{\text{tot}}(C_N) - NE_{\text{tot}}(C_\infty)}{N_a},$$

где  $E_{\text{tot}}(C_N)$  и  $E_{\text{tot}}(C_\infty)$  — полные энергии усеченной (данного размера) и бесконечной<sup>‡</sup> труб соответственно. Условием, максимально благоприятствующим росту НТ, считалось минимальное значение  $E_c$ , достигаемое при определенных конфигурациях адатомов и их концентрации. В этом случае разность энергий «растущей» трубы и «конечного продукта» (идеального бесконечного МНТ) минимальна.

<sup>‡</sup> Идеализированная модель квазиодномерной структуры — труба бесконечной длины.

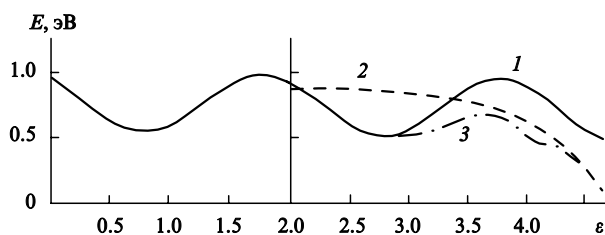


Рис. 23. Зависимость энергии ( $E$ ) концевых групп (5, 5)@(10, 10)НТ от  $\varepsilon$ . При  $0 < \varepsilon \leq 2$  моделируется рост МНТ; при  $2 < \varepsilon \leq 4.6$  приводится сравнительное изменение  $E$  при росте НТ (1) и образовании купола, замыкающего трубу без учета (2) и с учетом (3) «эффекта слияния». <sup>156</sup>

Результаты расчетов для (5, 5)@(10, 10)НТ иллюстрирует рис. 23. Видно, что стабилизация структуры максимальна при  $\varepsilon = 2/3$ . Важная роль в стабилизации принадлежит эффекту «слипания». Устойчивые структуры роста МНТ содержат гексагоны и пентагоны, а не квадраты (либо треугольники) из атомов углерода. Диапазон  $0 < \varepsilon \leq 2$  соответствует начальной фазе роста тубулена, при  $2 < \varepsilon \leq 4.5$  происходит «массированное присоединение» атомов к тубулену; приведены результаты расчета относительной энергии образования купола, замыкающего трубу и прекращающего ее рост. Для (5, 5)@(10, 10)НТ простейшими типами купола являются полусферы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{240}$  для внутренней и внешней труб соответственно. Образование замкнутого купола более предпочтительно при степени заполнения, лежащей в интервале  $8/3 < \varepsilon < 14/3$ ; внешний и внутренний купола при этом не взаимодействуют.

Рассмотренный <sup>156</sup> механизм роста двухслойных НТ и условий его прекращения можно распространить на МНТ с любым числом слоев. Затруднения могут возникнуть в случае МНТ с нечетным числом труб. В этом случае определить оптимальные условия насыщения «оборванных связей» гораздо сложнее. Возможно, что «нечетные» МНТ менее стабильны. Это косвенно подтверждается большей распространенностью МНТ с четным числом слоев. <sup>158</sup> Определенные коррективы в предложенный механизм роста могут вносить «пассивирующие» элементы-примеси, замыкающие на себя одну или несколько свободных валентностей атомов углерода внешних цилиндров.

## VI. Нанотубулярные кристаллы

Нанотубулярные кристаллы (НТК) — регулярные трехмерные структуры, образованные отдельными НТ.

К настоящему времени лишь для некоторых возможных кристаллических форм нанотубулярного углерода предложены теоретические модели и спрогнозированы характеристики кристаллических нанотубулярных форм вещества. Нанотубулярные кристаллы можно рассматривать как новую фазу кристаллического углерода с квазиодномерными, существенно анизотропными свойствами.

Экспериментальной основой проведения теоретических исследований стали достижения в синтезе однослойных НТ: появилась возможность при заданных режимах плазмохимического процесса выделять НТ с определенными диаметрами, вероятность образования которых наиболее высока. <sup>6, 8</sup> В работах <sup>6, 8, 159–169</sup> сообщается о получении компактных нанотубулярных ассоциатов: усов, пучков НТ, а также нанотрубных пленок с регулярным расположением отдельных цилиндров.

Рассмотрим основные направления теоретических исследований нанотубулярных кристаллов.

### 1. Межтубулярные взаимодействия в нанотубулярных кристаллах

При исследовании НТ, объединенных в регулярные трехмерные (3D) структуры возникает проблема установления способа их консолидации, природы взаимодействия отдельных НТ и определения его энергетического эффекта. Считается, <sup>166, 167</sup> что в основе межтубулярного связывания лежат ван-дер-ваальсовы взаимодействия (как это имеет место, например, в фуллеритах <sup>8</sup>).

Оптимальные способы консолидации отдельных НТ в периодическую 3D-структуру изучены в работе <sup>168</sup>. Рассчитаны НТК углерода, составленные из (6, 6)НТ с параллельно ориентированными цилиндрами. В зависимости от взаимного расположения отдельных НТ в НТК были выделены элементарные ячейки тетрагональной и гексагональной симметрии, причем в последнем случае рассчитывались два варианта с различными расположениями однослойных НТ: один из них соответствует упаковке слоев  $AAA \dots$  в гипотетическом графите, а другой — упаковке  $ABAB \dots$  в обычном графите.

Оказалось, что наиболее стабильна система, в которой упаковка атомов углерода соседних труб повторяет мотив их упаковки в графите ( $ABAB \dots$ ) (рис. 24). Кроме того, «межтубулярная» энергия сцепления  $E_{coh}$  в НТК ( $9.76 \text{ мэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ ) меньше межслоевой энергии в графите ( $20 \text{ мэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ ) и сравнима с межкластерными энергиями взаимодействий в конденсированных фуллеренах ( $\sim 10 \text{ мэВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ ). <sup>170</sup> Можно предположить, что условия образования трехмерных НТК из труб различного диаметра определяют плотность упаковки отдельных НТ и степень реализации упаковки  $AB$ -типа атомов углерода соседних цилиндров. Любое нарушение их оптимального сочетания приведет к разрушению структуры кристалла и возникновению ориентационного беспорядка в расположении НТ.

Зонная структура углеродного гексагонального нанотубулярного кристалла рассчитана в работе <sup>168</sup>. Полученный спектр характерен для смешанной (1D–3D)-электронной системы. Основные дисперсионные эффекты обусловлены взаимодействиями атомов внутри НТ, вместе с тем отмечается, что вклад межтубулярных взаимодействий также достаточно заметен. Показано, что исследованные НТК должны иметь металлический тип проводимости, т.е. консолидация изолированных (6, 6)НТ в кристалл не меняет природу их проводимости.

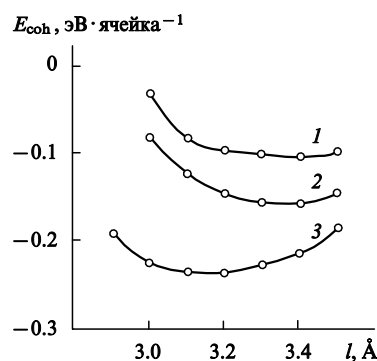


Рис. 24. Зависимость энергии когезии НТК с тетрагональной (1) и гексагональной (2, 3) элементарными ячейками, образованными (6, 0)НТ, от расстояния ( $l$ ) между отдельными НТ. Гексагональные ячейки с типами упаковки нанотубуленов ( $AAA \dots$ ) (2) и ( $ABAB \dots$ ) (3).

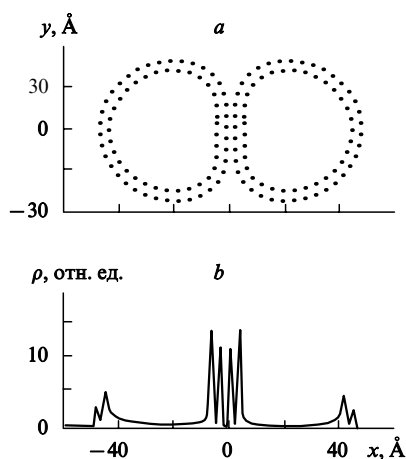


Рис. 25. Радиальные деформации пары контактирующих НТ при их взаимодействии (а) и распределение зарядовой плотности  $\rho$  (б).

## 2. Радиальные деформации нанотрубуленов в кристаллах

В работе <sup>168</sup> форма НТ, составляющих кристалл, считалась заранее заданной и неизменной при их консолидации в 3D-структуре. В то же время в ряде исследований <sup>8, 166, 167</sup> был поставлен вопрос о возможных деформациях ОНТ при их взаимодействии.

Исходные представления о влиянии взаимодействия двух НТ на геометрию их сечения развиты в работе <sup>166</sup>. Проведен расчет деформации структуры пары НТ в модели многочастичных взаимодействий. Установлено, что, во-первых, происходит «уплощение» соседних стенок НТ таким образом, что соответствующие участки НТ стремятся воспроизвести геометрию плоских графитовых сеток (что соответствует максимальной энергии их взаимодействия); во-вторых, уменьшается межтубулярный объем (рис. 25). Авторы работы <sup>166</sup> также отмечают, что степень деформации существенно зависит от диаметра НТ и возрастает с его увеличением.

Указанные тенденции в деформации двух отдельных НТ при их объединении в трехмерную структуру наглядно иллюстрирует рис. 26. Принципы расчета структурных искажений пары контактирующих цилиндров <sup>166</sup> распространены на трехмерные НТК. <sup>167</sup> На рис. 26 отчетливо прослеживается образование «ячеистой» структуры поперечного сечения НТК с постепенной трансформацией сечений цилиндрических НТ в гексагонально-призматические по мере роста диаметра трубы. В рамках используемой методики <sup>167</sup> возникновение эффектов «уплощения» стенок НТ фиксируется, начиная с  $d \approx 15$  Å.

Указанные структурные деформации будут играть важную роль при формировании когезионных и пластических свойств НТК. В общем случае можно ожидать, что увеличение диаметра НТ будет сопровождаться ослаблением

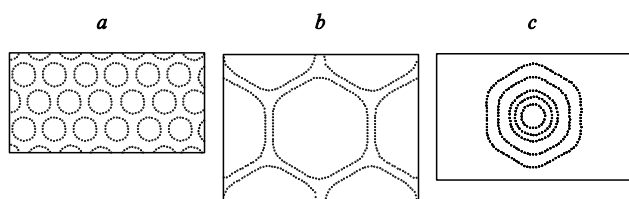


Рис. 26. Деформации НТ в НТК при изменении диаметра НТ.  $d$ , Å: а — 10; б — 40; в — последовательность гексагональных искажений сечения отдельной нанотрубы в кристалле с ростом ее диаметра, приведены НТ с  $d = 10, 15, 20, 30$  и  $40$  Å (точки соответствуют атомам углерода в сечении трубы).

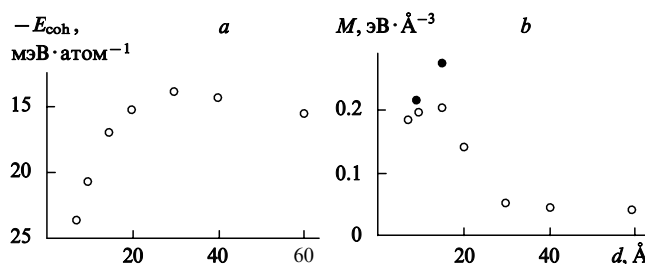


Рис. 27. Зависимости энергии когезии (а) и модуля упругости (б) нанотубулярного кристалла от диаметра составляющих его НТ. Темные точки соответствуют экстраполяции результатов расчета НТК с НТ малого диаметра.

межчастичных взаимодействий (в плоскости  $XY$ ) НТК, уменьшением его 2D-когезионных характеристик. Расчеты <sup>167</sup> свидетельствуют, что зависимости энергии когезии и упругого модуля от диаметра имеют четко выраженный немонотонный характер (рис. 27). Образование «ячеистой» структуры придает НТК аномальную твердость, сохраняющуюся при дальнейшем росте диаметра НТ (начиная с  $d \approx 25$  Å), составляющих кристалл. Предлагается условно разделить НТК на две группы (с «малыми» и «большими» диаметрами составляющих кристалл НТ), проявляющие соответственно немонотонную и монотонную зависимости энергии сцепления от диаметра НТ. Можно предположить, что физико-химические свойства этих групп НТК будут также существенно различаться, они будут по-разному реагировать на эффекты допирования (например, при введении ионов щелочных металлов в межтубулярные каналы) при образовании композиционных материалов и т.д.

## 3. Гетеропереходы в нанотубулярных кристаллах

При формировании трехмерных структур регулярно упакованных НТ возможна ситуация, когда геометрические и электронные параметры пары ближайших НТ оказываются различными, либо НТК содержит области, состоящие из различных НТ. В этом случае, очевидно, можно говорить о существовании «межфазных доменов», либо об «интерфейсах» нанотубулярных «поликристаллов». В качестве первой попытки полумпирического описания упомянутых систем укажем работу <sup>70</sup>, в которой с помощью формализма функций Грина рассмотрены гетеропереходы в парах НТ (12, 0)/(6, 6) и (9, 0)/(6, 3), а также возможные отличия электронных свойств «межфазного домена» от характеристик составляющих его НТ.

Формирование представлений о конденсированных регулярных формах нанотубулярных веществ как о трехмерных периодических структурах — нанотубулярных кристаллах — позволяет рассматривать эти твердофазные объекты с учетом всей совокупности факторов, обуславливающих взаимосвязь состав — структура — свойства, присущих обычным твердым телам.

Если считать, что в качестве «структурных элементов» НТК выступают изолированные нанотрубы (свойства которых, в свою очередь, можно варьировать в широком диапазоне), то, очевидно, можно говорить о дефектной (примесной, вакансионной) структуре НТК, рассматривать проблему порядка — беспорядка в них. При таком подходе на НТК может быть распространена общая проблематика описания специфики свойств кристаллов (в том числе, электронных) и обозначены вопросы поверхностных состояний НТК, межфазных границ НТ-поликристаллов и т.д.

Можно надеяться, что отмеченные направления развития представлений о фундаментальных свойствах НТК, получившие к настоящему времени свое начальное решение лишь для углеродных НТК, окажутся эффективными в разработке

вопросов квантового материаловедения НТК-форм иных веществ, в том числе рассмотренных в данной работе.

## VII. Заключение

Открытие нанотубулярной формы вещества явилось одним из наиболее крупных достижений физикохимии последнего десятилетия. Уникальные свойства нанотубуленов создают чрезвычайно привлекательные перспективы их технологического использования, а также представляют значительный интерес для фундаментальных исследований.

В обзоре отражены лишь основные результаты изучения электронного строения НТ методами квантовой химии твердого тела. Наибольшие успехи достигнуты при исследовании однослойных изолированных нанотруб и прогнозировании их некоторых свойств.

Работы последних лет по синтезу НТ и нанотубулярных материалов<sup>171–174</sup> неразрывно связаны с развитием теоретических моделей. Одной из важнейших задач теории является описание «цикла жизни» тубуленов (зарождение – рост – разрушение). В настоящее время большое внимание привлекают «промежуточные» нанотрубы (баррелены,<sup>175–177</sup> луковичи,<sup>178</sup> калабаши,<sup>179</sup> иные нано- и мезоструктуры<sup>180, 181</sup>), которые могут выступать в качестве переходных при образовании или разрушении<sup>182</sup> НТ.

Актуальным является изучение различных нанотубулярных структур (торы,<sup>183–185</sup> конусы,<sup>186</sup> НТ с отрицательной гауссовой кривизной,<sup>187</sup> квазидвумерные ассоциаты НТ, нанотубулярные слои, пленки<sup>188–191</sup>), нанотубулярных сверхструктур,<sup>192–194</sup> «смешанных» нанотрубок и композитов (например, НТ-фуллерен,<sup>195</sup> аморфный НТ-углерод<sup>196</sup>), для которых можно ожидать проявления комплекса необычных свойств.

На начальном этапе находится развитие теории адсорбционных, капиллярных, электромагнитных, каталитических, механических и некоторых других свойств НТ, представляющих интерес для исследователей в области материаловедения.<sup>197</sup>

Остается открытым и фундаментальный вопрос о степени универсальности нанотубулярной формы для всего известного многообразия неорганических веществ или о существовании неких физических или химических критериев, четко ограничивающих круг потенциальных объектов, которые при определенных условиях (каких?) могут быть получены в нанотубулярном состоянии.

Решение отмеченных проблем относится к приоритетным задачам квантовой химии нанотубуленов, а также является основой развития материаловедения тубуленов, определяя эффективность их использования в нанoeлектронике, приборостроении, химической технологии и иных областях.

## Литература

1. H.W.Kroto, A.W.Allaf, S.P.Balm. *Chem. Rev.*, **91**, 1213 (1991)
2. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
3. Р.А.Андреевский. *Успехи химии*, **63**, 431 (1994)
4. T.W.Ebbesen. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 235 (1994)
5. Y.Tenne. *Adv. Mater.*, **7**, 965 (1995)
6. T.W.Ebbesen. *Phys. Today*, **373**, 26 (1996)
7. В.М.Смирнов. *Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства*. Изд-во СПбГУ, С.-Петербург, 1996
8. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, New York, 1996
9. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
10. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **358**, 220 (1992)
11. S.Iijima, T.Ichihashi. *Nature (London)*, **363**, 603 (1993)
12. S.Iijima, P.M.Ajayan, T.Ichihashi. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 5485 (1993)
13. S.Iijima, P.M.Ajayan, T.Ichihashi. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3100 (1992)
14. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.de Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers. *Nature (London)*, **363**, 605 (1993)
15. P.M.Ajayan, J.M.Lambert, P.Bernier, L.Barbedette, C.Colliex, J.M.Planeix. *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 509 (1993)
16. P.Calvert. *Nature (London)*, **357**, 365 (1992)
17. J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, C.T.White. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992)
18. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **46**, 1804 (1992)
19. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992)
20. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **46**, 1933 (1992)
21. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
22. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Solid State Commun.*, **84**, 201 (1992)
23. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 6234 (1992)
24. A.Oshiyama, S.Saito, N.Hamada, Y.Miyamoto. *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1457 (1992)
25. M.S.Dresselhaus. *Phys. World*, **9**, 18 (1996)
26. M.Menon, D.Srivastava. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997)
27. R.Saito. *Science*, **278**, 77 (1997)
28. P.G.Collins, A.Zettl, H.Bando, A.Thess, R.E.Smalley. *Science*, **278**, 100 (1997)
29. A.Lorezoni, H.E.Roman, F.Alasia, R.A.Brogia. *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 237 (1997)
30. E.W.Wong, P.E.Sheehan, C.M.Lieber. *Science*, **277**, 1971 (1997)
31. M.S.Dresselhaus. *Nature (London)*, **391**, 19 (1998)
32. P.Gleize, M.C.Schouler, P.Gadelle, M.Caillet. *J. Mater. Sci.*, **29**, 1575 (1994)
33. P.Gleize, S.Herreyre, P.Gadelle, H.Mermoux, M.C.Cheynet, L.Abello. *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1413 (1994)
34. N.G.Chopra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl. *Science*, **269**, 966 (1995)
35. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncey, G.Hug, H.Pracard. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4737 (1996)
36. A.Zettl. *Adv. Mater.*, **8**, 443 (1996)
37. Z.Weng-Sieh, K.Cherry, N.G.Chopra, X.Blase, Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie, A.Zettl, R.Gronsky. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 1129 (1995)
38. O.Stephan, P.M.Ajayan, C.Colliex, P.Redlich, J.Lambert, P.Bernier, P.Lefin. *Science*, **266**, 1683 (1994)
39. Y.Feldman, E.Wasserman, D.J.Srolovitz, R.Tenne. *Science*, **267**, 222 (1995)
40. M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 351 (1996)
41. H.Nakamura, Y.Matsui. *Adv. Mater.*, **7**, 871 (1995)
42. H.L.Frisch, J.E.Mark. *Chem. Mater.*, **8**, 1735 (1996)
43. I.Boustani, A.Quandt. *Europhys. Lett.*, **39**, 527 (1997)
44. W.K.Hsu, J.P.Hare, M.Terrones, H.W.Kroto, D.Walton, P.Harris. *Nature (London)*, **377**, 687 (1995)
45. M.Freemantle. *Chem. Eng. News*, **73**, 9 (1995)
46. J.W.Wildöer, L.C.Venema, A.Rinzler, R.E.Smalley, C.Dekker. *Nature (London)*, **391**, 59 (1998)
47. T.W.Odom, J.-L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **391**, 62 (1998)
48. J.W.Mintmire, D.H.Robertson, C.T.White. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1835 (1993)
49. H.Yorikawa, S.Muramatsu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 12203 (1994)
50. J.W.Mintmire, C.T.White. *Synth. Met.*, **77**, 231 (1996)
51. H.Yorikawa, S.Muramatsu. *Solid State Commun.*, **94**, 435 (1996)
52. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 14698 (1994)
53. H.Ajiki, T.Ando. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **62**, 1255 (1993)
54. H.Yorikawa, S.Muramatsu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, 2723 (1995)
55. H.Yorikawa, S.Muramatsu. *Solid State Commun.*, **97**, 115 (1996)
56. И.В.Запорожкова, А.О.Литинский. *Вестн. Волгоградского гос. ун-та*, (1), 145 (1997)
57. И.В.Запорожкова. Дис. канд. физ. мат. наук. Волгоградский гос. ун-т, Волгоград, 1997
58. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus. *Adv. Phys.*, **30**, 139 (1981)

59. D.Tomanek, M.A.Schluter. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2331 (1991)
60. D.H.Robertson, D.W.Brenner, J.W.Mintmire. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 12592 (1992)
61. J.Tersoff. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **37**, 6991 (1988)
62. D.W.Brenner. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **42**, 9458 (1990)
63. J.W.Mintmire, C.T.White. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **28**, 3283 (1983)
64. J.W.Mintmire. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 101 (1983)
65. C.N.R.Rao, R.Seshadri, A.Govindaraj, R.Sen. *Mater. Sci. Eng.*, **R15**, 209 (1995)
66. D.Ostling, D.Tomanek, A.Rosen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 13980 (1997)
67. J.Yi, J.Bernholc. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 1708 (1993)
68. R.Car, M.Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985)
69. А.О.Литинский, Н.Г.Лебедев, И.В.Запорожкова. *Журн. физ. химии*, **69**, 189 (1995)
70. L.Chico, L.X.Benedict, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Solid State*, **54**, 2600 (1996)
71. R.Landauer. *Philos. Mag.*, **21**, 863 (1970)
72. D.S.Fisher, P.A.Lee. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **23**, 6851 (1981)
73. J.C.Charlier, P.Lambin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **54**, R8377 (1996)
74. S.Seraphin, D.Zhou, J.Jiao. *Acta Microscop.*, **3**, 45 (1994)
75. M.Liu, J.M.Cowley. *Ultramicroscopy*, **53**, 333 (1994)
76. M.Liu, J.M.Cowley. *Carbon*, **32**, 393 (1994)
77. H.Hiura, T.W.Ebbesen, J.Fujita, K.Tanigaki, T.Takada. *Nature (London)*, **367**, 148 (1994)
78. M.S.Dresselhaus. *Nature (London)*, **358**, 195 (1992)
79. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Carbon*, **33**, 883 (1995)
80. R.Heyd, A.Charlier, E.McRae. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 6820 (1997)
81. Y.Miyamoto. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **54**, R11149 (1996)
82. J.Despers, E.Daguerre, K.Ladfi. *Carbon*, **33**, 87 (1995)
83. N.Chopra, L.Benedict, V.Crespi, M.Cohen, S.Louie, A.Zettl. *Nature (London)*, **377**, 135 (1995)
84. R.S.Ruoff, D.C.Lorents. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **40**, 173 (1995)
85. C.Lieber. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **42**, 591 (1997)
86. S.Iijima, C.Brabec, A.Maiti, J.Bernholc. *J. Chem. Phys.*, **104**, 2089 (1996)
87. T.W.Ebbesen. In *Carbon Nanotubes. Preparation and Properties*. (Ed. T.W.Ebbesen). CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. P. 225
88. B.I.Yakobson, M.B.Campbell, C.J.Brabec, J.Bernholc. *Comput. Mater. Sci.*, **8**, 341 (1997)
89. J.Lu. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1297 (1997)
90. M.R.Falko, C.H.Clary, R.M.Taylor, V.Chi, F.P.Brooks, S.Washburn, R.Superfine. *Nature (London)*, **389**, 582 (1997)
91. B.I.Yakobson, C.J.Brabec, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2511 (1996)
92. G.Adams. *Science*, **256**, 1792 (1992)
93. A.Lucas, P.Lambin, R.Smalley. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 587 (1993)
94. K.Akagi, R.Tamura, M.Tsukada, S.Itoh, S.Ihara. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 2116 (1996)
95. S.Ihara, S.Itoh, J.Kitakami. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 5643 (1993)
96. X.B.Zhang, X.F.Zhang, D.Bernaerts, G.van Tendeloo, S.Amelinckx, J.van Landuyt, V.Ivanov, J.B.Nagy, Ph.Lambin, A.A.Lucas. *Europhys. Lett.*, **27**, 141 (1994)
97. V.Ivanov, J.B.Nagy, Ph.Lambin, A.Lucas, X.B.Zhang, X.F.Zhang, D.Bernaerts, G.van Tendeloo, S.Amelinckx, J.van Landuyt. *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 329 (1994)
98. S.Ihara, S.Itoh, J.Kitakami. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 12908 (1993)
99. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 5643 (1994)
100. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 8134 (1994)
101. S.Itoh, S.Ihara. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **48**, 8323 (1993)
102. S.Itoh, S.Ihara. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **47**, 1703 (1993)
103. K.Akagi, R.Tamura, M.Tsukada, S.Ihara, S.Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2307 (1995)
104. M.Fujita. *Fullerene Sci. Technol.*, **1**, 365 (1993)
105. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura, A.Kasuya, Y.Nishina. *Nature (London)*, **389**, 27 (1997)
106. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 2044 (1996)
107. J.C.Charlier, T.W.Ebbesen, P.Lambin. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 11108 (1996)
108. R.A.Jiski, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **45**, 12465 (1992)
109. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 333 (1993)
110. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, H.Hiura, K.Tanigaki. *Science*, **265**, 1850 (1994)
111. C.Guerret-Plecoeur, Y.Le Bouar, A.Loiseau, H.Prasacard. *Nature (London)*, **372**, 761 (1994)
112. P.M.Ajayan, C.Collieux, J.M.Lambert, P.Bernier, L.Barbedette, M.Tence, O.Stephan. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1722 (1994)
113. K.Tanaka, T.Sato, T.Yamabe, K.Okahara, K.Uchida, M.Yumura, H.Niino, S.Ohshima, Y.Kuriki, K.Yase, F.Ikazaki. *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 65 (1994)
114. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen, T.Ichihashi, S.Iijima, K.Tanigaki, H.Hiura. *Nature (London)*, **362**, 522 (1993)
115. S.Seraphin, D.Zhou, J.Jiao, J.C.Withers, R.Loutfy. *Nature (London)*, **362**, 503 (1993)
116. S.Subramoney, R.S.Ruoff, D.C.Lorents, B.Chan, R.Malhotra, M.J.Dyer, K.Parvin. *Carbon*, **32**, 507 (1994)
117. S.C.Tsang, Y.K.Chen, P.Harris, M.Green. *Nature (London)*, **372**, 159 (1994)
118. S.Salomonsen, P.Oster. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **40**, 5559 (1989)
119. Y.Miyamoto, A.Rubio, X.Blase, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2992 (1995)
120. J.A.Wu, M.L.Wang, R.Lu, W.H.Duan. *Int. J. Mod. Phys.*, **B12**, 1601 (1998)
121. X.Blase, L.X.Benedict, E.L.Shirley, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1878 (1994)
122. A.Rubio, J.L.Corkill, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **49**, 5081 (1994)
123. Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 4976 (1994)
124. Y.Miyamoto, A.Rubio, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **50**, 18360 (1994)
125. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **66**, 511 (1997)
126. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во «Екатеринбург», Екатеринбург, 1997
127. H.Zhu, D.J.Klein, W.A.Seitz, N.H.March. *Inorg. Chem.*, **34**, 1377 (1995)
128. A.Rubio, Y.Miyamoto, X.Blase, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **53**, 4023 (1996)
129. Y.Miyamoto, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2121 (1996)
130. I.Boustani. *Int. J. Quantum. Chem.*, **52**, 1081 (1994)
131. I.Boustani. *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 135 (1995)
132. I.Boustani, A.Quandt, P.Kramer. *Europhys. Lett.*, **36**, 583 (1996)
133. I.Boustani. In *Proceedings of the 12th International Symposium on Boron, Borides, Related Compounds. (Abstracts of Reports)*. Vienna, 1996. P.14
134. I.Boustani. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 101 (1997)
135. C.-H.Kiang, W.A.Goddard III, R.Beyers, J.R.Salem, D.S.Bethune. *J. Chem. Phys.*, **98**, 6612 (1994)
136. S.Seraphin, D.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2087 (1994)
137. Y.Saito, M.Okuda, N.Fujimoto, T.Yoshikawa, M.Tomita, T.Hayashi. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **33**, L526 (1994)
138. C.-H.Kiang, W.A.Goddard, R.Beyers, J.R.Salem, D.S.Bethune. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 35 (1996)
139. R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Mater. Sci. Eng.*, **19B**, 185 (1993)
140. M.Endo, H.W.Kroto. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6941 (1992)
141. C.-H.Kiang, W.A.Goddard. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2515 (1996)
142. G.von Helden, N.G.Gotts, M.T.Bowers. *Nature (London)*, **363**, 60 (1993)
143. J.Hunter, J.Fye, M.F.Jarrold. *Science*, **260**, 784 (1993)
144. J.Hunter, J.Fye, E.J.Roskamp, M.F.Jarrold. *J. Phys. Chem.*, **98**, 1810 (1994)
145. G.von Helden, P.R.Kemper, N.G.Gotts, M.T.Bowers. *Science*, **259**, 1300 (1993)
146. R.B.Heinman, J.Kleiman, N.M.Salansky. *Nature (London)*, **306**, 164 (1983)
147. Л.А.Чернозатонский. *Хим. физика*, **16**, 78 (1997)

148. C.J.Brabec, A.Maiti, C.Roland, J.Bernholc. *Chem. Phys. Lett.*, **236**, 150 (1995)
149. D.Zhou, S.Seraphin, S.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1593 (1994)
150. S.Subramoney, R.S.Ruoff, D.C.Lorents, R.Malhotra. *Nature (London)*, **366**, 637 (1993)
151. A.Maiti, C.J.Brabec, J.Bernholc. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, R6097 (1997)
152. M.Ge, K.Sattler. *Chem. Phys. Lett.*, **220**, 192 (1994)
153. S.Amelinckx, D.Bernaerts, X.B.Zhang, G.van Tendeloo, J.van Landuyt. *Science*, **267**, 1334 (1995)
154. X.F.Zhang, X.B.Zhang, G.van Tendeloo, S.Amelinckx, M.Op de Beek, J.van Landuyt. *J. Cryst. Growth*, **130**, 368 (1993)
155. X.B.Zhang, X.F.Zhang, S.Amelinckx, G.van Tendeloo, J.van Landuyt. *Ultramicroscopy*, **54**, 237 (1994)
156. Y.K.Kwon, Y.H.Lee, S.G.Kim, P.Jund, D.Tomanek, R.E.Smalley. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2065 (1997)
157. B.Delley. *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990)
158. D.Tomanek. *NATO ASI, Ser. B*, **313**, 405 (1996)
159. W.A.de Heer, M.S.Basca, A.Chatelain, T.Gerfin, R.Humphrey-Baker, L.Forro, D.Ugarte. *Science*, **268**, 845 (1995)
160. O.Chauvet, L.Forro, W.Bacsa, D.Ugarte, B.Doudin, W.A.Heer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **52**, R6963 (1995)
161. J.C.Charlier, J.-P.Issi. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 957 (1996)
162. J.E.Fisher, H.Dai, A.Thess, R.Lee, N.M.Hanjani, D.L.Dehaas, R.Smalley. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, R4921 (1997)
163. H.Dai, E.Wong, C.Lieber. *Science*, **272**, 523 (1996)
164. L.Langer, V.Bayot, E.Grivel, J.-P.Issi, J.P.Heremans, C.H.Olk, L.Stocman, C.van Haesendonck, Y.Bruynseraede. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 479 (1996)
165. G.Baumgartner, M.Carrard, L.Zuppiroli, M.S.Basca. *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **55**, 6704 (1997)
166. R.S.Ruoff, J.Tersoff, D.C.Lorents, S.Subramoney, B.Chan. *Nature (London)*, **364**, 514 (1993)
167. J.Tersoff, R.S.Ruoff. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 676 (1994)
168. J.C.Charlier, X.Gonze, J.P.Michenaud. *Europhys. Lett.*, **29**, 43 (1995)
169. J.C.Charlier, X.Gonze, J.P.Michenaud. *Carbon*, **32**, 289 (1994)
170. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **358**, 23 (1992)
171. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
172. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
173. A.Nikolic, V.Radomolovic, M.Simicic, D.Koruga. *Adv. Mater. Process.*, **282**, 83 (1998)
174. А.В.Елещкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
175. Е.Г.Гальперн, И.В.Станкевич, Л.А.Чернозатонский, А.Л.Чистяков. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 483 (1992)
176. З.Я.Корсаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.А.Федоров. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 26 (1992)
177. Л.А.Чернозатонский. *Phys. Lett.*, **A166**, 55 (1992)
178. E.D.Obraztsova, M.Fujii, S.Hyashi, V.L.Kuznetsov, Y.V.Butenko. *Carbon*, **36**, 821 (1998)
179. Z.L.Wang, J.S.Yin. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 189 (1998)
180. P.J.F.Harris. *Int. Mater. Rev.*, **42**, 206 (1998)
181. P.Schraff. *Carbon*, **36**, 481 (1998)
182. B.Wei, J.Zhang, J.Liang, D.Wu. *Carbon*, **36**, 997 (1998)
183. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett.*, **A170**, 37 (1992)
184. E.G.Gal'pern, I.V.Stankevich, L.A.Chernozatonskii, A.L.Chistyakov. *Fullerenes Sci. Technol.*, **2**, 1 (1994)
185. V.Meunier, Ph.Lambin, A.A.Lucas. *Phys. Rev. B, Solid State*, **57**, 14886 (1998)
186. J.Han, R.Jaffe. *J. Chem. Phys.*, **108**, 2817 (1998)
187. H.Terrones, M.Terrones. *Carbon*, **36**, 725 (1998)
188. L.A.Chernozatonskii. *Phys. Lett.*, **A172**, 173 (1992)
189. L.A.Chernozatonskii, E.F.Kukovitskii, A.L.Musatov, A.B.Ormont, S.G.L'vov. *Carbon*, **36**, 713 (1998)
190. J.Lefebvre, R.Antonov, A.T.Johnson. *J. Appl. Phys.*, **A67**, 71 (1998)
191. B.An, S.Fukuyama, K.Yokogawa, M.Yoshimura. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3809 (1998)
192. E.G.Gal'pern, I.V.Stankevich. *Mol. Mater.*, **C8**, 169 (1996)
193. L.A.Chernozatonskii. *Mol. Mater.*, **C7**, 41 (1996)
194. E.G.Gal'pern, I.V.Stankevich, A.L.Chistyakov, L.A.Chernozatonskii. *Fullerenes Sci. Technol.*, **6**, 499 (1998)
195. T.Kukumaki, T.Hayashi, K.Miyazawa, H.Ichinose, K.Ito, Y.Ishida. *Mater. Trans. JIM*, **39**, 574 (1998)
196. G.van Tendeloo, D.Bernaerts, S.Amelinckx. *Carbon*, **36**, 487 (1998)
197. А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999

## MODELLING OF THE NANOTUBULAR FORM OF THE MATTER

**A.L.Ivanovskii**

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274-4495*

Published data on the electronic and chemical structure of nanotubulenes, a new quasi-unidimensional form of matter possessing unusual properties are surveyed and described systematically. Methods and approaches of modern quantum chemistry used to model the composition, structure and properties of isolated tubulenes based on layered phases (graphite and boron nitride, carbide and carbonitride), nanotubular composites and nanotubular crystals are described. The role of quantum theory in the development of views on the fundamental properties of nanotubular substances and ways of their targeted modification is discussed. The prognostic potential of the theoretical models for the solution of material science problems are considered.

Bibliography — 197 references.

*Received 21st April 1998*