

Атомная структура, электронное строение и термическая стабильность бор-азотных нанопиподов: фуллерены $B_{12}N_{12}$ в BN-нанотрубках

© А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 18 июня 2007 г.)

Самосогласованным методом функционала электронной плотности — сильной связи (DFTB) выполнено моделирование атомного строения, энергий образования, электронной структуры и термической устойчивости (в температурном интервале $T = 0–3000$ К) новых „гибридных“ бор-азотных наноструктур (т.н. нанопиподов $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ): регулярных линейных ансамблей бор-азотных фуллеренов $B_{12}N_{12}$, инкапсулированных в бор-азотные нанотрубки (BN-НТ): нехиральные zigzag (14,0) BN-НТ, armchair (8,8)BN-НТ и хиральную (12,4)BN-НТ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-03-00026).

PACS: 61.46.-w, 71.20.Tx

1. Введение

Сравнительно недавно (1998 г. [1]) открыт необычный класс „гибридных“ ($0D + 1D$) наноматериалов, представляющих собой комбинацию двух типов наноструктур различной размерности. Эти системы, которые в литературе часто называют нанопиподами (pearods — „горошины в стручках“), состоят из квазиодномерных ($1D$) наноструктур — нанотрубок (НТ), во внутреннюю полость которых помещены квазинульмерные ($0D$) нанокластеры — фуллерены. Наиболее популярными представителями семейства таких „гибридных“ ($0D + 1D$) систем являются углеродные пиподы $C_n@C$ -НТ: упорядоченные одномерные ансамбли фуллеренов C_n ($n = 28–82$), инкапсулированные в углеродные НТ (C-НТ). К настоящему времени достигнуты значительные успехи в исследованиях физических свойств пиподов $C_n@$ -НТ, потенциальные области применения которых оказались чрезвычайно широкими — от задач тонкого химического синтеза до использования $C_n@$ -НТ в качестве материалов для аккумуляции и хранения водорода или создания сверхпроводников (см. обзоры [2–9]).

Синтезирована (и предсказана теоретически) родственная группа более сложных по химическому составу пиподов, „оболочками“ которых выступают неуглеродные НТ, либо в качестве молекул-интеркалянтов используются различные фуллереноподобные молекулы (см. [3–15]).

Одной из наиболее интересных особенностей нанопиподов является возможность спонтанной термически или радиационно стимулированной полимеризации ансамбля фуллеренов внутри трубки [3,7,16]. Например, авторы [17] на основе изучения нанопиподов $C_{60}@BN$ -НТ (регулярных цепей C_{60} в бор-азотных НТ) делают вывод, что при определенных условиях возможна коалесценция фуллеренов C_{60} внутри BN-НТ с образованием двуслойных (углеродные внутри бор-азотных)

трубок. Данную систему предлагается рассматривать как прототип нанокабеля [17]: проводящая углеродная трубка заключена в „изолирующую оболочку“ — бор-азотную НТ, которая является широкозонным полупроводником с запрещенной щелью (ЗЩ) около 5 eV. Эта идея была недавно реализована [18]: синтезированы пиподы $C_n@BN$ -НТ, и их облучение пучком высокоэнергетических электронов привело к образованию углеродной НТ внутри BN-НТ.

Большой интерес в качестве молекул-интеркалянтов НТ представляют фуллерены минимальных размеров: C_{20} , C_{24} и C_{28} . Особенности электронного строения малых фуллеренов (в частности, наличие ненасыщенных „внешних“ связей) могут стать причиной [10] их спонтанной одномерной полимеризации с формированием внутри трубки большого числа новых наноформ на основе C_{20} - и C_{28} -димеров, тримеров, различных „нанокапсул“ и т.п.

Наряду с углеродными фуллеренами в настоящее время известно семейство бор-азотных каркасных частиц (B_nN_n). В частности, фуллерен $B_{12}N_{12}$ является изоэлектронным аналогом упомянутого углеродного фуллерена C_{24} ; недавно он привлек внимание [19] как „структурная единица“ новой полиморфной модификации нитрида бора (так называемой E -фазы, или гипералмазного фулборенита) — кристалла со структурой сфалерита, в узлах которой расположены фуллерены $B_{12}N_{12}$.

В настоящей работе предпринято моделирование структуры и свойств новых неуглеродных нанопиподов $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ, образованных на основе НТ нитрида бора, во внутренние полости которых помещены одномерные цепи малых бор-азотных фуллеренов $B_{12}N_{12}$. Целью наших исследований явилось выяснение следующих вопросов: 1) будут ли предлагаемые „гибридные“ материалы стабильными системами; 2) каковы их структурные особенности; 3) какова электронная структура нанопиподов $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ и 4) каковы возможные

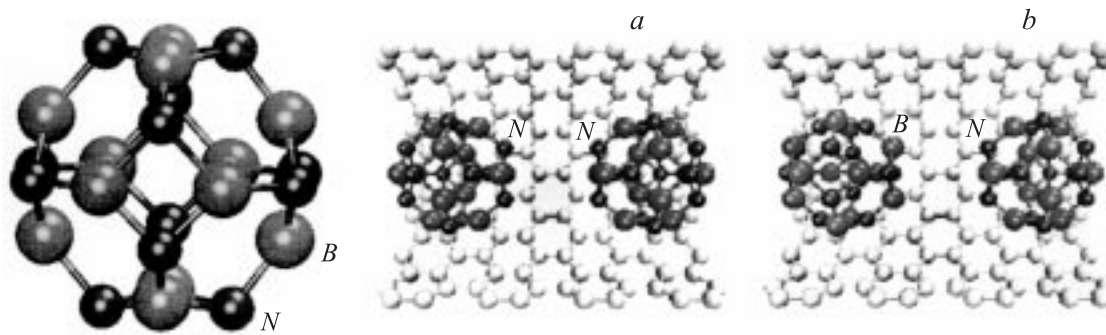


Рис. 1. Атомные структуры бор-азотного фуллера $V_{12}N_{12}$ и фрагментов бор-азотных нанопиподов $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT$ с параметром трансляции 17.04 \AA при двух возможных расположениях фуллеренов: симметричном (1) и антисимметричном (2).

структурные трансформации этих нанопиподов при их термической обработке?

2. Модели и методика расчетов

Для изучения структурных, электронно-энергетических и термических свойств пиподов $V_{12}N_{12}@BN-NT$ использованы модели, выбранные с учетом следующих условий.

1) Как известно (обзоры [2–9]), образование стабильных „гибридных“ (0D + 1D) наноструктур достигается при вполне определенных размерных соотношениях трубка/фуллерен: „оптимальный“ диаметр (D) НТ, на основе которых формируются пиподы с участием определенного типа фуллеренов, должен быть таким, чтобы расстояние между стенками трубки и оболочкой фуллера соответствовало характеристическим расстояниям ван-дер-ваальсовских связей. Для бор-азотных наноструктур эта величина соответствует расстоянию между атомными сетками гексагонального нитрида бора, т. е. около 3.33 \AA .

2) Структура фуллера $V_{12}N_{12}$ (представлена на рис. 1) включает в себя 6 четырехчленных и 8 шестичленных циклов с альтернативным расположением атомов бора и азота. Диаметр „оболочки“, составленной атомами бора, равен 4.51 \AA , атомами азота — 4.95 \AA .

3) Как известно, BN-НТ могут иметь три характеристические атомные конфигурации: так называемых нехирального (armchair и zigzag) и хирального типов (о классификации нанотрубок см., например, [7]).

С учетом условий (1)–(3) нами выбраны BN-НТ трех различных атомных конфигураций со сравнимыми диаметрами D : нехиральные zigzag (14,0)BN-НТ ($D = 11.28 \text{ \AA}$), armchair (8,8)BN-НТ ($D = 11.15 \text{ \AA}$) и хиральная (12,4)BN-НТ ($D = 11.61 \text{ \AA}$). Модели нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN-NT$ конструировали, помещая вдоль оси указанных трубок линейную цепь фуллеренов $\dots - V_{12}N_{12} - V_{12}N_{12} - \dots$. В дальнейшем изученные пиподы будем обозначать с учетом атомной конфигурации их „оболочки“: например, пипод на основе zigzag (14,0)BN-НТ — как $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT$. Рассматривались два возможных случая взаимного расположения

фуллеренов в цепи $\dots - V_{12}N_{12} - V_{12}N_{12} - \dots$: с симметричным и ассиметричным расположением атомов для соседних фуллеренов (см. рис. 1). В обоих случаях расстояние между центрами соседних фуллеренов равнялось половине параметра трансляции нанопипода (табл. 1). Выбор таких интервалов подразумевает, что расстояние между стенками соседних фуллеренов варьируется от 2.9 до 4.0 \AA , что соизмеримо с межслоевым расстоянием для гексагонального BN (3.33 \AA). Для изучения влияния расстояния между фуллеренами в цепи на свойства нанопиподов дополнительно рассмотрены модели пиподов $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT$ с разными длинами ячейки, когда расстояния между соседними фуллеренами $V_{12}N_{12}$ составляют 1.9 и 6.2 \AA (табл. 1). Подразумевалось, что в первом случае соседние фуллерены могут образовывать прямые связи друг с другом, во втором — располагаются на расстоянии, заведомо исключающем их взаимодействия в цепи.

Таблица 1. Атомные составы ячеек, их длины (c , \AA), полные энергии (E_{tot} , eV/atom) и величины запрещенной щели (ЗЩ, eV) для нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN-NT$ и их структурных элементов: фуллера $V_{12}N_{12}$ и бор-азотных НТ (согласно DFTB-расчетам).

Система	Состав ячейки	c	$-E_{tot}$	ЗЩ
$V_{12}N_{12}$	$V_{12}N_{12}$	—	46.804	5.32
(8,8)BN-НТ	$V_{96}N_{96}$	14.76	47.624	4.07
(12,4)BN-НТ	$V_{104}N_{104}$	15.36	47.630	4.13
(14,0)BN-НТ	$V_{112}N_{112}$	17.04	47.628	4.12
$V_{12}N_{12}@(8,8)BN-NT(1)$	$2V_{12}N_{12}@V_{96}N_{96}$	14.76	47.462	4.07
$V_{12}N_{12}@(8,8)BN-NT(2)$	$2V_{12}N_{12}@V_{96}N_{96}$	14.76	47.462	4.07
$V_{12}N_{12}@(12,4)BN-NT(1)$	$2V_{12}N_{12}@V_{104}N_{104}$	15.36	47.475	4.13
$V_{12}N_{12}@(12,4)BN-NT(2)$	$2V_{12}N_{12}@V_{104}N_{104}$	15.36	47.475	4.13
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(1)$	$2V_{12}N_{12}@V_{112}N_{112}$	17.04	47.483	4.12
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(2)$	$2V_{12}N_{12}@V_{112}N_{112}$	17.04	47.483	4.12
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(1)$	$2V_{12}N_{12}@B_{84}N_{84}$	12.78	47.434	2.96
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(2)$	$2V_{12}N_{12}@B_{84}N_{84}$	12.78	47.449	3.91
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(1)$	$2V_{12}N_{12}@B_{140}N_{140}$	21.30	47.508	4.12
$V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(2)$	$2V_{12}N_{12}@B_{140}N_{140}$	21.30	47.508	4.12

* (1) и (2) — для различного взаимного расположения двух соседних фуллеренов $V_{12}N_{12}$, симметричного и антисимметричного соответственно, см. текст.

Таким образом, в настоящей работе проведено моделирование структурных, электронно-энергетических и термических свойств нанопиподов $V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ и их анализ в зависимости от *a)* типа атомной конфигурации НТ и *b)* расстояний между интеркалированными фуллеренами.

Элементарные ячейки и их атомные размеры для всех исследованных (в модели бесконечно-протяженных структур) нанопиподов приводятся в табл. 1.

Структурные и электронные свойства пиподов и их „структурных блоков“ — НТ и фуллерена рассчитывались в рамках зонной версии методом функционала электронной плотности — сильной связи (DFTB) [20,21]. Корректность применения метода DFTB для расчета свойств различных кристаллических и наноразмерных BN-систем подробно проанализирована в работах [22–24]. На первом этапе проведена геометрическая оптимизация всех перечисленных BN-наноструктур по условию минимизации полной энергии системы. Затем были получены полные и парциальные плотности состояний (ПС). На основе расчетов полных энергий (E_{tot}) для всех систем — фуллеренов, НТ и пиподов — анализировали их относительную устойчивость. Для нанопиподов был вычислен также энергетический эффект реакций их образования из НТ и фуллеренов. Наконец, исследования термической стабильности и термически индуцированных структурных деформаций нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN$ -НТ в интервале $T = 0–2000$ К выполнены методом молекулярной динамики в схеме DFTB (пакет deMon) [25].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура и энергетическая устойчивость нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN$ -НТ. В качестве примера на рис. 1 приведена оптимизированная структура пипода $V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ. Видно, что *a)* для этих „гибридных“ наносистем их исходное атомное строение после энергетической оптимизации практически сохраняется и *b)* в составе пиподов геометрия исходных структур — „свободных“ BN-НТ и фуллерена $V_{12}N_{12}$ — меняется незначительно: максимальные изменения длин связей при „сборке“ большинства пиподов составляют не более 1–2%. Эти результаты являются качественным указанием на стабильность моделируемых „гибридных“ наноструктур.

В то же время, судя по величинам полных энергий (E_{tot} , в пересчете на атом, табл. 1), все пиподы $V_{12}N_{12}@BN$ -НТ оказываются более стабильными, чем свободный фуллерен $V_{12}N_{12}$, но их энергия меньше, чем E_{tot} для изолированных BN-трубок.

Относительную стабильность рассмотренных нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN$ -НТ можно оценить с помощью расчетов энергий их образования (ΔE) в модельных реакциях $BN\text{-НТ} + V_{12}N_{12} \rightarrow V_{12}N_{12}@BN\text{-НТ}$, определяемых как $\Delta E = E_{tot}\{V_{12}N_{12}@BN\text{-НТ}\} - E_{tot}\{BN\text{-НТ}\} - E_{tot}\{V_{12}N_{12}\}$, где E_{tot} — полные энергии соответствующих

наноструктур. Фактически получаемые величины ΔE описывают энергетический эффект интеркаляции в НТ одного фуллерена $V_{12}N_{12}$, когда при $\Delta E < 0$ образование „гибридной“ структуры из исходных компонентов будет энергетически выгодно (т.е. будет протекать по экзотермическому процессу), и наоборот, при $\Delta E > 0$ реакция инкапсуляции фуллеренов в трубку будет затруднена.

Результаты расчетов ΔE суммированы в табл. 2. Видно, что случай $\Delta E > 0$ реализуется только для пипода $V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(1) с наименьшим параметром ячейки (т.е. с максимально близким и симметричным расположением фуллеренов в цепи), тогда как для всех остальных $\Delta E < 0$, что указывает на то, что их образование оказывается энергетически выгодным. В свою очередь, судя по величинам ΔE , наиболее стабильным среди них оказывается пипод $V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(2) с наименьшим параметром ячейки. Этот факт легко объясним с учетом взаимного расположения фуллеренов $V_{12}N_{12}$ на расстоянии 1.9 Å. При симметричном расположении фуллеренов (1) наиболее близкими соседями двух фуллеренов являются однородные атомы (бор или азот), в то время как для антисимметричного расположения (2) — разные (В и N). В первом случае образование гомоядерных связей В-В и N-N между фуллеренами энергетически невыгодно, и такая система оказывается неустойчивой: $\Delta E > 0$. Наоборот, во втором случае образование ковалентных связей В-N между фуллеренами приводит к резкой стабилизации системы ($\Delta E < 0$), причем выигрыш в энергии образования пипода в данном случае оказывается существеннее, чем для аналогичных систем на основе (14,0)BN-НТ, где фуллерены расположены на значительном расстоянии друг от друга и прямых взаимодействий между ними нет.

Приведенные результаты позволяют предположить, что в процессе интеркаляции фуллеренов в BN-трубки можно ожидать их спонтанного компактирования в цепь и взаимной ориентации в этой цепи так, чтобы создать условия для их взаимодействия за счет образования прямых В-N-связей между соседними фуллеренами.

Таблица 2. Энергии формирования нанопиподов (ΔE , eV — в расчете на фуллерен $V_{12}N_{12}$), согласно DFTB-расчетам

Нанопипод*	$-\Delta E$
$V_{12}N_{12}@ (8,8)BN$ -НТ (1)	0.0395
$V_{12}N_{12}@ (8,8)BN$ -НТ (2)	0.0750
$V_{12}N_{12}@ (12,4)BN$ -НТ (1)	0.0124
$V_{12}N_{12}@ (12,4)BN$ -НТ (2)	0.0246
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (1)	0.0327
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (2)	0.0348
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (1)	-1.2182
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (2)	0.4841
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (1)	0.0398
$V_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (2)	0.0418

* (1) и (2) — для различного взаимного расположения двух соседних фуллеренов $V_{12}N_{12}$, симметричного и антисимметричного соответственно, см. текст.

3.2. Электронная структура нанопиподов $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ. Как следует из табл. 1, ширина ЗЩ свободного фуллерена $B_{12}N_{12}$ (5.32 eV) больше, чем ЗЩ рассмотренных трубок (4.07–4.13 eV). Тогда в отсутствие сильных взаимодействий фуллерен-трубка и фуллеренов между собой электронный спектр нанопиподов будет представлять собой суперпозицию спектров фуллерена и трубки, т.е. ЗЩ гибридной системы будет совпадать с таковой для трубки, на основе которой образована соответствующая „гибридная“ система. Действительно, расчеты зонной структуры показали, что все „гибридные“ системы являются полупроводниками, однако при этом ЗЩ пиподов может варьироваться в интервале от 2.96 до 4.12 eV — в зависимости от типа атомных конфигураций трубки и цепи фуллеренов. Как следует из данных табл. 1, при введении большинства цепей фуллеренов внутрь BN-НТ ширина ЗЩ образовавшихся пиподов совпадает с ЗЩ трубок. Исключение составляют пиподы $B_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ (1) и (2) с наименьшим расстоянием между фуллеренами, для которых величина ЗЩ дополнительно регулируется перестройками прифермиевских зон (т.е. верхних занятых и нижних свободных энергетических зон) за счет упомянутых связывающих или отталкивающих взаимодействий между оболочками соседних фуллеренов.

В целом расчеты показали, что в зависимости от структуры пипода формирование прифермиевских состояний может происходить по трем вариантам, которые иллюстрируют рис. 2–4. Как видно из приведенных плотностей состояний,

1) для большинства $B_{12}N_{12}@BN$ -НТ реализуется тип электронного спектра, где потолок валентной зоны составлен в основном состояниями атомов азота, а

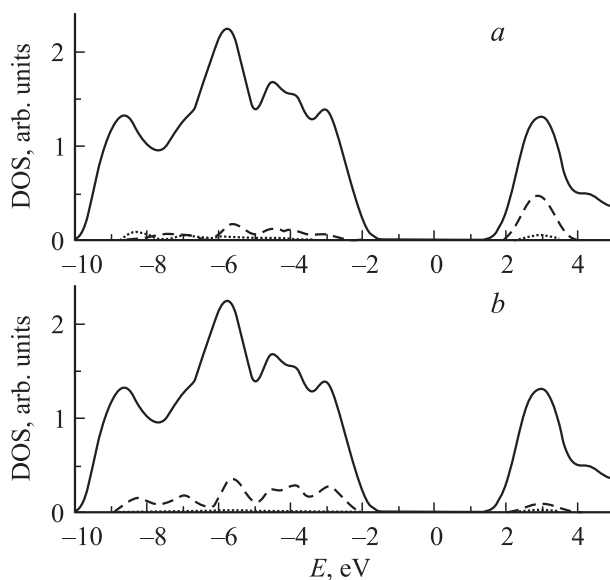


Рис. 2. Плотности состояний нанопипода $B_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(1) с параметром трансляции 17.04 Å. Приведены также парциальные ПС $2s$ - (пунктир) и $2p$ -штриховая линия состояний атомов бора (а) и азота (б) для цепи фуллеренов $\dots -B_{12}N_{12}-B_{12}N_{12}-\dots$ внутри BN-НТ.

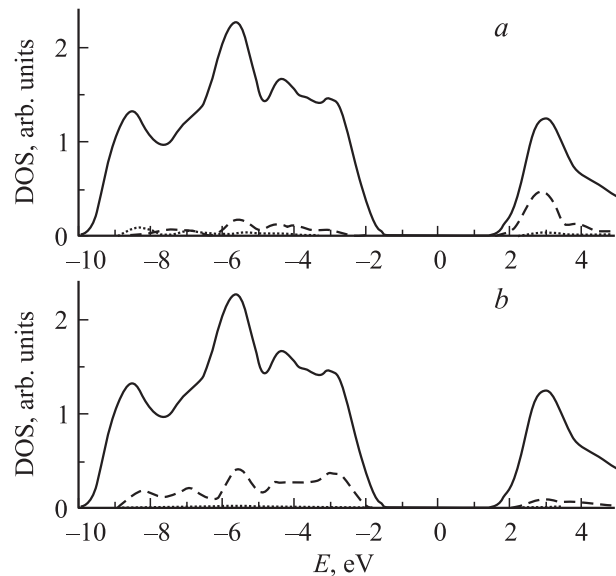


Рис. 3. Плотности состояний нанопипода $B_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(1) с параметром трансляции 12.78 Å. Приведены также парциальные ПС $2s$ - (пунктир) и $2p$ - (штриховая линия) состояний атомов бора (а) и азота (б) для цепи фуллеренов $\dots -B_{12}N_{12}-B_{12}N_{12}-\dots$ внутри BN-НТ.

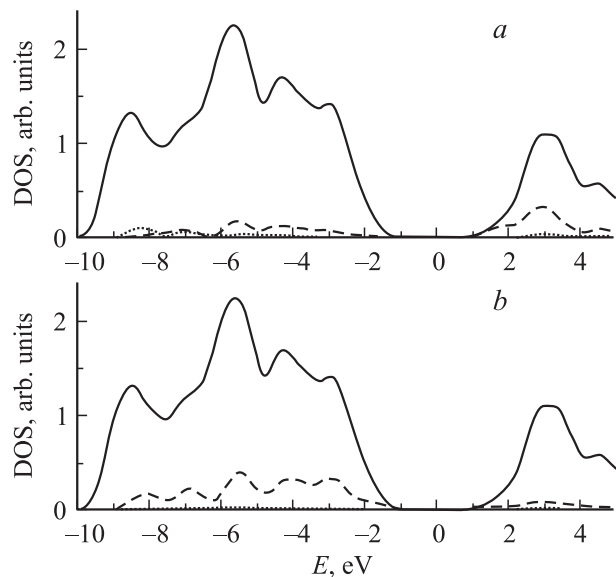


Рис. 4. Плотности состояний нанопипода $B_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(2) с параметром трансляции 12.78 Å. Приведены также парциальные ПС $2s$ - (пунктир) и $2p$ - (штриховая линия) состояний атомов бора (а) и азота (б) для цепи фуллеренов $\dots -B_{12}N_{12}-B_{12}N_{12}-\dots$ внутри BN-НТ.

дно зоны проводимости — атомами бора, входящими в состав BN-НТ, в результате чего величины их ЗЩ совпадают с таковыми для исходных трубок (рис. 2);

2) для пипода $B_{12}N_{12}@ (14,0)BN$ -НТ(1) потолок валентной зоны составлен в основном состояниями атомов

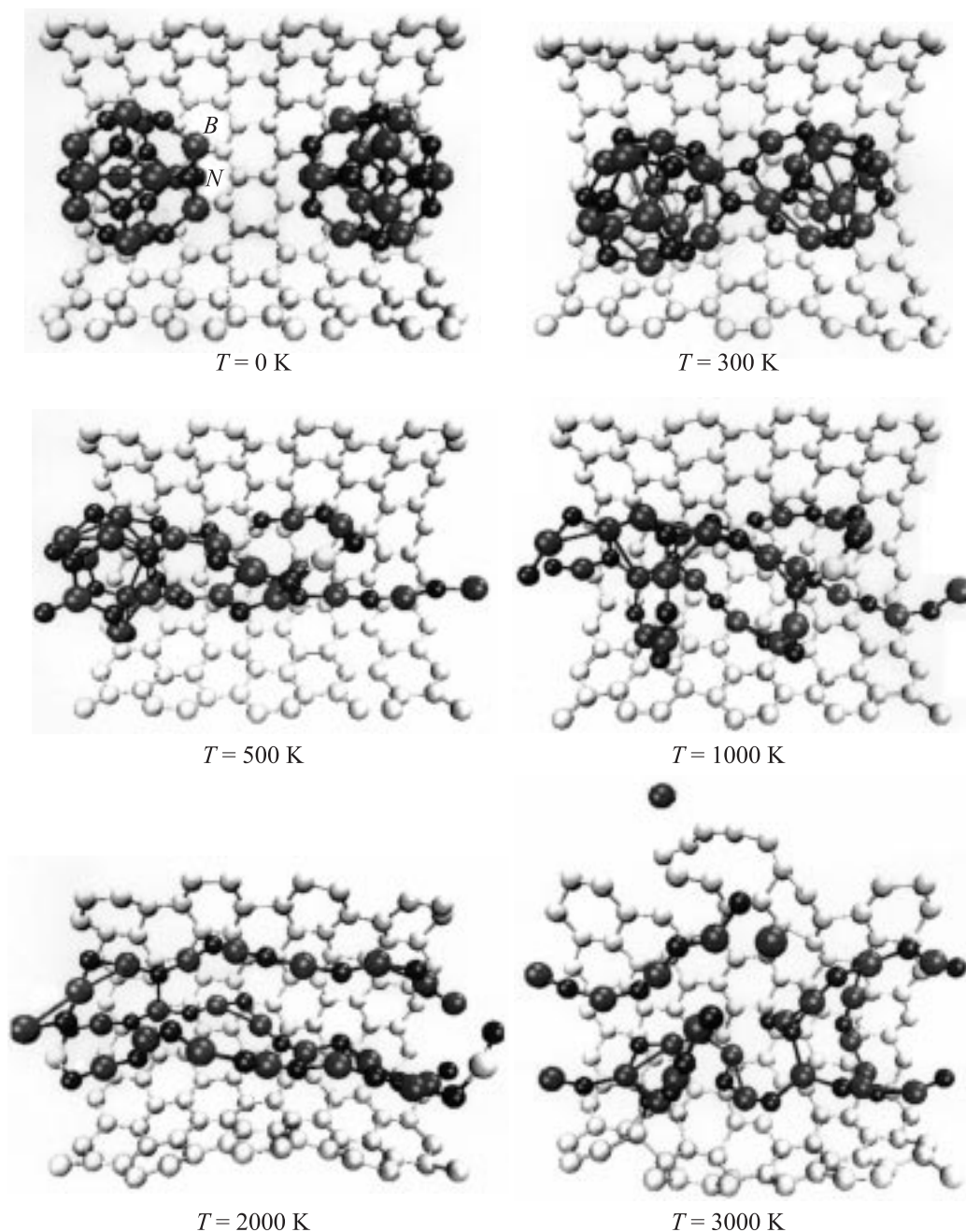


Рис. 5. Молекулярно-динамическое моделирование термической деформации пипода $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(2)$ с параметром трансляции 17.04 Å. Основные этапы: 300 К — полимеризация двух фуллереновых оболочек с образованием дополнительных связей В–N; 500–2000 К — коалесценция фуллеренов с образованием атомных В–N цепочек и их частичное слипание со стенкой нанотрубки; 3000 К — разрушение стенки нанотрубки.

азота, входящими в состав НТ, а дно зоны проводимости — атомами бора, входящими в состав как НТ, так и фуллеренов $V_{12}N_{12}$ (рис. 3), и наконец 3) Для пипода $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(1)$ потолок валентной зоны составлен в основном состояниями атомов азота, а дно зоны проводимости — атомами бора, входящими в состав фуллеренов $V_{12}N_{12}$ (рис. 4).

3.3. Термическая стабильность нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN-NT$. Наряду с электронными свой-

ствами важнейшей характеристикой наноматериалов является их термическая устойчивость. На рис. 5 приводятся некоторые результаты моделирования термических деформаций наиболее стабильного нанопипода $V_{12}N_{12}@(14,0)BN-NT(2)$ с параметром трансляции 17.04 Å. Видно, что уже при $T = 300$ К фуллерены в цепи претерпевают заметные структурные искажения, связанные с возникновением дополнительных В–N-связей между соседними частицами $V_{12}N_{12}$. Таким

образом, можно утверждать, что малые фуллерены при помещении их в BN-НТ уже при обычных условиях склонны к спонтанной полимеризации с образованием квазиодномерных структур типа „жемчужного ожерелья“. При этом атомная структура „оболочки“ пипода (BN-НТ) остается практически неизменной.

При дальнейшем повышении температуры (уже до 500 К) происходит коалесценция частиц $V_{12}N_{12}$ и разрушение их каркасной структуры — с образованием отрезков моноатомных „нитей“ $-B-N-B-N-\dots$. При дальнейшем росте температуры (до 1000 К) отдельные частицы $V_{12}N_{12}$ полностью исчезают, и внутри трубки образуется система моноатомных „нитей“ $-B-N-B-N-\dots$, частично замыкающихся в петли. Подобная структура „пиподов“ сохраняется вплоть до 2000 К, когда наступают видимые деформации НТ. Наконец, с ростом температуры до 3000 К разрушается атомная структура его оболочки, и пипод полностью утрачивает свою исходную (при $T = 0$ К) структуру, превращаясь в различные сплетения и сростки нитей $-B-N-B-N-$, а также наблюдается частичная атомизация системы.

Таким образом, в отличие от механизма термической коалесценции углеродных фуллеренов в пиподе, когда при повышении температуры наблюдали образование внутри трубки вытянутых нанокапсул и/или „внутренней“ углеродной трубки (см. [26]), коалесценция малых фуллеренов $V_{12}N_{12}$ не приводит к образованию внутри трубки новых каркасных структур, но преобразовывает исходные частицы в систему атомных нитей $\dots-B-N-B-N-\dots$.

4. Заключение

В рамках самосогласованного метода функционала электронной плотности — сильной связи (DFTB) впервые проведено моделирование атомного строения, электронной структуры, энергий образования и термического поведения нанопиподов $V_{12}N_{12}@BN-НТ$ — регулярных цепей фуллеренов $V_{12}N_{12}$ внутри бор-азотных НТ.

Все бор-азотные нанопиподы $V_{12}N_{12}@BN-НТ$ являются широкозонными полупроводниками. Ширина их ЗЦ может меняться от 3 до 4 eV в зависимости от атомной конфигурации системы: хиральности трубки, расстояний и взаимной ориентации фуллеренов $V_{12}N_{12}$ внутри трубки. Наиболее стабильными являются пиподы с цепями $V_{12}N_{12}$, конфигурации которых допускают образование прямых B-N-связей между соседними фуллеренами. Следовательно, при интеркаляции фуллеренов $V_{12}N_{12}$ в BN-трубку можно ожидать спонтанного упорядочения этих частиц в наиболее стабильные линейные конфигурации со строго заданной взаимной ориентацией.

Весьма нестандартным оказывается термическое поведение бор-азотных нанопиподов, существенно отличающееся от поведения их углеродных аналогов. С ростом температуры происходит последовательная термодеструкция фуллеренов → НТ таким образом, что составляющие „гибридную“ систему $V_{12}N_{12}@BN-НТ$ каркасные наноструктуры (фуллерен и трубка) преобразуются

преимущественно в систему сплетенных между собой моноатомных нитей $\dots-B-N-B-N-\dots$.

Авторы благодарят Prof. G. Seifert (Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden Germany) за возможность проведения расчетов с использованием метода DFTB.

Список литературы

- [1] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi. *Nature* **396**, 323 (1998).
- [2] M. Monthieux. *Carbon* **40**, 1809 (2002).
- [3] А.Л. Ивановский. *ЖНХ* **48**, 945 (2003).
- [4] T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer, J. Fink. *New J. Phys.* **5**, 156.1 (2003).
- [5] A.L. Ivanovskii. *Int. Sci. J. Altern. Energy Ecology (ISJAE)* **7**, 28 (2004).
- [6] O. Vostrowsky, A. Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2326 (2004).
- [7] V.V. Ivanovskaya, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. Fullerene peapods and related nanomaterials: synthesis, structure and electronic properties. In: *Nanostructures — Novel Architectures*. Nova Sci. Publ., N.Y. (2005). Chap. 2. P. 9.
- [8] I.V. Krive, P.I. Shekhter, M. Jonson. *Low Temp. Phys.* **32**, 887 (2006).
- [9] R. Kitaura, H. Shinohara. *Jap. J. Appl. Phys.* **46**, 881 (2007).
- [10] В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. *ЖОХ* **74**, 778 (2004).
- [11] А.А. Софронов, V.V. Ivanovskaya, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.* **351**, 35 (2002).
- [12] V.V. Ivanovskaya, A.A. Sofronov, A.L. Ivanovskii. *Phys. Lett. A* **297**, 436 (2002).
- [13] V.V. Ivanovskaya, A.A. Sofronov, Yu.N. Makurin, A.L. Ivanovskii. *J. Mol. Struct. — THEOCHEM* **594**, 31 (2002).
- [14] В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.А. Софронов, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский. *ЖОХ* **74**, 778 (2004).
- [15] А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. *ЖНХ* **51**, 1483 (2006).
- [16] E. Hernandez, V. Meunier, B.W. Smith, R. Rurali, H. Terrones, M. Buongiorno Nardelli, M. Terrones, D.E. Luzzi, J.-C. Charlier. *NANO Lett.* **3**, 1037 (2003).
- [17] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B* **64**, 1303 (2001).
- [18] W. Mickelson, S. Aloni, W. Han, J. Cumings, A. Zettl. *Science* **300**, 467 (2003).
- [19] В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, А.В. Покропивный. *ФТТ* **49**, 562 (2007).
- [20] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kashner. *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [21] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim. *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 185 (1996).
- [22] J. Widany, T. Frauenheim, T. Köhler, M. Sternberg, D. Porezag, G. Jungnickel, G. Seifert. *Phys. Rev. B* **53**, 4443 (1996).
- [23] В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. *ЖФХ* **80**, 451 (2006).
- [24] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Nanotechnology* **16**, 1304 (2005).
- [25] L. Zhechkov, T. Heine, S. Patchkovskii, G. Seifert, H.A. Duarte. *J. Chem. Theory Computat.* **1**, 841 (2005).
- [26] S. Bandow, T. Hiraoka, T. Yumura, K. Hirahara, H. Shinohara, S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.* **384**, 320 (2004).