

# О НЕКОТОРЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ КОМПЬЮТЕРНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР

В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский

*Институт химии твердого тела, УРО РАН, Екатеринбург*  
ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступила 29.04.2009

Представлен краткий обзор работ в области компьютерного материаловедения неорганических наноструктур, выполненных в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. Обсуждены результаты моделирования атомной структуры новых неорганических наноструктур, исследований их электронных, термических, механических и магнитных свойства, а также некоторые подходы компьютерного прогноза новых неорганических наноматериалов.

УДК 541.16

## 1. Введение

Открытие углеродных фуллеренов (1986 г.) и нанотрубок (1991 г.) положили начало современному этапу развития представлений о наноструктурах (НС), инициировав постановку многочисленных экспериментальных и теоретических работ по поиску и получению новых, более сложных по элементному составу и атомному строению неорганических НС, а также крупномасштабных проектов по разработке новых полифункциональных наноматериалов на их основе.

В последние годы синтезировано и предсказано значительное число новых неорганических НС, которые имеют собственные атомную структуру, размер, размерность и морфологию, и проявляют широкое разнообразие физико-химических свойств.

Одно из лидирующих мест в мировой исследовательской практике последнего периода занимают т.н. каркасные наноструктуры: квазиульмерные (0D) фуллереноподобные частицы (ФПЧ), протяженные (квазиодномерные – 1D) полые нанотрубки (НТ)

и их производные – в частности, их различные ассоциаты в виде полимерных, пленочных или кристаллических систем, а также многочисленные нано-композиты.

Наряду с впечатляющими успехами, достигнутыми в области синтеза и экспериментальных исследований свойств этих наносистем, значительный прогресс в развитии представлений о неорганических НС связан с использованием современных вычислительных методов компьютерного материаловедения, применение которых как позволяет решать широкий круг исследовательских задач по выяснению деталей атомной структуры, факторов стабильности, микроскопическому описанию природы химической связи, электронных, структурных, термических, механических и ряда иных свойств НС, так и оказывается эффективным для теоретического прогноза новых неорганических наноструктур и материалов на их основе.

Целью настоящей статьи является краткий обзор работ в области компьютерного материаловедения неорганических наноструктур, выполняемых в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург), где систематические работы в этом направлении начаты в 1995 г. Их основными задачами являются:

- (i). моделирование новых типов неорганических наноструктур,
- (ii). развитие принципов направленного изменения их функциональных свойств и
- (iii). прогноз возможных способов синтеза новых наноматериалов.

Далее на некоторых примерах будут проиллюстрированы основные используемые подходы и получаемые при этом результаты [1-104].

## 2. Моделирование новых неорганических наноструктур

Теоретический прогноз новых НС предполагает решение по крайней мере двух взаимосвязанных задач: (1). построение атомных моделей предлагаемых структур и (2). определение условий их стабильности, т.е. возможности синтеза.

Например, при компьютерном дизайне атомной структуры нанотрубок (НТ) обычно используют процедуру т.н. «свертки» атомных (молекулярных) слоев исходных кристаллических фаз. Из этих слоев «вырезают» молекулярные ленты, которые сворачивают в бесшовные цилиндры. Геометрические параметры трубок описывают при помощи базисных векторов исходного планарного слоя, вводя т.н. хиральные векторы  $c_h = pa_1 + ma_2$ .

При построении атомных моделей фуллереноподобных (каркасных) частиц также используют фрагмент атомного (молекулярного) листа, в состав которого вводят периодическую систему т.н. топологических дефектов, задающих кривизну этого планарного фрагмента и позволяющих провести его «свертку» в замкнутые (полые) структуры. Отметим, что наиболее известными топологическими дефектами, периодическое введение которых во фрагмент графеновой сетки позволяет получить семейство углеродных фуллеренов  $C_n$ , являются пентагоны  $C_5$ , замещающие гексагональные кольца графена –  $C_6$ .

Проиллюстрируем указанные приемы на примере построения атомных моделей фуллеренов и нанотрубок более сложной системы: слоистого диселенида ниобия  $NbSe_2$ . На рис. 1 изображены фрагменты кристалла и монослоя  $NbSe_2$ . Атом ниобия имеет координационное число КЧ = 6, причём атомы селена расположены в вершинах трёхгранной призмы. Таким образом, слой  $NbSe_2$  представляет собой призмы  $NbSe_6$ , соединённые общими рёбрами. Вырезая из слоя ленту и сворачивая ее в нанотрубку, мы сохраняем существующий способ соединения призм  $NbSe_6$ . Такие “трехстенные”

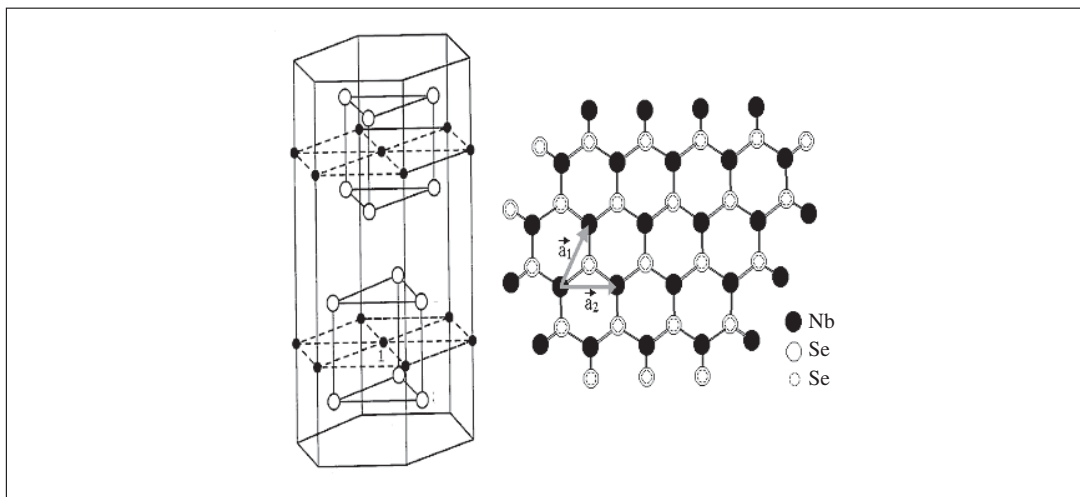


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры диселенида ниобия (слева) и его молекулярного монослоя (справа). Атомы Se расположены над – и под сеткой атомов Nb.  $a_1$ ,  $a_2$  – базисные вектора гексагональной сетки атомов ниобия.

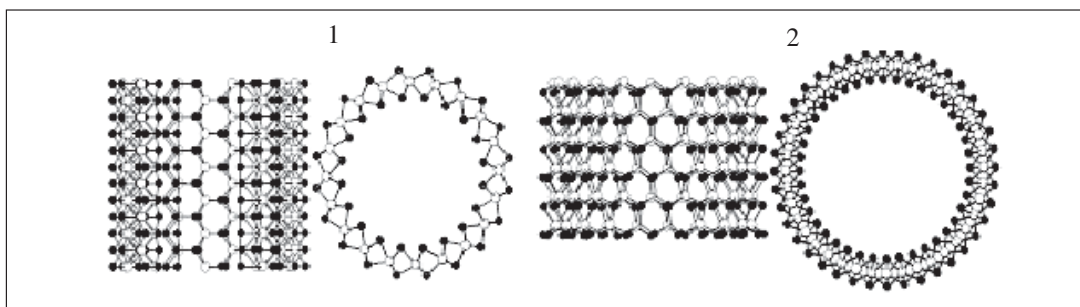


Рис. 2. Атомные модели: 1 – *armchair* (10,10) и 2 – *zigzag* (20,0) нанотрубок. Приведен вид сбоку и сверху.

трубки состоят из коаксиальных цилиндров атомов Se, Nb и Se, получающихся из соответствующих плоских атомных листов, рис. 2. Геометрические параметры  $\text{NbSe}_2$  НТ можно описать с использованием базисных векторов гексагональной сетки атомов Nb ( $a_1$  и  $a_2$ , рис. 1) при помощи хирального вектора  $c_n = na_1 + ma_2$ , который равен периметру цилиндра атомов Nb. Все многообразие конструируемых указанным образом  $\text{NbSe}_2$  НТ, в зависимости от их атомных конфигураций делится на три группы структур: т.н. нехиральные *armchair* (n,n), *zigzag* (n,0) (рис. 2) и хиральные (n,m) трубки.

Нарушая указанный выше порядок сопряжения призм  $\text{NbSe}_6$  (т.е. вводя топологические дефекты), можно построить атомные модели полых фуллереноподобных частиц, часто – с несколькими альтернативными типами морфологии. Например, соединяя призмы  $\text{NbSe}_6$  общими гранями, получаем октаэдрические ФПЧ  $(\text{NbSe}_2)_n$  ( $n = 12, 16, 36, 48, 64$ ), вершины которых будут образованы попарно соединёнными призмами  $\text{NbSe}_6$ , а грани будут представлять, как и в нанотрубках, фрагменты монослоя  $\text{NbSe}_2$ . Помимо этого типа большое семейство ФПЧ образуется при смене мотива соединения призм  $\text{NbSe}_6$  рёбрами. Например, соединя четыре призмы  $\text{NbSe}_6$  рёбрами в квадрат, можно получить ФПЧ  $(\text{NbSe}_2)_{24}$ , соединя пять призм  $\text{NbSe}_6$  рёбрами в пятиугольник можно получить ФПЧ  $(\text{NbSe}_2)_{60}$  и т.д., рис. 3. Эти ФПЧ представляют собой “трехоболочеч-

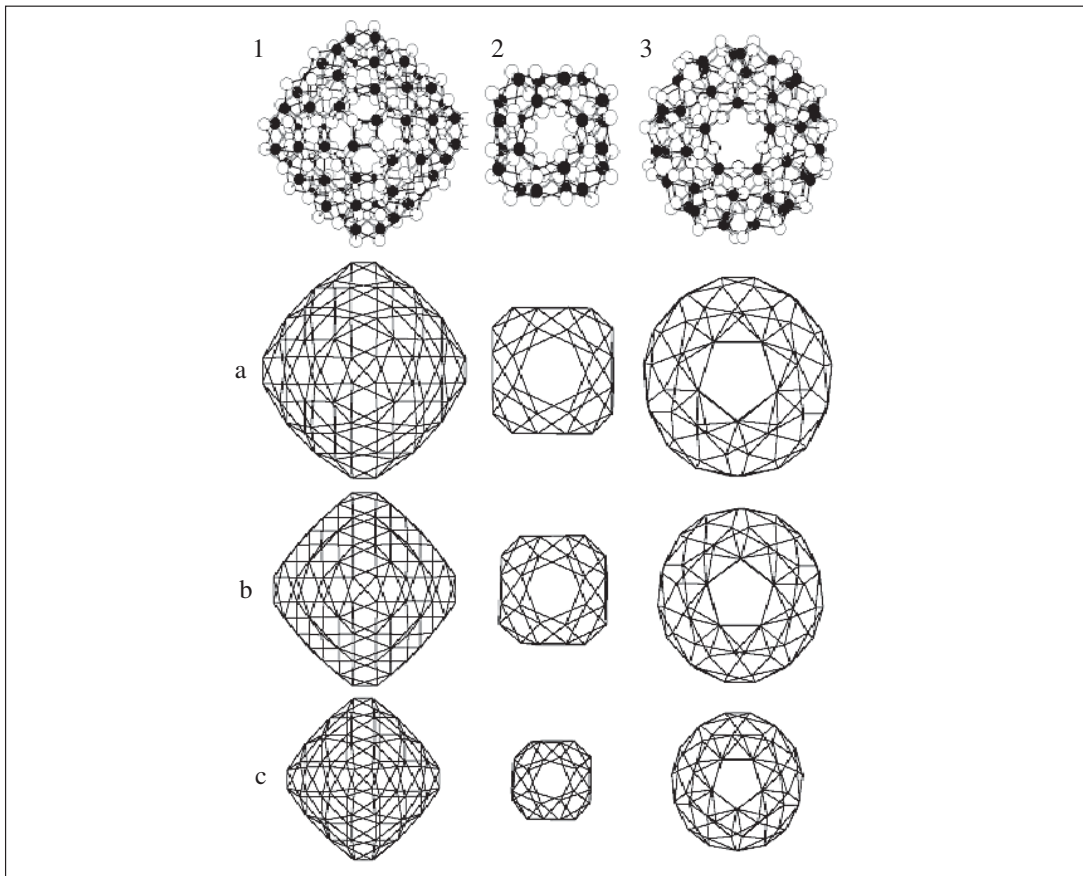


Рис. 3. Атомные модели фуллереноподобных молекул: 1 –  $(\text{NbSe}_2)_{64}$ , 2 –  $(\text{NbSe}_2)_{24}$  и 3 –  $(\text{NbSe}_2)_{60}$ . Внизу: структуры внешних (а) центральных (б) и внутренних (с) оболочек, составленных атомами Se, Nb и Se, соответственно.

ные” каркасные частицы, состоящие из concentрических полиэдрических атомных оболочек. Внешнюю и внутреннюю оболочки образуют атомы Se, центральную – атомы Nb, рис. 3.

Используя указанные приемы, авторами [1-104] впервые предложены модели атомной структуры широкой серии тубулярных и фуллереноподобных НС многих неорганических соединений, примеры которых демонстрируют рис. 4, 5. В числе этих НС – нанотрубки и фуллерены оксидов Mg, Ti, V, Mo; дисульфидов Ti, Zr, Nb, Mo, Ta; диселенидов Nb, Ta; сверхстехиометрического диселенида тантала  $\text{Nb}_{1+x}\text{Se}_2$ ; нитрида углерода  $\text{C}_3\text{N}_4$ ; ортоборной ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) и метаборной ( $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$ ) кислот; гексагональных борокарбонитридов ( $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ) переменного состава; слоистых диборидов Mg, Al, Sc, Ti, борокарбида LiBC; дихлоридов Ni, Co, Fe; тройных сверхпроводящих силицидов  $\text{Ca}(\text{Al-Si})_2$  и  $\text{Sr}(\text{Ga-Si})_2$ ; графитоподобных аллотропов углерода, BN и  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ; слоистого сверхпроводника  $\text{ZrNC1}$ , ряд других, см. [1-104].

Как известно, на основе ФПЧ и нанотрубок успешно разрабатываются т.н. «функционализированные» наноматериалы или нанокомпозиты, эти НС выступают также в качестве «строительных элементов» для т.н. «гибридных» или «симбиозных» наноструктур. Одним из наиболее известных классов последних являются т.н. «пиподы» (*peapods* – “горошины в стручках”), которые состоят из квазиодномерных (1D) наност-

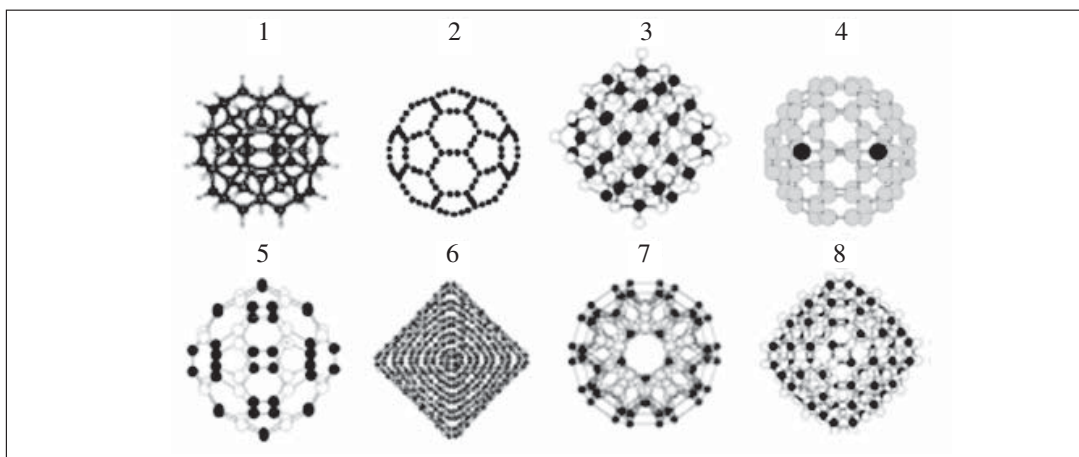


Рис. 4. Атомные модели некоторых предложенных нами новых фуллереноподобных наночастиц: 1 – икосаэдрический наноалмаз; 2 – графитоподобный углерода; 3 –  $\text{NiCl}_2$ ; 4 –  $\text{Ti}_2@C_{80}$ ; 5 –  $\text{Ti}_{24}C_{36}$ ; 6 –  $C_3N_4$ ; 7 –  $\text{MgB}_2$ ; 8 –  $\text{MoS}_2$ .

руктур – нанотрубок, во внутреннюю полость которых помещены квазиульмерные (0D) нанокластеры – фуллерены. Нами разработаны атомные модели обширного ряда композитных наноматериалов. Например, тубулярные композиты  $\text{MgB}_2@AlB_2$  (образованы вложенными друг в друга НТ диборидов магния и алюминия); углеродные нанотрубки, интеркалированные  $d$  металлами ( $M@(4,4)\text{HT}$ ,  $M@(9,0)\text{HT}$ ,  $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ); «нанокабели» – коаксиальные углеродные и BN трубки; «пиподы»: металлокарбоэдрены ( $M_{12}C_8$ ;  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}$ ) и эндофуллерены ( $M@C_n$ ), инкапсулированные в C-, BN, Si, GaN, BCN трубки; «пиподы» (титанофуллерены и BN нанокластеры, инкапсулированные в углеродные и бор-азотные нанотрубки); «пиподы»: малые фуллерены  $C_{20,28}$  внутри углеродных и BN нанотрубок; фуллереновые кристаллы: т.н. гипералмазы и гиперлонсдейлиты и другие, см. рис. 6.

Здесь же упомянем еще один тип достаточно интересных НС – ленты Мебиуса. Как известно, геометрические особенности НС можно классифицировать с помощью граничных условий (ГУ): числа сторон ( $L$ ) и числа краев ( $N$ ) системы. Например, для рассмотренных семейств нанотрубок и ФПЧ эти граничные условия:  $L=N=2$  и  $L=2, N=0$ , соответственно. Существенно иными свойствами могут обладать системы, имеющие форму ленты Мебиуса ( $L=1, N=1$ ) или бутылки Клейна ( $L=1, N=0$ ).

Недавно (*S. Tanda et al., Nature, 417, 397 (2002)*) синтезированы первые неорганические системы (трисульфидов и триселенидов металлов V группы –  $M(S,Se)_3$ , где  $M = \text{Nb}$  или  $\text{Ta}$ ) в форме лент Мебиуса. В упомянутых экспериментах, кроме ленты Мебиуса (скрутка кольца на  $\Theta = \pi$ ), получен набор т.н. «топологических нанокристаллов» в виде обычных колец, а также «восьмерок» ( $\Theta = 2\pi$ ). Нами предложены первые атомные модели топологических НС упомянутого типа. Как известно, структурными единицами кристалла  $\text{NbS}_3$  являются тригональные призмы  $[\text{NbS}_6]$ , образующие квазиодномерные колонки. В качестве модели бесконечной ленты  $(\text{NbSe}_3)_n^1$  рассмотрена квазиодномерная наноструктура, представляющая собой две соседние призматические колонки кристалла, рис. 7. Отрезок такой ленты  $(\text{NbS}_3)_{80}^1$  использовали для построения кольцевых форм: его свертывали в кольцо ( $\Theta = 0$ ); кольцо скручивали на  $\Theta = \pi$  и затем на  $\Theta = 2\pi$ . Особенности сопряжения концов при конструировании ленты Мебиуса ( $\Theta = \pi$ ) требует

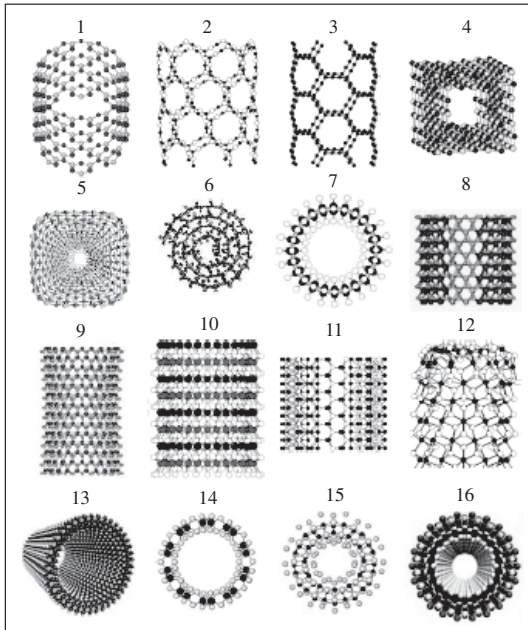


Рис. 5. Атомные модели некоторых предложенных нами новых нанотрубок: 1 –  $C_3N_4$ ; 2 – графеноподобного BN; 3 – графеноподобного углерода; 4 – TiC; 5 – MgO; 6 – свиткоподобная нанотрубка  $V_2O_5$ ; 7 –  $V_2O_5$ ; 8 –  $(Mo,Nb)S_2$ ; 9 –  $MoS_2$ ; 10 –  $Ti_{0.5}Mo_{0.5}O_2$ ; 11 –  $NbSe_2$ ; 12 –  $ZrS_2$ ; 13 –  $AlO(OH)$ ; 14 –  $MoO_3$ ; 15 –  $ZrNCl$ ; 16 –  $Ti_3SiC_2$ .

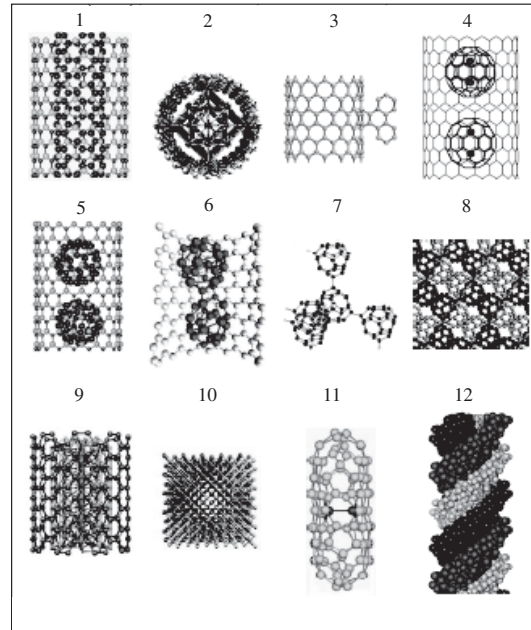


Рис. 6. Атомные модели некоторых предложенных нами новых нанокompозитов: 1 – нанокабель C-НТ@BN-НТ; 2 – нанокабель  $Fe_n@C$ -НТ; 3 – углеродная нанотрубка (C-НТ), функционализированная ковалентно-связанными графитовыми пластинками; 4 – пипод  $Ti_2@C_{80}@C$ -НТ; 5 – пипод  $C_{60}@BN$ -НТ; 6 – пипод  $V_{12}C_{12}@BN$ -НТ; 7 – гипералмаз  $C_{28}$ ; 8 – автоинтеркалированный гипералмаз  $C_{28}$ ; 9 – нанокабель  $Co_m@C$ -НТ; 10 – алмазоподобное нановолокно BN в графитоподобной «оболочке»; 11 – углеродный  $sp^2 + sp^3$  «нанобатон»; 12 – углеродная нанотрубка, функционализированная ДНК.

изменения атомного состава данной структуры, который соответствует в этом случае  $(NbS_3)_{79}$ . Атомные модели кольцевых форм  $NbS_3$  приведены на рис. 7 и использованы в дальнейшем при исследовании электронных и термических свойств этих структур.

Следующая стадия моделирования новых НС предполагает энергетические оценки их стабильности. Например, для нанотрубок обычно рассчитывают энергию их деформации ( $E_{str}$ ) – разность энергий плоского атомного слоя и соответствующей НТ.  $E_{str}$  рассматривают как величину энергии, требуемую для конверсии кристаллической модификации вещества в тубулярную. Сравнивая  $E_{str}$  известных (прежде всего – углеродных) НТ и прогнозируемых неорганических трубок, делают выводы о стабильности последних.

Для нанокompозитных материалов проводят расчеты энергетических эффектов их образования, что дает возможность выявить их стабильность и вероятность синтеза из отдельных наноструктур. Например, энтальпию образования ( $\Delta E$ ) пиподов  $Ti_2@C_{80}@C$ -НТ по реакции внедрения эндофуллеренов  $Ti_2@C_{80}$  в трубку:  $C$ -НТ +  $Ti_2@C_{80} \rightarrow Ti_2@C_{80}@C$ -НТ определяли как:  $\Delta E = E_{tot}\{C$ -НТ $\} + E_{tot}\{Ti_2@C_{80}\} - E_{tot}\{Ti_2@C_{80}@C$ -

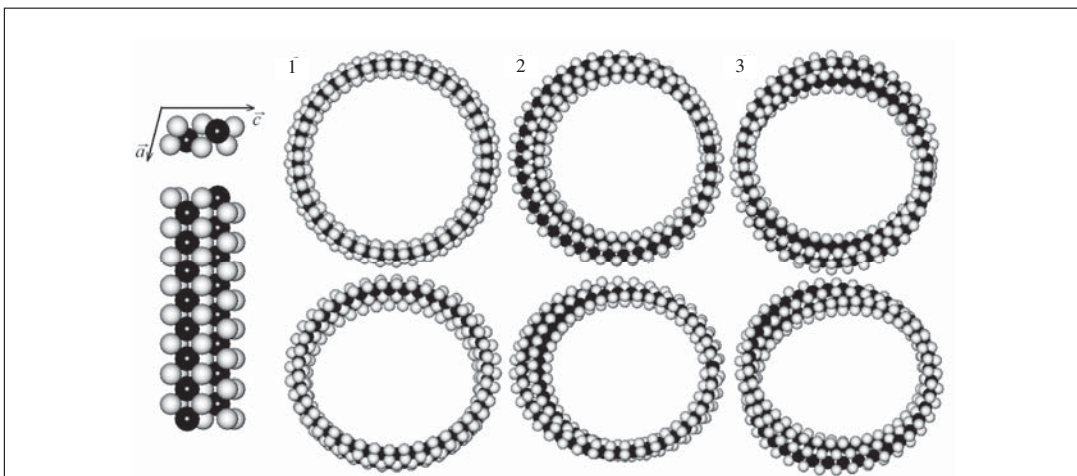


Рис. 7. Атомные структуры: 1 – кольца  $(\text{NbS}_3)_{80}^{\ominus=0}$ , 2 – ленты Мебиуса  $(\text{NbS}_3)_{79}^{\ominus=\pi}$  и 3 – кольца  $(\text{NbS}_3)_{80}^{\ominus=2\pi}$ . Слева: фрагмент структуры квазиодномерной ленты. Показаны атомы: ● – Nb; ○ – S.

НТ}, где  $E_{\text{tot}}$  – полные энергии соответствующих наноструктур. Установлено, что такая реакция может протекать как экзо-, так и эндотермически в зависимости от типа изомеров  $\text{Ti}_2@C_{80}$ , что позволяет предложить наиболее вероятные способы получения искоемых пиподов.

### 3. Электронные, термические, механические и магнитные свойства неорганических наноматериалов

Приведенные примеры по моделированию атомного строения наноструктур демонстрируют стартовый этап теоретических исследований в области компьютерного материаловедения новых НС, тогда как возможности их применения в различных приложениях определяются комбинацией функциональных свойств этих наноматериалов, к важнейшим из которых относятся электронные, электромагнитные, механические и термические параметры.

Наибольшие успехи компьютерное материаловедение достигло в моделировании *электронных свойств* НС, которое проводится в рамках современных зонных или фрагментарных (кластерных) схем решения уравнения Шредингера. В качестве примера на рис. 8 приведены энергетические зоны углеродной НТ, модифицированной фрагментами графенового листа. Ясно видно, что этот прием будет приводить к принципиальному изменению типа проводимости таких углерод-углеродных нанокомпозитов – от полупроводникового к металлическому.

Подобные исследования [1-104] позволяют детально описать электронную структуру НС (ширины, состав энергетических зон, величину запрещенной щели и т.д.), изучить их зависимость от химического состава, морфологии, атомной конфигурации, диаметра трубок (или ФПЧ), и числа молекулярных слоев, составляющих стенки трубки (оболочки фуллереноподобных молекул).

Использование вычислительных методов квантовой теории позволяет изучать и прогнозировать *магнитные эффекты* в наноструктурах. Например, нами впервые предсказан эффект примесно-индуцированного магнетизма в полупроводниковых оксидных нанотрубках, допированных неметаллами (в частности, углеродом). Как видно

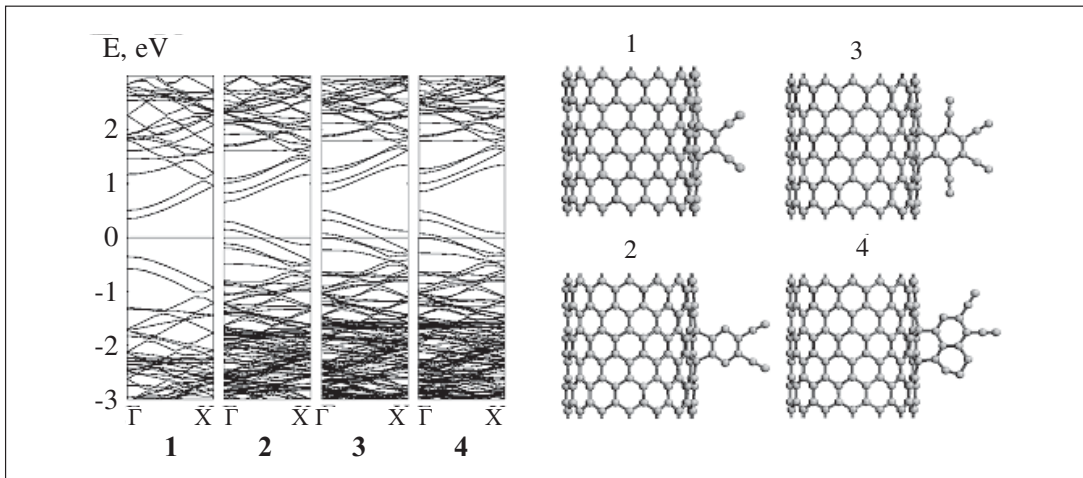


Рис. 8. Зонные структуры изолированной (14,0) углеродной НТ (1), и этой же трубки (2-4), модифицированной графеновыми пластинками. Уровень Ферми – 0.0 эВ. Справа приведены атомные модели соответствующих «гибридных» углерод-углеродных НС.

из рис. 9, внедрение в стенки MgO НТ примеси углерода приводит к спиновому расщеплению примесной  $p$  зоны, которая расположена в запрещенной щели трубки. В результате допированная нанотрубка получает свойства т.н. магнитного полуметалла, причем тонкие особенности распределения прифермиевских спиновых состояний существенно зависят от позиции примесного углерода в стенке оксидной НТ.

Исследования *термических свойств*, проводимых с привлечением разнообразных полуэмпирических или неэмпирических схем молекулярной динамики (МД), преследуют цель определить закономерности изменения структуры и устойчивости трубок в переменных термических условиях. Так, анализ термической устойчивости нанотрубок становится определяющим при обсуждении проблемы их синтеза для различных неорганических веществ. Например, моделируя термические искажения семейства гипотетических нанотрубок и полых нанокристаллитов монооксида титана TiO, нами установлено, что уже при комнатной температуре ( $T = 300\text{K}$ ) регулярная структура этих наноструктур нарушается, наблюдается явная тенденция к их аморфизации (рис. 10). Иными словами, наиболее вероятен будет синтез протяженных наноструктур, сохраняющих стехиометрию монооксида титана ( $\text{Ti}/\text{O} = 1$ ) в виде аморфных нановолокон. В качестве другого примера на рис. 11 представлены этапы термической деформации алмазоподобных нановолокон (АНВ) и НТ, демонстрирующих, что термическая обработка способствует деформации и аморфизации внешних атомных слоев АНВ; причем тип и степень термических искажений структуры будет существенно зависеть от размеров и морфологии нановолокон. Наиболее характерным результатом термообработки АНВ является их графитизация – с перестройкой волокна в псевдотрубчатые формы.

*Механические характеристики* нанотрубок и ФПЧ во многом определяют потенциал применимости этих НС в различных устройствах. Экспериментальная фиксация механических параметров НС *in situ* является крайне сложной проблемой; поэтому модельные расчеты, прежде всего – методами молекулярной динамики – являются чрезвычайно эффективным методом при описании упругих характеристик, энергетических оценках напряжений и атомных механизмов деформации НС – в зависимости от их химического состава, структуры, типов внешних нагрузок и других условий.



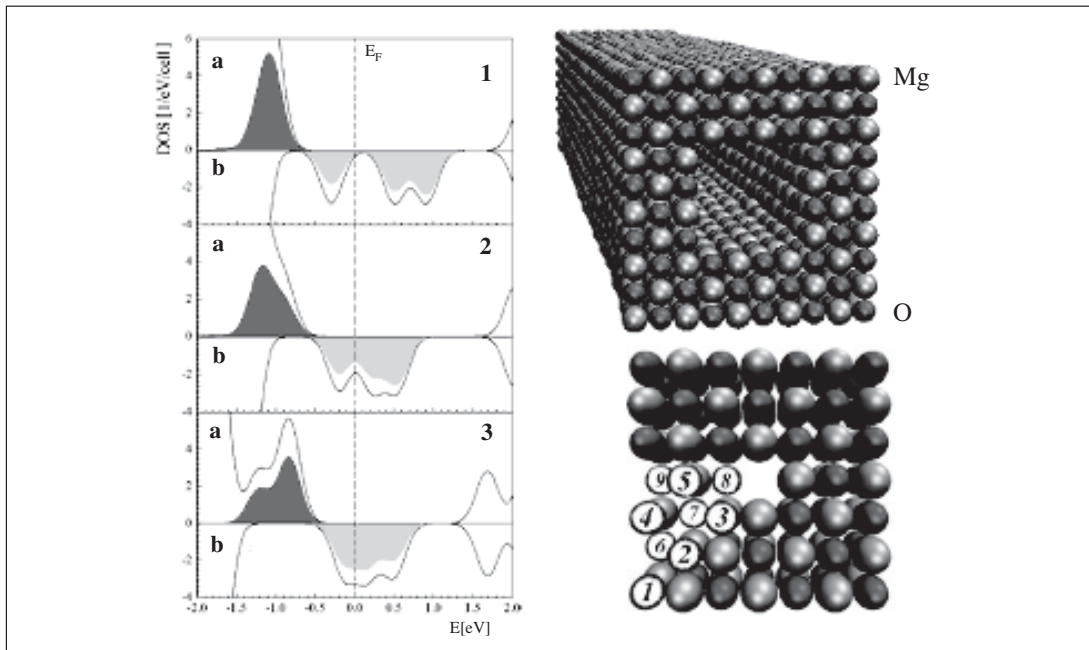


Рис. 9. Спин-поляризованные плотности состояний вблизи уровня Ферми для MgO нанотрубки, допированной углеродом. Приведены плотности состояний для спинов «вверх» (a) и «вниз» (b) для разных позиций (1-3) атомов углерода в стенке трубки (см. атомные модели *справа*).

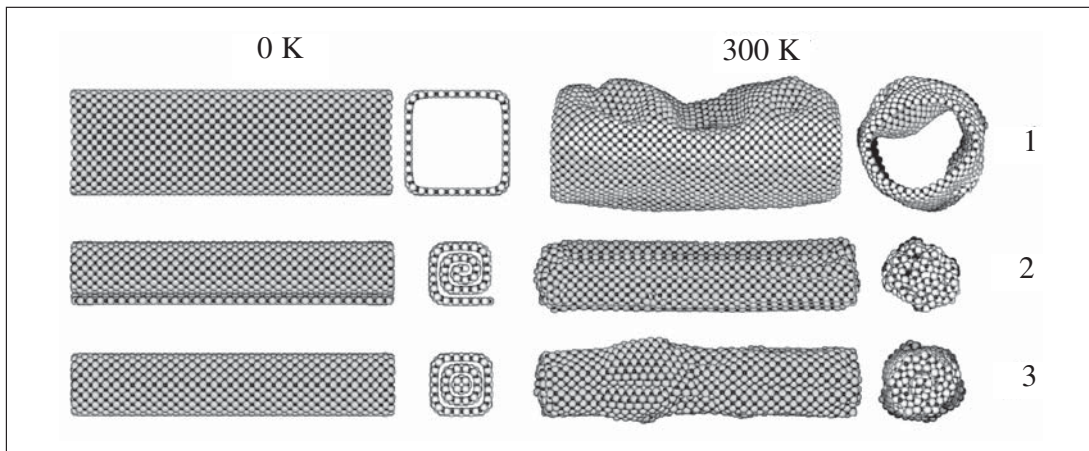


Рис. 10. Оптимизированные ( $T = 0\text{K}$ ) структуры полых нанокристаллитов (НК) TiO и их термическая деформация ( $T = 300\text{K}$ , МД расчеты) для однослойного TiO НК (1), TiO НК в форме «свитка» (2) и трехслойного 4@6@8-НК (3). Приведены: вид сбоку и вдоль главной оси.

Рис. 12 иллюстрирует этапы деформации изгиба углеродных и BN трубок. Видно, что пластическая деформация С-НТ (без разрыва отдельных С-С связей) протекает вплоть до угла изгиба  $\Delta\theta \sim 65^\circ$ . При изломе С-НТ образуются новые углеродные циклы  $C_n$ , меняющие морфологию концов «сломанной» трубки. При изгибе BN-НТ разрыв В-В связей сопровождается образованием новых атомных цепочек  $\dots\text{-N-B-N-B}\dots$ , соединяющих фрагменты сломанной трубки. При проведении описываемых расчетов определяют величины изменения энергий ( $E_{\text{tot}}$ ) трубок на стадиях их деформаций, что позволяет численно оценить величины их модуля Юнга ( $Y$ ). Например, для деформации

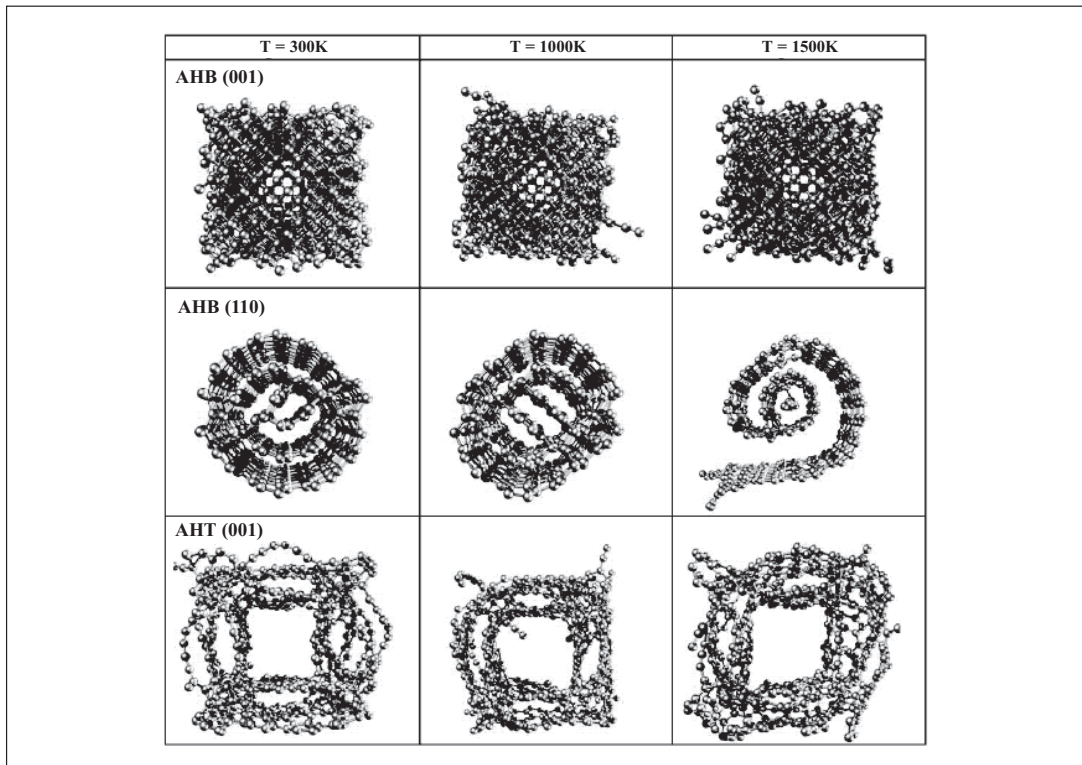


Рис. 11. Термические искажения алмазоподобных нановолокон (типы АНВ : I – (001) и III – (110)) и алмазоподобных (001) нанотрубок при различных температурах. Приведены атомные структуры поперечных сечений АНВ и АНТ при T = 300K, 1000K и 1500K.

растяжения эти значения вычисляют как  $Y = 1/V_0(\partial^2 E_{\text{tot}}/\partial \epsilon^2)_{\epsilon=0}$ . Здесь  $V_0$  – равновесный объем трубки,  $\epsilon$  – ее относительное удлинение.

Другой интересной задачей, решаемой в рамках обсуждаемых подходов, является детальное описание перестройки атомного строения НС в области деформации при приложении внешней нагрузки. В ряде случаев такого рода анализ приводит к весьма неожиданным результатам. Например, изучая деформацию изгиба MgO нанотрубок, нами был обнаружен новый эффект: механически – индуцированный фазовый переход, протекающий при изгибе нанотрубок монооксида магния (MgO), связанный с перестройкой атомной структуры стенок НТ из кубической в новую, неизвестную ранее для MgO гексагональную структуру (рис. 13). Структурный переход осуществляется за счет разрыва Mg-O связей между двумя соседними тетрагонами  $Mg_2O_2$  с последующим формированием гексагонов  $Mg_3O_3$ .

Еще одним быстро развивающимся направлением является компьютерный поиск новых наноструктурированных конденсированных материалов на основе ФПЧ и нанотрубок. Например, нами предложено принципиально новое семейство плотных кристаллических фаз малых фуллеренов  $C_{n<60}$  и эндофуллеренов  $M@C_{n<60}$  – т.н. автоинтеркалированные гипералмазы (АИГА). Кристаллы АИГА имеют алмазоподобные решетки, образованные фуллеренами  $C_{28}$ ,  $C_{40}$  или эндофуллеренами  $Ti@C_{28}$  и  $Zn@C_{28}$ , пустоты которых заполнены теми же фуллеренами (рис. 14). Предсказанные кристаллы имеют необычный (комбинированный ковалентный и типа Ван-дер-Ваальса) характер межатомных связей, и, как показали расчеты, повышенные (в 2.3 – 2.7 раз – по сравнению с

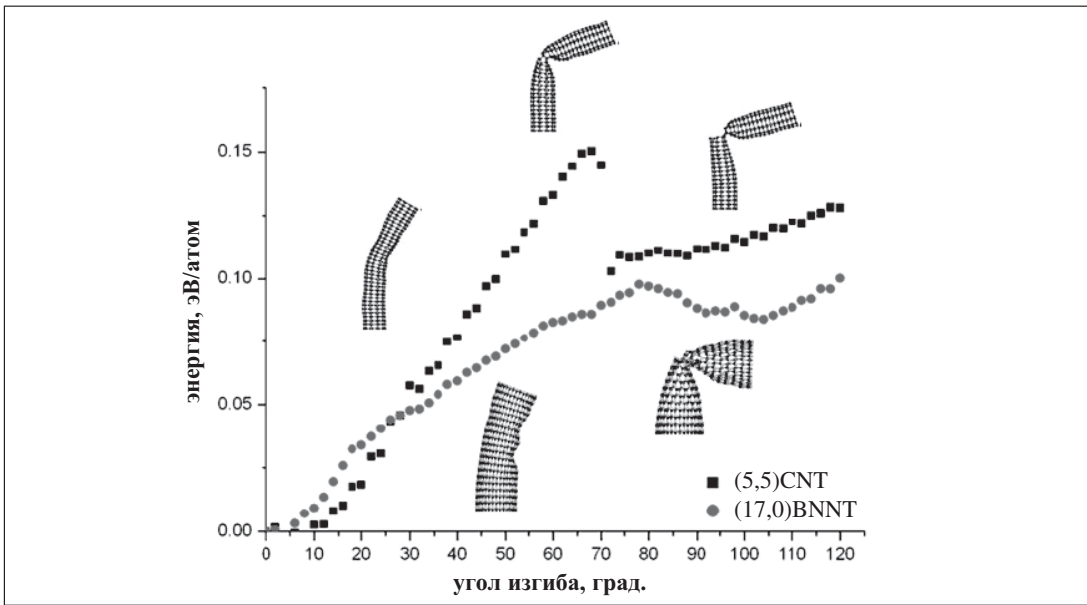


Рис. 12. Изменение энергии углеродной (■) и BN (●) нанотрубок в процессе деформации в зависимости от угла изгиба – относительно исходных нанотрубок.

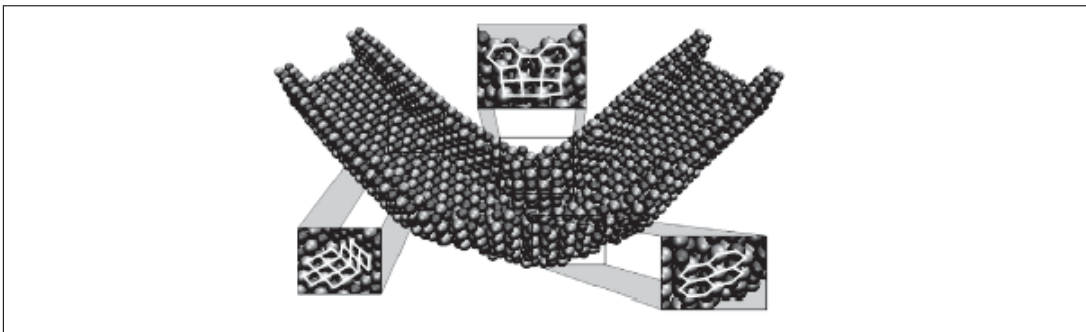


Рис. 13. Механически-индуцированная перестройка структуры нанотрубки оксида магния из кубической в гексагональную в области ее изгиба.

«обычными» гипералмазами) модули всестороннего сжатия, что представляет определенный технологический интерес. Другим примером являются модели новых кубических нековалентных кристаллов из углеродных и бор-азотных (BN) нанотрубок, структура которых может быть описана как три параллельных системы трубок, расположенных ортогонально друг другу по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , и которые взаимодействуют между собой в областях пересечений за счет сил Ван-дер-Ваальса, рис. 15. В результате расчета их механических характеристик обнаружено, что за счет такого строения эти изотропные нанотубулярные кристаллы имеют экстремально высокие упругие модули  $B$  ( $\sim 490$ - $650$  ГПа) и малую сжимаемость  $\beta$  ( $\sim 0.0020 - 0.0015$  1/ГПа).

#### 4. Моделирование получения новых наноматериалов: нанотрубки оксикарбидов металлов как результат карботермического восстановления нанотрубок $TiO_2$

В заключение на примере предложенной нами схемы получения новых нанотрубок карбидов и оксикарбидов  $d$  металлов проиллюстрируем возможности компьютерного

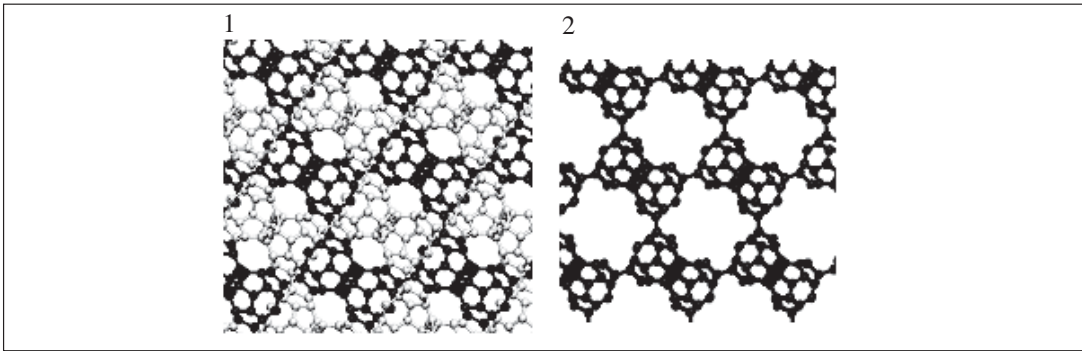


Рис. 14. Кристаллическая структура нового автоинтеркалированного гипералмаза  $C_{28}$  (1) на основе гипералмазной решетки фуллеренов  $C_{28}$ .

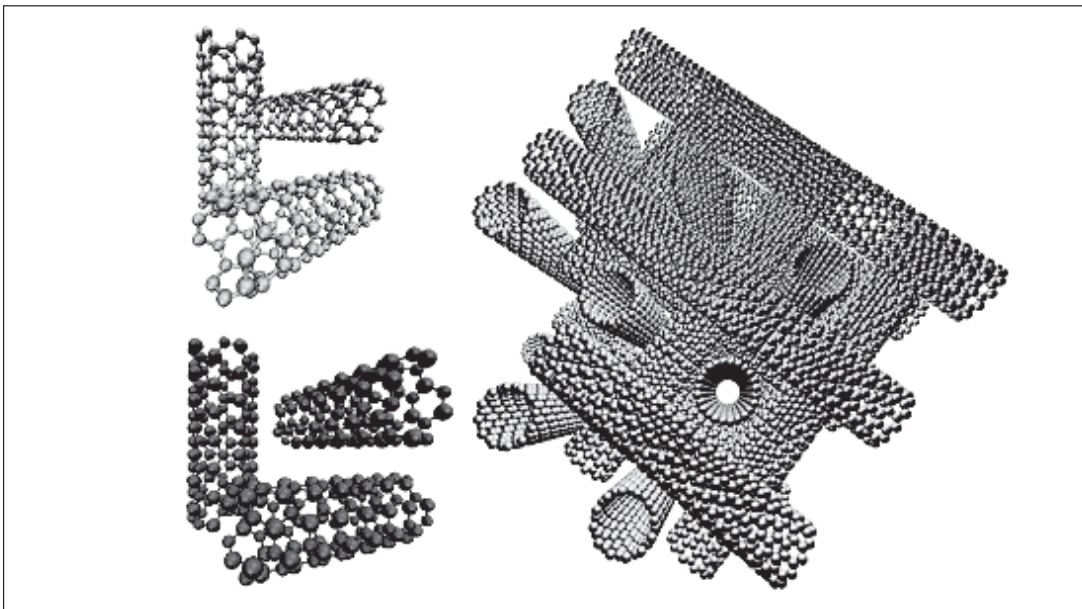


Рис. 15. Слева: Элементарные ячейки кубических кристаллов из углеродных (вверху) и BN (внизу) нанотрубок. Справа: фрагмент кристаллической структуры кубического кристалла из нанотрубок.

материаловедения для моделирования способов синтеза новых наноматериалов. Подчеркнем, что карбиды (оксикарбиды)  $d$  металлов составляют обширный класс современных материалов, широкое технологическое использование которых определено уникальным сочетанием их термических, механических свойств с высокой химической инертностью, радиационной стойкостью, интересными электрофизическими, магнитными и сверхпроводящими характеристиками. Поэтому, в последние годы большое внимание уделяется НС на основе карбидов  $d$  металлов, в частности, в связи с разработкой нового поколения перспективной нанокерамики.

Нами предложен способ получения новых нанотрубок карбидов (оксикарбидов)  $d$  металлов, основанный на использовании карботермического процесса. При этом исходили из следующих положений:

(1). Известно, что одним из основных способов синтеза кристаллических карбидов  $d$  металлов является карботермическое восстановление (КТВ) высших оксидов соответствующих металлов; причем в зависимости от условий КТВ процесса, наряду с «чис-

тыми» карбидными фазами, может быть получена обширная группа оксикарбидов *d* металлов.

(2). Известно, что метод КТВ оказывается эффективным при получении нанокompозитов карбидов (оксикарбидов) металлов. Например, восстановление наночастиц  $\text{TiO}_2$  до оксикарбидов протекает при  $T \sim 1050\text{K}$ , дальнейшее восстановление (до  $\text{TiC}$ ) происходит при достижении  $T \sim 1300\text{K}$ .

(3). В настоящее время многие оксиды *d* металлов успешно получены в виде нанотрубок.

С учетом (1)-(3) мы предположили, что нанотрубчатые формы карбидов (оксикарбидов) *d* металлов можно получить, используя в качестве исходных реагентов нанотрубки оксидов этих металлов, и проведя их карботермическое восстановление. Например, для синтеза нанотрубок карбида (оксикарбидов) титана ( $\text{TiC}(\text{TiO}_x\text{C}_y)$ -НТ) можно использовать КТВ нанотрубок диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ -НТ) по формальной реакции:



При реализации предлагаемого метода возникает ряд основных вопросов: (1). Сохранится ли трубчатая морфология для продуктов КТВ оксидных нанотрубок? (2). Как изменятся их геометрическая структура и химический состав? (3). Какими свойствами будут обладать получаемые нанотрубки карбидов (оксикарбидов) металлов?

Компьютерное моделирование предполагаемых продуктов восстановления  $\text{TiO}_2$  НТ (т.е. нанотрубок оксикарбидов титана  $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$ ) позволило установить стабильность их трубчатой формы, описать атомную структуру стенок трубок, их состав и особенности электронных свойств. При выполнении расчетов модели оксикарбидных трубок строили замещением части атомов кислорода  $\text{TiO}_2$  трубок на атомы углерода. При геометрической оптимизации  $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$  НТ (при  $T = 0\text{K}$ ) наблюдали искажения локальной атомной структуры стенок трубки, а также разрыв части связей вдоль оси трубки, в результате ее морфология напоминает известный для ряда других НТ тип «папье-маше». В целом же получено, что при  $T = 0\text{K}$  замещение части атомов кислорода в составе диоксидных трубок на атомы углерода не приводит к разрушению их общей структуры, т.е. оксикарбидные НТ остаются устойчивыми и сохраняют цилиндрическую морфологию.

С ростом температуры ( $T = 1500\text{K}$ ) цилиндрическая морфология оксикарбидных НТ также сохраняется. Наиболее важными эффектами термического поведения этих трубок в условиях, имитирующих реальный КТВ процесс, являются: (1). аморфизация атомной структуры стенок, (2). перенос некоторых атомов углерода с внешних на внутренние атомные слои трубки, а также (3). изменение химического состава исходных  $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$  НТ, когда при термообработке происходит разрыв ряда связей  $\text{Ti-O}$  и часть атомов кислорода покидает трубки, т.е. происходит их частичное восстановление. Эти результаты непосредственно указывают на возможный механизм реакции синтеза оксикарбидных трубок, когда в условиях КТВ углерод замещает часть атомов кислорода внешних слоев  $\text{TiO}_2$  нанотрубок и далее «диффундирует» в их внутренние области, что сопровождается высвобождением части кислорода в атомарном виде. Кроме того, расчеты электронных свойств показали, что все оксикарбидные трубки будут обладать металлоподобными свойствами – в отличие от исходных  $\text{TiO}_2$  НТ, которые являются широкощелевыми полупроводниками.

## 5. Заключение

В настоящей статье на примере работ, проводимых в Институте химии твердого тела УрО РАН [1-104], мы попытались продемонстрировать некоторые возможности современных методов компьютерного моделирования для анализа и прогноза свойств новых НС, которые привлекают в последние годы возрастающее внимание благодаря своим разнообразным техническим и технологическим приложениям. Представленный материал позволяет утверждать, что данные подходы являются эффективным инструментом для моделирования новых типов неорганических НС, изучения свойств и развития способов их направленного регулирования, а также оказываются плодотворными при прогнозе возможных способов синтеза новых наноматериалов.

## Литература

1. *Ивановский А.Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. // Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999, 176 с.
2. *Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. // Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005, 261 с.
3. *Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. // Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2008, 169 с.
4. *Черкашенко В.М., Назарова С.З., Гусев А.И., Ивановский А.Л.* Электронная структура, химическая связь и свойства двойных карбидов  $M_xM'_yC_z$  в кристаллическом и молекулярном состояниях: исследования методами рентгеновской эмиссионной, электронной спектроскопии и квантовой химии. (Обзор) // Ж. структурной химии, 2001, 6 (42), 1196-1221.
5. *Ивановский А.Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование (Обзор) // Успехи химии, 2002, 71, 3, 203-224.
6. *Ивановский А.Л.* Фуллерены и родственные наночастицы, инкапсулированные в нанотрубки: синтез, свойства и моделирование новых гибридных наноструктур (Обзор) // Ж. неорганической химии. 2003, 48, 6. 1-15.
7. *Ивановский А.Л.* Новые слоистые аллотропы углерода и наноструктуры на их основе: моделирование атомного строения, химической связи и электронных свойств // Ж. неорганической химии. 2005, 50, 9, 1-18.
8. *Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.,* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование. (Обзор) // Успехи химии, 2005, 74, 7, 651-685.
9. *Ivanovskaya V.V., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L.* Chapter 2: Fullerene peapods and related nanomaterials: synthesis, structure and electronic properties // In book: Nanostructures Novel Architectures, Nova Sci. Publ., New York, 2005, 9-24.
10. *Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Ивановский А.Л.* Рамановская спектроскопия оксидных наноматериалов. (Обзор) // Аналитика и контроль, 2005, 9, 4, 349-357.
11. *Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Компьютерное моделирование новых нанотрубок и прогноз их функциональных свойств. (Обзор) // Нанотехника, 2006, 1(5), 126-140.
12. *Gemming S., Schreiber M., Enyashin A.N.* Amorphisation at Heterophase Interphases. // Chapter in Book «Parallel Algorithms and Cluster Computing: Implementations, Algorithms and Applications» // Lecture Notes in Computational Science and Engineering, 52, Ed. K.H. Hoffmann and A. Meyer, 235-254.
13. *Ивановский А.Л.* Нанокарбиды титана: синтез и моделирование. (Обзор) // Теор. экспер. химия, 2007, 43, 1, 1-23.
14. *Ивановский А.Л.* Магнетизм немагнитных нанотрубок, индуцированный немагнитными *sp* примесями и структурными дефектами. (Обзор) // Российские нанотехнологии, 2007, 2, 7-8, 83-91.
15. *Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G.* Simulation of Inorganic Nanotubes // Chapter in Materials for Tomorrow: Theory, Experiments and Modelling, Springer Series in Materials Science, 93, Ed. S. Gemming, M. Schreiber, J.-B. Suck, 33-57.
16. *Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Алмазоподобные углеродные наноматериалы: моделирование структуры и свойств. (Обзор) // Российские нанотехнологии, 2007, 2, 9-10, 12-27.
17. *Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G.* Nanosized allotropes of molybdenum disulfide // Eur. Phys. J. Special Topics (formerly Journal de Physique IV), 2007, 149, 103-125.
18. *Tenne R., Reskar M., Enyashin A.N., Seifert G.* Inorganic Nanotubes and Fullerene-Like Structures // Topics Appl. Phys., 2007, 111, 635-675.
19. *Ивановский А.Л.* Гипералмазы. (Обзор) // Ж. неорган. Химии, 2008, 53, 8, 1368-1376.

20. *Покропивный В.В., Ивановский А.Л.* Новые наноформы углерода и нитрида бора. (Обзор) // Успехи химии. 2008, 77, 10, 899-937.
21. *Ивановский А.Л.* Ассоциаты углеродных и бор-азотных нанотрубок и фуллеренов: структура и свойства. (Обзор) // Ж. неорган. химии (Suppl.), 2008, 53, 14, 2083-2102.
22. *Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Интерпретация фото-электронного спектра бинарного металл-углеродного кластера  $Ti_8C_{12}$  // Проблемы спектроскопии и спектрометрии, 1999, Вып. 2, 82-84.
23. *Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Электронная структура и условия стабилизации фуллерена  $C_{28}$ . Гетерофуллерены  $C_{24}V_4$  и  $C_{24}N_4$  // Координационная химия, 2000, 26, 6, 431-438.
24. *Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Электронная структура и условия стабилизации фуллерена  $C_{28}$ . Экзоэдральные комплексы  $C_{24}X_4$  ( $X=H, Cl, Br, I$ ) // Координационная химия, 2000, 26, 7, 543-549.
25. *Ивановский А.Л., Софронов А.А., Макурин Ю.Н.* Электронная структура и условия стабилизации фуллерена  $C_{28}$ . Эндоэдральные комплексы  $M@C_{28}$  ( $M=Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu$ ) // Координационная химия, 2000, 26, 9, 730-739.
26. *Makurin Yu.N., Sofronov A.A., Gusev A.I., Ivanovsky A.L.* Electronic structure and chemical stabilization of  $C_{28}$  fullerene // Chem. Phys. 2001, 270, Iss. 2, 293-308.
27. *Ивановский А.Л., Рыжков М.В., Ивановская В.В., Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Швейкин Г.П.* Электронное строение и химическая связь в кристаллическом и молекулярном карбидах титана // ДАН, сер. физ. хим. 2001, 378, 1, 1-6.
28. *Ivanovskii A.L., Sofronov A.A., Makurin Yu.N.* Quantum-chemical simulation of the interaction between the  $Ti_8C_{12}$  metallocarbohedrene and the  $CHCl_3$  molecule. // Mendeleev Comm. 2001, 2, 59-61.
29. *Ивановский А.Л., Софронов А.А., Макурин Ю.Н.* Взаимодействие меткара  $Ti_8C_{12}$  с галогенсодержащими аддендами // Координационная химия, 2001, 27, 1, 25-33.
30. *Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Ивановский А.Л.* Электронная структура и реакционная способность меткара  $Ti_8C_{12}$  // ДАН, сер. физ. хим. 2000, 372, 3, 340-343.
31. *Ивановская В.В., Софронов А.А., Ивановский А.Л.* Межатомные взаимодействия в кубическом нанокристаллите  $Ti_4C_{13}$  // Журн. структ. химии. 2001, 42, 4, 820-82.
32. *Sofronov A.A., Ivanovskaya V.V., Makurin Y.N., Ivanovskii A.L.* New one-dimensional crystals of  $(Sc, Ti, V)_8C_{12}$  metallocarbohedrenes in carbon and boron-nitrogen (12,0) nanotubes: quantum chemical simulation of the electronic structure // Chem. Phys. Letters, 2002, 351, 1-2, 35-41.
33. *Ivanovskaya V.V., Sofronov A.A., Ivanovskii A.L.* Electronic band structure of new quasi-one-dimensional crystals:  $Zr_8C_{12}$  and  $Nb_8C_{12}$  clusters inside single-walled carbon, silicon, BN and GaN nanotubes // Phys. Letters, 2002, A297, 436-441.
34. *Ivanovskaya V.V., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L.* Quantum chemical simulation of the electronic properties of new hybrid nanostructures: metallocarbohedrenes  $(Sc, Ti, V)_8C_{12}$  encapsulated inside boron-carbon-nitrogen nanotubes // J. Mol. Structure- THEOCHEM, 2002, 594, 1-2, 31-39.
35. *Ивановская В.В., Софронов А.А., Ивановский А.Л.* Новые квазиодномерные кристаллы металокарбоздренов  $(Sc, Ti, V)_8C_{12}$  в (12,0) бор-азотных нанотрубках: квантовохимическое моделирование // Теор. эксперим. химия, 2001, 37, 6, 331-335.
36. *Софронов А.А., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* Электронные свойства и химическая связь 3d-атомов в углеродных нанотрубках и металокарбоздренах // Ж. коорд. химии, 2002, 28, 9, 618-629.
37. *Ivanovskaya V.V., Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L.* Quantum chemical simulation of the electronic structure and chemical bonding in (6,6), (11,11) and (20,0)-like metalboron nanotubes // J. Mol. Structure- THEOCHEM, 2003, 625, 1-3, 9-16.
38. *Ivanovskaya V.V., Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L.* Electronic properties of single-walled  $V_2O_5$  nanotubes // Solid State Commun. 2003, 126, 9, 489-493.
39. *Ivanovskaya V.V., Enyashin A.N., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L.* Electronic properties of superconducting  $NbSe_2$  nanotubes // Physica status solidi (b) 2003, 238, 3, R1-R4.
40. *Ivanovskaya V.V., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Electronic structure of single-walled  $TiO_2$  and  $VO_2$  nanotubes // Mendeleev Commun. 2003, 13, 1, 5-7.
41. *Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Медведева Н.И., Ивановский А.Л.* Квантово-химическое моделирование электронного строения и химическая связь в многослойных нанотрубках на основе диборидов металлов // Теор. эксперим. химия, 2003, 39, 1, 1-7.
42. *Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Бамбуров В.Г., Ивановский А.Л.* Электронная структура допированных нанотрубок диоксида титана // ДАН, физ. химия, 2003, 391, 4, 1-4.
43. *Enyashin A.N., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L.* Electronic band structure of beta-ZrNCl-based nanotubes // Chem. Phys. Letters, 2004, 387, 1-3, 85-90.

44. Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Нанотрубки и фуллереноподобные молекулы на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrS}_2$ : электронное строение и химическая связь // Ж. неорган. химии, 2004, 49, 2. 1-8.
45. Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. Электронная структура новых графитоподобных нанотрубок нитрида бора // ДАН, сер. физ. химия, 2004, 395, 1-5.
46. Enyashin A.N., Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii A.L. Electronic properties of 1T and 2H  $\text{TaS}_2$  in crystalline and nanotubular forms // Inter. Electr. J. Mol. Design (IEJMD), 2005, 4, 316-328.
47. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. Mechanical and electronic properties of C/BN nanocable under tensile deformation // Nanotechnology. 2005, 16. 1304-1310.
48. Enyashin A.N., Seifert G. Structure, stability and electronic properties of  $\text{TiO}_2$  nanostructures // Physica status solidi (b), 2005, 242, 7, 1361-1370.
49. Ивановская В.В., Зейферт Г., Ивановский А.Л. Электронное строение наноструктур дисульфида титана: монослои, наноленты, нанотрубки // Физика и техника полупроводников. 2005, 39, 9, 1093-1100.
50. Еняшин А.Н., Зейферт Г., Ивановский А.Л. Электронные и термические свойства нанотубулярных C/BN гетероструктур: нанокабель (5,5)C@(17,0)BN-НТ и пипод  $[\text{C}_{60}]_m$ @(17,0)BN-НТ // Неорган. Материалы, 2005, 41, 6, 687-695.
51. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Структурные дефекты и электронные свойства нанотрубок  $\text{TiS}_2$  // Неорган. материалы, 2005, 41, 10, 1-6.
52. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. Structural and electronic properties of the TiC nanotubes and nanowires: density functional-based tight binding calculations // Physica E, 2005, 30, Iss. 1-2, 164-168.
53. Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Gartsman K., Ivanovskaya V., Heine T., Seifert G., Wiesel I., Wagner H., Tenne R. On the mechanical behavior of  $\text{WS}_2$  nanotubes under axial tension and compression // Proc. National Academy of Sci. USA (PNAS), 2006, 103, 3, 523–528.
54. Ivanovskaya V.V., Heine T., Gemming S., Seifert G. Structure, stability and electronic properties of composite  $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{S}_2$  nanotubes // Phys. stat. sol. 2006, (b)243, 8, 1757–1764.
55. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. Theoretical study of the structure and electronic properties of TiO nanotubes and nanowires // J. Mol. Struct. – THEOCHEM, 2006, 766, 1, 15-18.
56. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Электронные, энергетические и термические свойства ленты Мебиуса и родственных кольцевых наноструктур  $\text{NbS}_3$  // Физика твердого тела, 2006, 48, 4, 732-736.
57. Еняшин А.Н., Зейферт Г., Ивановский А.Л. Моделирование структурных и термических свойств тубулярных нанокристаллитов оксида магния // Физика твердого тела, 2006, 48, 4, 751-755.
58. Беленков Е.А., Ивановский А.Л., Ульянов С.Н., Шабиев Ф.К. Новые каркасные наноструктуры из атомов углерода в состояниях  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации // Ж. структ. химии, 2005, 46, 6, 1001-1007.
59. Еняшин А.Н., Бамбуров В.Г., Ивановский А.Л. Новые нанотрубки оксикаридов металлов: моделирование карботермического восстановления нанотрубок  $\text{TiO}_2$  // Доклады РАН, сер. физ. хим, 2006, 407, 1, 53-58.
60. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Электронная структура протяженных нанокристаллитов карбида титана // Ж. структ. химии, 2006, 47, 3, 568-570.
61. Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Неэмпирические расчеты электронных свойств новых графитоподобных нанотрубок нитрида бора // Ж. физ. химии, 2006, 80, 3, 373-379.
62. Ивановская В.В., Зейферт Г., Ивановский А.Л. Электронное строение легированных ниобием нанотрубок дисульфида молибдена // Ж. неорган. химии, 2006, 51, 2, 362-366.
63. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование атомной структуры и термической устойчивости нанокристаллитов монооксида титана // Ж. неорган. химии, 2006, 51, 1–5.
64. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Атомная структура и электронные свойства нано-пиподов: изомеры эндодральных дититанофуллеренов  $\text{Ti}_2$ @ $\text{C}_{80}$  в углеродных нанотрубках // Ж. неорган. химии, 2006, 51, 9, 1-10.
65. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Деформация и разрушение нанотрубок дисульфида молибдена в условиях одноосного растяжения // Деформация и разрушение материалов, 2006, 7, 15-18.
66. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Квантово-химическое моделирование атомной и электронной структуры тонких алмазоподобных нанокристаллитов // Теор. экспер. химия, 2006, 42, 4, 199-203.
67. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Квантово-химическое моделирование композитных наноматериалов: кластеры железа  $\text{Fe}_n$  ( $n = 6, 15, 19$ ) в углеродных нанотрубках // Теор. экспер. химия, 2006, 42, 4, 231-235.
68. Ivanovskii A.L., Seifert G. Stability and electronic properties of single-walled  $\gamma$ -AlO(OH) nanotubes // Mendeleev Communications, 2006, 16, 6, 292-294.
69. Enyashin A.N., Gemming S., Bar-Sadan M., Popovitz-Biro R., Hong S.Y., Prior Y., Tenne R., Seifert G. Structure and Stability of Molybdenum Sulfide Fullerenes // Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1–6.
70. Bar-Sadan M., Enyashin A.N., Gemming S., Popovitz-Biro R., Hong S.Y., Prior Y., Tenne R., Seifert G. Structure and Stability of Molybdenum Sulfide Fullerenes // J. Phys. Chem. 2006, B110, 50, 25399-25410.



71. *Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Структурные, электронные и магнитные свойства нанокompозитов: монолитные нановолокна титана, железа и цинка внутри углеродных нанотрубок // *Материаловедение*, 2006, 12, 10-13.
72. *Ivanovskaya V.V., Kuyhler Ch., Seifert G.* 3d metal nanowires and clusters inside carbon nanotubes: structural, electronic, and magnetic properties // *Phys. Rev. B*, 2007, 75, art. 075410.
73. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Атомные дефекты стенок и электронное строение нанотрубок дисульфида молибдена // *Физика и техника полупроводников*, 2007, 41, 1, 82-87.
74. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Атомные механизмы деформаций углеродных и нанотрубок нитрида бора при их изгибе и скручивании // *Неорган. материалы*, 2006, 42, 12, 1336-1341.
75. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Атомная структура, стабильность и электронное строение икосаэдрических нано-алмазов и онионов // *Физика твердого тела*, 2007, 49, 2, 378-383.
76. *Enyashin A.N., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* Bending of MgO tubes: a new mechanically-induced hexagonal phase of magnesium oxide // *Phys. Rev. B*, 2007, 75, Iss. 19, art. 193408.
77. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Functionalization of Carbon Nanotubes by Covalently Fixed Graphite Nanoplatelets: a Theoretical Study // *Mendeleev Communications*, 2007, 17, 4, 199-201.
78. *Shein I.R., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Magnetization of carbon-doped MgO nanotubes // *Phys. Rev. B*, 2007, 75, Iss. 24, art. 245404 (1-5).
79. *Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Структурные, электронные и магнитные свойства нанокompозитов: монолитные нановолокна титана, железа и цинка внутри углеродных нанотрубок // *Материаловедение*, 2006, 12, 10-13.
80. *Ивановская В.В., Ивановский А.Л.* Атомная структура, электронное строение и термическое поведение алмазоподобных нановолокон и нанотрубок // *Неорган. материалы*, 2007, 43, 4, 410-419.
81. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Деформация и разрушение тубулярных нанокристаллитов оксида магния при одноосном растяжении // *Деформация и разрушение материалов*, 2007, 5, 12-17.
82. *Ивановская В.В., Zobelli A., Seifert G., Ивановский А.Л.* Размерно-, морфологически- и термически индуцированные фазовые превращения в бор-азотных нановолокнах // *Письма в ЖЭТФ*, 2007, 85, 12, 761-766.
83. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* The mechanically-induced tuning of structural properties for MgO tubes under uniaxial tension, torsion and bending: computer molecular modeling // *Nanotechnology*, 2007, 18, Iss. 20, art 205707 (5 pp).
84. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Structural, thermal properties and stability of monolithic and hollow MgO nano-cubes: atomistic simulation // *J. Molecular Struct. – THEOCHEM*, 2007, 822, 1, 28-32.
85. *Enyashin A.N., Gemming S., Seifert G.* DNA-wrapped carbon nanotubes // *Nanotechnology*. 2007, 18, art. 245702 (10 pp).
86. *Kuc A., Enyashin A.N., Seifert G.* Metal-Organic Frameworks: Structural, Energetic, Electronic, and Mechanical Properties // *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 28, 8179–8186.
87. *Enyashin A.N., Gemming S.* TiSi<sub>2</sub> nanostructures – enhanced conductivity at nanoscale? // *physica status solidi (b)*, 2007, 244, 10, 3593-3600.
88. *Еняшин А.Н., Ивановский А.Л.* Новые автоинтеркалированные гипералмазы C<sub>28</sub>,Ti@C<sub>28</sub> и Zн@C<sub>28</sub>: кристаллическая структура, упругие и электронные свойства // *Письма в ЖЭТФ*, 2007, 86, 8, 609-615.
89. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Prediction of atomic structure and electronic properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> based nanotubes by DFTB theory // *Materials Letters*, 2008, 62, Iss. 1, 662-665.
90. *Enyashin A.N., Seifert G.* Titanium oxide fullerenes: electronic structure and basic trends in their stability // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 5772-5775.
91. *Guimaites L., Enyashin A.N., Frenzel J., Heine T., Duarte H.A., Seifert G.* Imogolite Nanotubes: Stability and Electronic and Mechanical Properties // *ACS Nano*, 2007, 1, 4, 362-368.
92. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Structural, electronic, cohesive and elastic properties of diamondlike allotropes of crystalline C<sub>40</sub> // *Phys. Rev. B*, 2008, 77, Iss. 11, 113402(1-4).
93. *Bar-Sadan M., Houben L., Wolf S.G., Enyashin A.N., Seifert G., Tenne R., Urban K.* Toward Atomic-Scale Bright-Field Electron Tomography for the Study of Fullerene-Like Nanostructures // *Nano Letters*, 2008, 8, 891-896.
94. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Structural, elastic and electronic properties of novel isotropic cubic crystals of carbon and silicon nanotubes: Density functional-based tight binding calculations // *Carbon Sci. Technol.* 2008, 1, 57-59.
95. *Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Tu.N., Ivanovskaya V.V., Kijko V.S., Ivanovskii A.L.* Electronic structure and magnetism in BeO nanotubes induced by boron, carbon and nitrogen doping, and beryllium and oxygen vacancies inside tube walls // *J. Phys. E: Low Dimens. Struct. Nanostruct.* 2008, 41, 164–168.
96. *Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* Theoretical prediction of Al(OH)<sub>3</sub> nanotubes and their properties // *Physica E: Low-Dimen. Struct. Nanostruct.* 2008, 41, 2, 320–323.

97. Deepak F.L., Popovitz-Biro R., Feldman Y., Cohen H., Enyashin A.N., Seifert G., Tenne R. Fullerene-like Mo(W)<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>S<sub>2</sub> Nanoparticles // Chemistry – An Asian Journal, 2008, 3, 8, 1568-1574.
98. Bar-Sadan M., Houben L., Enyashin A.N., Seifert G., Tenne R. Insights into inorganic nanotubes and fullerene-like structures using ultra-high-resolution electron microscopy // PNAS, 2008, 105, 41, 15643-15648.
99. Stefanov M, Enyashin A.N., Heine T., Seifert G. Nanolubrication: How Do MoS<sub>2</sub>-Based Nanostructures Lubricate? // J. Phys. Chem. C., 2008, 112, 46, 17764-17767.
100. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Атомная структура, электронное строение и термическая стабильность бор-азотных нано-пиподов: фуллерены В<sub>12</sub>N<sub>12</sub> в BN нанотрубках // Физика твердого тела, 2008, 50, 2, 374-379.
101. Еняшин А.Н., Бекенев В.Л., Овсянникова Л.И., Роговой Ю.И., Покропивный А.В., Покропивный В.В., Ивановский А.Л. Компьютерный дизайн новых алмазоподобных кристаллов фуллеренов C<sub>28</sub> и C<sub>40</sub>: стабильность, кристаллическая структура, упругие, электронные свойства // Российские нанотехнологии, 2008, 3, 1-2, 79-84.
102. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Структурные, упругие и электронные свойства новых сверхтвердых изотропных кубических кристаллов из углеродных нанотрубок // Письма в ЖЭТФ, 2008, 87, 6, 373-377.
103. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Моделирование структурных, упругих и электронных свойств новых кубических кристаллов углеродных и BN нанотрубок // Ж. структ. Химии, 2008, 49, 6, 1034-1040.
104. Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. Structural, electronic and elastic properties of ultra-light diamond-like crystalline allotropes of carbon-functionalized fullerenes C<sub>28</sub> // Chem. Phys. Lett., 2009, 473, 1-3, 108-110.

## SOME APPROACHES IN COMPUTER MATERIAL SCIENCE OF INORGANIC NANOSTRUCTURES

V.V. Ivanovskaya and A.L. Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, RAS Ural Division, Ekaterinburg*  
ivanovskii@ihim.uran.ru

Received April 29, 2009

The review presents some works in the area of computer simulations of inorganic nanostructures carried on in the Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of RAS, Ekaterinburg. The results of modeling of atomic structure for new inorganic nanostructures and their electronic, thermal, mechanical and magnetic properties, as well as some prospects of computational approach for prediction and design of new inorganic nanomaterials are discussed.