

На правах рукописи



ЖУКОВСКИЙ МАРК СЕРГЕЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ  
И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МУЛЬТИСТРУКТУР НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Специальность 02.00.04. - Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Барнаул - 2004

Работа выполнена в Алтайском государственном университете на кафедре неорганической химии, г. Барнаул

Научный руководитель: кандидат химических наук, профессор  
Новоженов Владимир Антонович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Борисов Юрий Андреевич  
Поляков Виктор Владимирович

Ведущая организация: Томский государственный университет

Защита диссертации состоится «4» ноября 2004 г. в 14<sup>00</sup> час,  
на заседании диссертационного совета К 212.005.05 в Алтайском  
государственном университете по адресу: 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного университета.

Автореферат разослан «1» октября 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук,  
доцент



Ильина Е.Г.

2005-4  
15162

881244

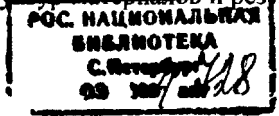
### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью интеграции точных наук на магистральном направлении развития прогрессирующего комплекса «нано» - наук. В теоретических исследованиях используются модели микро- и макро-уровней строения вещества. Они отражают отдельные физико-химические свойства наноматериалов, близкие к свойствам молекул и фаз вещества. Проблема же состоит в том, что наноматериалы лежат на «мосту» между этими моделями. Эта двойственность - главная специфика мультиструктурного строения наноматериалов. В технологиях приборостроения, электроники и катализа востребованы функциональные материалы, обладающие высоким уровнем адаптивности к экстремальным условиям эксплуатации. Мультиструктурность материала способствует его адаптивности и проявляется на различных функциональных уровнях. Иерархия мультиструктур включает в себя три основных физико-химических уровня. Базовым является функциональный уровень атомов, характерный масштаб длин которого ограничен диапазоном пикометров. Функциональный уровень наночастиц лежит в следующем пространственном масштабе до сотни нанометров. Масштаб микрона и выше характерен для функционального уровня фаз материалов. Фактором роста интереса к мультиструктурам являются успехи высоких технологий в создании новых наноматериалов. Три триплета: (B, C, N), (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) p-элементов III-IV-V-групп второго, третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева являются базовыми для получения наноматериалов. Нанотехнологии на основе первого триплета (B, C, N) и двух других триплетов (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) отличаются. Для генезиса наносистем углерода и бор-азота используют технологии по-атомной сборки «снизу-вверх». Мультиструктуры на основе двух других триплетов получают с помощью атомно-силового реконструирования поверхностей кристаллов по технологии «сверху-вниз». Проблемой является теоретическое предсказание свойств наноматериалов на основе p-элементов и путей их синтеза.

Решению ряда физико-химических задач отмеченных выше фундаментальных проблем посвящена данная диссертация. Работа была поддержана Министерством Образования Российской Федерации грантом в области фундаментального естествознания по теме «Квантовая химия и компьютерное моделирование наноструктур углерода в криогенных атомарно-диспергированных растворах» (код ГАСНТИ 01.9.80004662).

Целью работы является выявление физико-химических механизмов, а также закономерностей формирования и функционирования мультиструктур наноматериалов на основе триплетов p-элементов III-IV-V групп второго, третьего и четвертого периодов и группы железа таблицы химических элементов Д.И. Менделеева методами компьютерной нанотехнологии. Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи:

-систематизировать имеющиеся подходы теоретического описания электронных физико-химических мультиструктур материалов и результаты теоре-



тических и экспериментальных работ в области физической химии наноматериалов на основе B, C, N, Al, Si, P, Ga, Ge, As, а также атомов группы железа.

-применить теоретическое моделирование мультиструктур и компьютерный эксперимент для описания начальных стадий процессов криогенного синтеза «снизу-вверх» наносистем углерода и бор-азота с участием атомных кластеров железа, кобальта и никеля в качестве катализаторов.

-рассчитать возможные модификации межатомных связей в мультиструктурных материалах р-элементов Al, Si, P, Ga, Ge, As, получаемых реконструированием по технологии «сверху-вниз».

-теоретически обосновать физико-химические механизмы процессов информационной эволюции мультиструктурных сред в диссипативных процессах, провести их исследование средствами компьютерного эксперимента.

#### Научная новизна.

В работе впервые проведен комплексный сопоставительный анализ и дана последовательная систематизация современных подходов к описанию электронных физико-химических мультиструктур материалов; дан обзор результатов теоретических и экспериментальных работ в области физической химии наноматериалов на основе триплетов р - элементов: (B, C, N), (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) и d- элементов группы железа (Fe, Co, Ni).

Методами квантово-полевой химии и квантово-статистической физики впервые была построена физико-химическая модель формирования атомами углерода, а также бора и азота магнито- и атомно-упорядоченных нанослоев в условиях парофазного криогенного синтеза по технологии «снизу-вверх».

Методами квантово-полевой химии и квантово-статистической физики впервые была построена физико-химическая модель формирования атомами углерода различных наночастиц в присутствии атомов группы железа в качестве катализаторов по технологии «снизу-вверх».

Впервые выполнен расчет методом функционала плотности профилей энергии связи для всех типов межатомных когезионных и адгезионных взаимодействий в наноматериалах на основе р-элементов Al, Si, P, Ga, Ge, As, мультиструктурированных по технологии «сверху-вниз».

Впервые предложена и развита модель информационной эволюции физико-химических процессов в мультиструктурных диссипативных средах, проведено их исследование в рамках приближения клеточных автоматов средствами компьютерного эксперимента.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработан мультимедийный программный комплекс «Компьютерная нанотехнология», автоматизирующий расчет энергии связи всех типов межатомных взаимодействий в мультиструктурированных наноматериалах, а также компьютерный эксперимент при моделировании процессов информационной эволюции мультиструктурных сред в диссипативных процессах. Практический интерес для нанотехнологии представляют полученные в работе оценки энергетических характеристик для процессов наноструктурирования, критических тем-

ператур и характера упорядочений в конкретных системах В, С, N Al, Si, P, Ga, Ge, As.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Иерархическая модель физико-химического строения мультиструктур наноматериалов, включающая в себя три уровня функциональных элементов: атом, наночастица, фаза и два уровня сил связей: силы когезии и силы адгезии наночастиц.

2. Потенциалы сил связи для когезионных и адгезионных взаимодействий и физико-химическая модель формирования атомами углерода, а также бора и азота магнито- и атомно-упорядоченных нанослоев в условиях парофазного криогенного синтеза по технологии «снизу-вверх».

3. Потенциалы сил связи и физико-химическая модель формирования атомами углерода наночастиц по технологии «снизу-вверх» в присутствии атомов группы железа в качестве катализаторов.

4. Потенциалы сил связи для когезионных и адгезионных взаимодействий в наноматериалах, мультиструктурированных по технологии «сверху-вниз», на основе р - элементов III-IV-V групп третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева: Al, Si, P, Ga, Ge, As.

5. Физико-химическая модель процессов информационной эволюции диссипативных сред наноматериалов, их закономерности, полученные на основании результатов компьютерного эксперимента.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации были доложены на: IV Международной конференции «Computer-aided design of advanced materials and technologies», Томск (Россия), 1995 г.; III Международной конференции и школе-семинаре «Эволюция дефектных струй в конденсированных средах», Барнаул (Россия), 1996 г.; Межрегиональной конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры», Красноярск (Россия), 1996 г.; II Международной научной конференции «Engineering and functional materials», Львов (Украина), 1997 г.; IV Международной конференции и школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (Россия), 1998 г.; V Международной конференции и школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (Россия), 2000 г.; Международной конференции «Electronics materials & E-MRS 2000», Страсбург (Франция), 2000 г.; Международной конференции «Engineering and technological sciences», Пекин (Китай), 2000 г.; Международной конференции «The European materials conference E-MRS 2001: Symposium A «Computational material science across time and length scales», Страсбург (Франция), 2001 г.; Международной конференции «The European materials conference E-MRS 2001: Symposium S «Current trends in nanotechnologies: from materials to systems», Страсбург (Франция), 2001 г.; VI-Международной конференции и школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул (Россия), 2001 г.; VIII Международной конференции «Hydrogen materials science and chemistry of carbon

panomaterials ICNMS'2003», Судак (Украина), 2003 г.; Международной конференции «The European materials conference E-MRS 2004: Symposium F «Supramolecular approaches to organic electronics and nanotechnology», Страсбург (Франция), 2004 г.; Международная конференция «II Conference of the asian consortium for computational materials science» Новосибирск (Россия), 2004 г.; VIII Международная конференция по физике твердого тела, Алматы (Казахстан), 2004 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 37 работ: из них 16 статей (5 в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах), а также 21 тезисов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы (167 наименований). Работа изложена на 180 страницах, включая 28 таблиц, 35 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальные вопросы современной теории строения вещества, переживающей новый этап развития в связи с открытием наносистем, лежащих на стыке макромира фаз и микромира атомов. Отмечено, что наносистемы имеют особые свойства и формируются сложными физико-химическими процессами. Они способны не только к обмену энергией и веществом, но и информацией, обладают функциями памяти, самоорганизации и адаптации. Показана востребованность в современной физической химии применения компьютерных методов к определению характеристик мультиструктурного строения наноматериалов. Представлены основные характеристики диссертационной работы.

В первой главе, посвященной обзору проблемы исследования мультиструктур наноматериалов, констатировано наличие двух направлений теоретических исследований: развитие общих концепций и применения их для конкретного расчета мультиструктур на основе методов компьютерного моделирования. На основании работ по использованию для изучения наночастиц современных теорий функционала плотности, квантовой топологии плотности, квантово-полевой химии сделан вывод о том, что возникли два диаметрально противоположных подхода к построению теории наноматериалов со стороны физической химии фаз «сверху» и со стороны квантовой химии молекул «снизу». Вместе с тем, экспериментально обнаруженные уникальные свойства наночастиц указывают на то, что специфика их строения кардинально отличается от строения, как молекул, так и фаз. Поэтому актуальны разработки фундаментальных теоретических концепций, в рамках которых возникала бы целостная иерархическая теория строения мультиструктур вещества, включающая наночастицы как особый уровень функциональной организации вещества наряду с атомным и фазовым. Из проведенного обзора расчетов кластеров и наносистем трех триад р- элементов (B, C, N), (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) сделан вывод, что проведенные до настоящего времени исследования имеют в ос-

новном бессистемный характер. На основании обзора дана постановка задач диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены физико-химические аспекты электронной теории мультиструктур наноматериалов. Рассмотрение электронного строения вещества на основании модели неоднородного электронного газа достаточно для обоснования существования фундаментальной атомной структуры материалов, связанных химическими силами когезии (рис. 1а). Показано, что обоснование существования кроме атомной структуры иных масштабных мультиструктур (наночастицы, фазы) требует выхода за рамки модели неоднородного электронного газа путем учета двухкомпонентности неоднородной электронной плазмы конденсированного состояния: компоненты неоднородного электронного газа и роевой компоненты (рис. 1б).

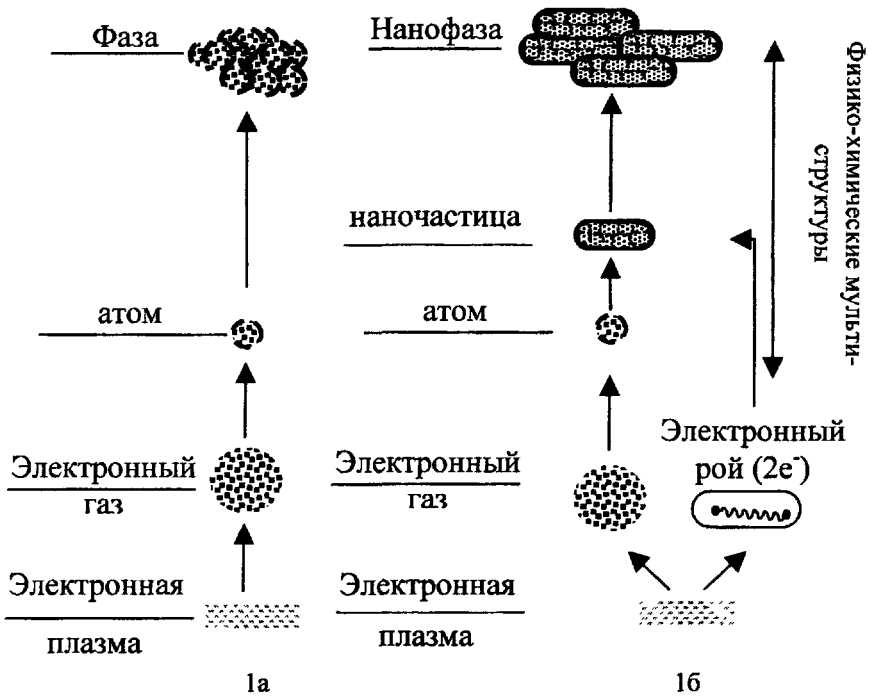


Рис.1. Схематическое представление моделей строения материалов (1а) и наноматериалов (1б).

Роевая компонента электронной плазмы отвечает за крупномасштабные изменения строения основной газовой электронной компоненты в силу того, что электронные пары имеют конечную протяженность в пространстве. Эта протяженность определяется конечностью радиуса квантовой когерентности волновой функции электронной пары вследствие конечности скорости пере-

дачи сигнала, квантовых и тепловых флуктуации энергии электронов внутри пары. Полученные в работе оценки предельной протяженности роя электронов в зависимости от уровня флуктуации энергии показывают, что она достигает десятков нанометров при флуктуациях энергии в материале, сравнимых с энергией разрыва одной химической связи (100 кДж/моль). Это типичный масштаб наночастиц в мультиструктуре.

Двухкомпонентность электронной плазмы позволяет обосновать квантово-топологический подход к определению строения наноматериалов с помощью мультиструктурного графа, который объединяет два уровня связей: атомный граф топологических  $\alpha$ -связей внутри наночастицы ( $\alpha$ -граф Бейдера) и граф топологических  $\beta$ -связей между наночастицами внутри их кластеров и нанофаз ( $\beta$ -граф склеек наночастиц). Уровни  $\alpha$ - и  $\beta$ -структур отвечают двум различным механизмам возникновения химических связей в веществе. Одни связи формируются за счёт а-сил когезии внутри наночастиц, другие за счёт  $\beta$ -сил адгезии между наночастицами. На рис. 2 представлены два графа: сил когезии атомов внутри наночастицы (граф  $\alpha$ -связей) и сил адгезии между наночастицами (граф  $\beta$ -связей). Индексом  $\gamma$  отмечены физические необменные взаимодействия между наночастицами внутри фазы наноматериала.

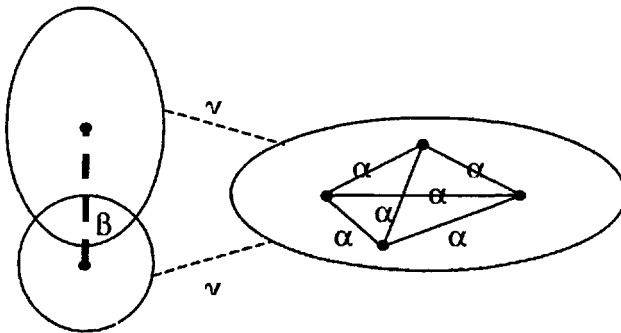


Рис.2. Топологические элементы мультиструктур наноматериалов и их связи: обменные  $\beta$ -связи адгезии наночастиц; физические  $\gamma$ -связи наночастиц, меж-атомные  $\alpha$ -связи когезии атомов внутри наночастицы.

Свойство электронного газа эффективно уплотняется вблизи ядер, понижая кулоновскую энергию вещества, лежит в основе природы химической связи. Различие между механизмами когезионных и адгезионных сил связи состоит в участии роевой компоненты электронной плазмы. В случае сил адгезии электронный рой запирает и поджимает неоднородный газ электронов к ядрам внутри области занятой электронной парой. В результате возникает рост сил когезии внутри наночастицы и обрыв сил когезии между наночастицами. Два структурных уровня когезионных и адгезионных связей имеют фундаментальный характер и образуют основу для формирования в заданных внешних условиях адаптивного физико-химического строения материала в



виде иерархической мультиструктуры, имеющей формулу: «атом» - « $\alpha$  - граф сил когезии» - «наночастица» - « $\beta$  - граф сил адгезии» - «фаза»

Схема топологического строения мультиструктур наноматериалов, включающая в себя три уровня элементов: атом, наночастица, фаза и два уровня сил связей:  $\alpha$  (когезия),  $\beta$  (адгезия), показана на рис. 3.



Рис. 3. Схема топологического строения мультиструктур наноматериалов.

Из рис. 3 видно, что отсутствие роевой компоненты электронной плазмы конденсированного состояния приводит к исчезновению функционального уровня наночастиц и  $\beta$  - графа их адгезионных сил связи. В результате мультиструктура вырождается в двухуровневую модель: атомы и фазы (рис. 1а).

В физико-химических расчетах обычно используются не силы связи, а их потенциалы, имеющие смысл энергии связи атомов в веществе. При этом под энергией связи понимается разность полных энергий основного состояния заданной системы связанных атомов и стандартной конфигурации изолированных атомов, находящихся в основном состоянии. В этом случае основной вклад в полную энергию связи вещества от атомов оказывается учтенным при расчете характеристик основного состояния изолированных атомов. В большинстве случаев хорошим приближением для распределения электронной плотности в веществе является суперпозиция плотностей изолированных атомов в основном состоянии. В связи с этим, расчет потенциалов сил межатомного взаимодействия начинается с вариационного расчета характеристик изолированных атомов. Расчет потенциалов сил связи проводился методом орбитально-оболочечного функционала плотности (ООФП). В этом методе используются следующие расчетные формулы.

Расчет энергии основного состояния системы наночастиц ( $\tau = 1, 2, \dots, M$ ) проводится по формуле:

$$E = E^Q + \sum_{m=1}^M E_m, \quad (1)$$

где первое слагаемое в правой части формулы - это электростатическая энергия наносистемы, а под знаком суммы стоят неэлектростатические энергии  $m$  - той наночастицы, рассчитываемые в виде суммы двух вкладов

$$E_m = E_m^U + E_m^G. \quad (2)$$

В (2) слагаемые в правой части - это потенциальная и кинетическая энергии. Они задаются как функционалы орбитальных плотностей  $\{n_{\nu}(\mathbf{r},s), \nu = 1, \dots, N\}$  электронных квазичастиц и  $(n, l, m, \sigma)$ -спин-орбиталей электронных оболочек f-атомов рассматриваемого блоке ( $f = 1, 2, \dots, B_m$ ) в виде:

$$E_m^U = -K_x \sum_{f=1}^{B_m} \sum_{s=1/2}^{-1/2} \int d\Omega \left[ n^{4/3} - \sum_{\nu=1}^N \sum_{nlm\sigma} n_{\nu, nlm\sigma}^{4/3} \right] - \quad (3)$$

$$-K_h \sum_{\nu=1}^N \sum_{s=1/2}^{-1/2} \iint d\Omega d\Omega' \frac{n_{\nu}(r,s)n_{\nu}(r',s)}{|r-r'|},$$

$$E_m^G = \sum_{f=1}^{B_m} \sum_{s=1/2}^{-1/2} \int d\Omega \sum_{nlm\sigma} \left\{ K_{rad} r_f^4 \left[ \eta_{nlm\sigma}^2 n_{nlm\sigma} + \eta_{nlm\sigma}^2 n_{nlm\sigma}^2 \right. \right. \quad (4)$$

$$\left. \left. \left[ n_{nlm\sigma}^3 - \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma}^3 \right]^{1/3} \right\} + K_{rot} n_{nlm\sigma} \frac{l(l+1)}{r_f^2} \right\} +$$

$$+ K_{tr} \left[ n \right]_{tr} + K_w \sum_{s=1/2}^{-1/2} \sum_{\nu=1}^N \int d\Omega (\nabla n_{\nu})^2 / n_{\nu}.$$

Здесь  $K_x = (3/4)(6/\pi)^{1/3} e^2$ ,  $K_h = e^2/2$  — силовые константы обменно-корреляционного взаимодействия, выраженные через элементарный заряд.

$$K_{rad} = (2\pi)^4 \left( \hbar^2/2m \right), K_{rot} = \left( \hbar^2/2m \right), K_{tr} = (3/5)(6\pi^2)^{2/3} \left( \hbar^2/2m \right), \quad -$$

$$K_w = (1/4) \left( \hbar^2/2m \right)$$

константы «жесткости» кинематических связей электронных квазичастиц с оболочками атомов при их радиальном, ротационном движении внутри атома и трансляционном движении в электронной среде, соответственно.

Функционал трансляционной кинетической энергии электронного газа имеет зависимость от типа сил связи. Для атома внутри наночастицы с металлическим типом связи - это известный функционал кинетической энергии неоднородного электронного газа в приближении «слабой связи»:

$$t_{tr} [n] = \left\{ \sum_{nlm\sigma} \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma} \right\}^{5/3} - \sum_{nlm\sigma} \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma}^{5/3}$$

Для атома внутри наночастицы с ковалентным типом а-связи, а также для атомов, лежащих на границе между соседними наночастицами с адгезионным типом  $\beta$ -связи, применим функционал кинетической энергии неоднородного электронного газа в приближении «сильной связи»:

$$r[n] = \sum_{nlm\sigma} \left\{ \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma}^{5/3} \right\} - \sum_{nlm\sigma} \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma}^{5/3}$$

В формулах (3), (4)  $n(r,s)$  - полная электронная плотность, где  $r,s$  - радиус-вектор положения и проекция спина электрона в газе. В них представлены также парциальные вклады в заполнение состояний атомных оболочек с квантовыми числами  $(n,l,m,\sigma)$  электронных спин-орбиталей. Последние являются вариационными параметрами электронного термина связи:

$$n_{nlm\sigma}(r,s) = \sum_{\nu=1}^N n_{\nu, nlm\sigma}(r,s). \quad (5)$$

В формуле (4) электронно-газовые основные оболочки атомов представлены эффективными электронными распределениями Гомбаша вида

$$\eta_{nlm\sigma}(r,s) = \sum_{n=l+1}^{n-1} k_{n'l} \cdot n_{nlm\sigma}(r,s), \quad (6)$$

$$k_{n'l} = 1 + [1 + (n-l)]/4$$

функции Гомбаша имеют стандартный вид:

$$n_{f, nlm\sigma}^g(r,s) = \sigma(s) A_{nl} r_f^{k_{nl}-2} \exp(-\lambda_{nl} r_f) \quad (7)$$

где введены вариационные параметры:  $k_{nl} - 2,3,\dots$  - эффективные удвоенные орбитальные квантовые числа и эффективные удвоенные экранированные заряды ядра -  $\lambda_{nl} > 0$ , заданные для каждой  $nl$ -подоболочки  $f$ -атома.

В случае  $\alpha$ -связи когезии атомов внутри наночастицы радиус сферы действия основных обменных псевдопотенциалов лежит на сферической границе основной и валентной частей электронного газа внутри топологического атома плотности. Он совпадает с радиусом максимума радиальной плотности валентных оболочек инфинитного атома. Когезионный радиус фактически является ковалентным радиусом атома. Для расчета энергии когезии ковалентного типа необходимо использовать функционал «сильной связи», в случае металлического типа - функционал «слабой связи».

Для  $\beta$ -связи адгезии между наночастицами радиус обрезания сферы действия атомных обменных псевдопотенциалов электронного газа лежит на границе устойчивости внешних оболочек атомов. Он задается положением запирающего кинка электронного роя на границе наноатома. Для расчета энергии химической адгезии между наночастицами необходимо использовать функ-

ционал «сильной связи». Адгезионный радиус фактически является ван-дер-ваальсовым радиусом атома.

В третьей главе изложены результаты расчета потенциалов сил когезии и адгезии мультиструктур наноматериалов на основе В, С, N. Расчет проведен вариационным методом ООФП. Потенциалы сил связи в наночастицах углерода в расчете на С-С связь показаны на рис. 4.

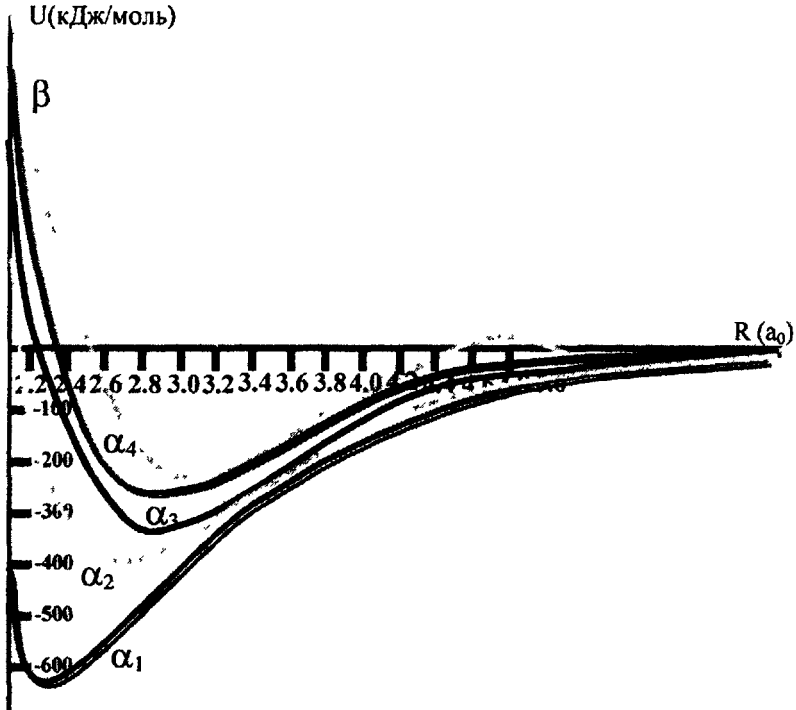


Рис.4. Межатомные наночастичные потенциалы сил когезии в расчете на диаметр  $C_2$  различных типов и порядков связи атомов углерода. Обозначения типов связи:  $\alpha_1$  - наномолекула,  $\alpha_2$  - связь в нанокарбине ( $sp$ -гибридизация),  $\alpha_3$ -связь в нанографите ( $sp^2$ -гибридизация),  $\alpha_4$  - связь в наноалмазе ( $sp^3$ -гибридизация),  $\beta$  - адгезионная связь между наночастицами.

Длина связи дальнего минимума энергии  $\beta_2$  сил адгезии соответствует экспериментальному межатомному расстоянию ван-дер-ваальсовой связи в соседних слоях графита. Короткодействующий потенциал  $\beta_1$  сил адгезии между соседними наночастицами — сильный контактный потенциал. Активационный барьер между двумя минимумами адгезионной связи  $\beta_1$  и  $\beta_2$  при сближении атомов углерода составляет 15.0 кДж/моль. В табл. 1 приведены рассчитанные значения равновесных параметров межатомных потенциалов коге-

зии атомов внутри наночастиц углерода с различной структурой и потенциалов адгезионных  $\beta$ -связей между наночастицами.

Физико-химические механизмы криогенных нанотехнологий по-атомной сборки «снизу-вверх» нанофаз углерода рассмотрены на примере парофазного синтеза. Переход от  $\beta$ -терма адгезии к  $\alpha$ -терму когезии в системах атомов углерода при их соконденсации на криогенных подложках происходит активационным путем. Высота барьера составляет 0.25 кДж/моль. В тоже время высота активационного барьера, разделяющего минимумы энергии  $\beta$ -сил адгезии почти на два порядка выше и его преодоление требует почти двукратного сближения атомов углерода до расстояний около 0.23 нм. Отсюда следует, что вероятность прохождения реакции по-атомной сборки наночастиц углерода по маршруту:  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  мала, по сравнению с вероятностью прохождения по маршруту:  $\beta_2 \rightarrow \alpha$ . Это означает, что атомизированные пары углерода при обычных температурах соконденсации около 77 К могут классическим термоактивационным путем объединятся в наномолекулярные цепи  $C_n$ . Далее замыкание цепочек  $C_n$  в кольца, а затем формирование на их основе слоев нанографита, слияние их в трехмерные структуры по типу фуллеренов, нанотубов, наноалмаза должно формировать наноматериалы углерода по-атомной сборкой «снизу-вверх». Итоговое распределение наночастиц по их формам (по  $\alpha$  - графам топологии Бейдера) будет определяться скоростью их роста. Равновесное распределение нанофаз углерода должно установиться в соответствие с их термодинамическими потенциалами.

Таблица. 1

Равновесные параметры потенциалов сил связи в наночастицах углерода в расчете на C-C связь, U - энергия связи; R- равновесная длина связи;  $\nu_0$ - нулевая частота колебаний связи. Обозначения: теория (т), эксперимент (э).

Тип связи	U <sub>т</sub> кДж/моль	U <sub>э</sub> кДж/моль	R <sub>т</sub> нм	R <sub>э</sub> нм	$\nu_{0т}$ см <sup>-1</sup>	$\nu_{0э}$ см <sup>-1</sup>
$\alpha_1$ наномолекула	612.0	602.3	0.124	0.124	2204	1854
$\alpha_2$ нанокарбин	380.2	-	0.136	0.134	1544	-
$\alpha_3$ нанографит	316.5	-	0.142	0.142	1409	-
$\alpha_4$ наноалмаз	237.4	-	0.150	0.154	1319	-
$\beta_1$ адгезионная	164.1	-	0.158	-	1120	-
$\beta_2$ адгезионная	0.7	-	0.302	0.317	77	-

В соответствие с рассчитанными энергиями когезии в парном приближении были оценены внутренние энергии связи в расчете на атом в зависимости от форм  $\alpha$  - графов топологии Бейдера наночастиц. Они приведены для наноалмаза и нанографита и сопоставлены с экспериментальными энергиями связи для кристаллов алмаза и графита в таблице 2.

Из сравнения нанографита и наноалмаза видно, что суммарные энергии их связи близки между собой. При этом основной одинаковый вклад (~74% ) в энергию  $\alpha$ -сил когезии дают первые координационные сферы. Для

нанотехнологий по-атомной сборки «снизу-вверх» важной особенностью является то, что роль вторых и третьих координационных сфер в наноалмазе и графите разная. Поэтому существенное ветвление процессов формирования наноалмазов и графита начинается только на стадиях формирования второй и третьей координационных сфер внутри наночастиц.

Таблица.2

Энергии связи  $E_1$  в расчете на атом в графите и алмазе в зависимости от числа учтенных координационных сфер  $Z_1$ .

Структура	$E_1(Z_1)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_2)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_3)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_\infty)$ , кДж/моль
Графит (теор.)	474.9	607.0	639.2	-
Графит (эксперим.)	-	-	-	697.6
Алмаз (теор.)	474.8	636.8	638.8	-
Алмаз (эксперим.)	-	-	-	693.8

Каталитическое действие атомов металлов на рост углеродных нанотрубок и наночастиц в криогенном парофазном синтезе было исследовано на примере атомов группы железа. В результате расчета потенциалов сил адгезии между наночастицами C, C<sub>6</sub>, Fe, Co, Ni методом ООФП было показано, что отличие  $\beta$ -сил адгезии атомов переходных металлов между собой и с углеродом от аналогичных сил между атомами углерода состоит в том, что отсутствуют два минимума, разделенных активационным барьером. Энергия  $\beta$ -связи атомов металлов, как между собой, так и с углеродными атомами монотонно убывает с ростом порядкового номера элемента - от железа к никелю. При этом равновесная длина связи монотонно увеличивается.

Энергия адгезии атомов железа между собой намного превосходит их энергию адгезии с молекулой графита, в то время как они примерно одинаковы для атома кобальта и, наоборот, энергия адгезии атома никеля существенно ниже энергии адгезии атома никеля и графита. Для атомов железа должны идти в основном процессы кластеризации металла и образование наночастиц железа, отслоенных от фрагментов материала, содержащих кольцевые молекулы графита. В результате возникнут компактные островковые кластеры атомов железа, капсулированные графитными углеродными оболочками. Для атомов кобальта идут процессы произвольной кластеризации и декластеризации, как между самими атомами металла, так и с графитом. В результате могут идти процессы образования трубчатых наноструктур углерода. Для никеля идут процессы захвата одиночных атомов кольцевыми частицами графита и их полное капсулирование. В результате должны возникнуть кластеры бисендвичевого типа, диспергированные в матрице графита. Проведенный расчёт показывает, что только в среде с атомами кобальта на криогенных

подложках из графита может произойти синтез наноструктур трубчатого углерода. Это согласуется с экспериментом.

В работе рассмотрена квантово-статистическая модель процессов упорядочения и расслоения в атомарно-диспергированных криогенных монослоях углерода и в двухкомпонентной системе наночастиц бора и азота с учетом спин-зависящих  $\beta$  - сил адгезии наночастиц. Проведенный расчет методом ООФП показал, что для  $\beta$  - сил адгезии состояние одинаково направленных спинов наночастиц углерода  $C^{\uparrow}-C^{\uparrow}$  энергетически менее выгодно, чем спиновая компенсация  $C^{\uparrow}-C^{\downarrow}$ . Как видно из таблицы 3 для ван-дер-ваальсового минимума энергии  $\beta$ -связи наночастицы  $C^{\uparrow}$  и  $C^{\downarrow}$  могут рассматриваться как два разных сорта магнитных наночастиц углерода.

Таблица 3

Рассчитанные параметры спин-зависящих потенциалов  $\beta$ -сил адгезии  $C$ .

Спиновое сост.	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ нм	$\omega_0$ см <sup>-1</sup>
$C^{\uparrow}-C^{\uparrow}$	0.02	0.376	13.6
$C^{\uparrow}-C^{\downarrow}$	0.68	0.302	77.1

В приближении регулярных растворов в модели Горского-Брэгга-Вильямса было получено, что на начальном криогенном этапе самоорганизации нанослоя углеродных атомов или системы бор-азот формирование плотноупакованного гексагонального ( $Z = 6$ ) атомного слоя энергетически невыгодно, так как для него нет антиферромагнитного порядка спинов наночастиц. В этих условиях «запрета по спину» наиболее стабильными являются квадратные решетки - зародыши плоскости растущего нанодиамаза ( $Z = 4$ ) и гексагональные решетки - зародыши плоскости растущего нанографита, нанотрубки, наночастицы ( $Z = 3$ ). Это способствует получению в дальнейшем соответствующих наночастиц. Температуры переходов в упорядоченное состояние лежат в диапазонах: 100-130 К для системы в-N и 110-170 К для углерода, что выше температуры жидкого азота (77 К), при котором обычно идет ПФС.

В главе 4 рассмотрены особенности межатомных потенциалов а-сил когезии атомов внутри наночастиц и Р-сил адгезии между наночастицами р-элементов III-IV-V групп третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Эти элементы широко применяются в нанoeлектронике и при создании функциональных наноматериалов Их кристаллы могут быть наноструктурированы с использованием технологий «сверху-вниз». При моделировании кристаллических наночастиц всех исследованных р-элементов были использованы их кристаллохимические модели. Металлические а-связи наночастиц задавались в характерной для металлических кристаллов ГЦК решетке. Ковалентные а-связи наночастиц задавались в структуре алмаза, имеющей ГЦК решетку с двухатомным базисом. Адгезионные  $\beta$ -связи между наночастицами рассчитывались для пары наночастиц.

Потенциалы сил когезии и адгезии наночастиц Al, Si, P, Ga, Ge, As в матрицах соответствующих вышеуказанным кристаллохимическим моделям на-

номатериалов были рассчитаны методом ООФП. В таблицах 4-6 представлены равновесные параметры:  $\alpha$ -когезионный радиус  $R_{in}$  атома и  $\beta$ -адгезионный радиус  $R_{out}$  наночастицы, энергия связи  $U_0$  и длина связи  $R_0$ . Приведенные расчетные данные позволяют выявить и структурировать закономерности в изменении параметров межатомных потенциалов. Они важны для анализа специфики физико-химических механизмов нанотехнологий получения мультиструктур наноматериалов из разных р-элементов.

Таблица 4

Топологические радиусы атомов и наночастиц групп и периодов р-элементов

Период	Группа	III	IV	V
3	$R_{in}$ , нм	0.137	0.123	0.110
4	$R_{in}$ , нм	0.148	0.135	0.123
3	$R_{out}$ , нм	0.209	0.215	0.214
4	$R_{out}$ , нм	0.210	0.223	0.230

Из сравнительного анализа табл. 4 следует наличие хорошо коррелированных закономерностей в изменениях топологических кристаллохимических характеристик атомов — ( $R_{in}$  и  $R_{out}$ ). Они описывают атомы в когезионных взаимодействиях внутри наночастиц и в адгезионных взаимодействиях между наночастицами. Видно, что обе характеристики монотонно изменяются слева направо вдоль периодов. Однако,  $\alpha$ -когезионный радиус, коррелирующий с табличным ковалентным радиусом атома, монотонно уменьшается, в то время, как  $\beta$ -адгезионный радиус, коррелирующий с ван-дер-ваальсовым радиусом атома, монотонно возрастает в обоих периодах. С ростом номера периода в каждой группе оба радиуса монотонно увеличиваются.

Несмотря на то, что при переходе от третьего к четвертому периоду оба радиуса атома каждого периода увеличиваются, обнаруживаются диаметрально противоположные тенденции для силовых характеристик  $\alpha$ -когезионных и  $\beta$ -адгезионных связей. Это видно из табл. 5 и 6.

Таблица 5

Равновесная энергия  $\alpha$ -связи (с- ковалентной, m- металлической) и адгезионной  $\beta$ -связи атомов различных групп и периодов

Период	Группа	III	IV	V
3	$U_{0\alpha}$ , кДж/моль	124.4	253.5	446.3
4	$U_{0\alpha}$ , кДж/моль	107.0	207.3	351.9
3	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	43.4	91.6	161.0
4	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	15.4	43.4	83.9
3	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	2.9	2.9	1.9
4	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	12.5	13.5	16.4



Для сил  $\alpha$ -связи внутри наночастиц когезия слабеет, так как энергия связи уменьшается, а длина связи, соответственно, увеличивается. Для сил  $\beta$ -связи между наночастицами адгезия усиливается: энергия связи растёт, длина связи, соответственно, уменьшается. Зато, при движении по периодам с ростом номера группы, несмотря на то, что радиусы атомов ( $R_{in}$ ,  $R_{out}$ ) ведут себя противоположным образом (табл. 4) обе силы связи в наноструктурах монотонно усиливаются.

Таблица 6  
Равновесная длина  $\alpha$ -связи (с- ковалентной, т- металлической) и адгезионной  $\beta$ -связи атомов различных групп и периодов

Период	Группа	III	IV	V
3	$R_{\alpha c}$ , нм	0.259	0.230	0.206
4	$R_{\alpha c}$ , нм	0.291	0.269	0.249
3	$R_{\alpha m}$ , нм	0.307	0.282	0.243
4	$R_{\alpha m}$ , нм	0.370	0.354	0.317
3	$R_{\beta}$ , нм	0.438	0.421	0.420
4	$R_{\beta}$ , нм	0.408	0.402	0.370

В пятой главе на основании свойств сил связи наночастиц рассмотрены физико-химические модели процессов эволюции мультиструктур наноматериалов. Эти процессы описаны с помощью информации. В отличие от энтропии, возникающей в качестве меры перехода динамического порядка в тепловой хаос при описании диссипативной эволюции, информация вводится как мера сложности, как динамического порядка, так и теплового хаоса. Она является универсальной величиной, измеряющей любой процесс эволюции в терминах перемещения его по координате «простое - сложное».

Информация эволюции наноматериалов задается сложностью мультиграфа, объединяющего  $\alpha$ -граф и  $\beta$ -граф сил связей наночастиц. Это позволяет рассматривать компьютерные нанотехнологии создания и модифицирования функциональных материалов как информационные технологии. При этом самоорганизацию и адаптацию таких материалов следует рассматривать как физико-химический процесс, входе которого вещество накапливает или утрачивает, передает или копирует информацию.

Изучение закономерностей информационных процессов в мультиструктурных наноматериалах симулировано в компьютерных экспериментах. Были определены две предельные физико-химические модели эволюции наноматериалов. Первая соответствует эволюция  $\beta$ -графа связей наночастиц при фиксированом  $\alpha$ -графе связей атомов внутри наночастиц, Вторая, наоборот, описывает эволюционные перестройки  $\alpha$ -графов внутренних структур наночастиц при заданной структуре  $\beta$ -связей.

В первой модели на основании анализа совместного действия вариационного принципа минимума энергии и стерических факторов, ограничивающих

максимальное число  $\beta$ -связей нанофаз получен закон, управляющий информационными процессами эволюции  $\beta$ -связей нанофаз. Рост числа  $b$   $\beta$ -связей понижает энергию адгезии нанофазы, поэтому вариационный принцип минимума энергии будет способствовать увеличению изотопического спина  $b \rightarrow b_{\max}$ . Максимальное число склеек  $b_{\max}$  определяется числом нуклеарности кластера наночастиц  $m$  и его геометрией  $g_m$ . Геометрия зависит от формы и размера химических наночастиц в составе кластера, а также от доступной кластеру пространственной полости внутри нанофазы термостатической системы. Для кластера с нуклеарностью  $m$  допускаются сдвиги изотопического числа лишь в ограниченной области переменной  $b$ :

$$b_{\min} \leq b \leq b_{\max}; b_{\min} = m-1; b_{\max} = b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/2; \quad (8)$$

при наличии в эволюции физико-химической тенденции к росту адгезии

$$b \rightarrow b_{\max}(m, g_m). \quad (9)$$

В силу (8) и (9) изменение информации нанофазы подчиняется закону:

$$I_{mb} \rightarrow I(b_{\max}(m, g_m)) = \text{Log}_2\{[m(m-1)/2]!\} - \text{Log}_2\{[m(m-1)/2 - b_{\max}(m, g_m)]!\} - \text{Log}_2\{b_{\max}(m, g_m)!\}. \quad (10)$$

Полученный информационный закон (10) эволюции кластеров не описывается универсальной формулой минимальности или максимальности информации в конечном изотопическом состоянии кластера наночастиц. Условие (10) можно переформулировать как условие «мини-макса» для информации в зависимости от размещения максимально возможного изотопического числа  $b_{\max}(m, g_m)$  по отношению к абсолютному максимуму информации кластера. Максимум приходится на середину интервала чисел  $b$   $[0, m(m-1)/2]$ . Поэтому, имеется только два случая:

$$I_{mb} \rightarrow I_{\max}(b_{\max}(m, g_m); b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/4; \quad (11)$$

$$I_{mb} \rightarrow I_{\min}(b_{\max}(m, g_m); b_{\max}(m, g_m) > m(m-1)/4. \quad (12)$$

Видно, что для случая (11) информационно-энергетический закон направляет процесс эволюции необратимо в сторону увеличения информации до максимально возможного значения  $I_{\max}$ . Для случая (12), наоборот, процесс идёт необратимо в сторону уменьшения информации до минимально возможного значения  $I_{\min}$ . Выбором интенсивных параметров термостата (температура, давление, химический потенциал, напряжённости различных внешних силовых полей), можно создать режим термостатического процесса нанокластерной самоорганизации, при котором информационная ёмкость всей системы будет выходить на максимум и поддерживаться устойчивой. Регулирование информационного режима процессов самоорганизации кластеров в тер-

мостатистических макросистемах химических наночастиц с целью повышения, понижения или стабильности информационной ёмкости нанокластеров представляют интерес для информационных технологий.

В случае эволюционных перестроек  $\alpha$ -графов внутренних структур наночастиц при заданной структуре  $\beta$  - связей в кластере для проведения компьютерного эксперимента использовался специально разработанный мультимедийный программный комплекс «NANOLIFE». В основе его лежит физико-химическая модель перестройки  $\alpha$ -графов для каждой наночастицы, входящей в состав данного кластера, за счет диссипативных процессов обмена энергией между соседними наночастицами через электронные «мостики» их  $\beta$ -связей. Каждая наночастица, характеризуется набором её  $\alpha$ -графов. Например, для наночастиц углерода их три: наноалмаз, нанографит, нанокарбин.

На основании виртуальных экспериментов с различными моделями эволюции топологических  $\alpha$ -графов внутренней структуры наночастиц в кластерах, отличающихся параметрами нуклеарности  $2 < m < 25$ , числом  $\beta$ -склеек, видом их матриц смежности, матриц давлений, матриц синапсов, нами были установлены информационные свойства эволюции. Показано, что в малых кластерах наночастиц возможны все известные типы эволюции нелинейных информационных сетей: 1) переход к режиму устойчивого аттрактора; 2) переход к би-стабильному режиму (колебания между двумя конфигурациями), 3) переход в автоволновой режим (циклические во времени изменения конфигурации), 4) переход в хаотический режим.

Исследование методом компьютерного эксперимента уже простейшей модели стохастической эволюции малых по нуклеарности кластеров наночастиц с тремя состояниями  $\alpha$ -графа внутренней структуры показал наличие информационного процесса, сложность которого имеет сходство с информационными процессами в нейрокомпьютерах. Сделан вывод о том, что для детального анализа закономерности этой эволюции требуется привлечение нейрокомпьютерной вычислительной техники.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что два структурных уровня сил когезии и адгезии имеют фундаментальный характер и образуют основу для формирования в заданных внешних условиях адаптивного физико-химического строения материала в виде иерархической мультиструктуры по формуле: «атом» - « $\alpha$ -граф сил когезии» - «наночастица» - « $\beta$ -граф сил адгезии» - «фаза».

2. Компьютерным моделированием показано, что на начальном криогенном этапе самоорганизации нанослоя углеродных атомов или системы атомов бор-азот формирование плотноупакованного гексагонального ( $Z_1=6$ ) атомного слоя энергетически невыгодно, так как запрещен антиферромагнитный порядок спинов наноатомов. В этих условиях «запрета по спине» наиболее стабильными являются квадратные решетки - зародыши растущего наноалмаза ( $Z_1=4$ ) и гексагональные решетки - зародыши растущего нанографита,

фуллеренов, нанотрубок ( $Z_1 = 3$ ), обеспечивающих получение наночастиц на начальном этапе.

3. Анализ фазовых переходов показывает, что наиболее выгодным является антиферромагнитный порядок спинов наноатомов, при котором происходит упорядочение нанослоя B-N или углерода. Температуры упорядочения попадают в область выше температуры жидкого азота (77 К).

4. Компьютерным моделированием показано, что в случае криогенного парофазного синтеза наноструктур углерода силы  $\beta$ -адгезии между атомами углерода и атомами переходных металлов группы железа селективно управляют процессами сборки углеродных наночастиц. Только с атомами кобальта на криогенных подложках из нанографита может произойти самосборка нанотрубок углерод?, Атомы железа должны давать агрегаты капсулированных нанографитом частиц металла, атомы никеля — супердисперсию бисандвичей атомов металла с нанографитом.

5. На основании расчетов методом функционала плотности выявлены и структурированы закономерности в изменении физико-химических параметров и свойств межатомных потенциалов  $\alpha$ -сил когезии атомов внутри наночастиц и  $\beta$ -сил адгезии между наночастицами всех р-элементов III-IV-V групп третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. При увеличении номера периода обнаружены противоположные тенденции для силовых характеристик:  $\alpha$ -силы когезии наночастиц ослабевают, (энергия связи уменьшается, а длина связи увеличивается), напротив,  $\beta$ -силы адгезии между наночастицами возрастают. При сдвиге по периодам с ростом номера группы, обе силы связи в наноструктурах монотонно возрастают.

6. На основании компьютерных экспериментов с различными моделями мультиструктур наночастиц были установлены информационные свойства их диссипативной эволюции. Показано, что в термостатистических макросистемах эволюция на уровне кластеров наночастиц подчиняется закону «минимакса» информации. Показано, что в кластерах наночастиц возможны все известные типы неунитарной эволюции, известные для информационных сетей: режимы устойчивого аттрактора; би-стабильности, автоволн, хаоса, поэтому выявление их закономерностей требуют для анализа привлечение мощной и адекватной компьютерной техники.

Матералы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Безносюк М.С. Компьютерная обработка многоямных потенциалов в методе функционала плотности // Computer-Aided Design of Advanced Materials: Тез. докл. 4 Межд. конф. - Томск ИФПМ СО РАН. -1995,- с. 110-111.
2. Безносюк М.С. Квантовая топология и классификация связей атомов со средой // Всероссийская студенческая конференция: Тез. докл. 5 конференции- Екатеринбург- 1995, с. 40.
3. Безносюк М.С, Мезенцев Д.А. Квантовое моделирование сильно-коррелированной электронной жидкости в приближении «желе»// Всероссий-

- екая студенческая конференция: Тез. докл. 6 конференции - Екатеринбург - 1996, с. 53-54.
4. Безносюк М.С., Мезенцев Д.А. Компьютерное моделирование нанокорпускул материалов // Эволюция деф структур в конд. средах.: Труды Межд. Школы - семинара - Барнаул: АГТУ .-1996.-е. 43-44.
  5. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Corpuscular electrons in nanoporous materials// Ультрадисперсные, порошки, материалы и наноструктуры : Матер, межрег. конф. с межд. уч. - Красноярск.-1996.-е. 88-89.
  6. Безносюк С.А., Безносюк М.С., Мезенцев Д.А. Электронная нанотехнология материалов// Известия АГУ.-т.1.-М1.-1996.-с.72-75.
  7. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Electron net-centric calculations in material CAD // Eng. and Functional. Materials : Proc. Of 2 Int. Sci. Conf. - Lviv - 14-16 October 1997 p. 57-58.
  8. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Electron swarming in carbon nanostructures // Int. Conf. on Advanced Materials 1C AM'97 : Book of Abstracts - Strasburg- 14-16 June 1997, A-30.
  9. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Electron swarming in atomic clusters and fullerenes // The 3rd Intern.Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC97 : Abstr. of Invited Lectures and Contributed Papers - St. Petersburg, Russia-1997, p. 227.
  10. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Electron swarming in nanostructures //IUMRS-ICA-97, OVTA: Abstracts and Program - Makuhari, Chiba, Japan, 1997, p. 576.
  11. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Computational nanotechnology of carbon // Int. Conf. CADAMT'97: Proceedings - Irkutsk-1997,257-258.
  12. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A., Oskorbin N.M, Net-centric calculations of nano-sized electron swarms in the frame of o (n) density functional method. // IV Int. Seminar- School "Evolution of defect Struct, in Cond. Matters : Abstracts - ASTU, Barnaul.- 1998.-p.47.
  13. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Electron swarming in carbon nanostructures // Carbon -V.36.-N5-6.-1998.-p. 717-719.
  14. Безносюк С.А., Безносюк М.С.Б Жуковская Т.М. Информация склеек и компьютерная нанотехнология вещества // Известия АГУ.-№(4)10.-1998-е. 43-45.
  15. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S. Mezentsev D.A. Electron swarming in nanostructures // Computational Material Science.-V. 14.- 1999.-p.209-214.
  16. Beznosyuk S.A., Mezentsev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Modeling of atomic cluster accumulation in C (BN)- Nanostructures // Int. Conf. E-MRS'99 : Book of Abstracts - Strasburg, 14 June 1999,1/P26.
  17. Beznosyuk S.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Intermolecular potentials and nanostructures of cryonic atomic-dispersed solutions of transition metals in carbon // Int. Meeting. MRS Spring99 : Abstracts - San Francisco, California, 1999, G1.4.

18. Beznosyuk S.A., Zhukovsky M. S., Zhukovsky T.M. Quantum field chemistry theory of friction forces and study of catalytic effects of transition metal atoms on the growth of carbon nanotubes// Int. Meeting. MRS Spring99: Abstracts - San Francisco, California, 1999, G7.4.
19. Безносюк С.А., Мезенцев Д.А., Жуковская Т.М., Жуковский М.С. Наноструктуры C(BN) как аккумуляторы атомов водорода. // VI Межд. Конф. Водородное материаловедение и химия гидридов металлов : Тез.докл. Кацивели, Ялта, Украина, 1999, p 252.
20. Beznosyuk S.A. Zhukovsky T.M, Zhukovsky M.S. Calculation of interatomic adhesion bonds in (B,C,N) clusters and nanostructures by approximating quasiparticle density method // Fullerenes and Atomic Clusters 4th Biennial International Workshop in Russia IWFAC'99 : Abstr. of Invited Lectures and Contributed Papers StPetersburg, Russia, - 1999.p. 137.
21. Безносюк С.А., Жуковский М.С. Компьютерное моделирование эволюции сотовых доменных наноструктур материалов // «Материалы второй краевой конференции по математике». Изд-во АГУ.-Барнаул.-1999 - с. 60.
22. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Влияние квантовой топологии кинематических связей на механизм наноструктурирования материалов // Изв. вузов. Физика.—2000. — Т.43. — N12. — С. 14-19.
23. Beznosyuk S.A., Zhukovsky T.M, Starostenkov, M.D., Zhukovsky M.S Many-body interatomic potentials in condensed state nanostructures.// Defect structures evolution in condensed matters V International Seminar : Book of abstracts - Barnaul: ASTU, 2000 p. 28-29.
24. Beznosyuk S.A., Zhukovsky T.M, Starostenkov, M.D., Zhukovsky M.S Quantum computer modeling of realistic many-body inter-atomic potentials in nanostructures by quantum topological methods of density functional theory // Int. Conf. on Electr. Materials & E-MRS : Book of Abstracts, Symp. E "Current trends in nanotech.", 2000.-E-1/P13.
25. Beznosyuk S.A. , Zhukovsky M.S Quantum topology of charge density and interatomic potentials in nanostructured carbone, aluminium and silicon materials // Int. Conf. on Engineering and Technological Sciences 2000. Session 3 - V.I Int. Symp. on Advanced Materials.-Chinese Academy of Engineering, : Proceedings.Beijing: New World Press. 2000.- p. 494-497.
26. Аулова И.В., Жуковский М.С, Колесников А.В., Мезенцев Д.А. Квантово-статистическая модель двумерных наноструктур криогенных растворов состава  $VxNi_{1-x}$  // Сб. работ «Моделирование и и физико-химические методы исследования в химии».Изд-во АГУ.-Барнаул.-2000 - с. 3-8.
27. Жуковский М.С, Мезенцев Д.А., Хорьяков С.В. Компьютерное моделирование наноструктур углерода в криогенных атомарно-диспергированных растворах Fe, Co, Ni // Сб. работ «Моделирование и и физико-химические методы исследования в химии».Изд-во АГУ.-Барнаул.-2000 - с. 34-39.
28. Безносюк С.А., Жуковский М.С, Жуковская Т.М., Колесников А.В., Мезенцев Д.А. Топологические и энергетические особенности потенциалов по-

зиционирования и транспорта в наносистемах. // Изв. вузов. Физика. — 2001. — Т.44. — N 2. — С.5-11.

29. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentsev D.A., Zhukovsky T.M., Zhukovsky M.S. Some theoretical foundations of computational material science across time and length scales // Computational material science across time and length scales: Book of Abstracts The European Materials Conf. E-MRS 2001 - Strasburg (France), - 2001, A16.

30. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentsev D.A., Zhukovsky T.M., Zhukovsky M.S. Dissipative processes of information dynamics in nanosystems // The European Materials Conf. E-MRS 2001, Symp. S «Current trends in nanotechnologies: from materials to system» - Strasburg (France) - 2001, SP16.

31. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Колесников А.В. Наноструктурная самоорганизация термостатистических систем химических частиц // Известия АГУ. — 2001. — N 3. — С. 7-11.

32. Безносюк С.А., Жуковская Т.М., Жуковский М.С., Колесников А.В., Мезенцев Д.А., Медведев Н.Н, Шошин А.А. Изучение нанотехнологических свойств допированных водородом супертонких плёнок оксидов металлов методами квантово-полевой химии и компьютерного моделирования // Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Тезисы докладов - Барнаул: АлтГТУ - 2001, с.76.

33. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentsev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Dissipative processes of information dynamics in nanosystems // Materials Science & Engineering C — 2002. — V.19. — N 1. — P. 91-94.

34. Beznosyuk S.A., Zhukovsky M.S., Kolesnikov A.V. Study of atom scale properties of hydrogen doped metal oxide nanofilms by quantum topology method and computer simulation // The European Materials Conf. E-MRS 2002 Symp. K "Thin Film Materials for Large Area Electronics"-K : Book of Abstracts - Strasburg (France)-2002, K12.

35. Beznosyuk S.A., Mezentsev D.A., Zhukovsky M. S., Zhukovsky T.M. Quantum topology and computer simulation of confined hydrogen atom inside spherical-form gap / Proceedings of VIII International Conference on Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials ICHMS'2003 - Sudak - Crimea - Ukraina, 2003. P. 200-201.

36. Beznosyuk S.A., Mezentsev D.A., Novozhenov V.A., Zhukovsky M. S., Zhukovsky T.M. Open electronic states of embedded hydrogen atom in nanosystem // Second conference of the Asian consortium for computational materials science ACCMS-2 : Abstracts - Novosibirsk (Russia), 2004. P. 90.

37. Beznosyuk S.A., Mezentsev D.A., Novozhenov V.A., Zhukovsky M. S., Zhukovsky T.M. Supramolecular electronic states of embedded hydrogen atom // VIII Int. conference Solid State Physics: Abstracts - Almaty (Kazakhstan), 2004. P. 299-300.

№18195

РНБ Русский фонд

2005-4

15162

Подписано в печать 29.09.2004. Формат 60x84/16. Объем 1 п.л.  
Бумага писчая. Печать офсетная. Тираж 100 экз. Заказ 322  
Типография Алтайского государственного университета:  
656049, Барнаул, ул. Димитрова, 66.