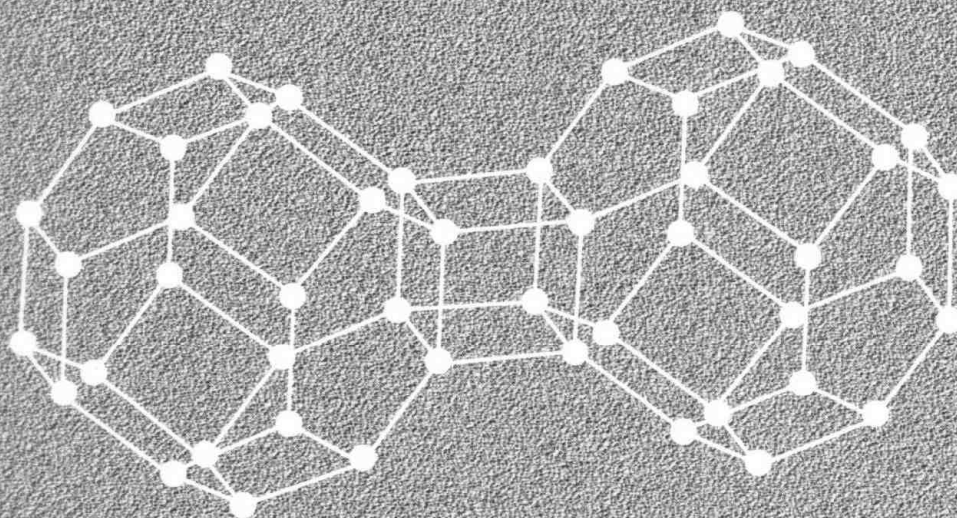


В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ



Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)

538.9
Г818

В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ**

Монография

Челябинск
Издательство ЮУрГУ
2012

УДК 538.9+548.0
Г818

*Одобрено
учебно-методической комиссией физического факультета*

*Рецензенты:
д.ф.-м.н., проф. Л.А. Песин, д.ф.-м.н., проф. В.М. Чернов*

Грешняков, В.А.
Г818 Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2012. – 150 с.

ISBN 978-5-696-04272-5

В монографии изложена схема классификации алмазоподобных фаз, содержащих углеродные атомы с одинаковой степенью гибридизации, близкой к sp^3 . Приведен обзор исследований структуры и свойств таких фаз. Представлены результаты расчетов структурных параметров и некоторых свойств для двадцати шести алмазоподобных фаз. Выполнен анализ взаимосвязи структурных характеристик и свойств, а также рассмотрены возможные способы их синтеза и практического использования.

УДК 538.9+548.0

ISBN 978-5-696-04272-5

© Издательство ЮУрГУ, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные алмазоподобные фазы – это фазы, состоящие из углеродных атомов, в которых каждый атом, как в алмазной структуре, образует четыре σ связи с соседними атомами. Эти фазы можно разделить на две группы: в фазах первой группы все атомы имеют одинаковую степень гибридизации, близкую к sp^3 и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. У другой группы фаз состояния гибридизации атомов также близкие к sp^3 , но кристаллографически не эквивалентные. Фазы первой группы являются основными и их количество должно быть ограничено, число фазы второй группы огромно и вряд ли может быть классифицировано. Поэтому в дальнейшем ограничимся рассмотрением алмазоподобных фаз только первой группы.

Первая, основная из алмазоподобных фаз – **кубический алмаз**, являющийся одной из трех основных аллотропных модификаций углерода, и встречающийся в природе. Искусственные кристаллы алмаза были впервые синтезированы в 1955 [1,2]. В кристаллах алмаза все атомы углерода образуют по 4 ковалентные сигма связи (с валентным углом $109,47^\circ$) с соседними атомами и находятся в состоянии sp^3 гибридизации. Все атомные позиции в алмазной структуре являются кристаллографически эквивалентными. Структура алмаза состоит из двух взаимопроникающих идентичных гранецентрированных кубических решеток, смещенных одна относительно другой вдоль пространственной диагонали куба на расстояние, соответствующее длине углерод-углеродной связи, и образующих одну гранецентрированную решетку с базисом, содержащим два атома с координатами (0, 0, 0) и (1/4, 1/4, 1/4) [3]. Элементарная кубическая ячейка структуры алмаза представлена на рис.2. Пространственная группа симметрии – $Fd\bar{3}m$. Постоянная решетки (ребро куба элементарной ячейки) равна 3,567 Å [4], а на каждую элементарную кубическую ячейку приходится по 8 атомов. Расчетная плотность алмаза – 3,516 г/см³. Кубический алмаз является полупроводником с большой шириной запрещенной зоны 5,48 эВ при комнатной температуре [4]. Алмаз имеет самый высокий среди всех известных кристаллических соединений модуль объемной упругости, который равен 442 ГПа [5]. Сублимационная энергия (энергия атомизации) алмаза составляет 170 ккал/моль [4,6]. Алмаз обладает высокой теплопроводностью, превышающей теплопроводность серебра и меди, которая находится в диапазоне значений 900-2300 Вт/(м·К) (при 300 К) [7]. При комнатной температуре и нормальном давлении алмаз метастабилен. Однако превращение алмаза в графит наблюдается только при температурах выше 1700 К в вакууме или в инертной атмосфере [4].

Кроме кубического алмаза (политип 3C) экспериментально и теоретически исследован ряд гексагональных политипов алмаза, из которых наиболее известным является 2H политип – **лонсдейлит** [8-11]. Лонсдейлит впервые был синтезирован Банди и Каспером из графита при постоянном давлении 13 ГПа и температуре $> 1000^\circ\text{C}$ [8]. Кроме того, 2H политип алмаза был обнаружен в остатках метеоритов [12] и межпланетной пыли [13]. Гексагональная элементарная ячейка лонсдейлита имеет параметры $a=2,52$ Å, $c=4,12$ Å и

содержит 4 атома [8], плотность данной фазы составляет $3,51 \text{ г/см}^3$, что фактически соответствует плотности алмаза. Пространственная группа симметрии – $R\bar{6}_3/mmc$. В работе [11] были теоретически определены ширина запрещенной зоны лонсдейлита (3,5 эВ) и его объемный модуль (446,49 ГПа). Среди всех политипов алмаза только лонсдейлит (наряду с кубическим алмазом) содержит атомы, находящиеся в эквивалентных кристаллографических состояниях.

Третьей из синтезированных алмазоподобных фаз является **полимеризованный кубический фуллерит C_{24}** (ПКФ C_{24}). Впервые эту фазу получили Ауст и Дрикамер из обычного графита при низких температурах ($T = 77$ и 296 К) и давлении $P > 15 \text{ МПа}$ [14]. Элементарная ячейка фазы относится к кубической сингонии с постоянной решетки $a=5,545 \text{ \AA}$ и числом атомов $Z=24$ [14], плотностью фазы $\rho=2,80 \text{ г/см}^3$. Впервые интерпретация структуры этой фазы, как фазы, состоящей из структурных элементов C_{24} , была предложена в работе [15]. Теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны для этой фазы составила 1,6 эВ, объемный модуль – 196 ГПа [16].

Отметим, что структурным элементом данной фазы, кроме фуллереноподобных молекул C_{24} и C_{48} , также является углеродный каркас молекулы кубана C_8H_8 . По этой причине ПКФ C_{24} может считаться не только фазой полимеризованных фуллеритов C_{24} или C_{48} , но и структурной разновидностью суперкубана [17].

Углеродная C_8 фаза высокой плотности (BC8) – четвертая из алмазоподобных фаз исследованная экспериментально. Эта фаза была синтезирована Джонстоном и Хоффманом в результате осаждения углерода из плазмы [18], а также исследовалась теоретически [6,19-22]. C_8 фаза является структурным аналогом ранее синтезированной кремниевой BC8 фазы (Si III) [23]. Кубическая элементарная ячейка этой фазы имеет параметр $a=4,293 \text{ \AA}$ и содержит 16 атомов [18]. Соответствующая плотность BC8 фазы – $4,033 \text{ г/см}^3$, которая более чем на 13% превосходит плотность кубического алмаза. Пространственная группа симметрии – $Ia\bar{3}$. Теоретически рассчитанный объемный модуль BC8 – 350 ГПа [22].

Ряд алмазоподобных фаз был предсказан в результате теоретического анализа, их структура и свойства были рассчитаны теоретически.

Первая из таких фаз – **суперкубан**. Эта алмазоподобная фаза была предложена Бардетом и Ли в работе [24]. Структуру суперкубана можно представить в виде сшитых углеродных каркасов молекул кубана, которые были синтезированы Итоном и Колем [25,26] так, что кубические каркасы молекул оказываются соединенными между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей куба. На элементарную кубическую ячейку приходится 16 атомов.

Четыре алмазоподобные фазы были предложены и теоретически исследованы Боманом и Гальвао в работе [27]: 8-тетра(2,2)тубулан, 16-тетра(2,2)тубулан, 12-гекса(3,3)тубулан и 24-гекса(2,0)тубулан. Модельно эти фазы получаются в результате продольной сшивки жгутов однослойных углеродных нанотрубок

(УНТ) одинаковой хиральности – (2,2), (3,3) и (6,0). Рассмотрим подробнее каждую из этих фаз.

Модельно структуру кристаллической решетки **8-тетра(2,2)тубулана** (ректангулан, ВСТ С4) можно получить путем продольной сшивки креслообразных углеродных нанотрубок (2,2) [27]. Элементарная ячейка этой фазы тетрагональная с параметрами $a=4,283 \text{ \AA}$ и $c=2,540 \text{ \AA}$ [27], содержит 8 атомов, пространственная группа симметрии – $I4/mmm$. Плотность ректангулана оказалась равной $3,425 \text{ г/см}^3$, что на 4,6% меньше плотности алмаза. Особый интерес представляют прочностные характеристики ректангулана – теоретически определенный объемный модуль упругости составил 403 ГПа [27], что всего лишь на 6,8% меньше значения для алмаза. В более поздних работах [28,29] было установлено, что 8-тетра(2,2)тубулан должен быть полупроводником с шириной запрещенной зоны $\sim 2,3 - 2,59 \text{ эВ}$. В работах [30,31] было установлено, что ректангулан может быть синтезирован из графита при низкой температуре и давлении больше, чем 18,6 ГПа. В работах [32-35] была экспериментально получена прозрачная алмазоподобная фаза (квази-лонсдейлит) из графита при высоком давлении (18 ГПа) и комнатной температуре, которая обратно преобразуется в графит при давлении примерно 2 ГПа. Структура этой фазы состоит из чередующихся слоев лонсдейлита и ректангулана [36]. Измеренный объемный модуль квази-лонсдейлита составил 425 ГПа [35].

Алмазоподобная фаза **16-тетра(2,2)тубулан** [27] имеет в своей структуре блоки, представляющие собой углеродные нанотрубки (2,2). Эта фаза отличается от 8-тетра(2,2)тубулана тем, что нанотрубки (2,2) сшиты между собой лестничным образом. Тетрагональная элементарная ячейка этой фазы имеет параметры $a=6,409 \text{ \AA}$ и $c=2,549 \text{ \AA}$ и содержит 16 атомов углерода, плотность фазы – $3,048 \text{ г/см}^3$, пространственная группа симметрии – $I4/mmm$ [27]. Рассчитанный объемный модуль данной фазы составил 352 ГПа [27]. В работе [29] было установлено, что фаза из полимеризованных нанотрубок (2,2) является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,70 эВ.

12-гекса(3,3)тубулан можно модельно получить в результате продольной сшивки УНТ (3,3) [27]. Элементарная ячейка этой фазы относится к гексагональной сингонии с параметрами $a=5,966 \text{ \AA}$ и $c=2,602 \text{ \AA}$, причем в ней содержится 12 атомов [27]. Расчетная плотность фазы – $2,984 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа симметрии – $P6_3/mmc$. Модуль объемной упругости составил 332 ГПа [27].

В отличие от предыдущих трех фаз структура фазы **24-гекса(2,0)тубулан** может быть модельно получена на основе продольной сшивки различных жгутов одинаковых зигзагообразных углеродных нанотрубок: (2,0), (3,0) или (6,0) [27]. Гексагональная элементарная ячейка этой фазы с параметрами $a=6,722 \text{ \AA}$ и $c=4,213 \text{ \AA}$ содержит 24 атома, рассчитанная плотность – $2,904 \text{ г/см}^3$ [27]. Пространственная группа симметрии 24-гекса(2,0)тубулана – $P6/mcc$. Теоретически вычисленный объемный модуль фазы – 326 ГПа [27].

Еще одна из теоретически исследованных алмазоподобных углеродных фаз – **полициклопропановая фаза** (НСП С3). Эта фаза была впервые предложена

Шульцом и Луном в работе [28]. Она может быть модельно сформирована в результате сшивки углеродных каркасов циклопропановых колец. Элементарная ячейка фазы гексагональная, содержит 6 углеродных атомов (рис.10б). Длины векторов элементарных трансляций $a=4,40 \text{ \AA}$ и $c=2,51 \text{ \AA}$, расчетная плотность фазы составила $2,84 \text{ г/см}^3$ [28]. Пространственная группа симметрии НСР $C3 - R6_3/mmc$. Результаты расчетов показали, что данная фаза представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $2,3 \text{ эВ}$ [28].

Алмазоподобная **фаза из полимеризованных нанотрубок (4,0)** была впервые предложена Домингосом [29]. Структура фазы представляет собой ковалентно связанные нанотрубки (4,0). Элементарная ячейка этой фазы, содержащая 32 атома, относится к тетрагональной сингонии. Пространственная группа симметрии – $I4/mcm$. Плотность фазы – $3,23 \text{ г/см}^3$ [29]. Расчеты показали, что кристалл из полимеризованных нанотрубок (4,0) будет полупроводником с шириной запрещенной зоны $3,18 \text{ эВ}$ [29].

Кроме того, в работах [15,37] была высказана гипотеза о возможности существовании других алмазоподобных фаз на основе кристаллообразующих фуллеренов C_{24} и C_{48} , которые имеют структуры, подобные структурам фулсиценитов $Si_{12}C_{12}$ с гипералмазной кристаллической решеткой [37] и $Si_{24}C_{24}$ с ПК решеткой [37].

К синтезированным алмазоподобным фазам второй группы относится ряд политипных модификаций алмаза. Первая из этих фаз – политип 6Н – была получена в 1989 в эксперименте, поставленном Фринклагом и др., с микроволновой плазмой при низком давлении [38], а также этот политип наблюдался Баргевой в 1995 в пленках алмаза, полученных методом химического осаждения паров [39]. В 1996 Шарма с соавторами синтезировали политип 4Н в процессе лазерной обработки [40]. Позднее был экспериментально получен политип 15R с помощью специально созданной системы ацетилено-кислородного пламени, на основе которой Кэпл так же в 1996 синтезировал кубическую и другие политипные формы алмаза с использованием поликристаллического подложки из Мо [41]. В 1998 был синтезирован политип 8Н путем циклического роста/травления с помощью той же установки ацетилено-кислородного пламени [42]. В 1998 результаты Гугоци показали, что кубический алмаз можно трансформировать в политипы 21R и 6Н в условиях ударного сжатия [43]. И, наконец, в 2001 Лифшицем впервые экспериментально обнаружен политип 9R на основе технологии эпитаксиального роста углерода на кремниевой подложке [44].

К экспериментально полученным алмазоподобным фазам второй группы относится также М-углерод, синтезированный Мао с соавторами при сильном сжатии ($\sim 17 \text{ ГПа}$) графита [45], и, в дальнейшем теоретически исследованный в работах [30,31,46]. В моноклинной элементарной ячейке этой фазы содержится 8 атомов, пространственная группа – $C2/m$.

Завершает ряд синтезированных фаз второй группы тетрагональный р-алмаз [47,48], который был получен в результате ударного сжатия графита. Его структуру рассматривают как деформированную структуру кубического алмаза.

Кроме того, несколько алмазоподобных углеродных фаз второй группы были исследованы теоретически.

К таким фазам относится фаза, предсказанная в работе [22], со структурой, аналогичной структуре экспериментально полученной германиевой фазы ST12 (Ge III), метастабильной при нормальных условиях [49]. Тетрагональная элементарная ячейка этой фазы содержит 12 атомов (пространственная группа – $P4_32_12$).

К этой группе фаз также относятся углеродные клатраты трех структурных разновидностей: I тип клатрата – C_{46} (структурный аналог клатрата Si_{46} [50]), состоящий из полиэдров C_{20} и C_{24} (пространственная группа – $Pm\bar{3}n$) [51-54], II тип клатрата – C_{136} (структурно подобный клатрату Si_{136} [50]), состоящий из многогранников C_{20} и C_{28} (пространственная группа – $Fd\bar{3}m$) [51-54], и третья разновидность клатратов – C_{40} , в структуре которого содержатся полиэдры C_{20} , C_{24} и C_{26} (пространственная группа – $P6/mmm$) [53,55].

Еще три алмазоподобные фазы второй группы получаются в результате продольной сшивки однослойных УНТ: 8-тетра(3,3)тубулан (пространственная группа – $Imma$) и 36-гекса(3,3)тубулан ($R\bar{3}m$), формирующиеся в ходе полимеризации жгутов нанотрубок (3,3) [27], а также алмазоподобная фаза ($Pmma$) из ковалентно связанных УНТ (3,0) [29].

И, наконец, последняя из ряда теоретически исследованных фаз второй группы – углеродная фаза (пространственная группа – $Immm$) из sp^3 гибридизированных атомов, полученная в процессе сшивки слоев из 4- и 10-угольников [56].

В алмазоподобных фазах второй группы атомы находятся не в эквивалентных кристаллографических состояниях, и поэтому они не рассматриваются в данной работе, которая посвящена анализу структуры алмазоподобных фаз первой группы, состоящих из атомов в эквивалентных кристаллографических состояниях.

Кроме углеродных фаз со структурами, которые подобны алмазной, теоретически исследован ряд фаз сильного сжатия (при давлениях > 1.2 ТПа): SC (примитивная кубическая фаза) [6,19-21], β -Sn (структурный аналог Si II [23]) [6], ВСС (кубическая объемно центрированная) [6], НСР (гексагональная плотноупакованная) [6], FCC (кубическая гранецентрированная) [6]. В результате сильного сжатия углерода (алмаза) происходит постепенный переход от ковалентного типа связей к металлическому, сопровождающийся увеличением координационного числа. Такие фазы имеют структуру, отличную от структуры алмазоподобных фаз, и поэтому они, так же как и фазы второй группы, не рассматривались в данной работе.

Таким образом, к настоящему времени экспериментально синтезирован и теоретически исследован ряд алмазоподобных углеродных фаз, однако закономерности формирования таких фаз остаются недостаточно изученными, нет классификационной схемы таких фаз, и остается неясным, сколько таких фаз может быть и какова их структура. В данной работе сделана попытка найти ответы на эти вопросы.

Глава 1. МЕТОДИКА МОДЕЛЬНОГО ПОСТРОЕНИЯ И РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Углеродные нанотрубки (УНТ) можно получить путем сворачивания графенового листа [57], но этот способ не реализуется экспериментально. Модельное рассмотрение получения УНТ путем сворачивания графеновых слоев позволяет их классифицировать, аналогично можно предложить способ получения алмазоподобных фаз первой группы, который, по-видимому, не может быть реализован экспериментально, но позволит описать их структуры.

Модельный подход получения алмазоподобных фаз с одинаковой степенью гибридизации всех атомов был впервые предложен Боманом и Гальвао в работе [27] – фазы получались в результате сшивки жгутов однослойных УНТ одинаковой хиральности. Как показал анализ, проведенный в работе [58], эту методику необходимо использовать для генерации фаз не только из УНТ, но и из фуллеренов и графеновых слоев. Причем получать фазы можно не только путем сшивки структур, но и их совмещением – последний способ очевидно полностью модельный и никогда экспериментально не может быть реализован.

Схема модельного получения алмазоподобных фаз приведена на рис. 1.1. Представленная схема показывает, что структуру любой алмазоподобной фазы можно получить путем сшивки или совмещения sp^2 гибридизированных атомов, из которых состоят структуры предшественников. Причем все атомы в этих предшественниках должны находиться в эквивалентных кристаллографических состояниях.

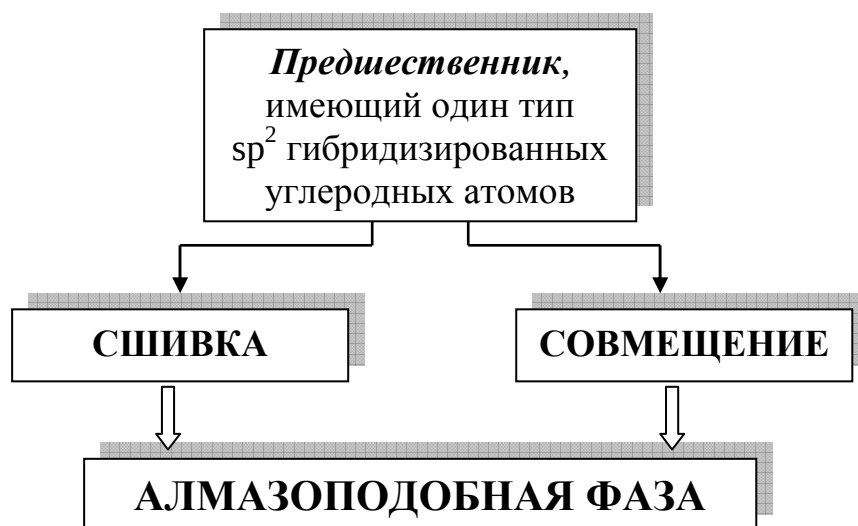


Рис. 1.1. Схема модельного получения углеродных алмазоподобных фаз [58]

В качестве структур предшественников можно использовать различные графитоподобные структуры, состоящие из sp^2 гибридизированных атомов. Такими графитоподобными структурами могут быть слои из sp^2

гибридизированных атомов (2D, рис. 1.2), а также каркасные углеродные наноструктуры – однослойные нанотрубки (1D, рис. 1.3) и фуллерены (размерность – 0D, рис. 1.4).

К первому классу предшественников алмазоподобных фаз относятся плоские слоевые структуры, подобные графеновому листу, который состоит из атомов углерода, находящихся в вершинах гексагонов (обозначается как L_6 , рис. 1.2.а). Кроме реально существующих графеновых слоев, в качестве предшественников были рассмотрены три типа теоретически предсказанных ранее sp^2 листов, состоящих из 4- и 8- (L_{4-8}); 3- и 12- (L_{3-12}); 4-, 6- и 12-угольников (L_{4-6-12}), в каждом из которых все атомы также находятся в кристаллографически эквивалентных позициях (рис. 1.2.б-г) [59]. Однако в результате модельного анализа было установлено, что практически все алмазоподобные фазы, получающиеся в результате их сшивки, могут быть также сгенерированы на основе таких предшественников, как УНТ и некоторых видов фуллереноподобных молекул. Поэтому в качестве двумерных предшественников алмазоподобных фаз рассматривались только слои L_6 и L_{4-8} .

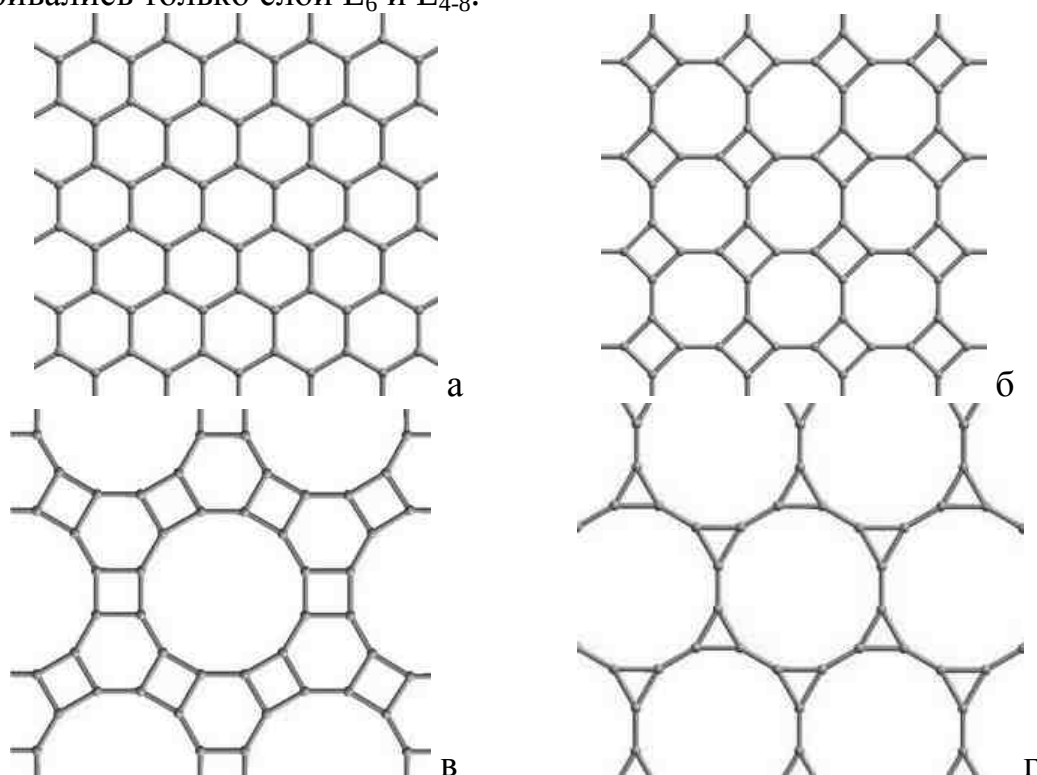


Рис. 1.2. Слоевые предшественники, из которых можно получить алмазоподобные фазы:
а – L_6 , б – L_{4-8} , в – L_{4-6-12} , г – L_{3-12}

Второй класс – трубчатые предшественники, представляющие собой однослойные УНТ. Весь ряд таких предшественников (обозначаемых $T_{(n,m)}$, где n , m – индексы соответствующих нанотрубок) представлен шестью нанотрубками: (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0) и (6,0) (рис. 1.3). Ограниченность ряда нанотрубок связана с тем, что: 1) при сшивке или совмещении УНТ с большими индексами часть углеродных атомов остается sp^2 гибридизированными, и получают гибридные sp^3 - sp^2 , а не алмазоподобные структуры; 2) при сшивке хиральных

трубок с небольшими значениями индексов (например (2,1), (3,1) и т.п.) получают алмазоподобные фазы, состоящие из sp^3 атомов в разных состояниях гибридизации, которые в данной работе не рассматриваются.

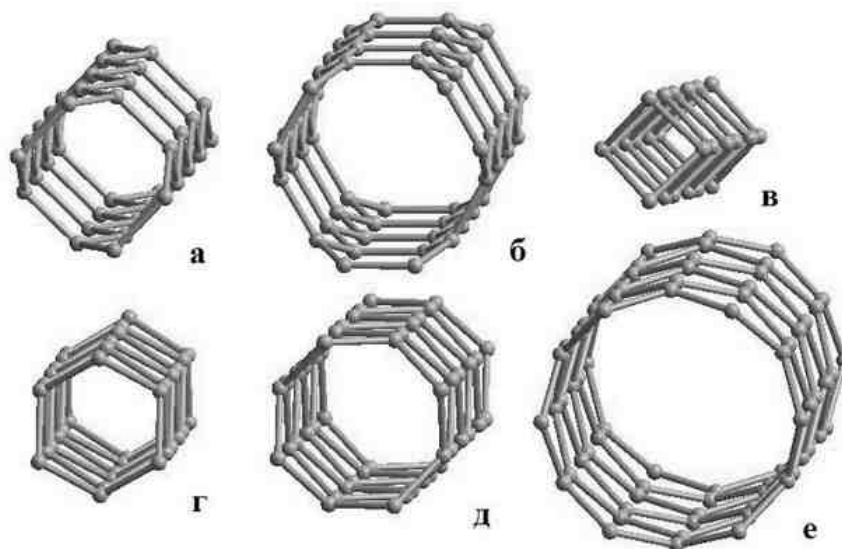


Рис. 1.3. Углеродные нанотрубки: а – (2,2), б – (3,3), в – (2,0), г – (3,0), д – (4,0), е – (6,0)

Третий, и последний, класс из возможных sp^2 предшественников алмазоподобных фаз представлен рядом каркасных углеродных наноструктур – фуллереноподобных молекул C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} и C_{48} (рис. 1.4). Малое количество фуллеренов в этом ряду связано с тем, что, как и в случае УНТ больших диаметров, сшивкой или совмещением фуллеренов, содержащих большее число атомов, можно получить только гибридные sp^3 - sp^2 фазы. Вторым ограничивающим фактором, отсеивающим многие фуллереноподобные молекулы с числом атомов меньше 48, является требование нахождения атомов углерода в одинаковых состояниях, поэтому молекулы, для которых это требование не выполняется, в ряд не попадают. Третьим ограничением, сокращающим ряд молекул предшественников, является необходимость построения из молекул предшественников периодических кристаллических структур, периодические структуры можно построить из молекул, имеющих оси симметрии только 2, 3, 4, 6 или 8 порядков. Среди перечисленных выше фуллереноподобных молекул предшественников отсутствуют три – две изоморфные модификации C_{12} и C_{24} , не отсеивающиеся по перечисленным выше трем критериям. Эти молекулы не вошли в ряд из-за того, что алмазоподобные фазы, получающиеся в ходе сшивки таких молекул, также могут быть получены в результате сшивки или совмещения более совершенной каркасной молекулы C_{48} , не имеющей треугольных граней.

Первым механизмом генерации алмазоподобных фаз является сшивка sp^2 гибридизированных наноструктур. В результате данной операции происходит образование углерод-углеродных связей между атомами структур предшественников. Наглядные примеры процесса получения структур алмазоподобных фаз путем сшивки фуллереноподобных молекул представлены

на рис. 1.5, УНТ – на рис. 1.6. Механизм сшивки не только модельный, он реализуется экспериментально при полимеризации.

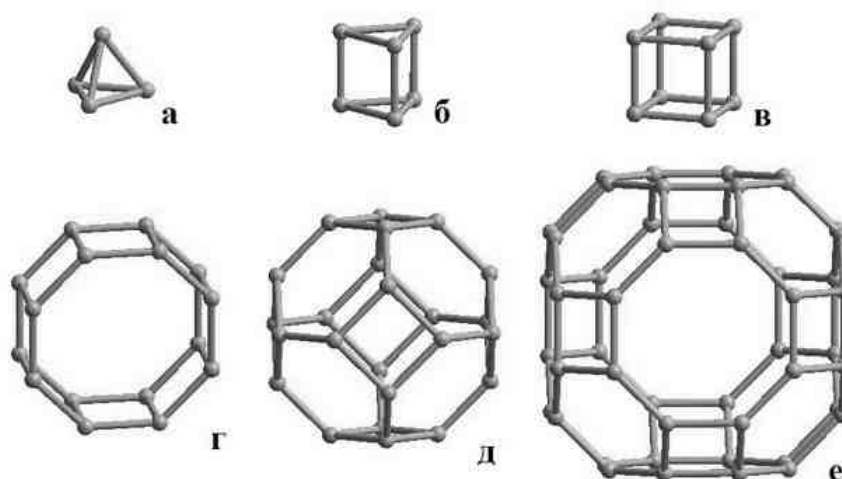


Рис. 1.4. Углеродные каркасы фуллереноподобных молекул: а – C_4 , б – C_6 , в – C_8 , г – C_{16} , д – C_{24} , е – C_{48}

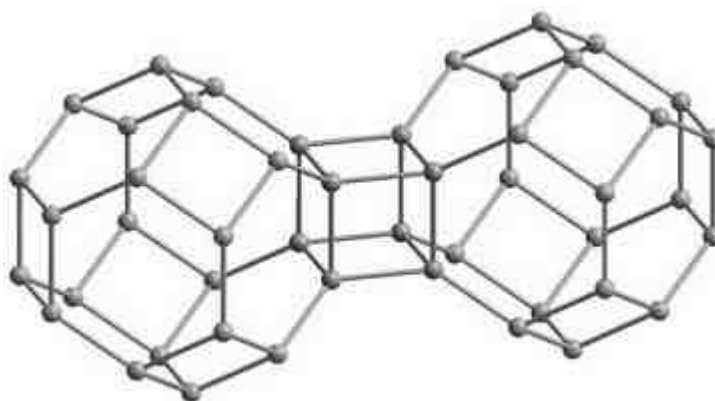


Рис. 1.5. Модельное получение структуры фуллерана-А4 путем сшивки квадратных граней фуллеренов C_{24}

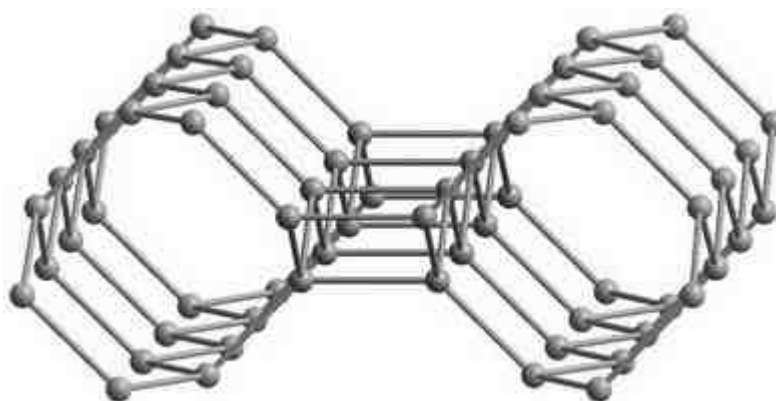


Рис. 1.6. Фрагмент структуры тубулана-А1, показывающий сшивку двух нанотрубок (2,2)

Второй механизм модельного получения алмазоподобных фаз заключается в совмещении атомов их sp^2 предшественников, при этом происходит совмещение одинаковых граней наночастиц предшественников с дальнейшим удалением атомов у одной из совпавших граней и сшивкой оборванных связей. Примеры

образования структур алмазоподобных фаз из фуллереновых предшественников приведены на рис. 1.7, из УНТ – на рис. 1.8.

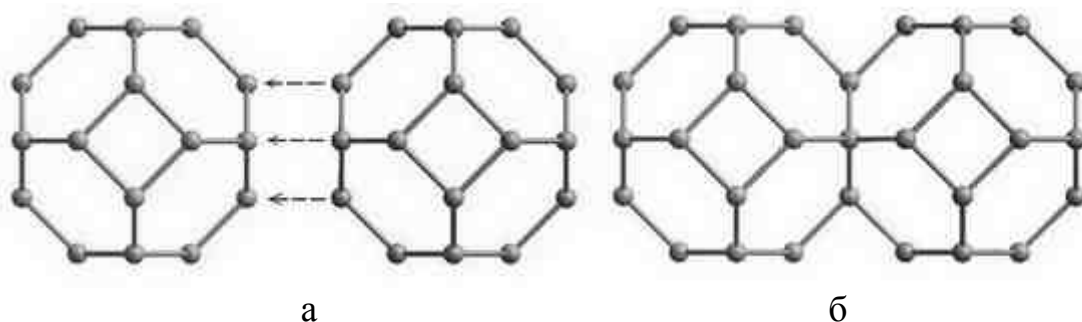


Рис. 1.7. Механизм получения структуры фуллерана-А6 на основе совмещения фуллеренов C_{24} : а – сближение фуллеренов квадратными гранями; б – непосредственно совмещение стенок фуллеренов

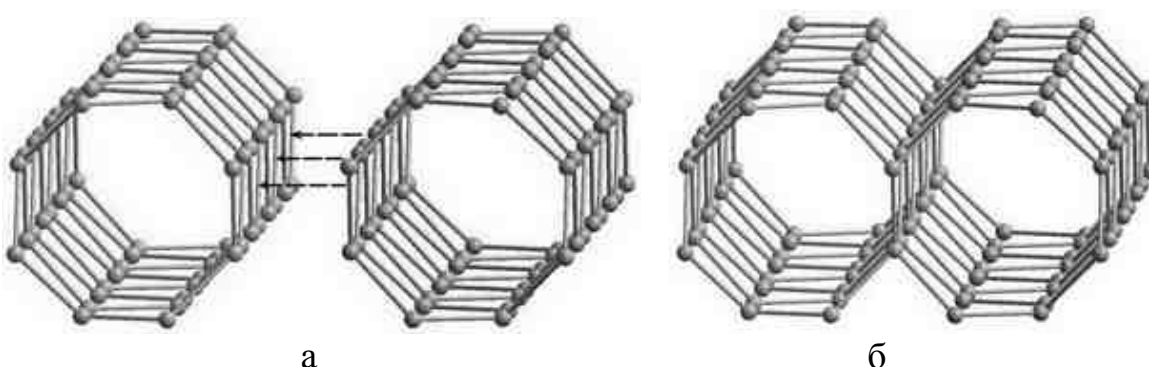


Рис. 1.8. Механизм получения структуры тубулана-А6, основанный на совмещении зигзагообразных УНТ (4,0): а – сближение нанотрубок; б – совмещение стенок УНТ

Анализ схемы получения алмазоподобных фаз показывает, что все алмазоподобные фазы можно разделить на три структурных семейства: 1) графаны – получаемые из слоевых графеноподобных предшественников; 2) тубулены – на основе нанотрубок (тубуленов); 3) фуллераны – получаемые из фуллереноподобных молекул. Названия всех семейств алмазоподобных фаз получают из названий структур предшественников заменой суффикса “ен” на суффикс “ан”, используемый для алканов, в которых каждый углеродный атом образует четыре σ связи с соседними атомами.

Кроме того, в названиях фаз были введены символы, обозначающие способ их получения из предшественников: “А” – сшивка, “В” – совмещение. Различным фазам одного семейства, полученным одинаковым способом, присваивались разные условные порядковые номера.

В результате теоретического анализа была установлена возможность существования двадцати шести алмазоподобных фаз, из которых 8 – графаны, 8 – тубулены, 10 – фуллераны. Графановые фазы могут быть только графан-А типа, т.е. их можно получить только в результате сшивки графеновых слоев, фаз графан-В не существует. Из всех тубулановых и фуллерановых фаз только две фазы – тубулан-В и фуллеран-В – получают путем совмещения, все остальные 16 фаз относятся к фазам А-разновидности, получаемым сшивкой.

Предшественником алмазоподобных фаз, содержащим минимальное число атомов, является каркасная молекула C_4 (рис. 1.4.а), тогда как максимальное число атомов наблюдается в графеновых слоях (рис. 1.2).

Обозначения алмазоподобных фаз по разработанной классификационной схеме следующим образом соответствуют названиям известных ранее фаз: графан-А1 – кубический алмаз, графан-А2 – лонсдейлит, графан-А3 – ректангулан или bct C_4 , графан-А4 – алмазоподобная BC8 фаза, фуллеран-А3 – суперкубан.

Геометрическая оптимизация структур всех алмазоподобных фаз, описание которых будет приведено далее, производилась полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ (Parametric Method number 3) [60,61]. Полуэмпирический метод РМЗ использует ЛКАО (линейную комбинацию атомных орбиталей) модификацию метода МО (молекулярных орбиталей). Для нахождения собственных функций (МО) и собственных значений (энергий МО) гамильтониана молекулы решалось уравнение Хартри-Фока-Рутаана в приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (NDDO). В качестве критерия завершения геометрической оптимизации структуры при расчетах было принято значение изменения градиента энергии 0,002 ккал/(Å·моль).

Сравнительный анализ структур всех алмазоподобных фаз, состоящих из sp^3 гибридизированных атомов углерода, показал, что разница между ними заключается в различных состояниях атомов в различных фазах [58]. Различие состояний определяется относительной ориентации σ углерод-углеродных связей, образуемых каждым атомом. Структурное состояние атомов (взаимная ориентация образуемых ими связей) наиболее корректно описывается шестью углами β_{ij} ($i \neq j$; $i, j = 1, 2, 3, 4$, где i и j – номера связей) между каждой парой из четырех связей (рис. 1.9). Еще одной группой параметров, которые должны характеризовать структурное состояние атома, должны быть длины связей L_i . Установлено, что равенство длин связей L_i соответствует равенству трех углов β_{ij} ($i = \text{const}$; $i \neq j$), прилежащих к каждой из связей.

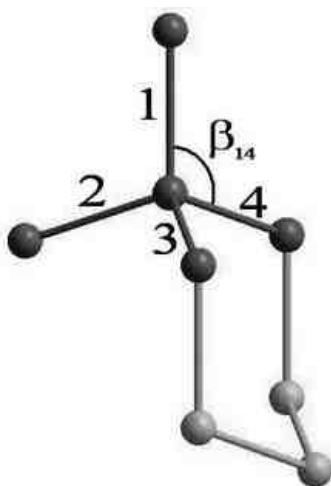


Рис. 1.9. Пример нумерации связей и определения угла β_{14} (графан-А1)

Структурными характеристиками, определенными для каждой их фаз, были углы (β_{ij}), длины связей (L_i), вектора элементарных трансляций (a, b, c) и углы между ними (α, β, γ).

Еще одна структурная характеристика (Rng) алмазоподобных фаз в символической форме описывает число ребер в кольцах, образуемых из минимального числа ковалентных связей и включающих один атом. В кристаллических структурах алмазоподобных фаз число таких различных колец, проходящих через один атом, всегда шесть. Так как в различных кольцах должно быть всегда две связи, прилежащих к выбранному атому, и у каждого атома имеется по 4 связи, поэтому число различных комбинаций пар связей составляет шесть. На рис. 1.9 показан фрагмент структуры графана-А1, который содержит шестичленное циклогексановое кольцо, полученное при замыкании 3 и 4 связей.

Чтобы охарактеризовать деформацию структур алмазоподобных фаз, был введен параметр Def , который представляет собой сумму модулей разности углов β_{ij} и алмазного:

$$Def = \sum_{i=1}^3 \sum_{j>i}^4 |\beta_{ij} - \beta_{diamond}|, \text{ где } \beta_{diamond} = 109,471^\circ.$$

Энергии сублимации (атомизации) алмазоподобных фаз были рассчитаны полуэмпирическим квантово-механическим методом РМЗ. Расчет модулей объемной упругости (K) алмазоподобных фаз при температуре 298 К также производился с использованием метода РМЗ по методике, предложенной в работе [62]. Плотности фаз (ρ) были определены по рассчитанным значениям длин векторов элементарных трансляций и числу углеродных атомов, содержащихся в элементарных ячейках.

Теперь рассмотрим подробнее структуру и свойства каждого из семейств алмазоподобных фаз.

Глава 2. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

2.1. Общая характеристика графеновых фаз и их сравнительный анализ

В таблице 2.1.1 представлены способы модельного получения графеновых фаз из предшественников. Обозначения способов получения было произведено следующим образом: L – слоевая (“layer” – слой), T – трубчатая (“tube” – трубка) структуры соответствующих предшественников; нижний индекс – символ, обозначающий вид предшественника (например, УНТ (3,0) или слой 4-8); верхний индекс – метод получения фазы из предшественников: «А» – сшивка, «В» – совмещение. Модельно структуры первых семи графеновых фаз можно получить в результате сшивки графеновых слоев (L_6), тогда как структура графана-А8 образуется при сшивке слоев L_{4-8} (табл. 2.1.1). Среди всех фаз только графан-А1 и графан-А4 имеют один вид предшественника (слой L_6), у остальных же фаз, кроме слоевого предшественника L_6 , есть предшественники в виде либо углеродных нанотрубок (графан-А2, -А3), либо слоевого L_{4-8} (графан-А3, -А5, -А6, -А7).

Рассчитанные в графеновых фазах длины связей (табл. 2.1.1) находятся в пределах от 1,4670 до 1,6388 Å. Только в кубическом алмазе все четыре σ связи одинаковые, два вида связей наблюдается в четырех фазах, три различных связи имеется в графене-А6, и, наконец, две фазы характеризуются четырьмя видами σ связей.

Таблица 2.1.1

Способы модельного получения алмазоподобных графеновых (LA) фаз из предшественников и структурные характеристики

Фаза	Способы получения фаз	Длины С-С связей			
		$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
LA1	L_6^A	1,5465			
LA2	$L_6^A, T_{(3,0)}^A, T_{(3,0)}^B$	1,5522	1,5475		
LA3	$L_6^A, T_{(2,2)}^A, T_{(2,2)}^B, L_{4-8}^A$	1,5225		1,5672	
LA4	L_6^A	1,4670	1,6388		
LA5	L_6^A, L_{4-8}^A	1,5251	1,5231	1,5717	1,5638
LA6	L_6^A, L_{4-8}^A	1,4837	1,5441		1,5957
LA7	L_6^A, L_{4-8}^A	1,4792	1,5449	1,5423	1,5877
LA8	L_{4-8}^A	1,4977		1,5792	

Углы между связями (β_{ij}) были измерены для всех графеновых фаз во фрагментах геометрически оптимизированных структур. Численные значения углов приведены в таблице 2.1.2. Сравнительный анализ углов β_{ij} всех фаз показал, что их значения изменяются в диапазоне от 90 до 132,810°. Во всех графанах, кроме кубического алмаза, углы между связями меньше или больше 109,471°. Причем установлено, что число углов β_{ij} , меньших 109,471°, может

варьироваться в различных фазах от одного до трех, а число β_{ij} , больших $109,471^\circ$, – от трех до пяти.

Таблица 2.1.2

Структурные характеристики алмазоподобных графановых (LA) фаз (углы между связями)

Фаза	Углы между связями					
	$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
LA1	109,471					
LA2	109,780			109,161		
LA3	111,412	113,479				90,000
LA4	101,297			116,260		
LA5	108,201	113,370	113,855	113,402	117,276	90,000
LA6	117,384		123,311	113,213	90,000	
LA7	116,635	117,608	121,358	115,466	90,000	
LA8	132,810	90,000	124,476		90,000	

Элементарные ячейки графановых фаз (табл. 2.1.3) принадлежат следующим сингониям: кубической – 2 фазы, тетрагональной – 2 фазы, гексагональной – 1 фаза, ромбической – 3 фазы.

Для кристаллических решеток графановых фаз были также измерены диаметры пор максимального размера (D_{pore}) (табл. 2.1.3). Минимальное значение D_{pore} (0,845 Å) принадлежит графану-А4, максимальное (2,861 Å) – графану-А8. В поры графана-А3, -А5 и -А6 возможно допировать атомы химических элементов с атомным радиусом, не превышающим 0,9 Å (например, атомарный или молекулярный водород), в графан-А8 – до 1,4 Å (H_2 и Li).

Таблица 2.1.3

Структурные параметры алмазоподобных графановых (LA) фаз

Фаза	Характеристики элементарной ячейки					$D_{pore}, \text{Å}$
	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Z, ат.	
LA1	кубическая	3,571	-	-	8	1,546
LA2	гексагональная	2,522	-	4,152	4	1,752
LA3	тетрагональная	4,348	-	2,516	8	1,880
LA4	кубическая	4,500	-	-	16	0,845
LA5	ромбическая	5,034	4,357	4,353	16	1,808
LA6	ромбическая	4,180	4,821	2,578	8	2,078
LA7	ромбическая	4,935	4,715	4,416	16	2,200
LA8	тетрагональная	4,854	-	4,939	16	2,861

В графановых фазах циклогексановые кольца являются самыми распространенными среди других колец и содержатся в 7 фазах, за ними следуют циклобутановые – в 5 фазах, циклооктановые – в 3 фазах (табл. 2.1.4).

Сравнительный анализ численных значений деформационных параметров для различных графановых фаз (табл. 2.1.4) показал, что значения Def заключены в интервале от 0 до $111,762^\circ$. Для графанов, которые имеют среди

предшественников слой L_6 , величины параметра деформации не превышают $72,353^\circ$, для графана-A8, предшественником которого является единственный слой L_{4-8} , значение Def составляет $111,762^\circ$. Прослеживается корреляция между Def и числом колец, состоящих менее чем из шести звеньев, – значение деформационного параметра растет при уменьшении числа звеньев в кольцах и увеличении числа таких колец. Прослеживается взаимосвязь между диаметром наибольших пор и деформационным параметром – D_{pore} увеличивается при увеличении Def .

Плотности графановых фаз заключены в пределах от 2,742 для графана-A8 до $3,503 \text{ г/см}^3$ для графана-A1 (табл. 2.1.4). Наибольшими плотностями обладают те фазы, которые имеют в качестве предшественника графеновый слой (L_6), наименьшими – имеющие среди предшественников слой L_{4-8} . Коэффициент упаковки (f) графанов варьируется в диапазоне от 0,262 (графан-A8) до 0,374 (графан-A4) (табл. 2.1.4).

Рассчитанное методом РМЗ значение сублимационной энергии кубического алмаза (167,3 ккал/моль) хорошо согласуется с экспериментально определенным значением E_{sub} (170 ккал/моль) [4,6], что свидетельствует о корректности вычисленных значений сублимационных энергий для алмазоподобных фаз. Значения энергий сублимации, представленные в таблице 2.1.4, находятся в интервале от 150,2 ккал/моль для графана-A4 до 167,3 ккал/моль для графана-A1. Просматривается взаимосвязь между энергией сублимации и деформационным параметром – E_{sub} уменьшается при увеличении Def .

Теоретически рассчитанный объемный модуль графана-A1 (483 ГПа) хорошо соответствует экспериментально определенному K_{LA1} (442 ГПа) [5], что доказывает корректность рассчитанных объемных модулей алмазоподобных фаз, представленных в таблице 2.1.4. Максимальными объемными модулями обладают кубический (графан-A1) и гексагональный (графан-A2) алмазы, значения которых равны 483 и 475 ГПа соответственно (табл. 2.1.4). Наименьшее значение модуля объемной упругости имеет графан-A8 (285 ГПа) (табл. 2.1.4), которое меньше алмазного на 41%. Стоит отметить и то, что две теоретически предложенные графановые фазы – графан-A3 и графан-A5 – обладают очень высокими объемными модулями, которые уступают K_{LA1} на 12 и 14% соответственно.

Таблица 2.1.4

Свойства и структурные характеристики алмазоподобных графановых (LA) фаз

Фаза	Rng	$Def, ^\circ$	$\rho, \text{ г/см}^3$	f	$E_{sub},$ ккал/моль	$K, \text{ ГПа}$
LA1	6^6	0,000	3,503	0,340	167,3	483
LA2	6^6	1,858	3,488	0,340	166,3	475
LA3	$4^1 6^5$	37,448	3,356	0,325	163,7	427
LA4	6^6	44,890	3,502	0,374	150,5	421
LA5	$4^1 6^5$	40,761	3,342	0,324	163,5	416
LA6	$4^2 6^3 8^1$	72,353	3,071	0,296	159,9	381
LA7	$4^2 6^3 8^1$	72,127	3,106	0,297	159,9	320
LA8	$4^3 8^3$	111,762	2,742	0,262	152,1	285

2.2. Структурные характеристики и свойства графана-A1 (LA1, кубический алмаз)

Кристаллическая структура графана-A1 получается в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из гексагонов, так, что каждые три атома каждого гексагона одного слоя образуют три связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся три атома – с атомами верхнего слоя (рис. 2.2.1). Получающаяся в результате структура LA1 соответствует кристаллической структуре обычного кубического алмаза [1,2] (рис. 2.2.2). Сшивка графеновых слоев L_6 – единственный способ модельного получения графана-A1 (табл. 2.1.1).

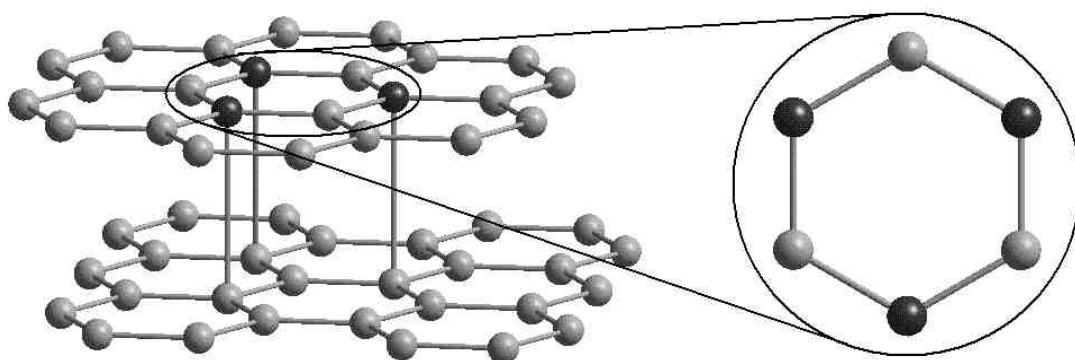


Рис. 2.2.1. Схема получения алмаза из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексаgone образуют сшивки с атомами верхнего слоя

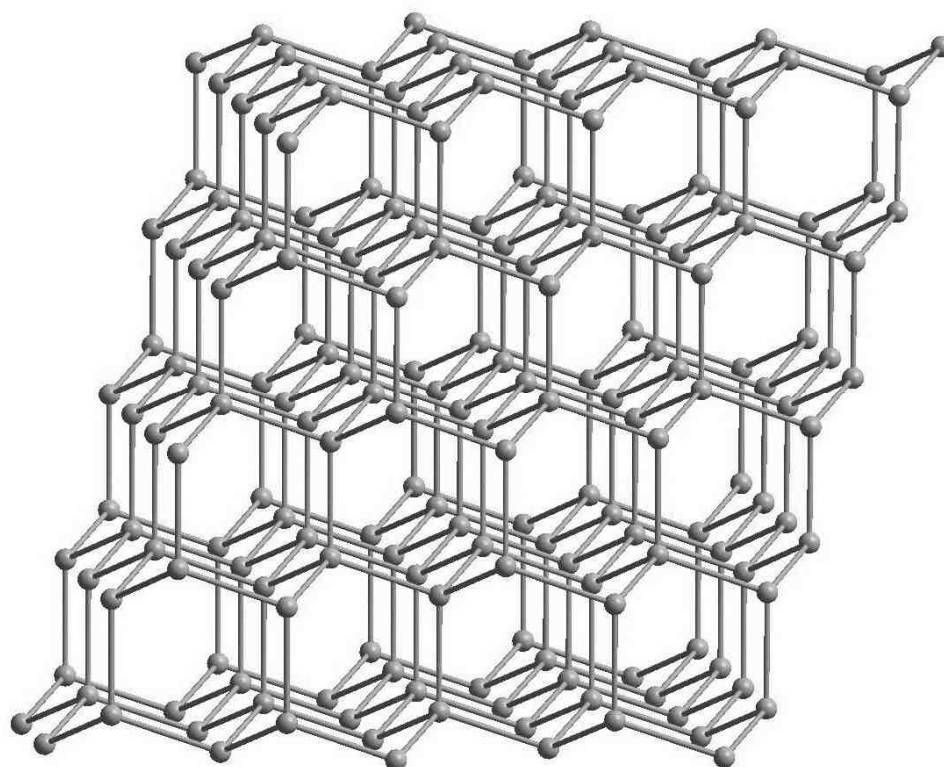


Рис. 2.2.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-A1

Структура кристаллической решетки графана-A1 (LA1 фазы) характеризуется равенством всех длин связей, образуемых каждым атомом $L_1=L_2=L_3=L_4$ (табл. 2.2.1). Одинаковыми также являются все углы между углерод-углеродными связями $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{14}=\beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 2.2.2. Единственным независимым структурным параметром LA1 фазы является длина связи L_1 .

$$\beta_{12} = \arccos(-1/3) = \pi/2 + \arcsin(1/3). \quad (2.1)$$

Элементарная ячейка графана-A1 кубическая гранецентрированная, вектор трансляции элементарной ячейки может быть вычислен через независимые параметры по следующей формуле:

$$a = 2L_1 \sqrt{1 - \cos(\beta_{12})} = \frac{4\sqrt{3}}{3} L_1. \quad (2.2)$$

Расчетное численное значение вектора элементарной трансляции составляет 3,517 Å (табл. 2.2.3), что достаточно хорошо соответствует экспериментально измеренному для кубического алмаза значению 3,567 Å [4]. В элементарной ячейке содержится 8 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 6^6$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях вектора элементарной трансляции, приведены в таблице 2.2.4.

Таблица 2.2.1

Структурные характеристики графана-A1 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,5465	1,5465	1,5465	1,5465

Таблица 2.2.2

Структурные характеристики графана-A1 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
109,471	109,471	109,471	109,471	109,471	109,471

Таблица 2.2.3

Структурные характеристики графана-A1

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	8	3,571	3,571	3,571	90	90	90	6^6	0,000

Таблица 2.2.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-A1 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,00	0,00	0,00	5	0,50	0,50	0,00
2	0,25	0,25	0,25	6	0,25	0,75	0,75
3	0,00	0,50	0,50	7	0,75	0,25	0,75
4	0,50	0,00	0,50	8	0,75	0,75	0,25

Свойства графана-A1, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 3,503 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,340;

сублимационная энергия (E_{sub}): 167,2 ккал/моль;

объемный модуль (K): 483 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют экспериментально измеренным значениям соответствующих свойств кубического алмаза [4-6] (см. параграф 2.1).

Теоретическая рентгенограмма фазы LA1, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 2.2.5 и на рис. 2.2.3. Эта рентгенограмма хорошо соответствует экспериментальной рентгенограмме кубического алмаза [63] – расхождения в межплоскостных расстояниях не превышают 0,002 Å, в интенсивностях – варьируются от 2 до 9,7%.

Таблица 2.2.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-A1 ($\lambda=1,5405$ Å)

№	hkl	d , Å	I/I_{max} , %
1	111	2,0620	100,0
2	220	1,2627	34,7
3	311	1,0768	18,6
4	400	0,8929	6,0
5	331	0,8194	11,5

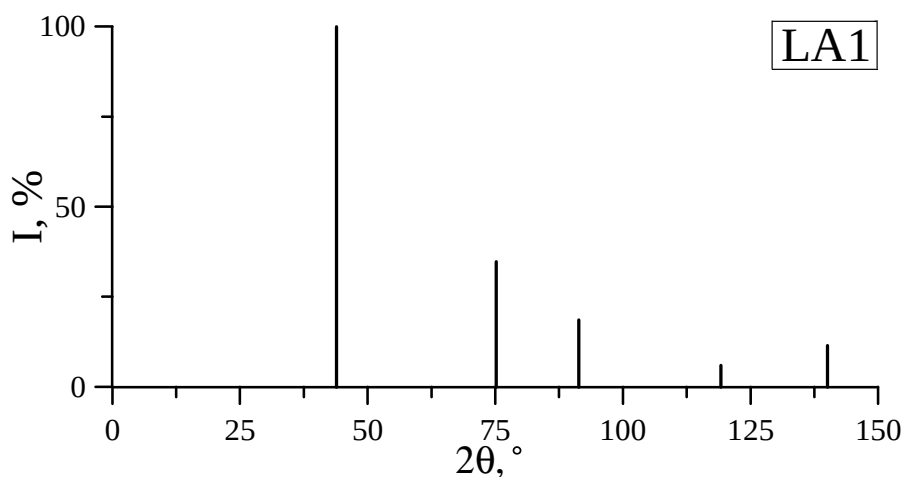


Рис. 2.2.3. Штрих-рентгенограмма графана-A1

2.3. Структурные характеристики и свойства графана-A2 (LA2, лонсдейлит, гексагональный алмаз)

Подобно кубическому алмазу, кристаллическая структура графана-A2 получается в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из гексагонов, таким образом, что каждые три атома каждого гексагона одного слоя образуют три связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся три атома – с атомами верхнего слоя (рис. 2.3.1). Образовавшаяся в итоге структура LA2 фазы соответствует кристаллической структуре гексагонального политипа алмаза – лонсдейлита [8,9] (рис. 2.3.2). Графан-A2 также модельно может быть получен при сшивке или совмещении нанотрубок (3,0) (табл. 2.1.1).

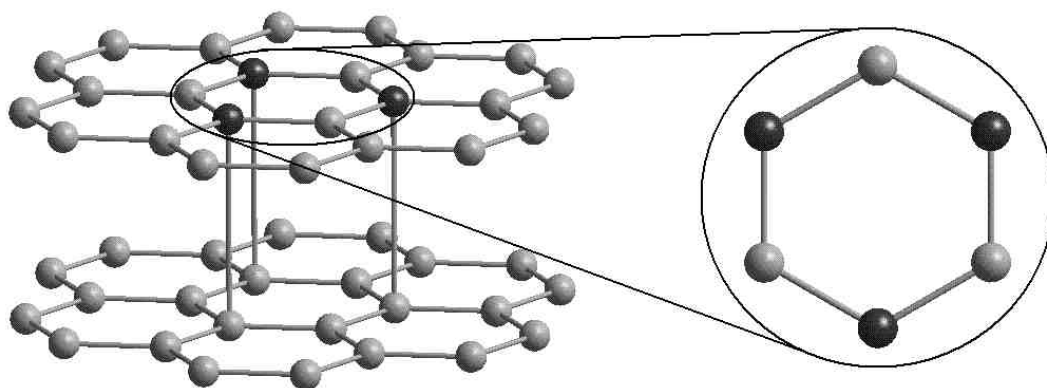


Рис. 2.3.1. Схема получения лонсдейлита из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексагоне образуют сшивки с атомами верхнего слоя

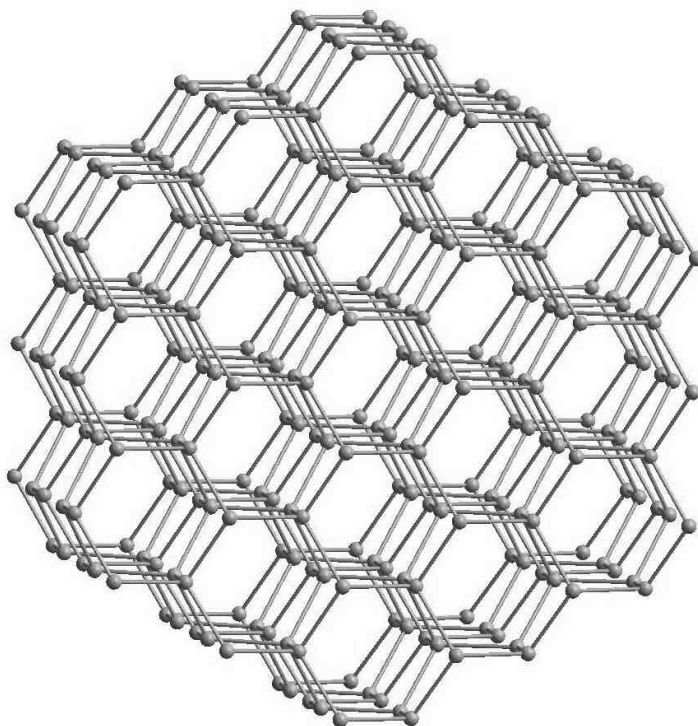


Рис. 2.3.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-A2

Кристаллическая решетка графана-A2 (LA2) может быть охарактеризована длинами двух видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2=L_3=L_4$ (табл. 2.3.1). Также имеется два вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 2.3.2. Независимыми структурными параметрами гексагонального алмаза являются L_1, L_2 , и β_{12} . Другие углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\beta_{23} = \arccos(1 - 3\sin^2(\beta_{12})/2). \quad (2.3)$$

Лонсдейлит имеет гексагональную элементарную ячейку. Длины векторов трансляции элементарной ячейки выражаются через независимые параметры и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned} a &= \sqrt{3}L_2 \sin(\beta_{12}), \\ c &= 2(L_1 - L_2 \cos(\beta_{12})). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Вычисленные значения параметров элементарной ячейки составляют $a=2,522 \text{ \AA}$ и $c=4,152 \text{ \AA}$ (табл. 2.3.3), которые достаточно хорошо соответствуют экспериментально определенным для гексагонального алмаза значениям $a=2,52 \text{ \AA}$ и $c=4,12 \text{ \AA}$ [8]. Элементарная ячейка лонсдейлита содержит 4 атома, и состояния всех атомов характеризуются параметром $Rng = 6^6$. В таблице 2.3.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 2.3.1

Структурные характеристики графана-A2 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,5522	1,5475	1,5475	1,5475

Таблица 2.3.2

Структурные характеристики графана-A2 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
109,710	109,710	109,710	109,161	109,161	109,161

Таблица 2.3.3

Структурные характеристики графана-A2

Сингония	Z , ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
гексагональная	4	2,522	2,522	4,152	90	90	120	6^6	1,858

Таблица 2.3.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-A2 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z
1	0,3333	0,6667	0,3131
2	0,3333	0,6667	0,6869
3	0,6667	0,3333	0,1869
4	0,6667	0,3333	0,8131

Определенные в результате модельных расчетов свойства графана-A2:

плотность (ρ): 3,488 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,340;

сублимационная энергия (E_{sub}): 166,3 ккал/моль;

объемный модуль (K): 474 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют экспериментальным значениям соответствующих свойств гексагонального алмаза [4] (см. параграф 2.1).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма LA2 фазы (табл. 2.3.5 и рис. 2.3.3), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 2.3.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-A2 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$
1	100	2,1843	100,0
2	002	2,0759	79,2
3	101	1,9331	52,8
4	102	1,5047	19,3
5	110	1,2611	18,0
6	103	1,1690	33,9
7	200	1,0921	5,1
8	112	1,0778	9,6
9	201	1,0562	4,1
10	202	0,9665	3,5
11	203	0,8573	15,6
12	210	0,8256	3,0
13	211	0,8097	2,7
14	105	0,7762	15,3

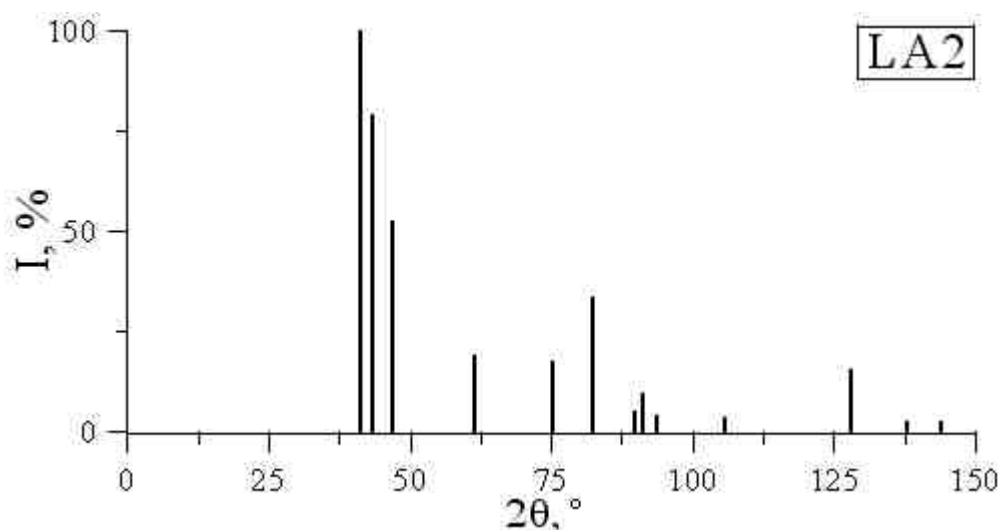


Рис. 2.3.3. Штрих-рентгенограмма графана-A2

2.4. Структурные характеристики и свойства графана-А3 (LA3, ректангулан, ВСТ C4, 8-тетра(2,2)тубулан)

Структуру графана-А3 модельно можно получить в результате сшивки графеновых слоев L_6 (состоящих из гексагонов) так, что каждые четыре либо два атома каждого шестиугольника одного слоя образуют четыре или две связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся атомы соответственно – с атомами верхнего слоя (рис. 2.4.1). Полученная таким образом структура графана-А3 соответствует кристаллической структуре 8-тетра(2,2)тубулана, теоретически исследованного в работах [27-31] (рис. 2.4.2). Модельное получение графана-А3 также возможно в ходе сшивки графеновых слоев L_{4-8} , нанотрубок (2,2), T_{4-8} или совмещения УНТ (2,2) (табл. 2.1.1).

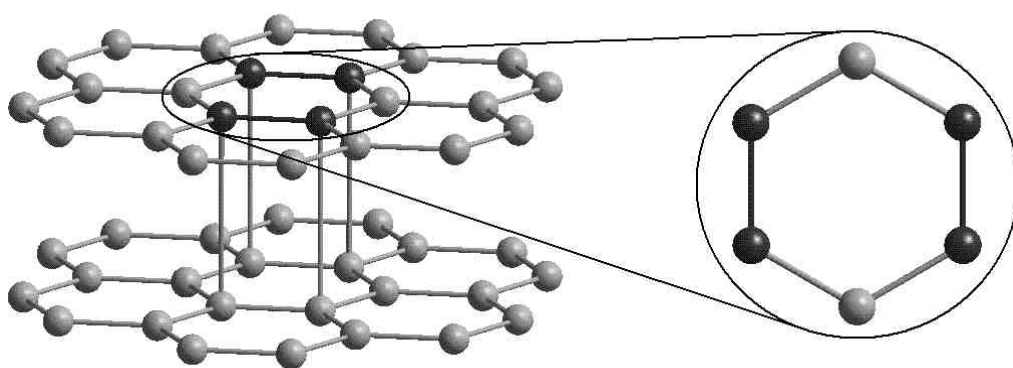


Рис. 2.4.1. Схема получения графана-А3 из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексагоне образуют сшивки с атомами верхнего слоя

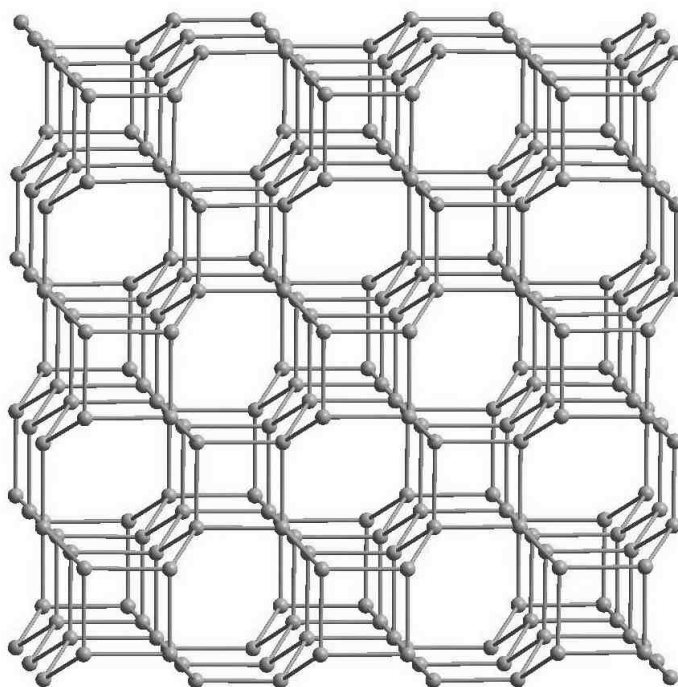


Рис. 2.3.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-А3

Одной из основных характеристик кристаллической структуры графана-АЗ (LАЗ) являются длины двух видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: $L_1=L_2$, $L_3=L_4$ (табл. 2.4.1). Вторая основная характеристика – три вида углов между углерод-углеродными связями: β_{12} , $\beta_{13}=\beta_{14}=\beta_{23}=\beta_{24}$, β_{34} , рассчитанные значения которых приведены в таблице 2.4.2. Ректангулан имеет три независимых структурных параметра: L_1 , L_3 , и β_{12} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{13} &= \pi/2 + \arcsin(\sqrt{2} \cos(\beta_{12}/2)/2), \\ \beta_{34} &= \pi/2.\end{aligned}\quad (2.5)$$

Элементарная ячейка графана-АЗ принадлежит тетрагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= \sqrt{2}L_1 \cos(\beta_{12}/2) + 2L_3, \\ c &= L_1 \sqrt{2(1 - \cos(\beta_{12}))} = 2L_1 \sin(\beta_{12}/2).\end{aligned}\quad (2.6)$$

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=4,348$ Å и $c=2,516$ Å (табл. 2.4.3), что достаточно близко к теоретически определенным в работе [27] для ректангулана значениям $a=4,283$ Å и $c=2,540$ Å. Элементарная ячейка ректангулана содержит 8 атомов. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^16^6$. Координаты атомов в элементарной ячейке графана-АЗ выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 2.4.4.

Таблица 2.4.1

Структурные характеристики графана-АЗ (L_i – длины связей)

L_1 , Å	L_2 , Å	L_3 , Å	L_4 , Å
1,5225	1,5225	1,5672	1,5672

Таблица 2.4.2

Структурные характеристики графана-АЗ (β_{ij} – углы между связями)

β_{12} , °	β_{13} , °	β_{14} , °	β_{23} , °	β_{24} , °	β_{34} , °
111,412	113,479	113,479	113,479	113,479	90,000

Таблица 2.4.3

Структурные характеристики графана-АЗ

Сингония	Z, ат.	a , Å	b , Å	c , Å	α , °	β , °	γ , °	Rng	Def , °
тетрагональная	8	4,348	4,348	2,516	90	90	90	4^16^5	37,448

Таблица 2.4.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-АЗ (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z	N_2	x	y	z
1	0,1802	0,1802	0,0000	5	0,3198	0,3198	0,5000
2	0,1802	0,8198	0,0000	6	0,3198	0,6802	0,5000
3	0,8198	0,1802	0,0000	7	0,6802	0,3198	0,5000
4	0,8198	0,8198	0,0000	8	0,6802	0,6802	0,5000

Теоретически рассчитанные свойства графана-А3 (см. табл. 2.1.4):

плотность (ρ): 3,356 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,325;

сублимационная энергия (E_{sub}): 163,7 ккал/моль;

объемный модуль (K): 427 ГПа;

хорошо соответствуют значениям соответствующих свойств ректангулана из модельных расчетов в работах [27-29].

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы графана-А3 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 2.4.5 и на рисунке 2.4.3. Полученная рентгенограмма хорошо согласуется с теоретической рентгенограммой из работы [36].

Таблица 2.4.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-А3 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %	№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %
1	110	3,0742	34,4	12	400	1,0869	0,4
2	101	2,1774	88,7	13	330	1,0247	9,0
3	200	2,1738	100,0	14	222	0,9734	3,0
4	211	1,5384	15,9	15	411	0,9725	0,2
5	220	1,5371	9,0	16	420	0,9721	0,2
6	310	1,3748	11,0	17	312	0,9280	5,5
7	002	1,2578	11,1	18	510	0,8526	1,8
8	301	1,2557	41,2	19	103	0,8234	2,7
9	112	1,1641	1,0	20	402	0,8224	0,5
10	202	1,0887	10,3	21	501; 431	0,8218	10,8
11	321	1,0873	19,1	22	332	0,7945	13,1

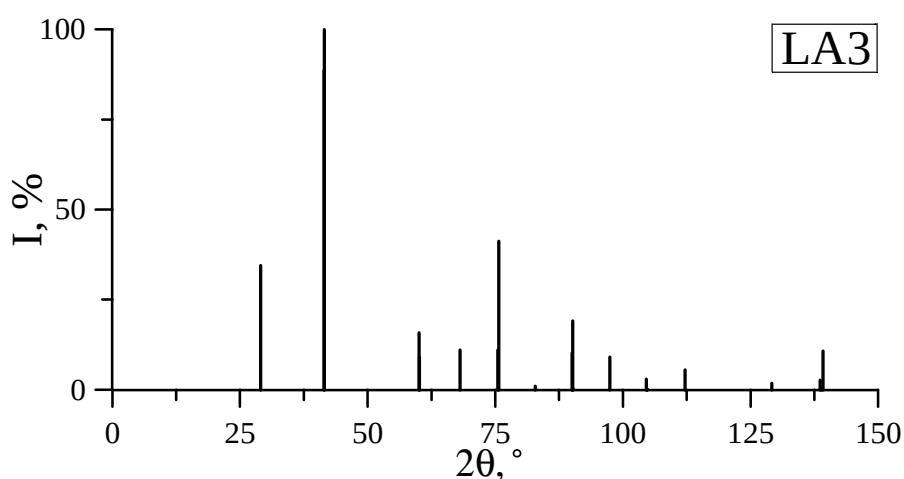


Рис. 2.4.3. Штрих-рентгенограмма графана-А3

2.5. Структурные характеристики и свойства графана-A4 (LA4, BC8)

Кристаллическая структура графана-A4 получается в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из шестиугольников, так, что каждые три атома каждого гексагона одного слоя образуют три связи с атомами нижнего слоя, а остальные три атома – с атомами верхнего слоя (рис. 2.5.1). Получающаяся в результате структура LA4 фазы соответствует кристаллической структуре фазы BC8 высокой плотности [18] (рис. 2.5.2). Подобно кубическому алмазу для графана-A4 сшивка графеновых слоев L_6 – единственный способ модельного получения (табл. 2.1.1).

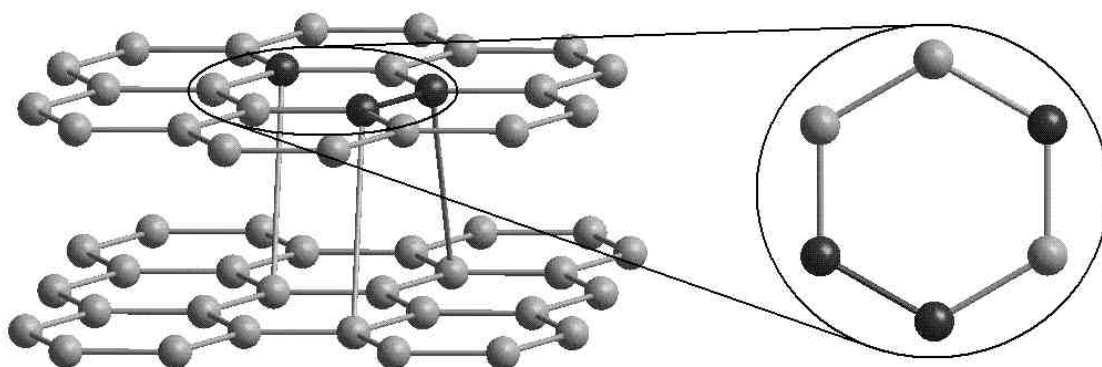


Рис. 2.5.1. Схема получения графана-A4 из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексаgone образуют сшивки с атомами верхнего слоя

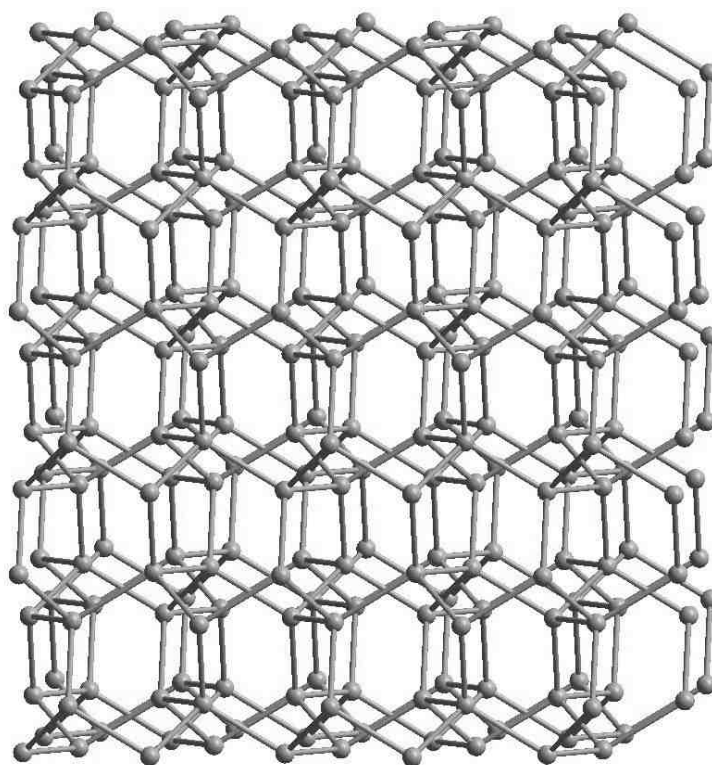


Рис. 2.5.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-A4

Структура кристаллической решетки графана-А4 (LA4 фазы) характеризуется длинами двух видов связей, образуемых каждым атомом: L_1 , $L_2=L_3=L_4$ (табл. 2.5.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – два вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{14}$, $\beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 2.5.2. Независимыми структурными параметрами LA4 фазы являются длины связей L_1 и L_2 . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\beta_{12} = \arccos((L_1 - \sqrt{3L_2^2 - L_1^2})/(3L_2)), \quad (2.7)$$

$$\beta_{23} = \pi/2 + \arcsin((L_1\sqrt{3L_2^2 - L_1^2})/(3L_2^2)).$$

Элементарная ячейка графана-А4 кубическая (рис. 2.5.3), вектор трансляции элементарной ячейки может быть вычислен через независимые параметры по следующей формуле:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}}(L_1 + \sqrt{3L_2^2 - L_1^2}). \quad (2.8)$$

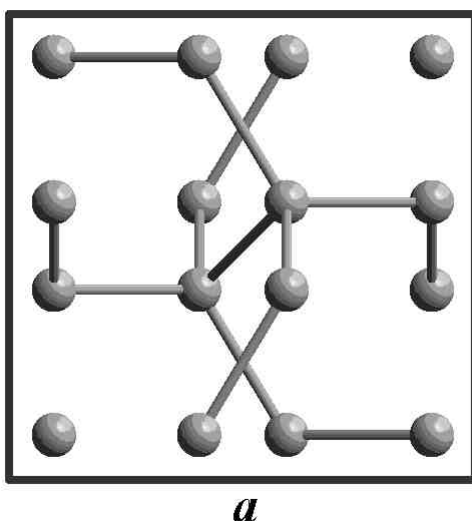


Рис. 2.5.3. Проекция кубической элементарной ячейки графана-А4 на плоскость [001]

Расчетное численное значение вектора элементарной трансляции составляет 4,500 Å (табл. 2.5.3), что несколько отличается (на 5%) от экспериментально определенного значения (4,293 Å) для фазы ВС8 высокой плотности [18]. Однако в то же время определенное в этой работе значение параметра элементарной ячейки практически совпадает с результатами теоретических расчетов, выполненных в работах [6,19,22]. В элементарной ячейке графана-А4 содержится 16 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 6^6$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях вектора элементарной трансляции, приведены в таблице 2.5.4.

Таблица 2.5.1

Структурные характеристики графана-A4 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4670	1,6388	1,6388	1,6388

Таблица 2.5.2

Структурные характеристики графана-A4 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
101,297	101,297	101,297	116,260	116,260	116,260

Таблица 2.5.3

Структурные характеристики графана-A4

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	R_{ng}	$Def, ^\circ$
кубическая	16	4,500	4,500	4,500	90	90	90	6 ⁶	44,890

Таблица 2.5.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-A4 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z	N_2	x	y	z
1	0,0940	0,0940	0,0940	9	0,0940	0,4060	0,5940
2	0,4060	0,5940	0,0940	10	0,4060	0,9060	0,5940
3	0,5940	0,9060	0,0940	11	0,5940	0,5940	0,5940
4	0,9060	0,4060	0,0940	12	0,9060	0,0940	0,5940
5	0,0940	0,9060	0,4060	13	0,0940	0,5940	0,9060
6	0,4060	0,4060	0,4060	14	0,4060	0,0940	0,9060
7	0,5940	0,0940	0,4060	15	0,5940	0,4060	0,9060
8	0,9060	0,5940	0,4060	16	0,9060	0,9060	0,9060

Свойства графана-A4, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 3,502 г/см³;коэффициент упаковки (f): 0,374;сублимационная энергия (E_{sub}): 150,5 ккал/моль;объемный модуль (K): 421 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют теоретически рассчитанным значениям соответствующих свойств углеродной алмазоподобной фазы ВС8 высокой плотности [6,19,22] (см. выше параграф 2.1).

Теоретическая рентгенограмма фазы LA4, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 2.5.5 и на рисунке 2.5.4.

Таблица 2.5.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-А4 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

$N_{\circ}$	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$
1	200	2,2523	47,2
2	211	1,8390	100,0
3	220	1,5926	3,0
4	222	1,3004	0,1
5	321	1,2039	96,4
6	400	1,1261	8,3
7	411	1,0617	5,6
8	420	1,0073	3,3
9	332	0,9604	1,3
10	422	0,9195	0,4
11	431	0,8834	0,4
12	521	0,8224	1,4
13	440	0,7963	4,4
14	433	0,7725	0,7

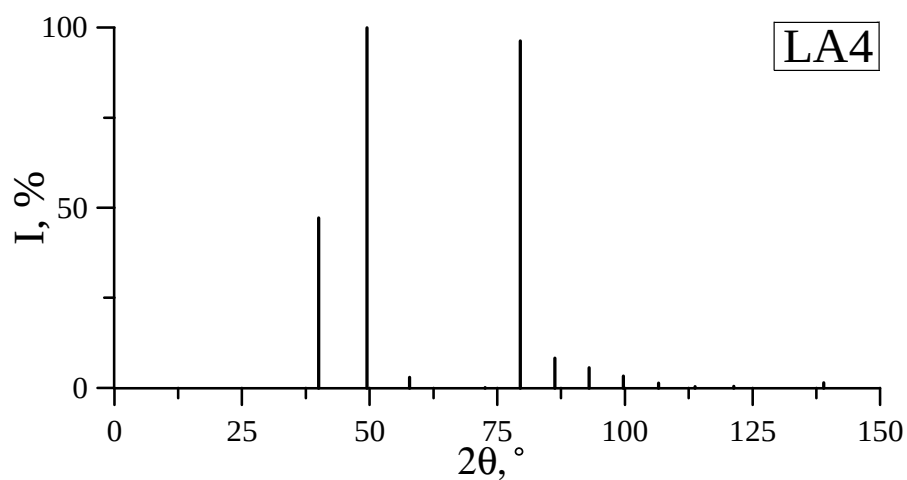


Рис. 2.5.4. Штрих-рентгенограмма графана-А4

2.6. Структурные характеристики и свойства графана-A5 (LA5)

Модельно получить кристаллическую структуру графана-A5 можно в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из гексагонов, таким образом, что каждые три атома каждого гексагона одного слоя образуют три связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся три атома – с атомами верхнего слоя (рис. 2.6.1). Образовавшуюся в итоге структуру LA5 фазы можно наблюдать на рисунке 2.6.2. Наряду с графеновым слоем L_6 у графана-A5 есть еще один слоевой предшественник – L_{4-8} (табл. 2.1.1).

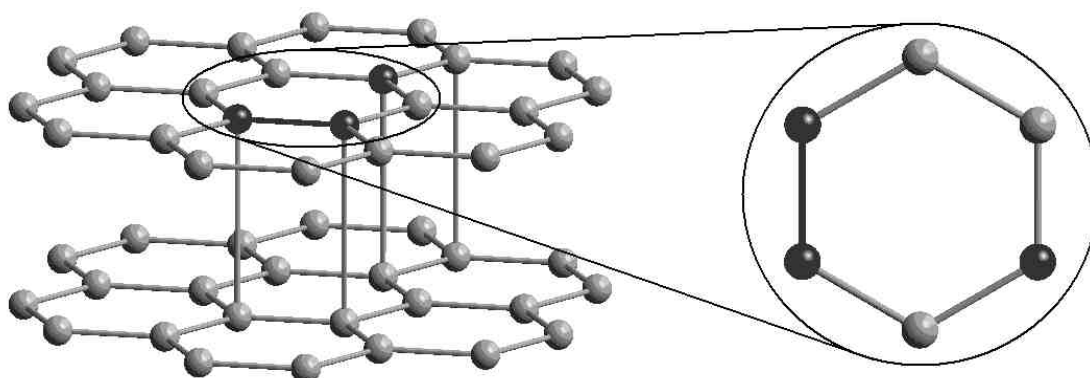


Рис. 2.6.1. Схема получения графана-A5 из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексаgone образуют сшивки с атомами верхнего слоя

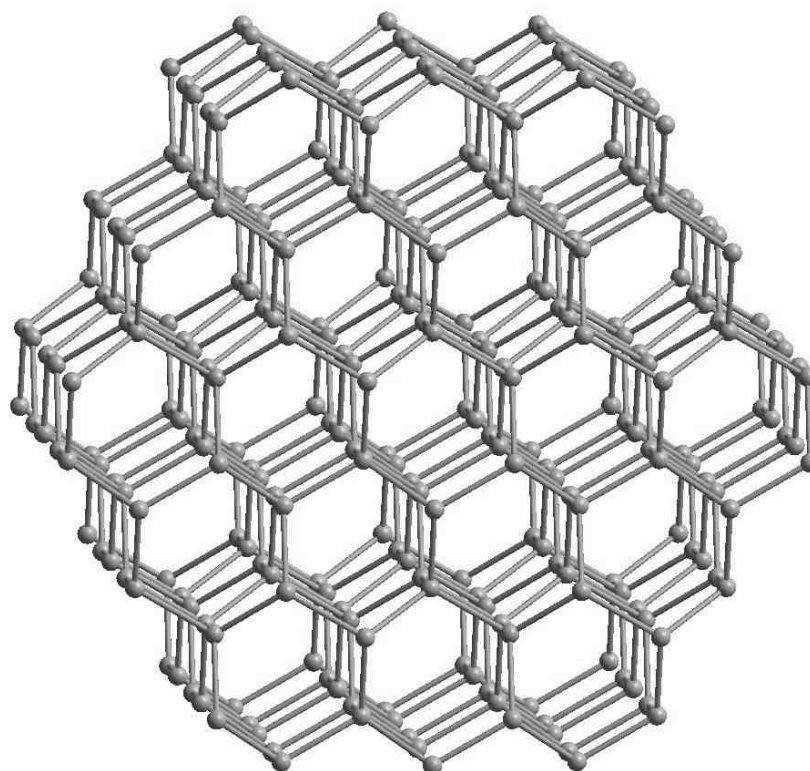


Рис. 2.6.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-A5

Кристаллическая решетка графана-А5 (LA5) может быть охарактеризована длинами четырех видов σ связей, которые образованы каждым атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 2.6.1). Также имеется шесть видов углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 2.6.2. Независимыми структурными параметрами графана-А5 являются $L_1, L_2, L_3, L_4, \beta_{13}$ и β_{14} . Другие углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos\left(\frac{(L_1 \cos(\beta_{13}))^2 + (L_2 \cos(\beta_{23}))^2 - 2L_1L_2 \sin(\beta_{13}) \sin(\beta_{23}) \sin(\alpha_{12})}{2L_1L_2}\right), \\ \beta_{23} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{13}) / L_2), \\ \beta_{24} &= \arccos\left(\frac{(L_2 \cos(\beta_{23}))^2 - (L_1 \cos(\beta_{13}))^2 - 2L_2L_4 \sin(\beta_{23}) \sin(\alpha_{24})}{2L_2L_4}\right), \\ \beta_{34} &= \pi / 2,\end{aligned}\quad (2.9)$$

где

$$\begin{aligned}\alpha_{12} &= \arccos(2(L_1 \sin(\beta_{13}) - L_4 \cos(\beta_{14}) / \sin(\beta_{13})) / a), \\ \alpha_{24} &= \arccos((a/2 - 2((L_1 \sin(\beta_{13}))^2 - L_1L_4 \cos(\beta_{14})) / a) / L_4).\end{aligned}$$

Графан-А5 имеет ромбическую элементарную ячейку. Рассчитать длины векторов элементарных трансляций через структурные параметры можно по формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2\sqrt{(L_1 \sin(\beta_{13}))^2 + L_4^2 - 2L_1L_4 \cos(\beta_{14})}, \\ b &= 2\left(L_2 \sin(\beta_{23}) + \sqrt{(L_1 \sin(\beta_{13}))^2 - 4((L_1 \sin(\beta_{13}))^2 - L_1L_4 \cos(\beta_{14}))^2 / a^2}\right), \\ c &= 2(L_3 - L_1 \cos(\beta_{13})).\end{aligned}\quad (2.10)$$

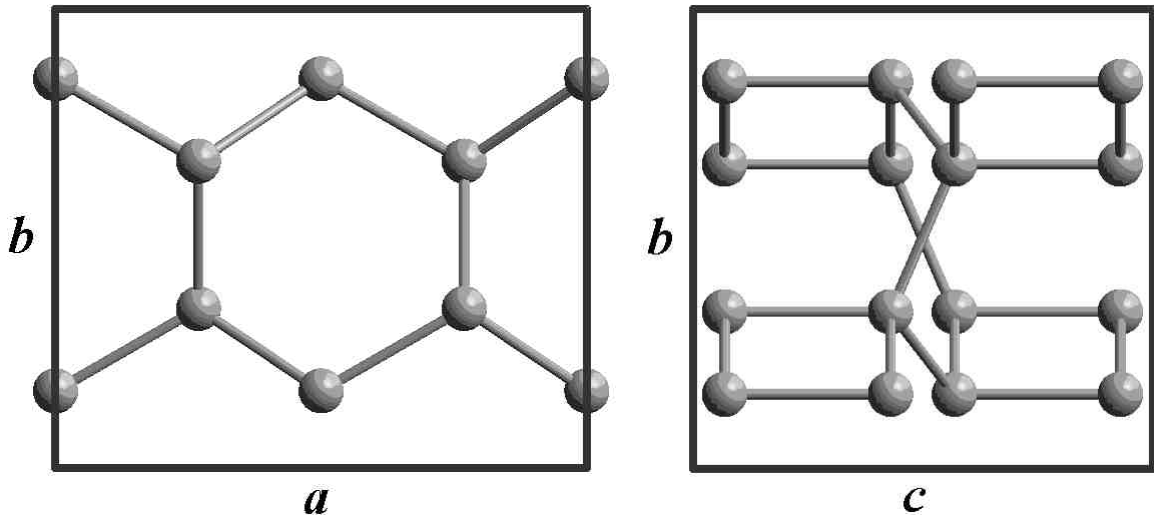


Рис. 2.6.3. Проекция ромбической элементарной ячейки графана-А5 на кристаллографические плоскости $[001]$ и $[100]$

Вычисленные значения параметров элементарной ячейки составляют $a=5,034$ Å, $b=4,357$ Å и $c=4,353$ Å (табл. 2.6.3). Элементарная ячейка графана-А5 содержит 16 атомов, и состояния всех атомов характеризуются параметром $Rng = 4^{16^5}$. В

таблице 2.6.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 2.6.1

Структурные характеристики графана-A5 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,5251	1,5231	1,5717	1,5638

Таблица 2.6.2

Структурные характеристики графана-A5 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
108,201	113,370	113,855	113,402	117,276	90,000

Таблица 2.6.3

Структурные характеристики графана-A5.

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, $^\circ$
ромбическая	16	5,034	4,357	4,353	90	90	90	$4^1 6^5$	40,761

Таблица 2.6.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-A5 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,0000	0,1604	0,0695	9	0,0000	0,8396	0,5695
2	0,2692	0,3396	0,0695	10	0,2692	0,6604	0,5695
3	0,5000	0,8396	0,0695	11	0,5000	0,1604	0,5695
4	0,7692	0,6604	0,0695	12	0,7692	0,3396	0,5695
5	0,0000	0,1604	0,4305	13	0,0000	0,8396	0,9305
6	0,2692	0,3396	0,4305	14	0,2692	0,6604	0,9305
7	0,5000	0,8396	0,4305	15	0,5000	0,1604	0,9305
8	0,7692	0,6604	0,4305	16	0,7692	0,3396	0,9305

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства графана-A5:

плотность (ρ): 3,342 г/см³;
 коэффициент упаковки (f): 0,324;
 сублимационная энергия (E_{sub}): 163,5 ккал/моль;
 объемный модуль (K): 416 ГПа;

которые по величинам меньше значений соответствующих свойств кубического алмаза (графана-A1) (см. параграф 2.2).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы LA5 (табл. 2.6.5 и рис. 2.6.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 2.6.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-A5 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	111	2,6270	88,7	27	323	0,9802	6,5
2	200	2,5168	4,7	28	422	0,9744	1,9
3	210	2,1794	100,0	29	042	0,9742	2,1
4	020	2,1787	32,9	30	214; 024	0,9737	0,3
5	002	2,1767	73,1	31	511	0,9569	0,7
6	121	1,8170	26,4	32	430	0,9511	0,7
7	220	1,6472	0,3	33	521	0,8944	2,6
8	202	1,6464	0,6	34	341	0,8942	0,8
9	212	1,5401	18,1	35	333	0,8757	0,2
10	022	1,5398	6,0	36	432	0,8715	0,5
11	311	1,4734	11,1	37	143	0,8584	6,9
12	113	1,3280	23,8	38	151	0,8425	1,5
13	321	1,2714	3,2	39	115	0,8418	4,5
14	400	1,2584	15,1	40	600	0,8389	0,7
15	230	1,2580	31,1	41	610	0,8238	2,7
16	410	1,2090	0,4	42	440	0,8236	4,0
17	123	1,1744	20,5	43	250	0,8235	1,1
18	420	1,0897	3,2	44	404	0,8232	0,3
19	402	1,0894	7,0	45	234	0,8231	0,6
20	040	1,0893	3,6	46	513	0,8127	3,1
21	232	1,0892	14,5	47	125	0,7983	6,6
22	004	1,0883	0,3	48	620; 602	0,7829	0,8
23	313	1,0643	15,1	49	523	0,7733	13,0
24	412	1,0569	0,2	50	343	0,7732	4,0
25	141	1,0342	1,8	51	612	0,7705	2,3
26	133	1,0059	0,2	52	442	0,7703	3,4

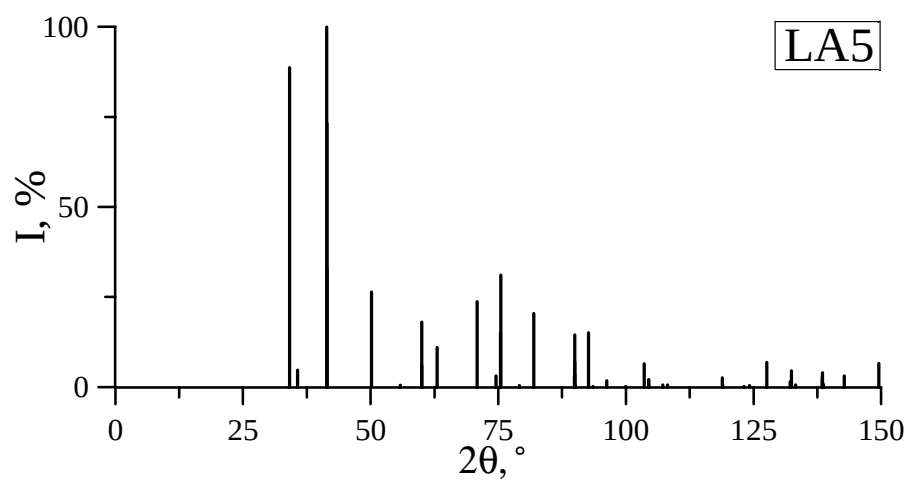


Рис. 2.6.4. Штрих-рентгенограмма графана-А5

2.7. Структурные характеристики и свойства графана-А6 (LA6)

Структуру графана-А6 модельно можно получить в результате сшивки графеновых слоев L_6 (состоящих из гексагонов) так, что каждые три атома каждого шестиугольника одного слоя образуют три связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся атомы соответственно – с атомами верхнего слоя (рис. 2.7.1). Полученная таким образом структура графана-А5 соответствует структуре ледяного каркаса клатратного гидрата метана III типа [64]. Модельное получение графана-А5 также возможно в ходе сшивки графеновых слоев из четырех- и восьмиугольников (L_{4-8}) (табл. 2.1.1).

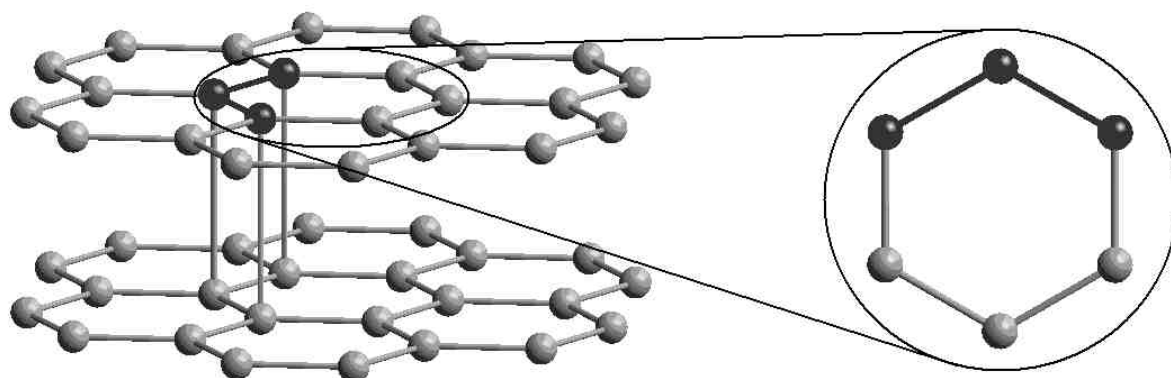


Рис. 2.7.1. Схема получения графана-А6 из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексаgone образуют сшивки с атомами верхнего слоя

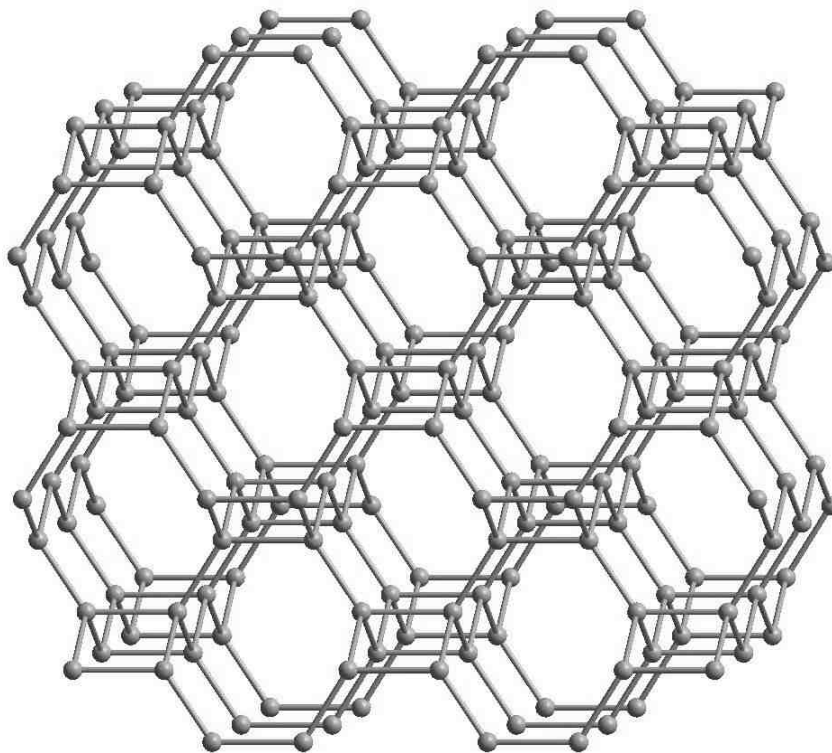


Рис. 2.7.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-А6

Одной из основных характеристик кристаллической структуры графана-А6 (LА6) являются длины трех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: $L_1, L_2=L_3, L_4$ (табл. 2.7.1). Вторая основная характеристика – четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}=\beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 2.7.2. Графан-А6 имеет пять независимых структурных параметра: $L_1, L_2, L_4, \beta_{14}$ и β_{23} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{23} &= \arccos(-\sin(\beta_{14})\cos(\beta_{23}/2)), \\ \beta_{24} &= \pi/2.\end{aligned}\quad (2.11)$$

Элементарная ячейка графана-А6 принадлежит ромбической сингонии (рис. 2.7.3). Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2(L_1 \sin(\beta_{14}) + L_2 \cos(\beta_{23}/2)), \\ b &= 2(L_4 - L_1 \cos(\beta_{14})), \\ c &= 2L_2 \sin(\beta_{23}/2).\end{aligned}\quad (2.12)$$

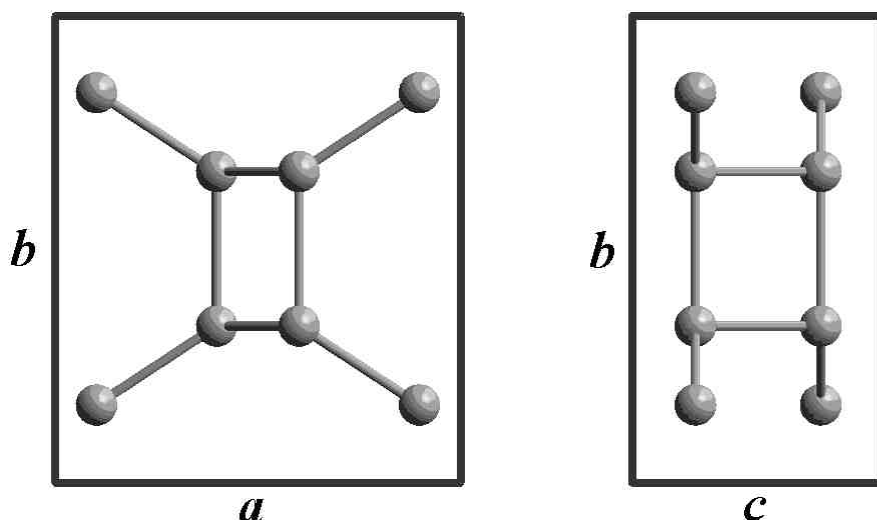


Рис. 2.7.3. Проекции ромбической элементарной ячейки графана-А6 на кристаллографические плоскости [001] и [100]

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=4,180 \text{ \AA}$, $b=4,821 \text{ \AA}$ и $c=2,578 \text{ \AA}$ (табл. 2.7.3). Элементарная ячейка графана-А6 содержит 8 атомов. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^3 8^1$. Координаты атомов в элементарной ячейке графана-А6 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 2.7.4.

Таблица 2.7.1

Структурные характеристики графана-А6 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4837	1,5441	1,5441	1,5957

Таблица 2.7.2

Структурные характеристики графана-А6 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
117,384	117,384	123,311	113,213	90,000	90,000

Таблица 2.7.3

Структурные характеристики графана-А6

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
ромбическая	8	4,180	4,821	2,578	90	90	90	4 ² 6 ³ 8 ¹	72,353

Таблица 2.7.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-А6 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1017	0,1655	0,2500	5	0,6017	0,3345	0,7500
2	0,1017	0,8345	0,2500	6	0,6017	0,6655	0,7500
3	0,3983	0,3345	0,2500	7	0,8983	0,1655	0,7500
4	0,3983	0,6655	0,2500	8	0,8983	0,8345	0,7500

Теоретически рассчитанные свойства графана-А6 (см. табл. 2.1.4):

плотность (ρ): 3,071 г/см³;коэффициент упаковки (f): 0,296;сублимационная энергия (E_{sub}): 159,9 ккал/моль;объемный модуль (K): 381 ГПа;

заметно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (LA1) (см. параграф 2.2).

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы графана-А6 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 2.7.5 и на рисунке 2.7.4. Полученная рентгенограмма сильно отличается от расчетной рентгенограммы графана-А1 (табл. 2.2.5), поэтому идентификация LA6 фазы не должна вызывать затруднений.

Таблица 2.7.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-А6 ($\lambda=1,5405$ Å)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	3,1580	100,0	5	121	1,6227	5,9
2	020	2,4105	22,9	6	220	1,5790	0,6
3	101	2,1944	46,0	7	211	1,5386	12,9
4	200	2,0898	4,4	8	130	1,5000	15,8

9	310	1,3384	0,4	25	411	0,9494	0,7
10	002	1,2892	6,3	26	150	0,9395	0,6
11	301	1,2257	9,0	27	312	0,9285	0,2
12	040	1,2053	1,3	28	042	0,8804	1,1
13	112	1,1936	3,0	29	341	0,8594	1,9
14	231	1,1421	13,9	30	103	0,8418	1,4
15	022	1,1368	1,8	31	431	0,8294	2,3
16	202	1,0972	0,5	32	251	0,8290	1,5
17	321	1,0926	2,7	33	510	0,8236	1,0
18	141	1,0564	1,1	34	332	0,8154	0,9
19	330	1,0527	0,7	35	402	0,8117	2,6
20	400	1,0449	1,9	36	242	0,8114	0,2
21	240	1,0441	0,1	37	060	0,8035	1,9
22	222	0,9986	0,2	38	123	0,7948	0,6
23	132	0,9777	6,0	39	440	0,7895	0,7
24	420	0,9587	0,7	40	213	0,7843	1,8

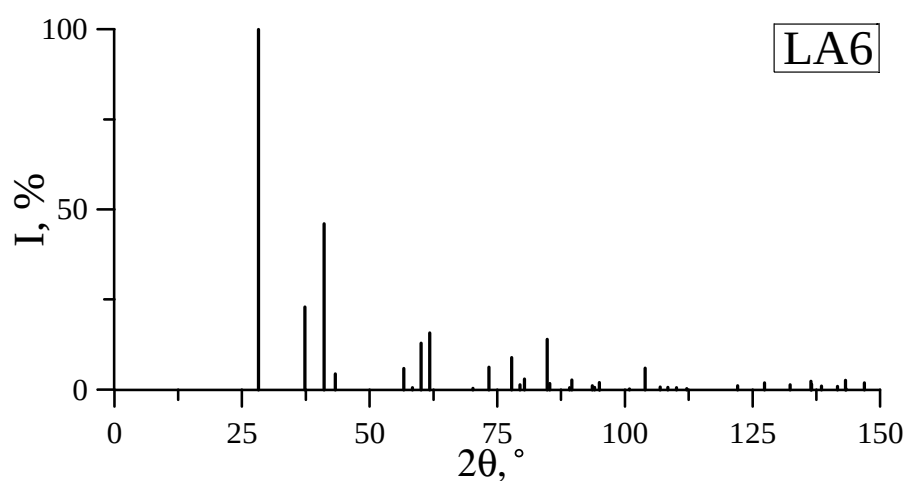


Рис. 2.7.4. Штрих-рентгенограмма графана-A6

2.8. Структурные характеристики и свойства графана-A7 (LA7)

Кристаллическая структура графана-A7 получается в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из шестиугольников, так, что каждые четыре либо два атома каждого гексагона одного слоя образуют четыре или две связи с атомами нижнего слоя, а остальные атомы – с атомами верхнего слоя (рис. 2.8.1). Получающаяся в результате структура LA7 фазы продемонстрирована на рисунке 2.8.2. Подобно графеновым фазам LA5 и LA6, графан-A7 имеет второго предшественника в виде графенового слоя L_{4-8} и может быть получен в ходе сшивки таких слоев (табл. 2.1.1).

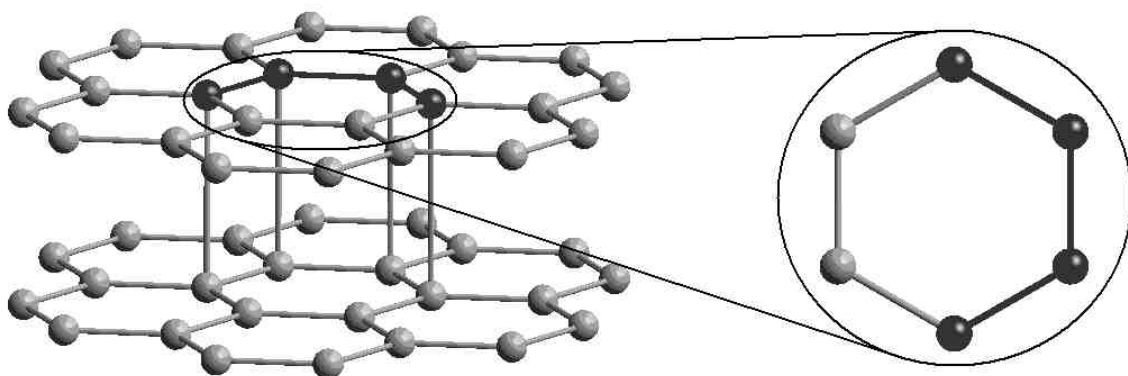


Рис. 2.8.1. Схема получения графана-A7 из графеновых слоев L_6 . Атомы каждого гексагона графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом гексаgone образуют сшивки с атомами верхнего слоя

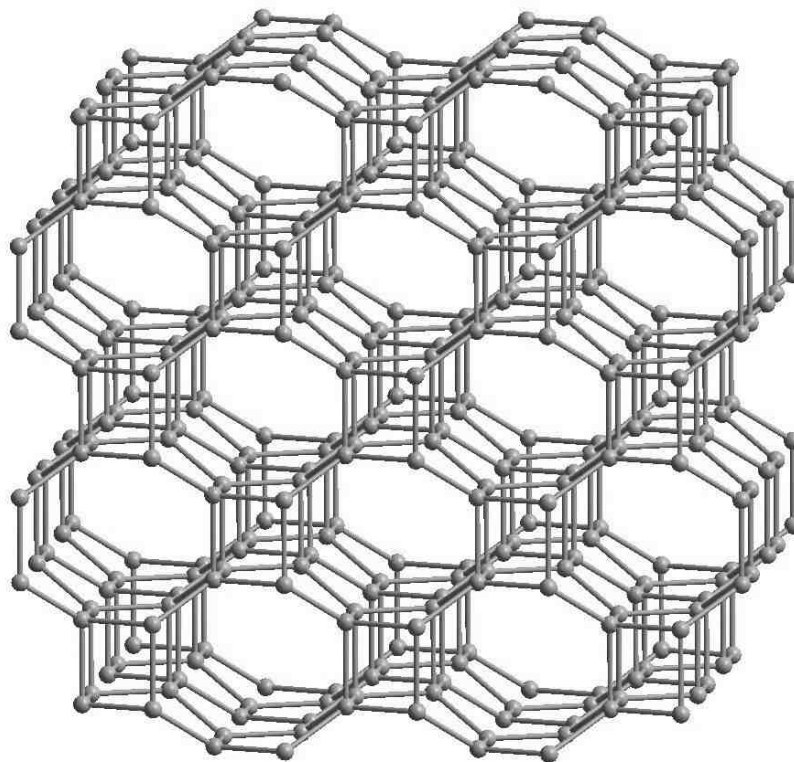


Рис. 2.8.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-A7

Структура кристаллической решетки графана-A7 (LA7 фазы) характеризуется длинами четырех видов связей, образуемых каждым атомом: L_1 , L_2 , L_3 , L_4 (табл. 2.8.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – пять видов углов между углерод-углеродными связями: β_{12} , β_{13} , β_{14} , β_{23} , $\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 2.8.2. Независимыми структурными параметрами LA7 фазы являются L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , β_{12} и β_{13} . Остальные углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{14} &= \arccos\left(-\sqrt{(L_1 \sin(\beta_{12}))^2 - (a/2 - L_3 \sin(\beta_{23}))^2} / L_1\right), \\ \beta_{23} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{12}) / L_3), \\ \beta_{24} &= \pi / 2.\end{aligned}\quad (2.13)$$

Элементарная ячейка графана-A7 ромбическая (рис. 2.8.3), вектора трансляций элементарной ячейки могут быть вычислены через независимые параметры по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= \frac{(L_1 \cos(\beta_{12}))^2 + L_3^2(\sin^2(\beta_{23}) + 1) - 2L_1L_3 \cos(\beta_{13})}{L_3 \sin(\beta_{23})}, \\ b &= 2(L_4 - L_1 \cos(\beta_{14})), \\ c &= 2(L_2 - L_3 \cos(\beta_{23})).\end{aligned}\quad (2.14)$$

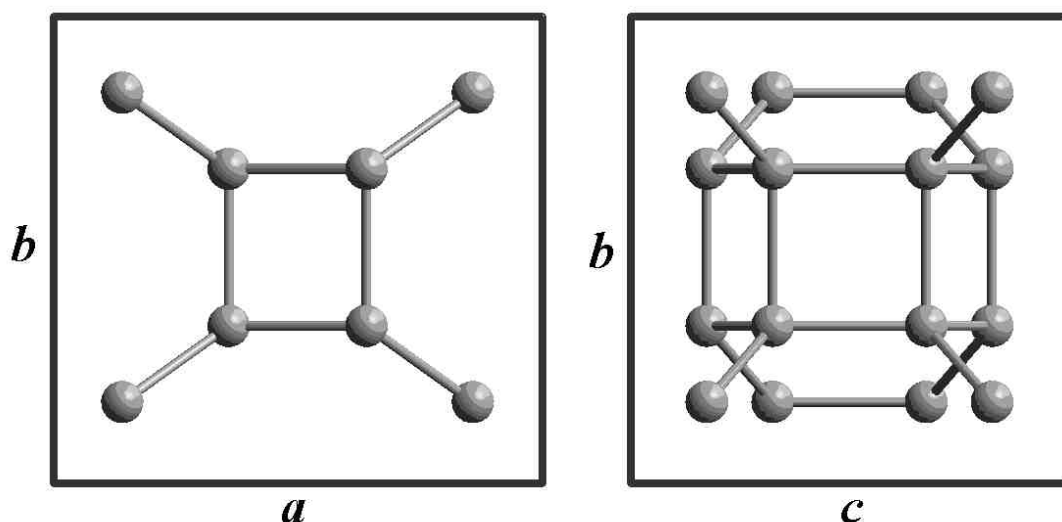


Рис. 2.8.3. Проекции ромбической элементарной ячейки графана-A7 на кристаллографические плоскости [001] и [100]

Расчетные численные значения векторов элементарных трансляций составляют $a=4,935 \text{ \AA}$, $b=4,715 \text{ \AA}$, $c=4,416 \text{ \AA}$ (табл. 2.8.3). В элементарной ячейке графана-A7 содержится 16 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^3 8^1$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 2.8.4.

Таблица 2.8.1

Структурные характеристики графана-A7 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4792	1,5449	1,5423	1,5877

Таблица 2.8.2

Структурные характеристики графана-A7 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
116,635	117,608	121,358	115,466	90,000	90,000

Таблица 2.8.3

Структурные характеристики графана-A7

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
ромбическая	16	4,935	4,715	4,416	90	90	90	4 ² 6 ³ 8 ¹	72,127

Таблица 2.8.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-A7 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1411	0,1684	0,1749	9	0,3589	0,3316	0,6749
2	0,1411	0,8316	0,1749	10	0,3589	0,6684	0,6749
3	0,6411	0,3316	0,1749	11	0,8589	0,1684	0,6749
4	0,6411	0,6684	0,1749	12	0,8589	0,8316	0,6749
5	0,3589	0,3316	0,3251	13	0,1411	0,1684	0,8251
6	0,3589	0,6684	0,3251	14	0,1411	0,8316	0,8251
7	0,8589	0,1684	0,3251	15	0,6411	0,3316	0,8251
8	0,8589	0,8316	0,3251	16	0,6411	0,6684	0,8251

Свойства графана-A7, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 3,106 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,297;

сублимационная энергия (E_{sub}): 159,9 ккал/моль;

объемный модуль (K): 320 ГПа;

по своим значениям уступают значениям соответствующих свойств кубического алмаза (см. параграф 2.2).

Теоретическая рентгенограмма фазы LA7, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 2.8.5 и на рисунке 2.8.4.

Таблица 2.8.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-A7 ($\lambda=1,5405$ Å)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	3,4091	100,0	7	112	1,8533	5,1
2	111	2,6986	23,2	8	220	1,7046	0,6
3	200	2,4675	5,3	9	202	1,6454	0,6
4	020	2,3575	29,4	10	022	1,6116	3,9
5	002	2,2080	28,5	11	221	1,5902	4,2
6	201	2,1541	29,5	12	310	1,5532	6,7

13	130	1,4975	12,1	42	150	0,9262	0,6
14	311	1,4652	0,6	43	151	0,9065	0,4
15	131	1,4182	5,9	44	314	0,8999	0,2
16	113	1,3514	5,4	45	333	0,8995	2,1
17	222	1,3493	0,1	46	134	0,8886	0,4
18	312	1,2704	1,9	47	423	0,8776	0,4
19	203	1,2642	13,4	48	243	0,8621	1,9
20	132	1,2394	3,6	49	115	0,8550	0,7
21	400	1,2338	5,5	50	152	0,8541	0,4
22	401	1,1883	0,4	51	440	0,8523	0,9
23	040	1,1787	1,1	52	530	0,8358	0,4
24	330	1,1364	7,3	53	205	0,8315	2,3
25	223	1,1141	4,3	54	404	0,8227	0,4
26	004	1,1040	0,4	55	600	0,8225	0,8
27	331	1,1005	0,7	56	531	0,8213	1,8
28	420	1,0931	1,8	57	350	0,8181	1,1
29	402	1,0770	2,2	58	601	0,8086	0,7
30	313	1,0684	0,8	59	513	0,8077	2,1
31	421	1,0611	0,1	60	351	0,8044	0,1
32	114	1,0503	0,1	61	442	0,7951	0,6
33	133	1,0498	8,2	62	334	0,7918	0,7
34	042	1,0398	0,5	63	060	0,7858	2,4
35	241	1,0340	0,6	64	225	0,7842	1,2
36	332	1,0104	3,4	65	153	0,7839	1,7
37	024	0,9998	0,2	66	532	0,7817	0,3
38	422	0,9796	0,9	67	424	0,7768	0,2
39	510	0,9661	0,1	68	620	0,7766	0,4
40	403	0,9456	0,8	69	602	0,7708	0,5
41	511	0,9437	0,5				

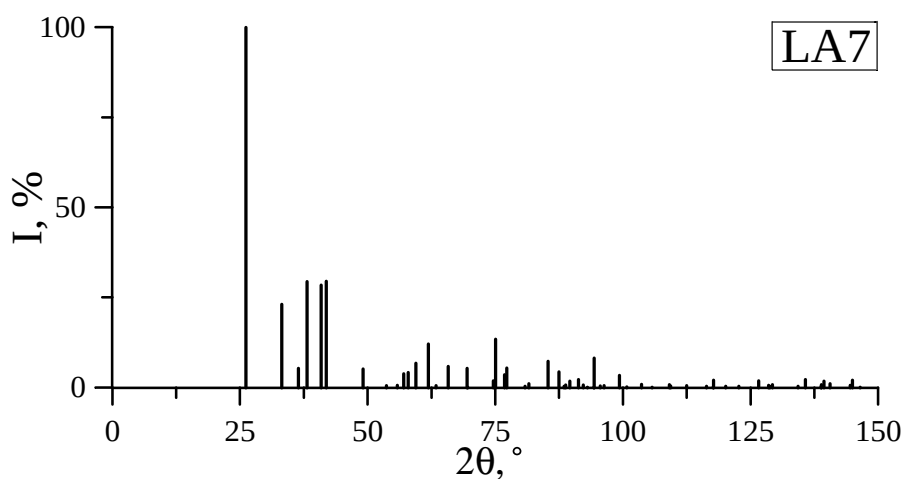


Рис. 2.8.4. Штрих-рентгенограмма графана-A7

2.9. Структурные характеристики и свойства графана-А8 (LA8)

В отличие от первых семи графеновых фаз, имеющих графеновый слой L_6 в качестве предшественника, модельно кристаллическую структуру графана-А8 можно получить только в результате сшивки графеновых слоев, состоящих из четырех- и восьмиугольников, таким образом, что каждые четыре атома каждого восьмиугольника одного слоя образуют четыре связи с атомами нижнего слоя, а оставшиеся четыре атома – с атомами верхнего слоя (рис. 2.9.1). Образовавшуюся в итоге структуру LA8 фазы можно наблюдать на рисунке 2.9.2.

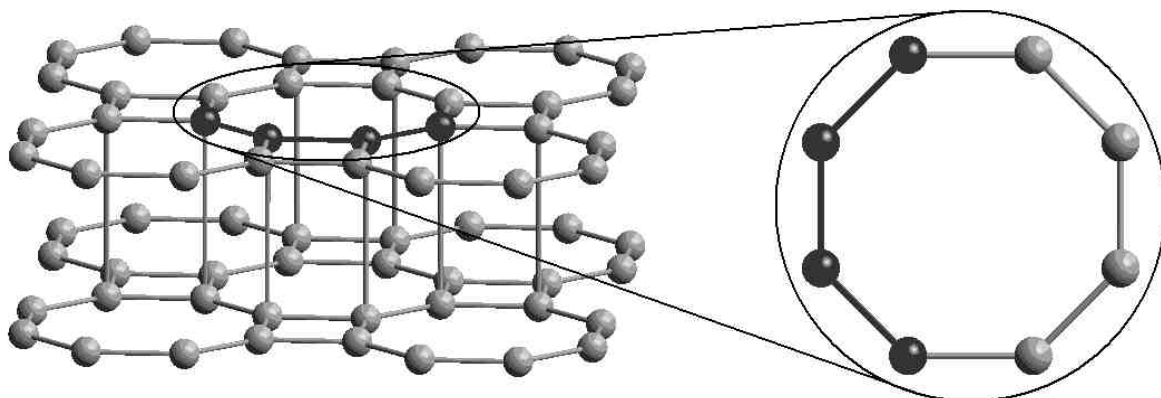


Рис. 2.9.1. Схема получения графана-А8 из графеновых слоев L_{4-8} . Атомы каждого восьмиугольника графенового слоя, выделенные черным цветом, образуют сшивки с атомами нижнего слоя, остальные атомы в каждом восьмиугольнике образуют сшивки с атомами верхнего слоя

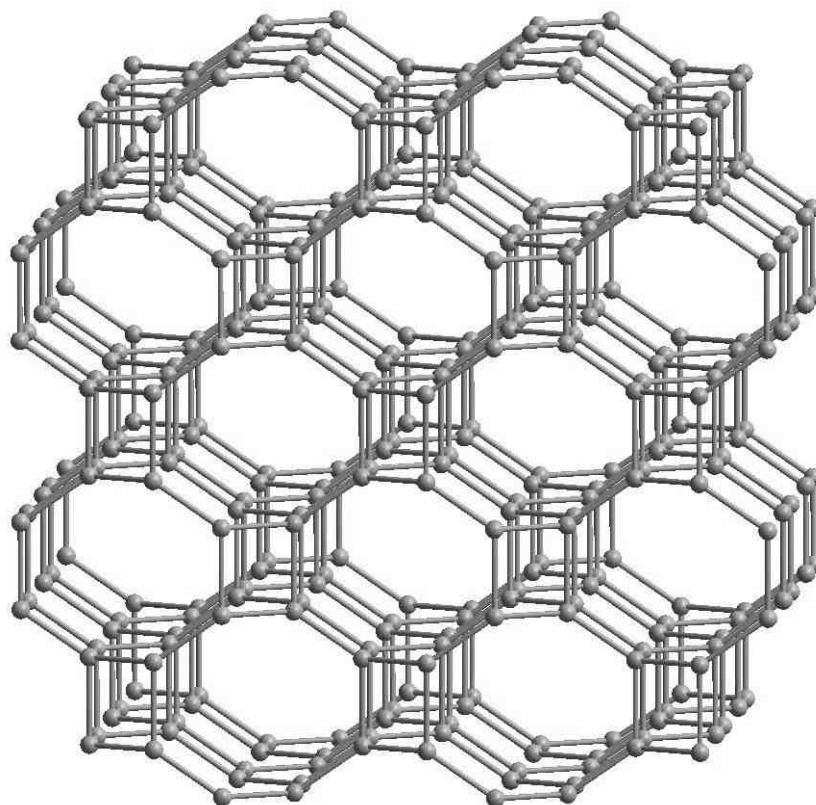


Рис. 2.9.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры графана-А8

Кристаллическая решетка графана-А8 (LA8) может быть охарактеризована длинами двух видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1=L_2$, $L_3=L_4$ (табл. 2.9.1). Также имеется три вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): β_{12} , $\beta_{13}=\beta_{24}=\beta_{34}$, $\beta_{14}=\beta_{23}$, численные значения которых представлены в таблице 2.9.2. Независимыми структурными параметрами графана-А8 являются L_1 , L_3 и β_{14} . Другие углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos(-\sin^2(\beta_{14})), \\ \beta_{13} &= \pi/2.\end{aligned}\quad (2.15)$$

Графан-А8 имеет тетрагональную элементарную ячейку (рис. 2.9.3). Рассчитать длины векторов элементарных трансляций через структурные параметры можно по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2(L_3 - L_1 \cos(\beta_{14})), \\ c &= 4L_1 \sin(\beta_{14}).\end{aligned}\quad (2.16)$$

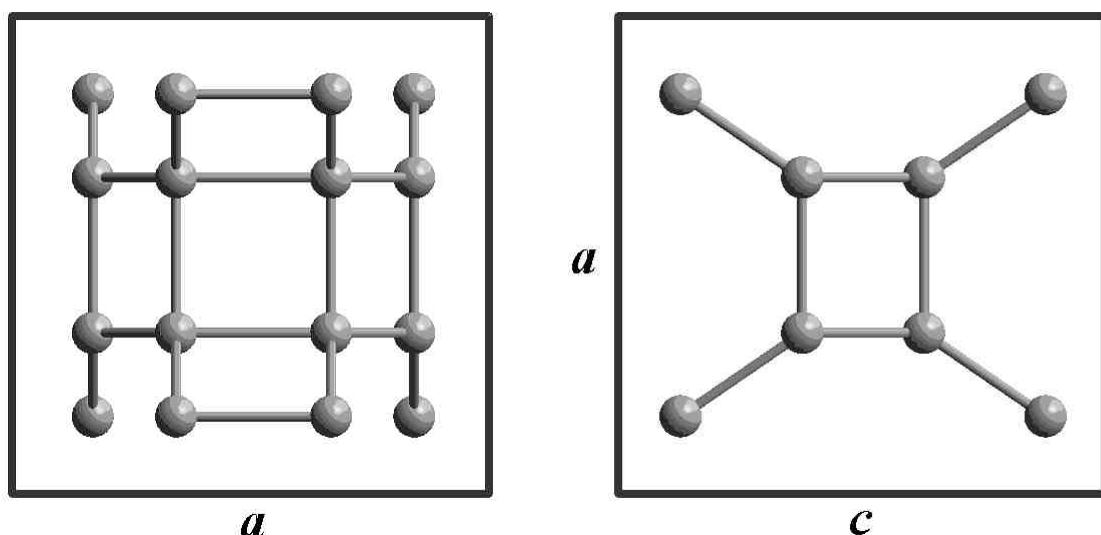


Рис. 2.9.3. Проекции тетрагональной элементарной ячейки графана-А8 на кристаллографические плоскости [001] и [100]

Вычисленные значения параметров элементарной ячейки составляют $a=4,854$ Å и $c=4,939$ Å (табл. 2.9.3). Элементарная ячейка графана-А8 содержит 16 атомов. Состояния всех атомов характеризуются параметром $Rng = 4^3 8^3$, что говорит об отсутствии циклогексановых колец в этой единственной фазе семейства графанов. В таблице 2.9.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 2.9.1

Структурные характеристики графана-А8 (L_i – длины связей)

L_1 , Å	L_2 , Å	L_3 , Å	L_4 , Å
1,4977	1,4977	1,5792	1,5792

Таблица 2.9.2

Структурные характеристики графана-А8 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
132,810	90,000	124,476	124,476	90,000	90,000

Таблица 2.9.3

Структурные характеристики графана-А8

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
тетрагональная	16	4,854	4,854	4,939	90	90	90	4 ³ 8 ³	111,762

Таблица 2.9.4

Координаты атомов в элементарной ячейке графана-А8 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1627	0,1627	0,1250	9	0,3373	0,3373	0,6250
2	0,1627	0,8373	0,1250	10	0,3373	0,6627	0,6250
3	0,8373	0,1627	0,1250	11	0,6627	0,3373	0,6250
4	0,8373	0,8373	0,1250	12	0,6627	0,6627	0,6250
5	0,1627	0,3373	0,3750	13	0,3373	0,1627	0,8750
6	0,1627	0,6627	0,3750	14	0,3373	0,8373	0,8750
7	0,8373	0,3373	0,3750	15	0,6627	0,1627	0,8750
8	0,8373	0,6627	0,3750	16	0,6627	0,8373	0,8750

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства графана-А8:

плотность (ρ): 2,742 г/см³;
 коэффициент упаковки (f): 0,262;
 сублимационная энергия (E_{sub}): 152,1 ккал/моль;
 объемный модуль (K): 285 ГПа;

которые по величинам меньше значений соответствующих свойств других графановых фаз (см. табл. 2.1.4).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы LA8 (табл. 2.9.5 и рис. 2.9.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов. Так как рентгенограмма графана-A8 значительно отличается от рентгенограмм кубического и гексагонального алмазов (см. параграфы 2.2 и 2.3), то это не должно вызывать особых проблем в идентификации этой фазы.

Таблица 2.9.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов графана-A8 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	101	3,4618	100,0	3	112	2,0045	5,4
2	200	2,4270	17,1	4	211	1,9873	3,9

Окончание табл. 2.9.5

5	220	1,7161	0,8	21	413	0,9576	0,3
6	103	1,5590	3,3	22	501; 431	0,9526	1,5
7	301	1,5376	11,2	23	215	0,8990	0,2
8	213	1,3117	0,6	24	512	0,8882	0,3
9	312	1,3036	5,9	25	521	0,8867	0,1
10	321	1,2989	2,2	26	404	0,8655	1,1
11	004	1,2346	2,2	27	440	0,8581	0,2
12	400	1,2135	1,4	28	305	0,8430	1,6
13	303	1,1539	3,2	29	503; 433	0,8362	1,3
14	411	1,1452	0,6	30	424	0,8152	0,4
15	204	1,1004	1,1	31	600	0,8090	1,5
16	420	1,0854	0,4	32	116	0,8004	0,2
17	323	1,0421	0,9	33	325	0,7964	0,6
18	332	1,0381	4,4	34	532	0,7888	0,9
19	224	1,0022	0,2	35	611	0,7878	0,8
20	105	0,9679	0,5				

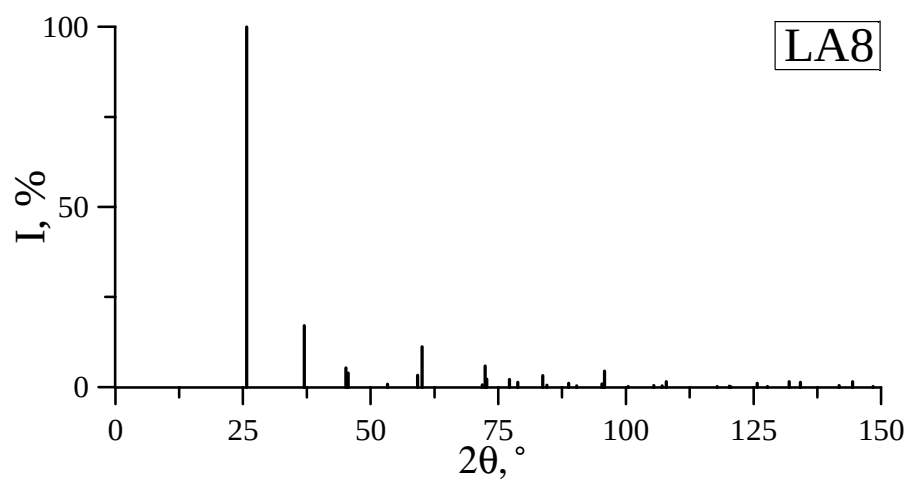


Рис. 2.9.4. Штрих-рентгенограмма графана-А8

Глава 3. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

3.1. Общая характеристика тубулановых фаз и их сравнительный анализ

Способы модельного получения тубулановых фаз из предшественников представлены в таблице 3.1.1. Обозначения способов получения было произведено следующим образом: L – слоевая (“layer” – слой), T – трубчатая (“tube” – трубка) структуры соответствующих предшественников; нижний индекс – символ, обозначающий вид предшественника (например, нанотрубка (2,2) или слой 4-8); верхний индекс – метод получения фазы из предшественников: «A» – сшивка, «B» – совмещение. Структуры первых семи тубулановых фаз модельно можно получить в результате сшивки УНТ (2,2), (3,3), (2,0), (3,0), (4,0), (6,0), в то время как структура тубулана-B образуется при совмещении нанотрубок (3,3) (табл. 3.1.1). Кроме предшественников в виде УНТ все тубулановые фазы имеют еще и слоевые предшественники: L₆ – тубулан-A6, -A7; L₄₋₈ – тубулан-A1, -A3, -A5, -A6; L₄₋₆₋₁₂ – тубулан-A2, -A4, -A7; L₃₋₁₂ – тубулан-B. Среди предшественников некоторых тубуланов (ТА3, ТА4, ТА5) имеются трубчатые наноструктуры, образующиеся в результате сворачивания гипотетического графенового слоя L₄₋₈.

Рассчитанные в тубулановых фазах длины связей (табл. 3.1.1) находятся в пределах от 1,4671 до 1,6408 Å. Два вида σ связей наблюдается только в тубулане-B, три различные связи имеются в четырех фазах, и три фазы характеризуются четырьмя видами σ связей.

Таблица 3.1.1

Способы модельного получения алмазоподобных тубулановых (ТА, ТВ) фаз из предшественников и структурные характеристики

Фаза	Способы получения фаз	Длины С-С связей			
		$L_1, \text{\AA}$	$L_2, \text{\AA}$	$L_3, \text{\AA}$	$L_4, \text{\AA}$
ТА1	$T_{(2,2)}^A, L_{4-8}^A$	1,4921	1,5638		1,5723
ТА2	$T_{(3,3)}^A, L_{4-6-12}^A$	1,4862	1,5447		1,6056
ТА3	$T_{(2,0)}^A, T_{4-8}^A, L_{4-8}^A, T_{4-8}^B$	1,5857	1,5015	1,5625	
ТА4	$T_{(3,0)}^A, T_{4-8}^A, L_{4-6-12}^A$	1,4829	1,5656	1,6059	1,5539
ТА5	$T_{(4,0)}^A, T_{4-8}^A, L_{4-8}^A$	1,4846	1,5539	1,5612	1,5832
ТА6	$T_{(4,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-8}^A, T_{(4,0)}^B$	1,4869	1,5410	1,5928	
ТА7	$T_{(6,0)}^A, T_{(3,0)}^A, T_{(2,0)}^A, L_6^A, L_{4-6-12}^A$	1,4887	1,5359	1,5550	1,6620
ТВ	$T_{(3,3)}^B, L_{3-12}^A$	1,4984		1,5152	

Для всех тубулановых фаз были измерены углы между связями (β_{ij}) в геометрически оптимизированных структурах кластеров. В таблице 3.1.2 приведены численные значения углов. Сравнительный анализ углов β_{ij} во всех фазах показал, что их значения находятся в интервале от 82,322 (тубулан-A3) до 141,405° (тубулан-A4). Углы между связями во всех тубулановых фазах меньше или больше алмазного угла 109,471°. Также установлено, что число углов между

связями, меньших $109,471^\circ$, изменяется в разных фазах от одного до трех, а число β_{ij} , больших $109,471^\circ$, – от трех до пяти.

Таблица 3.1.2

Структурные характеристики алмазоподобных тубулановых (ТА, ТВ) фаз (углы между связями)

Фаза	Углы между связями					
	$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
ТА1	113,614		135,000	110,988	90,000	
ТА2	118,069		120,000	114,180	90,000	
ТА3	90,000	111,440		131,161		82,322
ТА4	115,513	104,046	141,405	113,436	90,000	
ТА5	115,924	113,370	129,491	114,564	90,000	
ТА6	111,348	119,716		109,866		83,369
ТА7	111,634	128,541	108,479	110,669	109,283	83,306
ТВ	115,202	117,647				60,000

В результате теоретического анализа были определены элементарные ячейки тубулановых фаз (табл. 3.1.3). На тетрагональную и гексагональную сингонии приходится по четыре фазы.

Также были измерены диаметры пор максимального размера (D_{pore}) в кристаллических решетках тубулановых фаз (табл. 3.1.3). Наименьшее значение D_{pore} (2,518 Å) принадлежит тубулану-А6, наибольшее (4,206 Å) – тубулану-А4. В поры ТА3, ТА5 и ТА6 фаз возможно допировать атомы (или молекулы) с атомным радиусом, не превышающим 1,2 Å (атомарный или молекулярный водород), в ТА1, ТА2 и ТВ – до 1,5 Å (H_2 и Li), в ТА4 и ТА7 – до 2,0 Å (H_2 , Li, Mg, Na и Ca).

Таблица 3.1.3

Структурные параметры алмазоподобных тубулановых (ТА, ТВ) фаз

Фаза	Характеристики элементарной ячейки					$D_{pore}, \text{Å}$
	Сингония	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$Z, \text{ат.}$	
ТА1	тетрагональная	6,461	-	2,577	16	3,214
ТА2	гексагональная	6,032	-	2,594	12	3,151
ТА3	тетрагональная	3,558	-	4,314	8	2,613
ТА4	гексагональная	6,842	-	4,409	24	4,206
ТА5	тетрагональная	6,917	-	4,406	32	2,568
ТА6	тетрагональная	7,007	-	4,165	32	2,518
ТА7	гексагональная	6,856	-	4,710	24	4,103
ТВ	гексагональная	4,421	-	2,530	6	3,161

В семействе тубулановых фаз наиболее распространенными относительно различных колец являются циклогексановые кольца, которые содержатся во всех фазах, за ними следуют циклобутановые кольца – в 7 фазах, циклооктановые – в 4 фазах, циклопропановые – в одной фазе (табл. 3.1.4).

В таблице 3.1.4 приведены значения деформационного параметра (Def) для всех тубулановых фаз. Был выполнен сравнительный анализ численных значений Def тубулановых фаз (табл. 3.1.4), который показал, что его значения варьируются от 49,262 (ТА6) до 93,940° (ТА3). Тубулановые фазы (ТА2, ТА6, ТА7), в структуре которых содержатся только циклобутановые и циклогексановые кольца, имеют наименьшие значения параметра деформации, тогда как остальные фазы, содержащие циклопропановые и циклооктановые кольца, характеризуются наибольшими значениями Def . Существует взаимосвязь между диаметром наибольших пор и деформационным параметром – с увеличением Def увеличивается D_{pore} .

Таблица 3.1.4

Свойства и структурные характеристики алмазоподобных тубулановых (ТА, ТВ) фаз

Фаза	Rng	$Def, ^\circ$	$\rho, \text{г/см}^3$	f	$E_{sub},$ ккал/моль	$K, \text{ГПа}$
ТА1	$4^26^38^1$	74,276	2,966	0,289	159,2	393
ТА2	4^26^4	71,377	2,929	0,284	159,4	333
ТА3	$4^26^28^2$	93,940	2,921	0,287	159,4	330
ТА4	$4^26^38^1$	86,308	2,679	0,263	157,9	331
ТА5	$4^26^38^1$	74,408	3,027	0,294	158,9	390
ТА6	4^16^5	49,262	3,122	0,307	161,9	418
ТА7	4^16^5	49,776	2,820	0,281	160,7	354
ТВ	3^16^5	87,911	2,794	0,251	157,6	-

Плотности тубулановых фаз находятся в пределах от 2,679 для тубулана-А4 до 3,122 г/см³ для тубулана-А6 (табл. 3.1.4). Наблюдается корреляция между диаметром максимальных пор и плотностью – плотность фазы увеличивается при уменьшении значения D_{pore} . Также было установлено, что имеется прямая взаимосвязь между плотностью и деформационным параметром – ρ растет при уменьшении Def . Коэффициент упаковки (f) тубуланов изменяется в интервале значений от 0,263 (ТА4) до 0,307 (ТА6) (табл. 3.1.4).

Значения энергий сублимации, рассчитанные методом РМЗ, лежат в пределах от 157,6 ккал/моль для тубулана-В до 161,9 ккал/моль для тубулана-А7 (табл. 3.1.4), что на 5,8 и 3,2% меньше значения E_{sub} кубического алмаза (167,3 ккал/моль) соответственно. Стоит отметить, что наибольшие энергии сублимации соответствуют ТА6 и ТА7 фазам, среди предшественников которых имеется графеновый слой (L_6). Прослеживается взаимосвязь между сублимационной энергией и параметром деформации – происходит уменьшение E_{sub} при увеличении Def .

Расчет объемных модулей (K) тубуланов показал, что их значения находятся между 330 (тубулан-А3) и 418 ГПа (тубулан-А6) (табл. 3.1.4). Максимальный модуль объемной упругости тубулана-А6 всего лишь на 14% уступает значению K_{LA1} (487 ГПа). В ходе сравнительного анализа данных таблицы 3.1.4 была установлена следующая закономерность – K уменьшается при увеличении Def .

3.2. Структурные характеристики и свойства тубулана-A1 (TA1, 16-тетра(2,2)тубулан)

Структуру тубулана-A1 модельно можно получить в результате сшивки жгута креслообразных углеродных нанотрубок (2,2) так, что каждая нанотрубка образует связи, перпендикулярные своим граням, с другими УНТ как это показано на рисунке 3.2.1. Полученная таким образом структура тубулана-A1 соответствует кристаллической структуре 16-тетра(2,2)тубулана, теоретически исследованного в работах [27,29] (рис. 3.2.2). Модельное получение тубулана-A1 также возможно в результате сшивки гипотетических графеновых слоев из четырех- и восьмиугольников (L_{4-8}) (табл. 3.1.1).

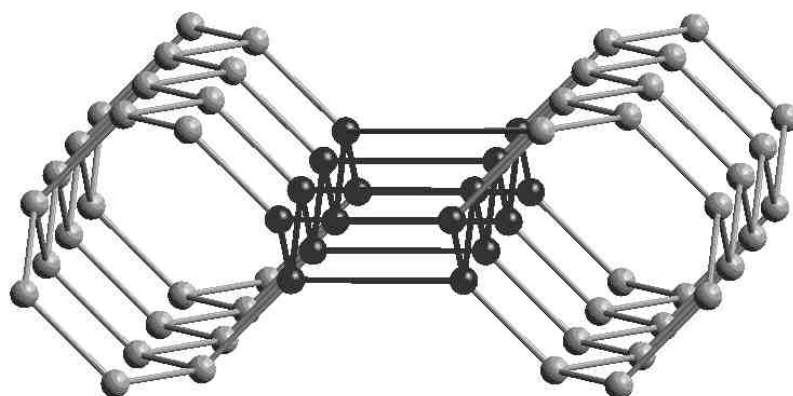


Рис. 3.2.1. Схема получения тубулана-A1 из однослойных УНТ (2,2). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

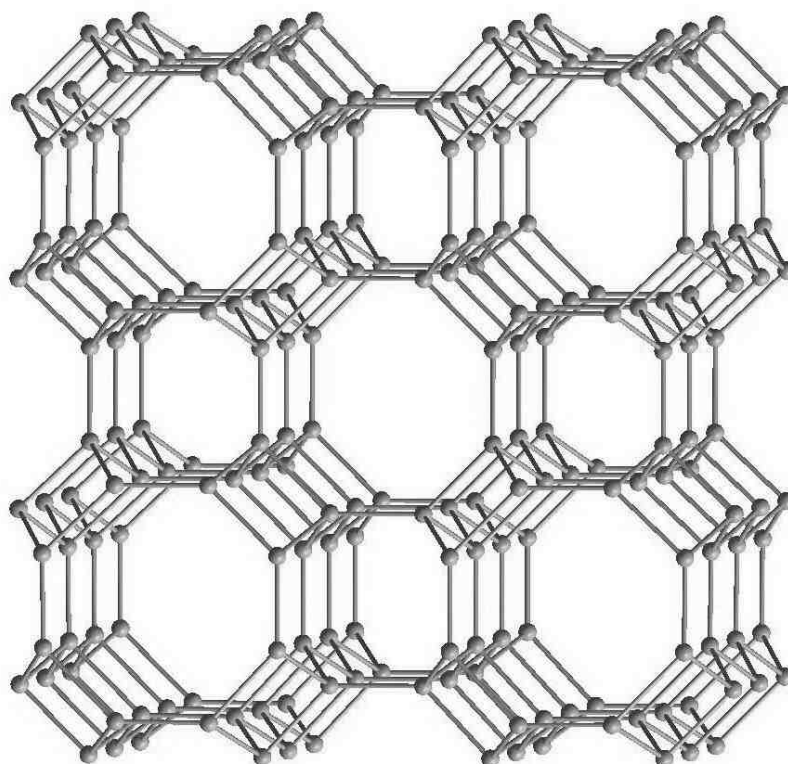


Рис. 3.2.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-A1

Одной из основных характеристик кристаллической структуры тубулана-А1 (ТА1) являются длины трех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: $L_1, L_2=L_3, L_4$ (табл. 3.2.1). Вторая основная характеристика – четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}=\beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 3.2.2. Тубулан-А1 имеет четыре независимых структурных параметра: L_1, L_2, L_4 и β_{23} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos(-\sqrt{2} \cos(\beta_{23}/2)/2), \\ \beta_{14} &= 3\pi/4, \\ \beta_{24} &= \pi/2.\end{aligned}\tag{3.1}$$

Элементарная ячейка тубулана-А1 принадлежит тетрагональной сингонии (рис. 3.2.3). Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 + \sqrt{2}(L_2 \cos(\beta_{23}/2) + L_4), \\ c &= 2L_2 \sin(\beta_{23}/2).\end{aligned}\tag{3.2}$$

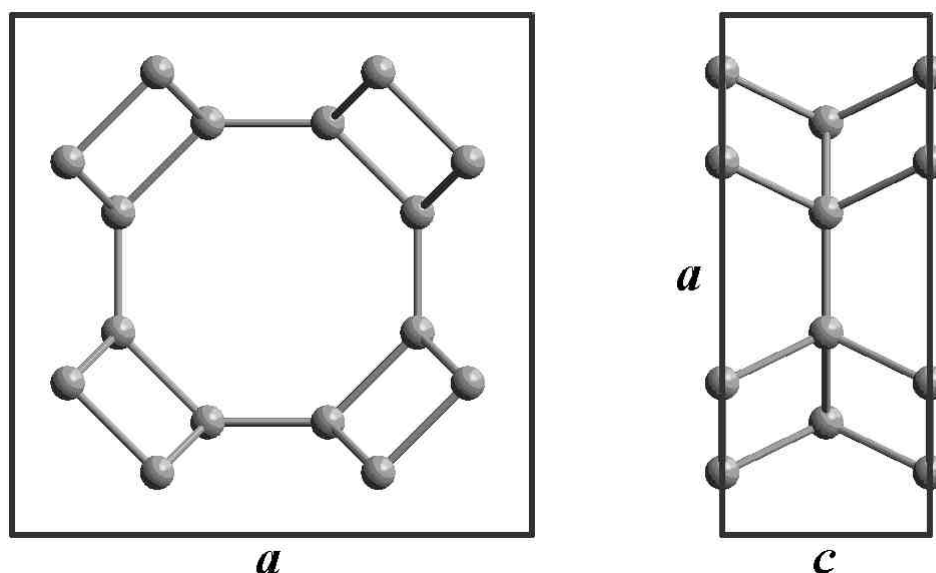


Рис. 3.2.3. Проекция тетрагональной элементарной ячейки тубулана-А1 на кристаллографические плоскости [001] и [100]

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=6,461 \text{ \AA}$ и $c=2,577 \text{ \AA}$ (табл. 3.2.3), что достаточно близко к теоретически определенным в работе [27] для 16-тетра(2,2)тубулана значениям $a=6,409 \text{ \AA}$ и $c=2,549 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка фазы ТА1 содержит 16 атомов. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^3 8^1$. Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-А1 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 3.2.4.

Таблица 3.2.1

Структурные характеристики тубулана-A1 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4921	1,5638	1,5638	1,5723

Таблица 3.2.2

Структурные характеристики тубулана-A1 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
113,614	113,614	135,000	110,988	90,000	90,000

Таблица 3.2.3

Структурные характеристики тубулана-A1

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	R_{ng}	$Def, ^\circ$
тетрагональная	16	6,461	6,461	2,577	90	90	90	$4^2 6^3 8^1$	74,276

Таблица 3.2.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-A1 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1155	0,2876	0,0000	9	0,2124	0,3845	0,5000
2	0,1155	0,7124	0,0000	10	0,2124	0,6155	0,5000
3	0,2876	0,1155	0,0000	11	0,3845	0,2124	0,5000
4	0,2876	0,8845	0,0000	12	0,3845	0,7876	0,5000
5	0,7124	0,1155	0,0000	13	0,6155	0,2124	0,5000
6	0,7124	0,8845	0,0000	14	0,6155	0,7876	0,5000
7	0,8845	0,2876	0,0000	15	0,7876	0,3845	0,5000
8	0,8845	0,7124	0,0000	16	0,7876	0,6155	0,5000

Теоретически рассчитанные свойства тубулана-A1 (см. табл. 3.1.4):

плотность (ρ): 2,966 г/см³;коэффициент упаковки (f): 0,289;сублимационная энергия (E_{sub}): 159,2 ккал/моль;объемный модуль (K): 393 ГПа;

хорошо соответствуют значениям соответствующих свойств из модельных расчетов в работах [27,29].

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы тубулана-A1 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 3.2.5 и на рисунке 3.2.4.

Таблица 3.2.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-A1 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	4,5683	89,2	22	600	1,0768	0,4
2	200	3,2303	100,0	23	620	1,0215	0,2
3	101	2,3939	25,1	24	402	1,0073	0,4
4	220	2,2842	1,8	25	332	0,9837	1,3
5	310	2,0430	18,5	26	422	0,9617	3,9
6	211	1,9233	35,7	27	541	0,9395	0,6
7	301	1,6526	0,1	28	710; 550	0,9137	3,7
8	400	1,6151	1,3	29	512	0,9035	1,0
9	330	1,5228	3,6	30	701	0,8689	3,6
10	321	1,4712	7,8	31	442	0,8547	2,5
11	420	1,4446	9,2	32	103	0,8516	0,5
12	411	1,3389	6,6	33	730	0,8483	0,2
13	002	1,2887	6,3	34	721	0,8391	0,2
14	510	1,2670	1,4	35	602	0,8263	0,5
15	112	1,2403	0,7	36	213	0,8235	1,8
16	202	1,1969	2,8	37	800	0,8076	0,3
17	501; 431	1,1551	20,6	38	622	0,8005	0,3
18	440	1,1421	2,5	39	651	0,7876	0,8
19	222	1,1224	0,2	40	820	0,7835	1,3
20	312	1,0900	2,5	41	323	0,7747	1,3
21	521	1,0876	2,9				

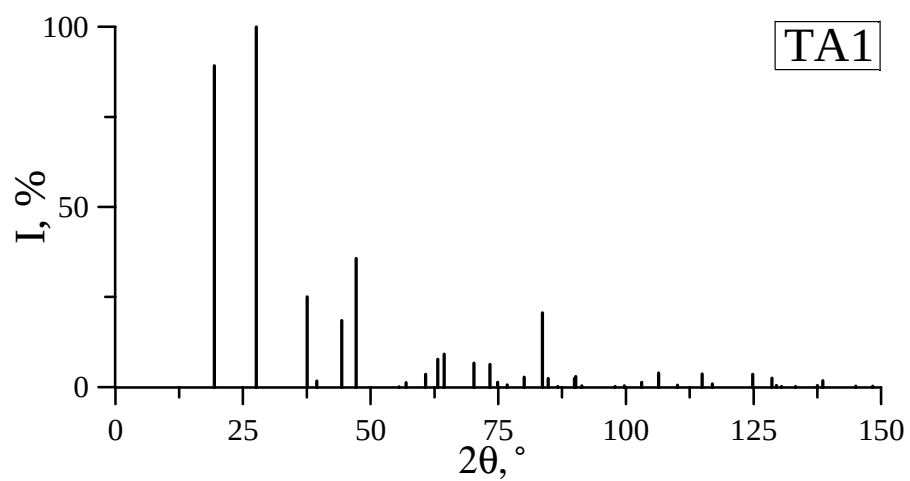


Рис. 3.2.4. Штрих-рентгенограмма тубулана-А1

3.3. Структурные характеристики и свойства тубулана-A2 (TA2, 12-гекса(3,3)тубулан)

Кристаллическая структура тубулана-A2 получается в результате сшивки креслообразных углеродных нанотрубок (3,3), параллельно расположенных друг относительно друга, таким образом, что каждая нанотрубка образует связи, перпендикулярные своим граням, с другими УНТ (рис. 3.3.1). Получающаяся в результате структура TA2 фазы соответствует кристаллической структуре теоретически исследованной фазы – 12-гекса(3,3)тубулану [27] (рис. 3.3.2). Кроме того, модельно структура тубулана-A2 образуется еще и в результате сшивки слоевых предшественников – графеновых листов L_{4-6-12} (табл. 3.1.1).

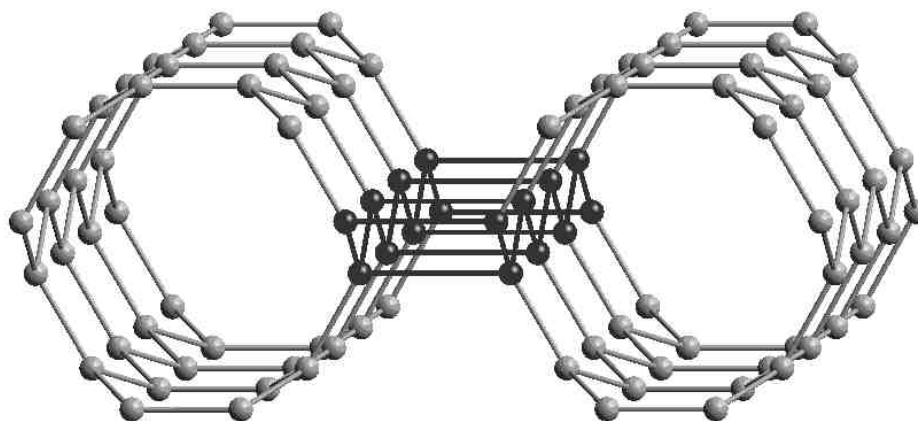


Рис. 3.3.1. Схема получения тубулана-A2 из однослойных УНТ (3,3). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

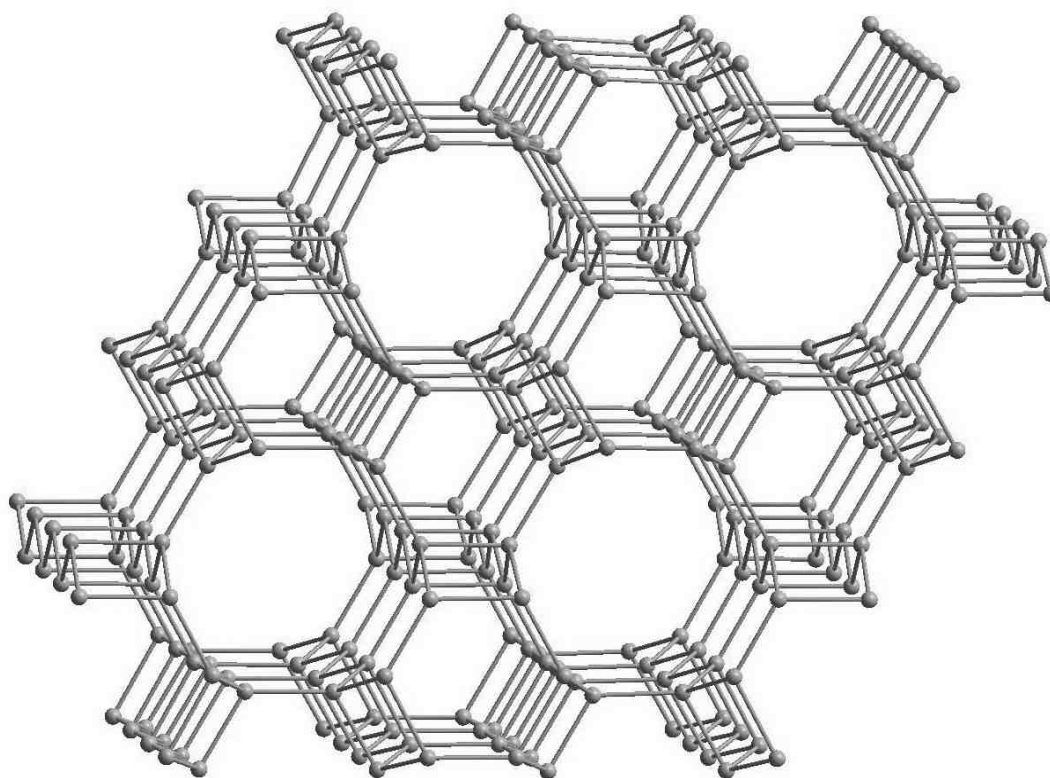


Рис. 3.3.3. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-A2

Структура кристаллической решетки тубулана-А2 (ТА2 фазы) характеризуется длинами трех видов связей, образуемых каждым атомом: $L_1, L_2=L_3, L_4$ (табл. 3.3.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 3.3.3. Независимыми структурными параметрами ТА2 фазы являются длины связей L_1, L_2, L_4 и один угол β_{23} . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos(-\sqrt{3} \cos(\beta_{23} / 2) / 2), \\ \beta_{14} &= 2\pi / 3, \\ \beta_{24} &= \pi / 2.\end{aligned}\quad (3.3)$$

Элементарная ячейка тубулана-А2 гексагональная (рис. 3.3.3), вектора трансляций элементарной ячейки могут быть рассчитаны через независимые параметры по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 + \sqrt{3}(L_2 \cos(\beta_{23} / 2) + L_4), \\ c &= 2L_2 \sin(\beta_{23} / 2).\end{aligned}\quad (3.4)$$

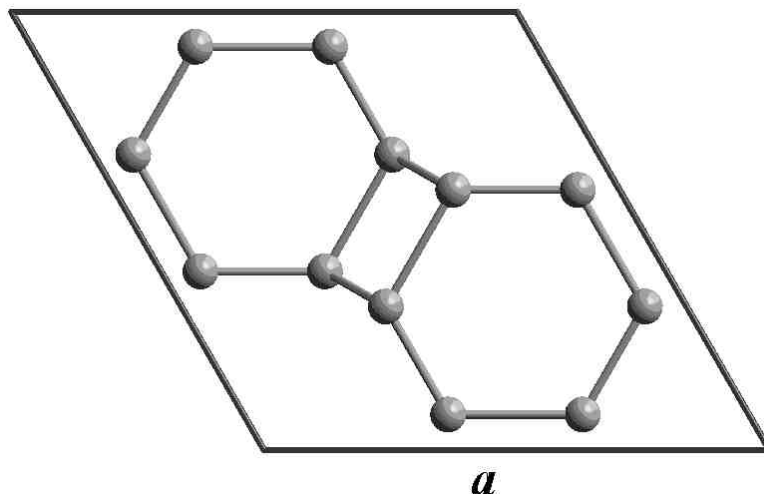


Рис. 3.3.3. Проекция гексагональной элементарной ячейки тубулана-А2 на кристаллографическую плоскость [001]

Расчетные численные значения длин векторов элементарных трансляций составляют $a=6,032 \text{ \AA}$ и $c=2,594 \text{ \AA}$ (табл. 3.3.3) и находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными значениями $a=5,966 \text{ \AA}$ и $c=2,602 \text{ \AA}$ из работы [27]. В элементарной ячейке тубулана-А2 содержится 12 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^4$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 3.3.4.

Таблица 3.3.1

Структурные характеристики тубулана-А2 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4862	1,5447	1,5447	1,6056

Таблица 3.3.2

Структурные характеристики тубулана-A2 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
118,069	118,069	120,000	114,180	90,000	90,000

Таблица 3.3.3

Структурные характеристики тубулана-A2.

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
гексагональная	12	6,032	6,032	2,594	90	90	120	4 ² 6 ⁴	71,377

Таблица 3.3.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-A2 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,0803	0,4071	0,0000	7	0,4071	0,0803	0,5000
2	0,0803	0,6733	0,0000	8	0,4071	0,3267	0,5000
3	0,3267	0,4071	0,0000	9	0,6733	0,0803	0,5000
4	0,3267	0,9197	0,0000	10	0,6733	0,5929	0,5000
5	0,5929	0,6733	0,0000	11	0,9197	0,3267	0,5000
6	0,5929	0,9197	0,0000	12	0,9197	0,5929	0,5000

Свойства тубулана-A2, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 2,929 г/см³;коэффициент упаковки (f): 0,284;сублимационная энергия (E_{sub}): 159,4 ккал/моль;объемный модуль (K): 333 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют теоретически рассчитанным значениям соответствующих свойств 12-гекса(2,0)тубулана в работе [27].

Теоретическая рентгенограмма фазы ТА2, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 3.3.5 и на рисунке 3.3.4.

Таблица 3.3.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-A2 ($\lambda=1,5405$ Å)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	5,2236	100,0	9	220	1,5079	1,3
2	110	3,0158	31,5	10	310	1,4488	0,5
3	200	2,6118	3,7	11	400	1,3059	3,2
4	101	2,3230	24,2	12	002	1,2968	6,3
5	210	1,9743	2,5	13	311	1,2648	2,3
6	201	1,8404	11,8	14	102	1,2586	0,4
7	300	1,7412	7,8	15	320	1,1984	0,1
8	211	1,5710	3,7	16	112	1,1913	1,1

17	401	1,1664	11,8	32	511	0,8822	0,8
18	202	1,1615	0,2	33	322	0,8801	0,1
19	410	1,1399	0,5	34	600	0,8706	0,4
20	321	1,0879	1,4	35	430	0,8587	0,3
21	212	1,0839	0,4	36	412	0,8562	0,5
22	500	1,0447	0,2	37	103	0,8529	0,6
23	302	1,0400	1,8	38	520	0,8364	0,3
24	330	1,0053	0,1	39	601	0,8253	0,2
25	420	0,9872	0,3	40	203	0,8207	0,7
26	222	0,9832	0,5	41	431	0,8152	1,0
27	501	0,9691	0,1	42	502	0,8136	0,2
28	312	0,9663	0,2	43	332	0,7945	0,2
29	510	0,9382	0,2	44	213	0,7919	0,5
30	421	0,9226	0,4	45	422	0,7855	0,5
31	402	0,9202	2,0				

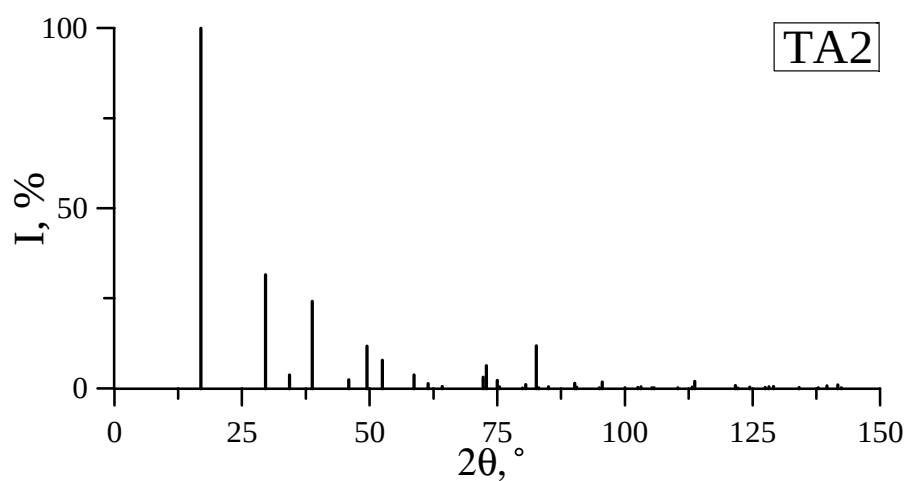


Рис. 3.3.4. Штрих-рентгенограмма тубулана-А2

3.4. Структурные характеристики и свойства тубулана-А3 (ТА3)

Модельно получить кристаллическую структуру тубулана-А3 можно в результате сшивки зигзагообразных углеродных нанотрубок (2,0) одинаковой хиральности, производимой по всем тем ребрам нанотрубок, которые параллельны кристаллографической оси с этих УНТ (рис. 3.4.1). Образовавшуюся в итоге структуру ТА3 фазы можно наблюдать на рисунке 3.4.2. Существует еще три варианта получения структуры ТА3 фазы – сшивка нанотрубок T_{4-8} или слоев L_{4-8} , а также совмещение T_{4-8} (табл. 3.1.1).

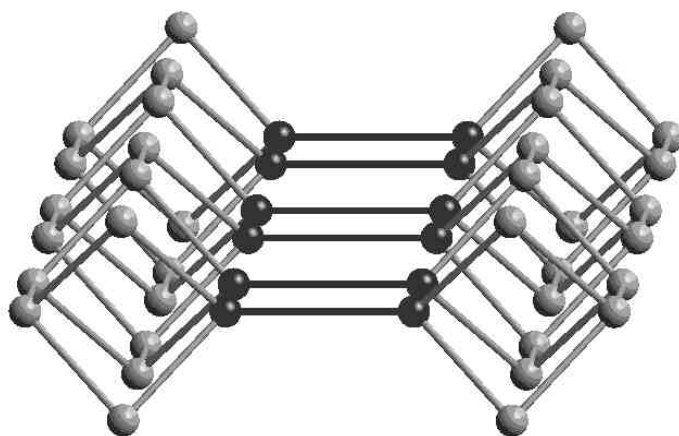


Рис. 3.4.1. Схема получения тубулана-А3 из однослойных УНТ (2,0). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

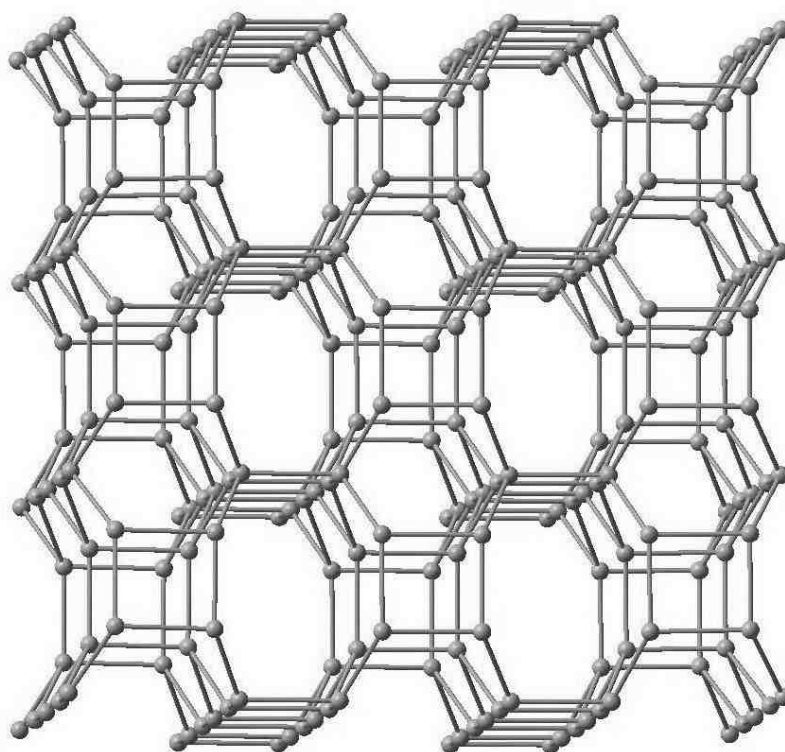


Рис. 3.4.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-А3

Кристаллическая решетка тубулана-АЗ (ТАЗ) может быть охарактеризована длинами трех видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2, L_3=L_4$ (табл. 3.4.1). Также имеется четыре вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}, \beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 3.4.2. Независимыми структурными параметрами тубулана-АЗ являются L_1, L_2, L_3 и β_{13} . Другие углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi / 2, \\ \beta_{23} &= \arccos(-\sqrt{2} \sin(\beta_{13}) / 2), \\ \beta_{34} &= 2 \arcsin(\sqrt{2} \sin(\beta_{13}) / 2).\end{aligned}\quad (3.5)$$

Тубулан-АЗ имеет тетрагональную элементарную ячейку. Рассчитать длины векторов элементарных трансляций через структурные параметры можно по формулам:

$$\begin{aligned}a &= L_2 + \sqrt{2} L_3 \sin(\beta_{13}), \\ c &= 2(L_1 - L_3 \cos(\beta_{13})).\end{aligned}\quad (3.6)$$

Вычисленные значения параметров элементарной ячейки составляют $a=3,558$ Å и $c=4,314$ Å (табл. 3.4.3). Элементарная ячейка тубулана-АЗ содержит 8 атомов, и состояния всех атомов характеризуются параметром $Rng = 4^2 6^2 8^2$. В таблице 3.4.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 3.4.1

Структурные характеристики тубулана-АЗ (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,5857	1,5015	1,5625	1,5625

Таблица 3.4.2

Структурные характеристики тубулана-АЗ (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
90,000	111,440	111,440	131,161	131,161	82,322

Таблица 3.4.3

Структурные характеристики тубулана-АЗ

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
тетрагональная	8	3.558	3.558	4.314	90	90	90	$4^2 6^2 8^2$	93.940

Таблица 3.4.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-АЗ (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z	N_2	x	y	z
1	0,2890	0,0000	0,1838	5	0,0000	0,2890	0,6838
2	0,7110	0,0000	0,1838	6	0,0000	0,7110	0,6838
3	0,0000	0,2890	0,3162	7	0,2890	0,0000	0,8162
4	0,0000	0,7110	0,3162	8	0,7110	0,0000	0,8162

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства тубулана-АЗ:

плотность (ρ): 2,921 г/см³;
 коэффициент упаковки (f): 0,287;
 сублимационная энергия (E_{sub}): 159,4 ккал/моль;
 объемный модуль (K): 330 ГПа;

которые по величинам значительно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (графана-А1) (см. параграф 2.2).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы ТА3 (табл. 3.4.5 и рис. 3.4.3), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 3.4.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-А3 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	3,5583	100,0	19	213	1,0669	1,5
2	101	2,7449	29,4	20	302	1,0393	2,4
3	110	2,5161	9,5	21	312	0,9976	0,3
4	002	2,1568	19,0	22	321	0,9620	1,2
5	102	1,8445	5,5	23	303	0,9150	0,1
6	200	1,7791	0,1	24	400	0,8896	1,7
7	201	1,6447	7,4	25	313	0,8861	2,1
8	112	1,6375	1,3	26	410	0,8630	0,1
9	210	1,5913	14,1	27	411	0,8462	0,3
10	211	1,4930	1,1	28	330	0,8387	1,2
11	103	1,3332	7,0	29	105	0,8384	1,6
12	212	1,2805	4,9	30	402	0,8224	1,5
13	220	1,2580	6,1	31	323	0,8137	5,7
14	300	1,1861	4,3	32	412	0,8013	0,1
15	310	1,1252	0,5	33	420	0,7957	0,1
16	203	1,1183	7,8	34	421	0,7825	0,9
17	311	1,0888	0,6	35	332	0,7817	1,1
18	222	1,0867	3,1	36	205	0,7763	3,6

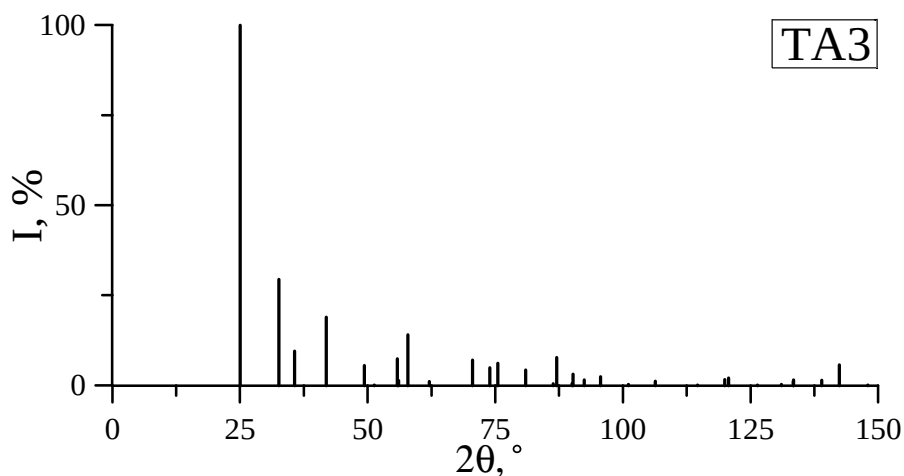


Рис. 3.4.3. Штрих-рентгенограмма тубулана-А3

3.5. Структурные характеристики и свойства тубулана-А4 (ТА4)

Структуру тубулана-А4 модельно можно получить в результате сшивки жгута зигзагообразных углеродных нанотрубок (3,0) так, что каждая нанотрубка образует связи перпендикулярно своим граням с другими УНТ как это показано на рисунке 3.5.1. Полученная таким образом структура тубулана-А4 представлена на рисунке 3.5.2. Модельное получение тубулана-А4 также возможно в результате сшивки гипотетических углеродных нанотрубок из 4- и 8-угольников (T_{4-8}) или графеновых слоев из 4-, 6- и 12-угольников (L_{4-6-12}) (табл. 3.1.1).

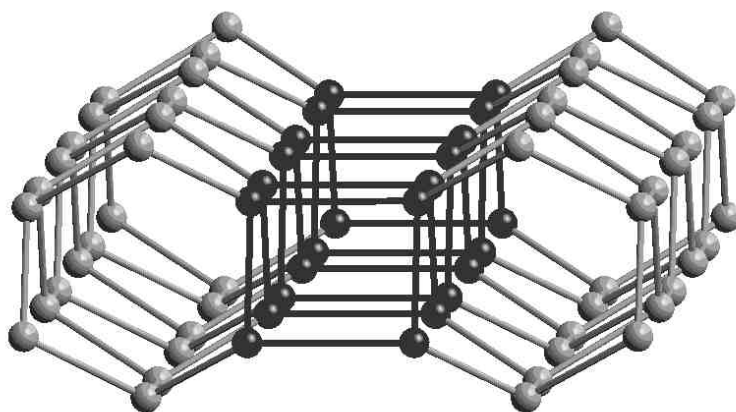


Рис. 3.5.1. Схема получения тубулана-А4 из однослойных УНТ (3,0). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

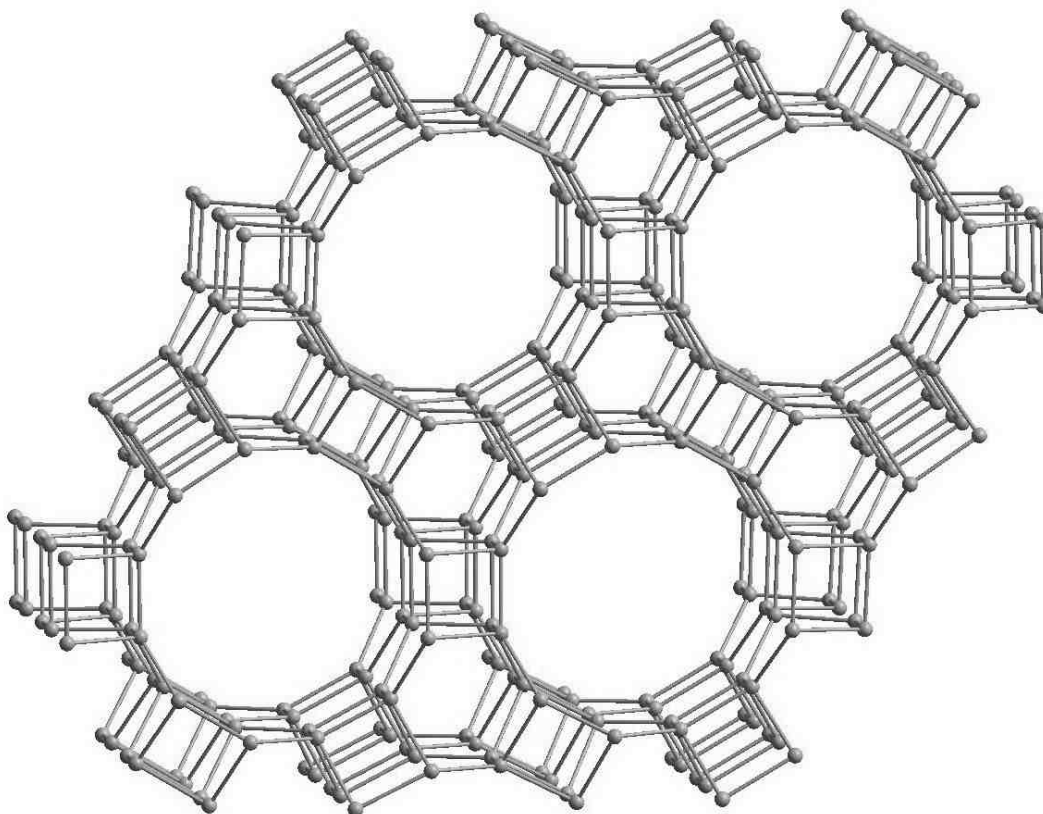


Рис. 3.5.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-А4

Одной из основных характеристик кристаллической структуры тубулана-А4 (ТА4) являются длины четырех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 3.5.1). Вторая основная характеристика – пять видов углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}=\beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 3.5.2. Тубулан-А4 имеет пять независимых структурных параметров: L_1, L_2, L_3, L_4 и β_{12} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{23} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{12}) / L_3), \\ \beta_{13} &= \arccos\left(\frac{(L_1 \cos(\beta_{12}))^2 + (L_3 \cos(\beta_{23}))^2 - L_1 L_3 \sin(\beta_{12}) \sin(\beta_{23})}{2L_1 L_3}\right), \\ \beta_{14} &= \arccos(-\sqrt{3} \sin(\beta_{12}) / 2), \\ \beta_{24} &= \pi / 2.\end{aligned}\quad (3.7)$$

Элементарная ячейка тубулана-А4 принадлежит гексагональной сингонии (рис. 3.5.3). Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 \sin(\beta_{12}) + L_3 \sin(\beta_{23}) + \sqrt{3}L_4, \\ c &= 2(L_2 - L_1 \cos(\beta_{12})).\end{aligned}\quad (3.8)$$

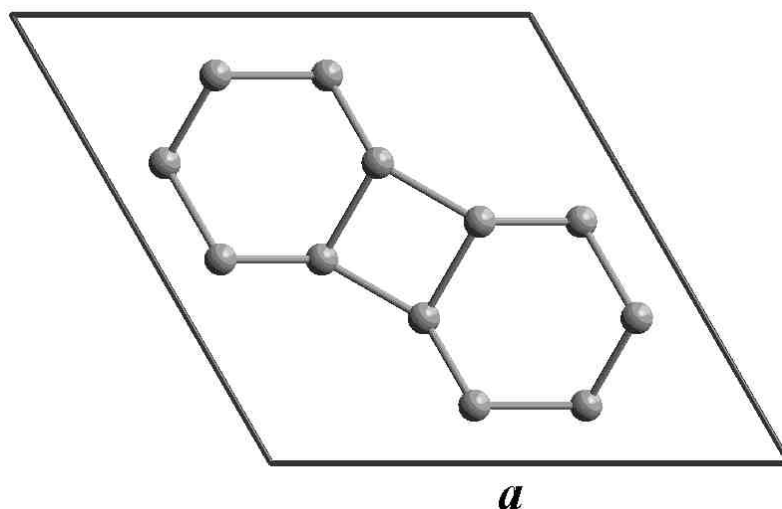


Рис. 3.5.3. Проекция гексагональной элементарной ячейки тубулана-А4 на кристаллографическую плоскость [001]

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=6,842 \text{ \AA}$ и $c=4,409 \text{ \AA}$ (табл. 3.5.3). Элементарная ячейка фазы ТА4 содержит 24 атома. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^3 8^1$. Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-А4 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 3.5.4.

Таблица 3.5.1

Структурные характеристики тубулана-А4 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4829	1,5656	1,6059	1,5539

Таблица 3.5.2

Структурные характеристики тубулана-А4 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
115,513	104,046	141,405	113,436	90,000	90,000

Таблица 3.5.3

Структурные характеристики тубулана-А4

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
гексагональная	24	6,842	6,842	4,409	90	90	120	$4^26^38^1$	86,308

Таблица 3.5.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-А4 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z	N_2	x	y	z
1	0,1311	0,4579	0,1776	13	0,1311	0,6733	0,6776
2	0,3267	0,8689	0,1776	14	0,3267	0,4579	0,6776
3	0,4579	0,1311	0,1776	15	0,4579	0,3267	0,6776
4	0,5421	0,6733	0,1776	16	0,5421	0,8689	0,6776
5	0,6733	0,5421	0,1776	17	0,6733	0,1311	0,6776
6	0,8689	0,3267	0,1776	18	0,8689	0,5421	0,6776
7	0,1311	0,6733	0,3224	19	0,1311	0,4579	0,8224
8	0,3267	0,4579	0,3224	20	0,3267	0,8689	0,8224
9	0,4579	0,3267	0,3224	21	0,4579	0,1311	0,8224
10	0,5421	0,8689	0,3224	22	0,5421	0,6733	0,8224
11	0,6733	0,1311	0,3224	23	0,6733	0,5421	0,8224
12	0,8689	0,5421	0,3224	24	0,8689	0,3267	0,8224

Теоретически рассчитанные свойства тубулана-А4 (см. табл. 3.1.4):

плотность (ρ): 2,679 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,263;

сублимационная энергия (E_{sub}): 157,9 ккал/моль;

объемный модуль (K): 331 ГПа;

заметно меньше соответствующих значений для свойств кубического алмаза (LA1) (см. параграф 2.2).

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы тубулана-А4 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 3.5.5 и на рисунке 3.5.4.

Таблица 3.5.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-А4 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

N_{θ}	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$	N_{θ}	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$
1	100	5,9249	100,0	17	410	1,2929	0,7
2	110	3,4207	0,8	18	402	1,2294	0,1
3	200	2,9624	0,4	19	213	1,2286	0,4
4	111	2,7026	2,4	20	500	1,1850	0,4
5	210	2,2394	1,6	21	330	1,1402	0,1
6	002	2,2043	4,5	22	412	1,1152	0,3
7	102	2,0660	0,9	23	223	1,1146	0,5
8	211	1,9966	0,7	24	331	1,1039	0,1
9	300	1,9750	0,4	25	313	1,0954	0,1
10	220	1,7104	0,7	26	502	1,0437	0,2
11	221	1,5946	0,5	27	600	0,9875	0,1
12	212	1,5709	0,3	28	333	0,9009	0,4
13	311	1,5398	0,1	29	433	0,8119	0,1
14	400	1,4812	0,3	30	710	0,7848	0,1
15	222	1,3513	0,2	31	225	0,7837	0,2
16	113	1,3502	0,6	32	711	0,7726	0,1

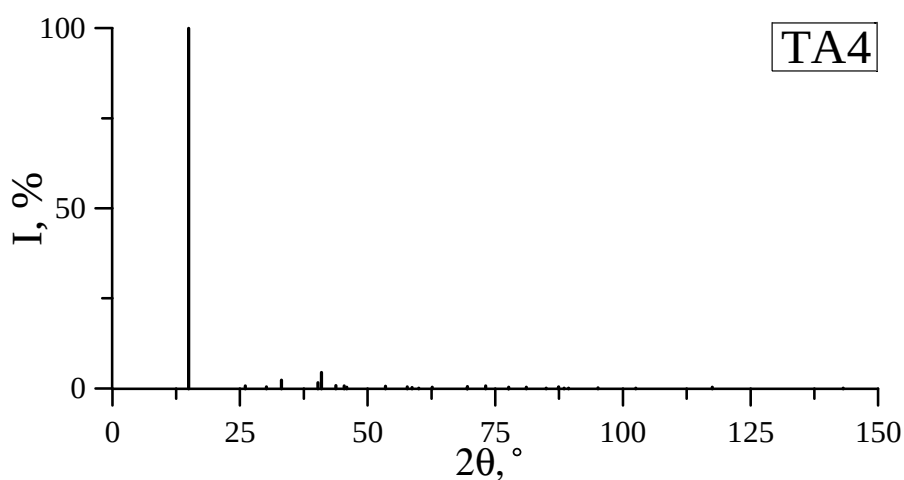


Рис. 3.5.4. Штрих-рентгенограмма тубулана-А4

3.6. Структурные характеристики и свойства тубулана-А5 (ТА5)

Кристаллическая структура тубулана-А5 получается в результате сшивки зигзагообразных углеродных нанотрубок (4,0), параллельно расположенных друг относительно друга, таким образом, что каждая нанотрубка образует связи, перпендикулярные своим граням, с другими УНТ (рис. 3.6.1). Получающаяся в результате структура ТА5 фазы соответствует кристаллической структуре теоретически исследованной фазы из полимеризованных УНТ (4,0) [29] (рис. 3.6.2). Кроме того, модельно структура тубулана-А5 образуется еще и в результате сшивки слоевых или трубчатых предшественников – графеновых листов L_{4-8} и нанотрубок T_{4-8} соответственно (табл. 3.1.1).

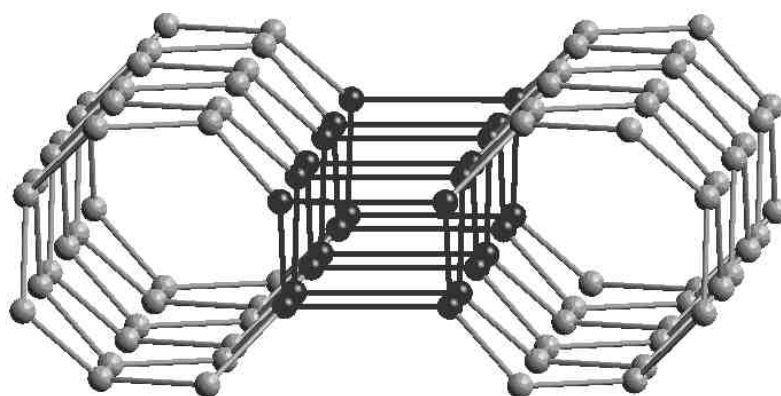


Рис. 3.6.1. Схема получения тубулана-А5 из однослойных УНТ (4,0). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

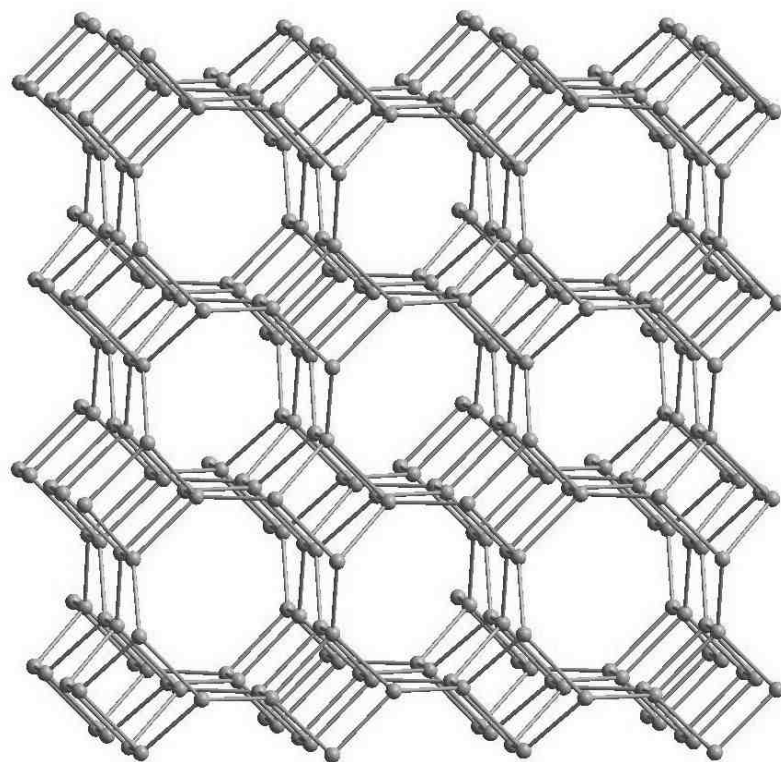


Рис. 3.6.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-А5

Структура кристаллической решетки тубулана-А5 (ТА5 фазы) характеризуется длинами четырех видов связей, образуемых каждым атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 3.6.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – пять видов углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 3.6.2. Независимыми структурными параметрами ТА5 фазы являются длины связей L_1, L_2, L_3, L_4 и один угол β_{12} . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{14} &= \arccos(\sqrt{2} \sin(\beta_{12})/2), \\ \beta_{23} &= \pi - \arccos(-L_1 \cos(\beta_{12})/L_3), \\ \beta_{13} &= \arccos\left(\left(\frac{L_1}{L_3} \cos^2(\beta_{12}) + \frac{L_3}{L_1} \cos^2(\beta_{23}) - \sqrt{2} \sin(\beta_{12}) \sin(\beta_{23})\right)/2\right), \\ \beta_{24} &= \pi/2.\end{aligned}\quad (3.9)$$

Элементарная ячейка тубулана-А5 тетрагональная, вектора трансляций элементарной ячейки могут быть рассчитаны через независимые параметры по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 \sin(\beta_{12}) + \sqrt{2}(L_3 \sin(\beta_{23}) + L_4), \\ c &= 2(L_2 - L_1 \cos(\beta_{12})).\end{aligned}\quad (3.10)$$

Расчетные численные значения длин векторов элементарных трансляций составляют $a=6,917 \text{ \AA}$ и $c=4,406 \text{ \AA}$ (табл. 3.6.3). В элементарной ячейке тубулана-А5 содержится 32 атома и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^2 6^3 8^1$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 3.6.4.

Таблица 3.6.1

Структурные характеристики тубулана-А5 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1.4846	1.5539	1.5612	1.5832

Таблица 3.6.2

Структурные характеристики тубулана-А5 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
115.924	113.370	129.491	114.564	90.000	90.000

Таблица 3.6.3

Структурные характеристики тубулана-А5

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
тетрагональная	32	6.917	6.917	4.406	90	90	90	$4^2 6^3 8^1$	74.408

Таблица 3.6.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-А5 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0.0965	0.7417	0.1763	17	0.0965	0.2583	0.6763
2	0.2417	0.4035	0.1763	18	0.2417	0.5965	0.6763
3	0.2583	0.9035	0.1763	19	0.2583	0.0965	0.6763
4	0.4035	0.2417	0.1763	20	0.4035	0.7583	0.6763
5	0.5965	0.7583	0.1763	21	0.5965	0.2417	0.6763
6	0.7417	0.0965	0.1763	22	0.7417	0.9035	0.6763
7	0.7583	0.5965	0.1763	23	0.7583	0.4035	0.6763
8	0.9035	0.2583	0.1763	24	0.9035	0.7417	0.6763
9	0.0965	0.2583	0.3237	25	0.0965	0.7417	0.8237
10	0.2417	0.5965	0.3237	26	0.2417	0.4035	0.8237
11	0.2583	0.0965	0.3237	27	0.2583	0.9035	0.8237
12	0.4035	0.7583	0.3237	28	0.4035	0.2417	0.8237
13	0.5965	0.2417	0.3237	29	0.5965	0.7583	0.8237
14	0.7417	0.9035	0.3237	30	0.7417	0.0965	0.8237
15	0.7583	0.4035	0.3237	31	0.7583	0.5965	0.8237
16	0.9035	0.7417	0.3237	32	0.9035	0.2583	0.8237

Свойства тубулана-А5, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 3,027 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,294;

сублимационная энергия (E_{sub}): 158,9 ккал/моль;

объемный модуль (K): 390 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют теоретически рассчитанным значениям соответствующих свойств алмазоподобной фазы из полимеризованных нанотрубок (4,0) [29].

Теоретическая рентгенограмма фазы ТА5, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 3.6.5 и на рисунке 3.6.3.

Таблица 3.6.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-А5 ($\lambda=1,5405$ Å)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	4.8914	7.8	6	310	2.1875	1.4
2	200	3.4587	100.0	7	112	2.0086	0.1
3	211	2.5318	39.5	8	202	1.8581	5.1
4	220	2.4457	27.1	9	321	1.7590	11.3
5	002	2.2029	25.9	10	400	1.7294	0.6

11	222	1.6368	3.4	34	710; 550	0.9783	0.6
12	411	1.5679	3.9	35	523	0.9669	3.8
13	312	1.5522	0.2	36	721	0.9288	0.6
14	420	1.5468	18.2	37	613	0.8992	1.8
15	402	1.3603	0.2	38	424	0.8972	0.4
16	510	1.3566	0.2	39	712; 552	0.8941	0.4
17	213	1.3267	11.5	40	543	0.8702	1.8
18	431	1.3199	0.6	41	651	0.8683	0.2
19	422	1.2659	5.4	42	800	0.8647	1.2
20	521	1.2332	1.8	43	215	0.8475	1.7
21	440	1.2228	5.9	44	633	0.8439	0.1
22	323	1.1662	9.1	45	811; 741	0.8422	1.0
23	600	1.1529	7.2	46	444	0.8184	0.3
24	413	1.1051	4.2	47	660	0.8152	2.9
25	004	1.1015	0.3	48	802	0.8049	0.8
26	611	1.1011	0.6	49	750	0.8041	0.1
27	620	1.0937	1.0	50	325	0.8008	2.4
28	442	1.0692	2.6	51	723	0.7978	2.4
29	541	1.0492	0.5	52	604	0.7964	0.5
30	602	1.0215	3.4	53	831	0.7963	1.6
31	433	1.0070	1.0	54	415	0.7801	1.4
32	224	1.0043	0.1	55	840	0.7734	0.6
33	622	0.9796	0.5				

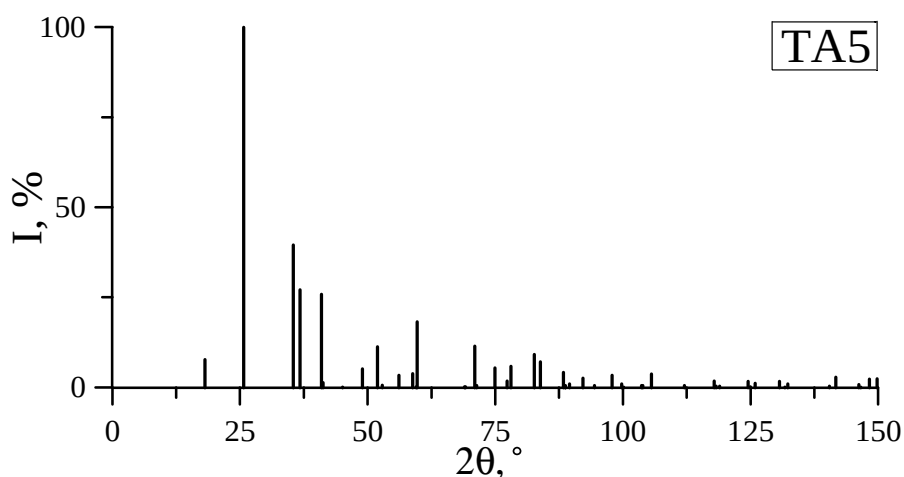


Рис. 3.6.3. Штрих-рентгенограмма тубулана-А5

3.7. Структурные характеристики и свойства тубулана-А6 (ТА6)

Модельно получить кристаллическую структуру тубулана-А6 можно в результате сшивки зигзагообразных углеродных нанотрубок (4,0) одинаковой хиральности, производимой по всем тем ребрам нанотрубок, которые параллельны кристаллографической оси с этих УНТ (рис. 3.7.1). Образовавшуюся в итоге структуру ТА6 фазы можно наблюдать на рисунке 3.7.2. Существует еще четыре варианта получения структуры ТА6 фазы – сшивка графеновых слоев L_6 или L_{4-8} , нанотрубок (2,0), а также совмещение УНТ (4,0) (табл. 3.1.1).

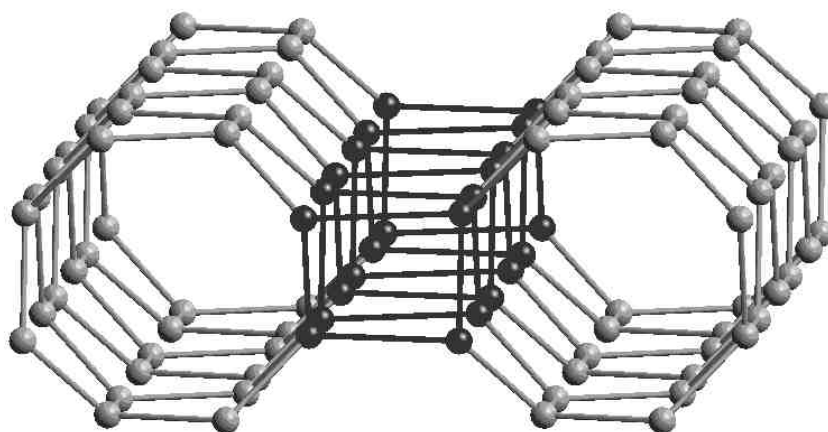


Рис. 3.7.1. Схема получения тубулана-А6 из однослойных УНТ (4,0). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

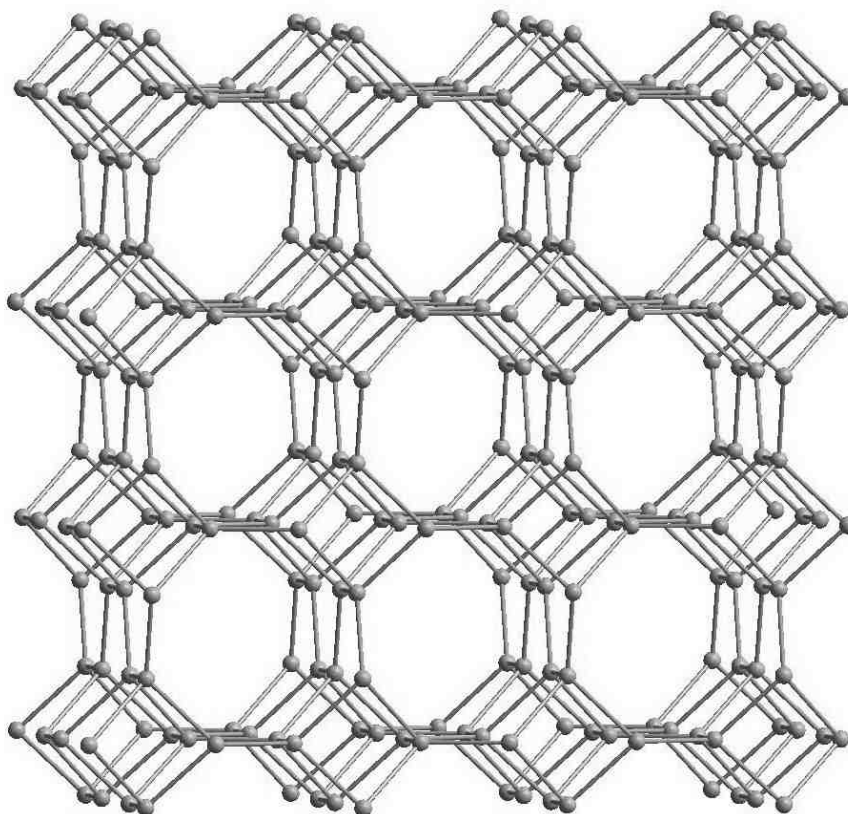


Рис. 3.7.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-А6

Кристаллическая решетка тубулана-А6 (ТА6) может быть охарактеризована длинами трех видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2, L_3=L_4$ (табл. 3.7.1). Также имеется четыре вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}, \beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 3.7.2. Независимыми структурными параметрами тубулана-А6 являются L_1, L_2, L_3 и β_{12} . Другие углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{23} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{12}) / L_3), \\ \beta_{13} &= \arccos\left(\frac{L_1 \cos^2(\beta_{12})}{2L_3} + \frac{L_3 \cos^2(\beta_{23})}{2L_1} - \frac{\sqrt{2}}{2} \sin(\beta_{12}) \sin(\beta_{23})\right), \\ \beta_{34} &= \arccos(\cos^2(\beta_{23})).\end{aligned}\quad (3.11)$$

Тубулан-А6 имеет тетрагональную элементарную ячейку. Рассчитать длины векторов элементарных трансляций через структурные параметры можно по формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2(L_1 \sin(\beta_{12}) + \sqrt{2}L_3 \sin(\beta_{23})), \\ c &= 2(L_2 - L_1 \cos(\beta_{12})).\end{aligned}\quad (3.12)$$

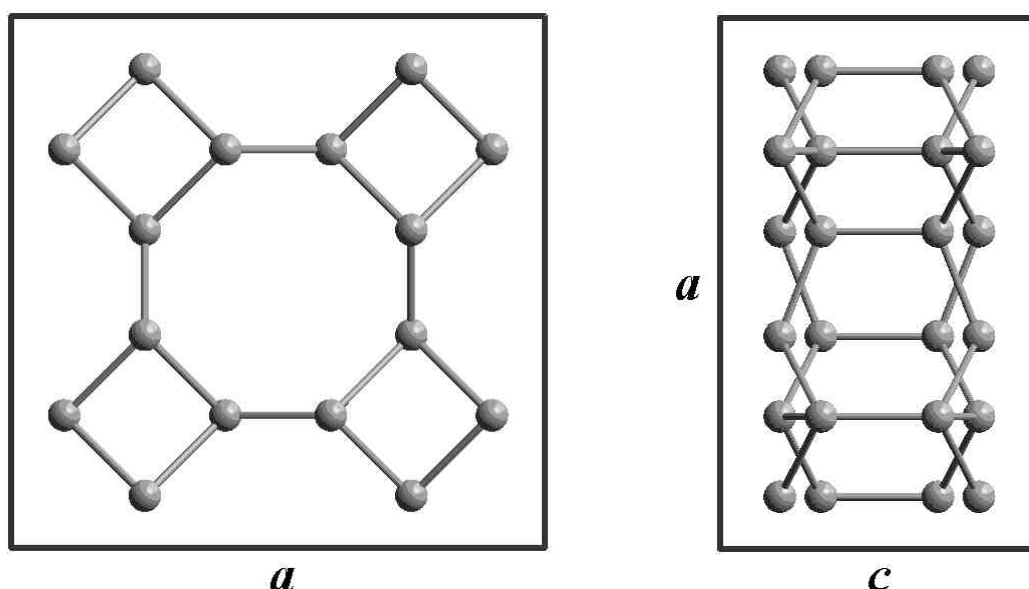


Рис. 3.7.3. Проекция тетрагональной элементарной ячейки тубулана-А6 на кристаллографические плоскости [001] и [100]

Вычисленные значения параметров элементарной ячейки составляют $a=7,007 \text{ \AA}$ и $c=4,165 \text{ \AA}$ (табл. 3.7.3). Элементарная ячейка тубулана-А6 содержит 32 атома, и состояния всех атомов характеризуются параметром $Rng = 4^1 6^5$. В таблице 3.7.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 3.7.1

Структурные характеристики тубулана-А6 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4869	1,5410	1,5928	1,5928

Таблица 3.7.2

Структурные характеристики тубулана-А6 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
111,348	119,716	119,716	109,866	109,866	83,369

Таблица 3.7.3

Структурные характеристики тубулана-А6

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
тетрагональная	32	7,007	7,007	4,165	90	90	90	4 ¹ 6 ⁵	49,262

Таблица 3.7.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-А6 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,0988	0,7500	0,1850	17	0,0988	0,2500	0,6850
2	0,2500	0,0988	0,1850	18	0,2500	0,9012	0,6850
3	0,2500	0,4012	0,1850	19	0,2500	0,5988	0,6850
4	0,4012	0,7500	0,1850	20	0,4012	0,2500	0,6850
5	0,5988	0,2500	0,1850	21	0,5988	0,7500	0,6850
6	0,7500	0,5988	0,1850	22	0,7500	0,4012	0,6850
7	0,7500	0,9012	0,1850	23	0,7500	0,0988	0,6850
8	0,9012	0,2500	0,1850	24	0,9012	0,7500	0,6850
9	0,0988	0,2500	0,3150	25	0,0988	0,7500	0,8150
10	0,2500	0,9012	0,3150	26	0,2500	0,0988	0,8150
11	0,2500	0,5988	0,3150	27	0,2500	0,4012	0,8150
12	0,4012	0,2500	0,3150	28	0,4012	0,7500	0,8150
13	0,5988	0,7500	0,3150	29	0,5988	0,2500	0,8150
14	0,7500	0,4012	0,3150	30	0,7500	0,5988	0,8150
15	0,7500	0,0988	0,3150	31	0,7500	0,9012	0,8150
16	0,9012	0,7500	0,3150	32	0,9012	0,2500	0,8150

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства тубулана-А6:

плотность (ρ): 3,122 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,307;

сублимационная энергия (E_{sub}): 161,9 ккал/моль;

объемный модуль (K): 418 ГПа;

которые, в отличие от других тубулановых фаз, по величинам достаточно близки к соответствующим свойствам кубического алмаза (графана-А1) (см. параграф 2.2).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы ТА6 (табл. 3.7.5 и рис. 3.7.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 3.7.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-А6 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

N_{θ}	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$	N_{θ}	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$
1	200	3,5034	100,0	16	620	1,1079	0,8
2	220	2,4773	21,1	17	442	1,0645	3,2
3	002	2,0823	22,6	18	602	1,0185	3,8
4	311	1,9561	27,5	19	622	0,9781	0,5
5	202	1,7900	5,4	20	513	0,9766	1,1
6	400	1,7517	0,5	21	533	0,9085	3,3
7	222	1,5940	2,9	22	731	0,8984	2,1
8	420	1,5668	17,2	23	800	0,8758	1,4
9	402	1,3405	0,1	24	660	0,8258	2,5
10	511	1,3049	0,6	25	802	0,8073	1,3
11	422	1,2519	6,0	26	713	0,8065	0,4
12	440	1,2386	6,2	27	751	0,7994	0,4
13	313	1,1764	16,7	28	840	0,7834	0,5
14	600	1,1678	6,5	29	315	0,7796	6,7
15	531	1,1545	1,2				

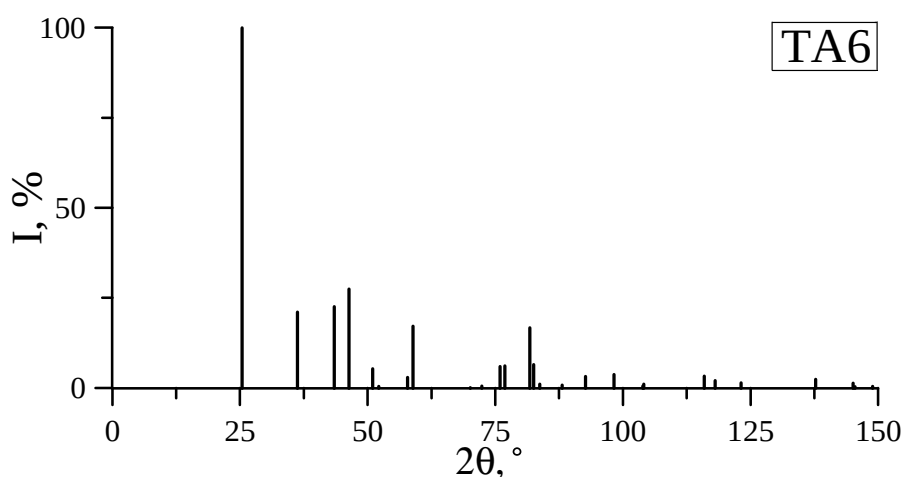


Рис. 3.7.4. Штрих-рентгенограмма тубулана-А6

3.8. Структурные характеристики и свойства тубулана-A7 (TA7, 24-гекса(2,0)тубулан)

Структуру тубулана-A7 модельно можно получить в результате сшивки жгута зигзагообразных углеродных нанотрубок (6,0) так, что каждая нанотрубка образует связи между атомами своих граней с атомами других УНТ, как это показано на рисунке 3.8.1. Полученная таким образом структура тубулана-A7 соответствует кристаллической структуре 24-гекса(2,0)тубулана, теоретически исследованного в работе [27] (рис. 3.8.2). Модельное получение тубулана-A7 также возможно в результате сшивки нанотрубок (2,0) или (3,0), графеновых листов L_6 или L_{4-6-12} (табл. 3.1.1).

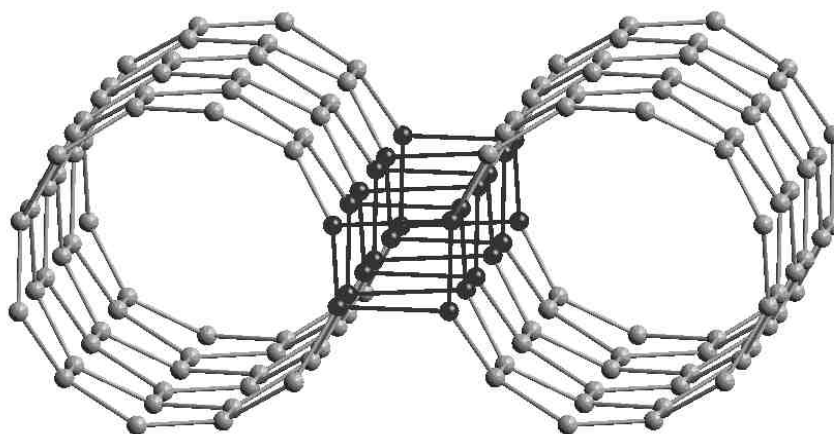


Рис. 3.8.1. Схема получения тубулана-A7 из однослойных УНТ (6,0). Черным цветом выделены атомы, которые образуют связи с соседними нанотрубками

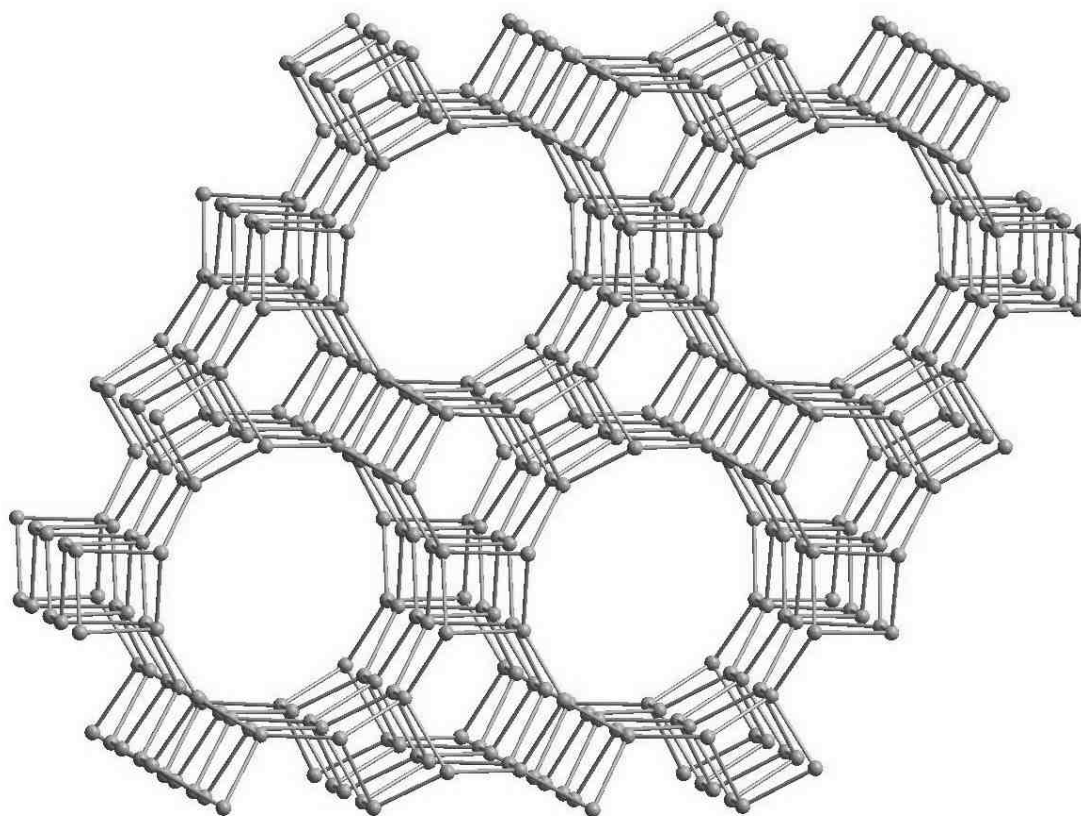


Рис. 3.8.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-A7

Одной из основных характеристик кристаллической структуры тубулана-А7 (ТА7) являются длины четырех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 3.8.1). Вторая основная характеристика – шесть видов углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 3.8.2. Тубулан-А7 имеет пять независимых структурных параметров: L_1, L_2, L_3, L_4 и β_{12} . Остальные углы β_{ij} определяются через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{23} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{12}) / L_3), \\ \beta_{24} &= \arccos(L_1 \cos(\beta_{12}) / L_4), \\ \beta_{13} &= \arccos\left(\frac{(L_1 \cos(\beta_{12}))^2 + (L_3 \cos(\beta_{23}))^2 - \sqrt{3}L_1L_3 \sin(\beta_{12})\sin(\beta_{23})}{2L_1L_3}\right), \\ \beta_{14} &= \arccos\left(\frac{(L_1 \cos(\beta_{12}))^2 + (L_4 \cos(\beta_{24}))^2 - L_1L_4 \sin(\beta_{12})\sin(\beta_{24})}{2L_1L_4}\right), \\ \beta_{34} &= \arccos\left(\frac{(L_3 \cos(\beta_{23}))^2 + (L_4 \cos(\beta_{24}))^2}{2L_3L_4}\right).\end{aligned}\quad (3.13)$$

Элементарная ячейка тубулана-А7 принадлежит гексагональной сингонии (рис. 3.8.3). Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 \sin(\beta_{12}) + \sqrt{3}L_3 \sin(\beta_{23}) + L_4 \sin(\beta_{24}), \\ c &= 2(L_2 - L_1 \cos(\beta_{12})).\end{aligned}\quad (3.14)$$

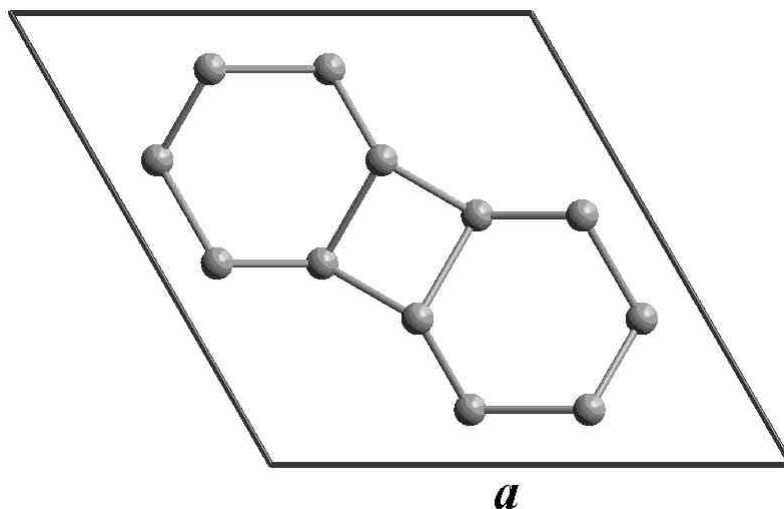


Рис. 3.8.3. Проекция гексагональной элементарной ячейки тубулана-А7 на кристаллографическую плоскость [001]

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=6,842 \text{ \AA}$ и $c=4,409 \text{ \AA}$ (табл. 3.8.3), что достаточно близко к теоретически определенным в работе [27] для 24-гекса(2,0)тубулана значениям $a=6,722 \text{ \AA}$ и $c=4,213 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка фазы ТА7 содержит 24 атома.

Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^16^5$. Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-A7 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 3.8.4.

Таблица 3.8.1

Структурные характеристики тубулана-A7 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4887	1,5359	1,5550	1,6620

Таблица 3.8.2

Структурные характеристики тубулана-A7 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
111,634	128,541	108,479	110,669	109,283	83,306

Таблица 3.8.3

Структурные характеристики тубулана-A7

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
гексагональная	24	6,856	6,856	4,710	90	90	120	4^16^5	49,776

Таблица 3.8.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-A7 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1225	0,4469	0,1842	13	0,1225	0,6757	0,6842
2	0,3243	0,8775	0,1842	14	0,3243	0,4469	0,6842
3	0,4469	0,3243	0,1842	15	0,4469	0,1225	0,6842
4	0,5531	0,6757	0,1842	16	0,5531	0,8775	0,6842
5	0,6757	0,1225	0,1842	17	0,6757	0,5531	0,6842
6	0,8775	0,5531	0,1842	18	0,8775	0,3243	0,6842
7	0,1225	0,6757	0,3158	19	0,1225	0,4469	0,8158
8	0,3243	0,4469	0,3158	20	0,3243	0,8775	0,8158
9	0,4469	0,1225	0,3158	21	0,4469	0,3243	0,8158
10	0,5531	0,8775	0,3158	22	0,5531	0,6757	0,8158
11	0,6757	0,5531	0,3158	23	0,6757	0,1225	0,8158
12	0,8775	0,3243	0,3158	24	0,8775	0,5531	0,8158

Теоретически рассчитанные свойства тубулана-A7 (см. табл. 3.1.4):

плотность (ρ): 2,820 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,281;

сублимационная энергия (E_{sub}): 160,7 ккал/моль;

объемный модуль (K): 354 ГПа;

хорошо соответствуют значениям соответствующих свойств из модельных расчетов в работе [27].

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы тубулана-А7 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 3.8.5 и на рисунке 3.8.4.

Таблица 3.8.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-А7 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	5,9378	100,0	16	500	1,1876	0,4
2	110	3,4282	2,4	17	213	1,1816	1,4
3	200	2,9689	0,6	18	330	1,1427	0,2
4	210	2,2443	2,1	19	412	1,1005	0,4
5	002	2,0847	5,2	20	313	1,0621	0,1
6	300	1,9793	0,1	21	502	1,0319	0,2
7	211	1,9762	2,4	22	332	1,0021	0,1
8	102	1,9670	0,8	23	520	0,9508	0,1
9	112	1,7812	0,1	24	423	0,8731	0,3
10	220	1,7141	0,7	25	700; 530	0,8483	0,1
11	212	1,5274	0,4	26	621	0,8078	0,1
12	400	1,4845	0,6	27	433	0,7988	0,3
13	222	1,3240	0,2	28	702; 532	0,7857	0,1
14	410	1,2957	0,9	29	215	0,7817	0,5
15	402	1,2092	0,2				

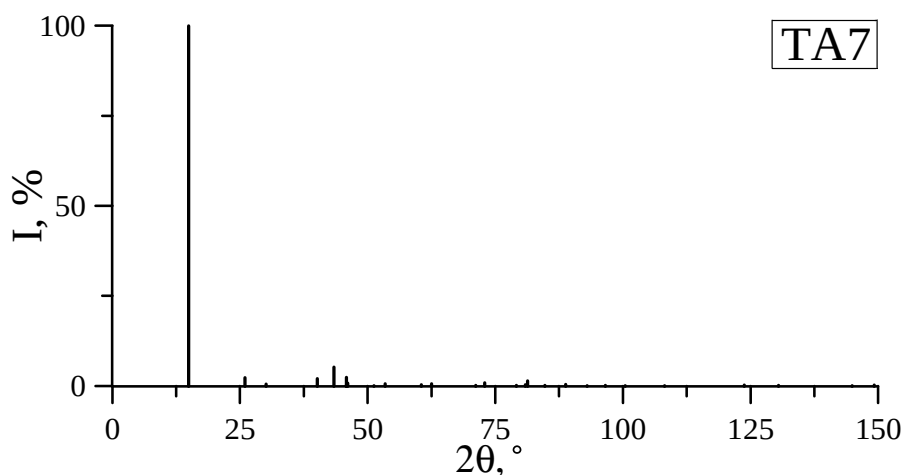


Рис. 3.8.4. Штрих-рентгенограмма тубулана-А7

3.9. Структурные характеристики и свойства тубулана-В (ТВ, НСР СЗ)

Кристаллическая структура тубулана-В получается в результате совмещения креслообразных углеродных нанотрубок (3,3), параллельно расположенных друг относительно друга, таким образом, что каждая нанотрубка совмещается с другими УНТ по тем граням, которые содержат связи не перпендикулярные к осям нанотрубок (рис. 3.9.1). Получающаяся в результате структура ТВ фазы соответствует кристаллической структуре теоретически исследованной фазы – НСР СЗ [28] (рис. 3.9.2). Кроме того, модельно структура тубулана-В образуется еще и в результате сшивки гипотетических слоевых предшественников L_{3-12} (табл. 3.1.1).

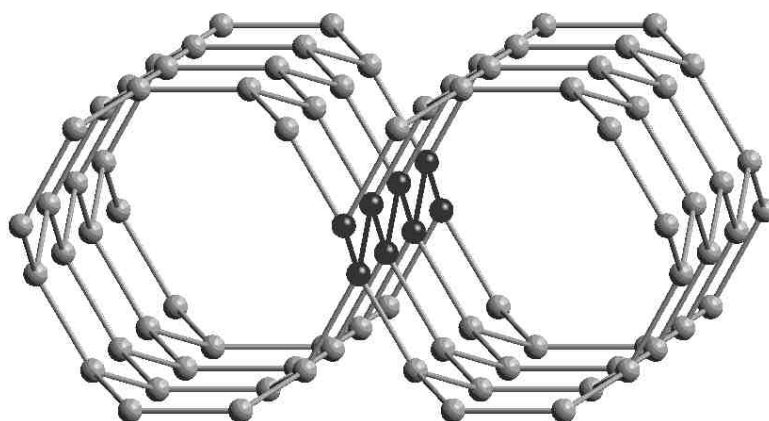


Рис. 3.9.1. Схема получения тубулана-В из однослойных УНТ (3,3). Черным цветом выделены атомы у совмещенных граней соседних нанотрубок

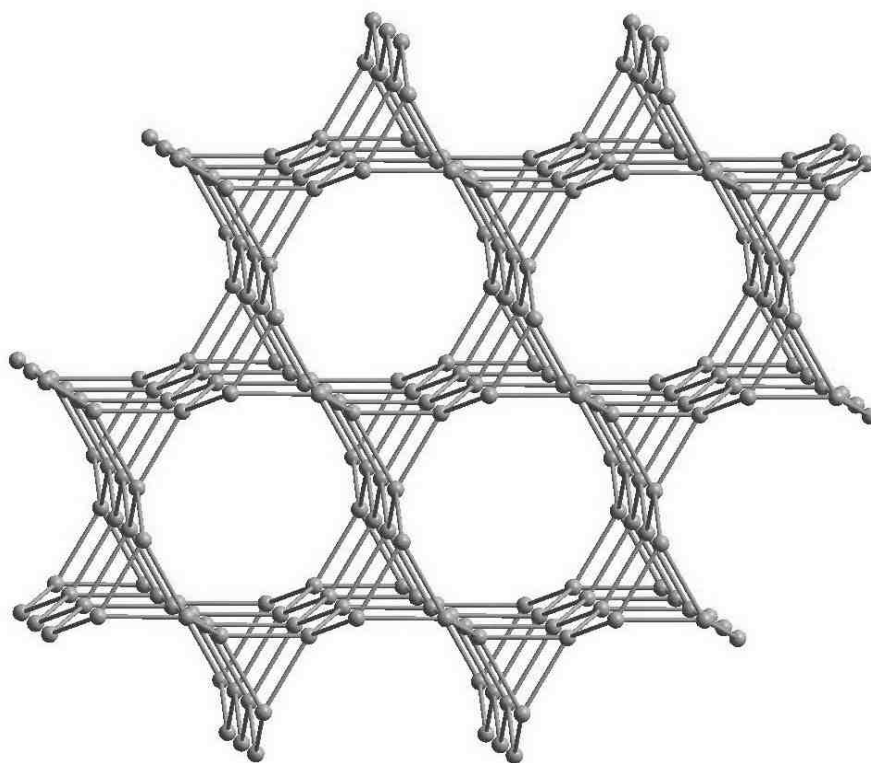


Рис. 3.9.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры тубулана-В

Структура кристаллической решетки тубулана-В (ТВ фазы) характеризуется длинами двух видов связей, образуемых каждым атомом: $L_1=L_2$, $L_3=L_4$ (табл. 3.9.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – три вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{14}=\beta_{23}=\beta_{24}, \beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 3.9.2. Независимыми структурными параметрами ТВ фазы являются длины пары связей L_1, L_3 и один угол β_{12} . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{13} &= \arccos(\sqrt{3} \cos(\beta_{12} / 2) / 2), \\ \beta_{34} &= \pi / 3.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Элементарная ячейка тубулана-В гексагональная, вектора трансляций элементарной ячейки могут быть рассчитаны через независимые параметры по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= \sqrt{3}L_1 \cos(\beta_{12} / 2) + 2L_3, \\ c &= 2L_1 \sin(\beta_{12} / 2).\end{aligned}\quad (3.16)$$

Расчетные численные значения длин векторов элементарных трансляций составляют $a=4,421 \text{ \AA}$ и $c=2,530 \text{ \AA}$ (табл. 3.9.3) и находятся в хорошем соответствии с теоретически рассчитанными значениями $a=4,40 \text{ \AA}$ и $c=2,51 \text{ \AA}$ из работы [28]. В элементарной ячейке тубулана-В содержится 6 атомов и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 3^1 6^5$. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 3.9.4.

Таблица 3.9.1

Структурные характеристики тубулана-В (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4984	1,4984	1,5152	1,5152

Таблица 3.9.2

Структурные характеристики тубулана-В (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
115,202	117,647	117,647	117,647	117,647	60,000

Таблица 3.9.3

Структурные характеристики тубулана-В

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
гексагональная	6	4,421	4,421	2,530	90	90	120	$3^1 6^5$	87,911

Таблица 3.9.4

Координаты атомов в элементарной ячейке тубулана-В (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1048	0,5524	0,2500	4	0,5524	0,1048	0,7500
2	0,4476	0,5524	0,2500	5	0,5524	0,4476	0,7500
3	0,4476	0,8952	0,2500	6	0,8952	0,4476	0,7500

Свойства тубулана-В, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 2,794 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,251;

сублимационная энергия (E_{sub}): 157,6 ккал/моль;

достаточно хорошо соответствуют теоретически рассчитанным в работе [28] значениям соответствующих свойств алмазоподобной фазы НСР СЗ.

Теоретическая рентгенограмма фазы ТВ, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 3.9.5 и на рисунке 3.9.3.

Таблица 3.9.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов тубулана-В ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %	№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %
1	100	3,8287	100,0	11	310	1,0619	0,8
2	101	2,1110	21,0	12	202	1,0555	2,3
3	200	1,9143	14,6	13	212	0,9525	0,2
4	201	1,5267	0,2	14	302	0,8985	1,1
5	210	1,4471	0,5	15	401	0,8953	1,0
6	300	1,2762	1,6	16	320	0,8784	0,3
7	002	1,2652	3,1	17	321	0,8298	1,1
8	211	1,2562	3,7	18	103	0,8237	0,7
9	102	1,2013	1,4	19	312	0,8134	1,1
10	301	1,1395	6,1				

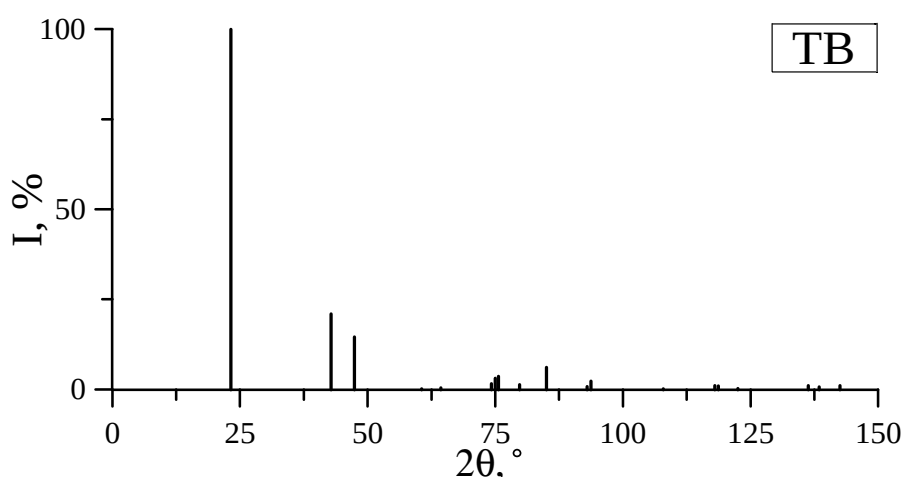


Рис. 3.9.3. Штрих-рентгенограмма тубулана-В

Глава 4. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ КЛАСТЕРОВ

4.1. Общая характеристика фуллерановых фаз и их сравнительный анализ

Все способы модельного формирования фуллерановых фаз из предшественников представлены в таблице 4.1.1. Фазы по способам получения были обозначены следующим образом: L – слоевая (“layer” – слой), T – трубчатая (“tube” – трубка) и C – кластерная (“cluster” – кластер) структуры соответствующих предшественников; нижний индекс представляет собой символ, обозначающий вид предшественника (например, кластер C_4 или слой 3-12); верхний индекс – метод получения фазы из предшественника: «A» – сшивка, «B» – совмещение. Среди всех фаз только структура фуллерана-B получается в результате совмещения фуллереноподобных молекул C_{48} , тогда как остальные фазы образуются в результате сшивки кластеров C_4 , C_6 , C_8 , C_{16} , C_{24} , C_{48} (табл. 4.1.1). Некоторые фуллерановые фазы кроме кластерных предшественников имеют еще и слоевые предшественники L_{4-8} (CA3, CA5), L_{3-12} (CA2), а также трубчатые предшественники T_{4-8} (CA2, CA3, CA5).

В таблице 4.1.1 представлены рассчитанные в фуллерановых фазах длины связей. Значения длин связей находятся в пределах от 1,4061 до 1,6139 Å. Только в фуллеране-A6 имеется один вид σ связей (как в структуре кубического алмаза), в то время как по три фазы характеризуются двумя (CA1, CA3, CA7), тремя (CA2, CA4, CB) и четырьмя (CA5, CA8, CA9) различными связями.

Таблица 4.1.1

Способы модельного получения алмазоподобных фуллерановых (CA, CB) фаз из предшественников и структурные характеристики

Фаза	Способы получения фаз	Длины C-C связей			
		$L_1, \text{\AA}$	$L_2, \text{\AA}$	$L_3, \text{\AA}$	$L_4, \text{\AA}$
CA1	C_4^A	1,4061	1,4945		
CA2	$C_6^A, L_{3-12}^A, T_{4-8}^A$	1,4414	1,5431		1,5726
CA3	$C_8^A, L_{4-8}^A, T_{4-8}^A, T_{4-8}^B$	1,4464	1,5702		
CA4	$C_8^A, C_{24}^A, C_{48}^A, C_{48}^B$	1,4558	1,5570	1,5910	
CA5	$C_{16}^A, L_{4-8}^A, T_{4-8}^A$	1,5053	1,5106	1,5886	1,5788
CA6	C_{24}^A, C_{24}^B	1,5601			
CA7	$C_{48}^A, C_{48}^B, C_{16}^A, C_{16}^B$	1,5014		1,5665	
CA8	C_{48}^A, C_{12}^A	1,5047	1,5998	1,4966	1,5833
CA9	C_{24}^A, C_{12}^A	1,5389	1,4830	1,6139	1,5107
CB	$C_{48}^B, C_{12}^A, C_{24}^A$	1,4990	1,5404	1,4919	

Для всех фуллерановых фаз произведен расчет углов между связями (β_{ij}) в соответствующих геометрически оптимизированных структурах кластеров и в

таблице 4.1.2 приведены значения этих углов. В результате сравнительного анализа данных таблицы 4.1.2 установлено, что численные значения углов β_{ij} находятся в диапазоне от 60 (CA1, CA2, CB) до 144,736° (CA1). Как и в случае с тубулановыми фазами, углы между связями в фуллеранах всегда меньше или больше алмазного угла 109,471°. Причем было установлено, что число углов между связями, которые меньше 109,471°, изменяется в различных фазах семейства фуллеранов от двух до трех, а число β_{ij} , больших 109,471°, варьируется от трех до четырех.

Таблица 4.1.2

Структурные характеристики алмазоподобных фуллерановых (CA, CB) фаз (углы между связями)

Фаза	Углы между связями					
	$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
CA1	144,736			60,000		
CA2	132,595		128,600	60,000	90,000	
CA3	125,264			90,000		
CA4	135,000	120,000		90,000		
CA5	126,609	90,000	135,000	122,502	90,000	
CA6	90,000	120,000				90,000
CA7	120,000	135,000	90,000		135,000	90,000
CA8	120,000	135,000	91,721	90,000	88,279	125,264
CA9	143,081	88,077	91,923	90,000	120,000	
CB	90,000	135,000		120,000		60,000

В ходе теоретических расчетов были установлены типы и параметры элементарных ячеек фуллерановых фаз (табл. 4.1.3). Наиболее распространенными являются фазы кубической сингонии (восемь фаз), тогда как на тетрагональную и гексагональную сингонии приходится лишь по одной фазе.

Для всех кристаллических решеток фуллерановых фаз были измерены диаметры пор максимального размера (D_{pore}) (табл. 4.1.3). Было установлено, что структуры фуллеранов характеризуются относительно большим размером пор, так минимальное значение D_{pore} (2,421 Å) принадлежит фуллерану-A3, наибольшее (5,498 Å) – фуллерану-A4. В поры таких фаз, как CA4, CA7, CA8, CA9 и CB, возможно допировать атомы или молекулы с радиусом, не превышающим 2,6 Å (H_2 , Li, Mg, Na, Ca и K), в CA1, CA2, CA5 и CA6 – до 1,9 Å (H_2 , Li, Mg и Na), и, наконец, в CA3 – до 1,2 Å (H_2).

В структурах фуллерановых фаз циклобутановые кольца являются самыми распространенными и содержатся в 9 фазах (кроме CA1), далее следуют циклооктановые кольца, которые содержатся в 7 фазах, циклогексановые – в 6 фазах, циклопропановые – в 3 фазах, циклодекановые – в 2 фазах (табл. 4.1.4).

Таблица 4.1.3

Структурные параметры алмазоподобных фуллерановых (CA, CB) фаз

Фаза	Характеристики элементарной ячейки					$D_{pore}, \text{\AA}$
	Сингония	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Z, ат.	
CA1	кубическая	7,474	-	-	32	4,635
CA2	гексагональная	5,037	-	4,944	12	3,842
CA3	кубическая	4,811	-	-	16	2,421
CA4	кубическая	5,866	-	-	24	5,498
CA5	тетрагональная	7,045	-	4,801	32	3,595
CA6	кубическая	4,413	-	-	12	3,374
CA7	кубическая	7,380	-	-	48	5,527
CA8	кубическая	8,967	-	-	96	5,530
CA9	кубическая	12,244	-	-	192	5,302
CB	кубическая	9,396	-	-	96	5,477

Деформационные параметры (Def), рассчитанные для фуллерановых фаз, представлены в таблице 4.1.4. Сопоставительный анализ численных значений Def фуллерановых фаз показал, что значения этого параметра варьируются от 81,060 для CA6 до 254,207° для CA1. Фуллерановые фазы (CA1, CA2, CB), имеющие в своей структуре циклопропановые кольца, характеризуются максимальными значениями деформационного параметра, тогда как фазы, содержащие 4-, 6- и 8-членные кольца имеют минимальные значения Def . Прослеживается некоторая взаимосвязь между диаметром наибольших пор и параметром деформации – при увеличении Def происходит увеличение D_{pore} .

Таблица 4.1.4

Свойства и структурные характеристики алмазоподобных фуллерановых (CA, CB) фаз

Фаза	Rng	$Def, ^\circ$	$\rho, \text{г/см}^3$	f	$E_{sub},$ ккал/моль	K, ГПа
CA1	$3^3 12^3$	254,207	1,529	0,128	133,4	-
CA2	$3^1 4^2 8^3$	153,791	2,203	0,205	145,5	-
CA3	$4^3 8^3$	105,793	2,867	0,274	154,3	342
CA4	$4^3 6^2 8^1$	105,000	2,372	0,231	153,7	249
CA5	$4^3 8^3$	114,111	2,679	0,260	151,7	-
CA6	$4^2 6^4$	81,060	2,786	0,278	161,8	323
CA7	$4^3 6^1 8^2$	120,000	2,382	0,226	152,8	207
CA8	$4^3 6^1 8^2$	105,103	2,656	0,258	152,2	-
CA9	$4^3 6^2 12^1$	113,081	2,086	0,199	147,9	-
CB	$3^1 4^1 6^2 8^2$	141,060	2,308	0,207	154,9	-

Рассчитанные плотности семейства фуллерановых фаз варьируются от 1,529 для фуллерана-А1 до 2,867 г/см³ для фуллерана-А3 (табл. 4.1.4). Можно наблюдать некоторую корреляцию между плотностью и диаметром максимальных пор – плотность фазы увеличивается при уменьшении D_{pore} . При дальнейшем анализе данных таблицы 4.1.4 была выявлена следующая зависимость между ρ и Def – происходит рост плотности при уменьшении параметра деформации. Также в работе был вычислен коэффициент упаковки (f) фуллеранов, который изменяется в интервале значений от 0,128 (СА1) до 0,274 (СА3) (табл. 4.1.4).

В результате расчетов сублимационные энергии фуллерановых фаз находятся в интервале от 133,4 ккал/моль для фуллерана-А1 до 161,8 ккал/моль для фуллерана-А6 (табл. 4.1.4), которые на 20,3 и 3,3% меньше значения E_{sub} графана-А1 (167,3 ккал/моль) соответственно. Наибольшее значение энергии сублимации соответствует фуллерану-А6, который имеет наибольшее среди всех фуллеранов число циклогексановых колец в параметре Rng , при уменьшении числа таких колец и преобладании 3-, 4-, 8- и 12-звеньевых колец E_{sub} значительно уменьшается. Существует определенная взаимосвязь между сублимационной энергией и параметром деформации – наблюдается уменьшение E_{sub} при увеличении Def .

И, наконец, для четырех фуллерановых фаз были рассчитаны модули объемной упругости (K), которые представлены в таблице 4.1.4. Сравнительный анализ данных по объемным модулям фуллеранов показал, что их значения лежат в пределах от 207 (СА7) и 342 ГПа (СА3) (табл. 4.1.4). Наибольший из объемных модулей (фуллеран-А3) уступает значению K_{LA1} (487 ГПа) на 30%.

4.2. Структурные характеристики и свойства фуллерана-А1(СА1)

Модельно получить кристаллическую структуру первой фуллерановой фазы СА1 можно в результате сшивки углеродных каркасов тетраэдрических молекул (C_4) – каждый кластер образует с соседними по четыре связи, имеющие тетраэдрическое расположение (рис. 4.2.1).

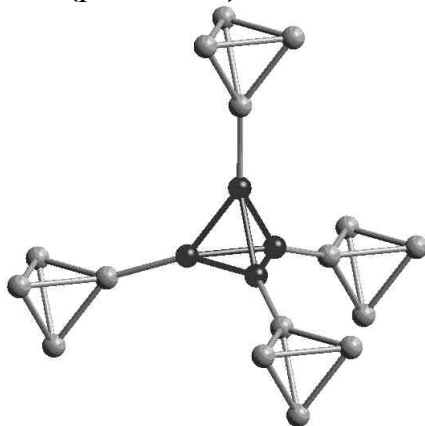


Рис. 4.2.1. Схема получения фуллерана-А1 из фуллереноподобных молекул C_4 . Центральный тетраэдрический кластер, который образует связи с соседними кластерами, выделен черным цветом

Образовавшуюся в итоге структуру СА1 фазы можно наблюдать на рисунке 4.2.2. Стоит отметить, что предложенная сшивка кластеров C_4 является единственным способом получения структуры фуллерана-А1 (табл. 4.1.1).

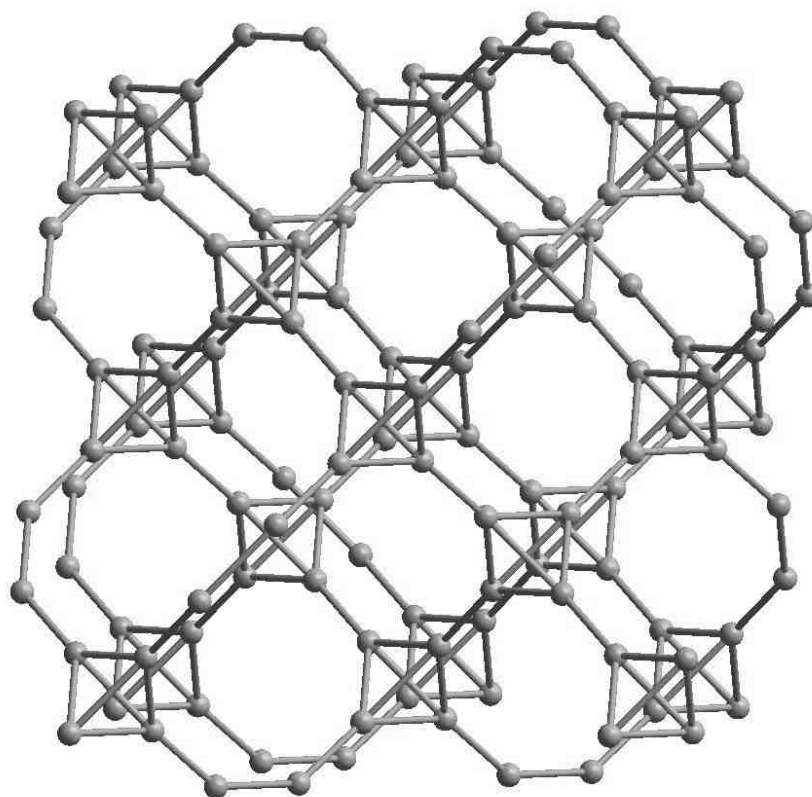


Рис. 4.2.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-А1

Кристаллическая решетка фуллерана-А1 (СА1) может быть охарактеризована длинами двух видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2=L_3=L_4$ (табл. 4.2.1). Также имеется два вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 4.2.2. Независимыми структурными параметрами фуллерана-А1 являются длины связей L_1 и L_2 . Все углы β_{ij} рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi - \arcsin(\sqrt{3}/3), \\ \beta_{23} &= \pi/3.\end{aligned}\tag{4.1}$$

Фуллеран-А1 имеет гипералмазную элементарную ячейку, которая образована связанными между собой тетраэдранными кластерами C_4 (рис. 4.2.3). Рассчитать длину вектора элементарной трансляции через структурные параметры можно по формуле:

$$a = 2\sqrt{2}(L_2 - L_1 \cos(\beta_{12})).\tag{4.2}$$

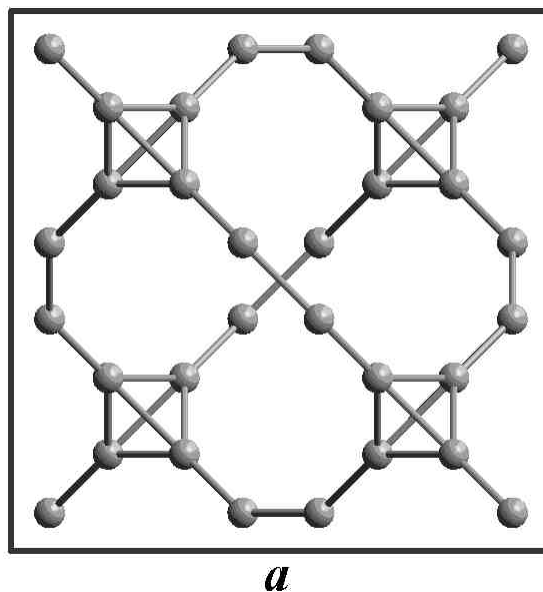


Рис. 4.2.3. Проекция кубической элементарной ячейки фуллерана-A1 на плоскость [001]

Вычисленное значение параметра элементарной ячейки составляет $a=7,474 \text{ \AA}$ (табл. 4.2.3). Элементарная ячейка фуллерана-A1 содержит 32 атома, и состояние всех атомов характеризуется параметром $Rng = 3^3 12^3$, который показывает отсутствие наиболее стабильных циклогексановых колец в структуре этой фазы. В таблице 4.2.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 4.2.1

Структурные характеристики фуллерана-A1 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4061	1,4945	1,4945	1,4945

Таблица 4.2.2

Структурные характеристики фуллерана-A1 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
144,736	144,736	144,736	60,000	60,000	60,000

Таблица 4.2.3

Структурные характеристики фуллерана-A1

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	32	7,474	7,474	7,474	90	90	90	$3^3 12^3$	254,207

Таблица 4.2.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А1 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	X	y	z
1	0,0707	0,0707	0,0707	17	0,0707	0,5707	0,5707
2	0,4293	0,4293	0,0707	18	0,4293	0,9293	0,5707
3	0,5707	0,5707	0,0707	19	0,5707	0,0707	0,5707
4	0,9293	0,9293	0,0707	20	0,9293	0,4293	0,5707
5	0,1793	0,1793	0,1793	21	0,1793	0,6793	0,6793
6	0,3207	0,3207	0,1793	22	0,3207	0,8207	0,6793
7	0,6793	0,6793	0,1793	23	0,6793	0,1793	0,6793
8	0,8207	0,8207	0,1793	24	0,8207	0,3207	0,6793
9	0,1793	0,3207	0,3207	25	0,1793	0,8207	0,8207
10	0,3207	0,1793	0,3207	26	0,3207	0,6793	0,8207
11	0,6793	0,8207	0,3207	27	0,6793	0,3207	0,8207
12	0,8207	0,6793	0,3207	28	0,8207	0,1793	0,8207
13	0,0707	0,4293	0,4293	29	0,0707	0,9293	0,9293
14	0,4293	0,0707	0,4293	30	0,4293	0,5707	0,9293
15	0,5707	0,9293	0,4293	31	0,5707	0,4293	0,9293
16	0,9293	0,5707	0,4293	32	0,9293	0,0707	0,9293

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства фуллерана-А1:

плотность (ρ): 1,529 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,128;

сублимационная энергия (E_{sub}): 133,4 ккал/моль;

которые по величинам достаточно сильно уступают соответствующим свойствам других алмазоподобных фаз.

Таблица 4.2.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А1 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	111	4,3153	100,0	11	622	1,1268	0,2
2	220	2,6426	9,0	12	711; 551	1,0466	1,2
3	222	2,1577	3,5	13	731; 553	0,9731	0,3
4	400	1,8686	0,3	14	800	0,9343	0,4
5	331	1,7147	1,8	15	644	0,9064	0,3
6	511; 333	1,4384	1,6	16	660; 822	0,8809	0,7
7	531	1,2634	1,0	17	751; 555	0,8631	0,5
8	442	1,2457	2,4	18	911; 753	0,8204	0,4
9	620	1,1818	1,1	19	842	0,8155	0,3
10	533	1,1398	0,8				

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы CA1 (табл. 4.2.5 и рис. 4.2.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

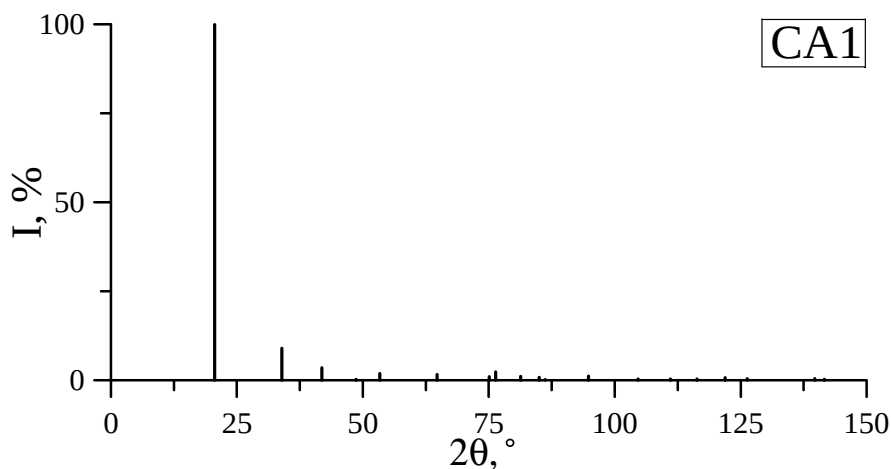


Рис. 4.2.4. Штрих-рентгенограмма фуллерана-A1

4.3. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A2 (CA2)

Структуру фуллерана-A2 модельно можно получить в результате сшивки фуллереноподобных молекул в виде призм (C_6) так, что атомы в вершинах каждой призмы образуют разнонаправленные связи с такими же атомами ближайших призм (рис. 4.3.1). Полученная таким образом структура фуллерана-A2 соответствует кристаллической структуре, фрагмент которой изображен на рисунке 4.3.2. Модельное получение фуллерана-A2 также возможно в ходе сшивки гипотетических слоев L_{3-12} или совмещения нанотрубок T_{4-8} (табл. 4.1.1).

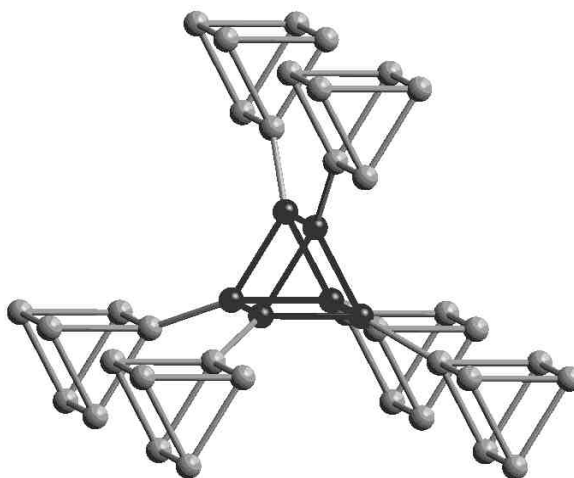


Рис. 4.3.1. Схема получения фуллерана-A2 из фуллереноподобных молекул C_6 . Центральный призматический кластер, который образует связи с соседними кластерами, выделен черным цветом

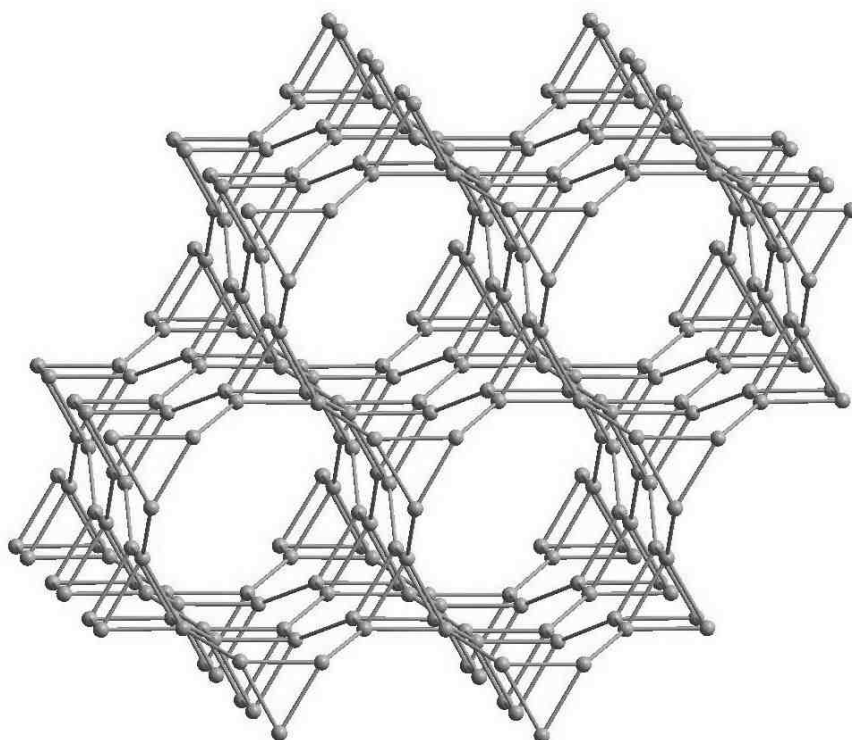


Рис. 4.3.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерена-A2

Одной из основных характеристик кристаллической структуры фуллерена-A2 (CA2) являются длины трех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: L_1 , $L_2=L_3$, L_4 (табл. 4.3.1). Вторая основная характеристика – четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}$, β_{14} , β_{23} , $\beta_{24}=\beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 4.3.2. Фуллеран-A2 имеет четыре независимых структурных параметра: L_1 , L_2 , L_4 и β_{14} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos(-\sqrt{3} \sin(\beta_{14})/2), \\ \beta_{23} &= \pi/3, \\ \beta_{24} &= \pi/2.\end{aligned}\tag{4.3}$$

Элементарная ячейка фуллерена-A2 принадлежит гексагональной сингонии (рис. 4.3.3). Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= \sqrt{3}L_1 \sin(\beta_{14}) + 2L_3, \\ c &= 2(L_4 - L_1 \cos(\beta_{14})).\end{aligned}\tag{4.4}$$

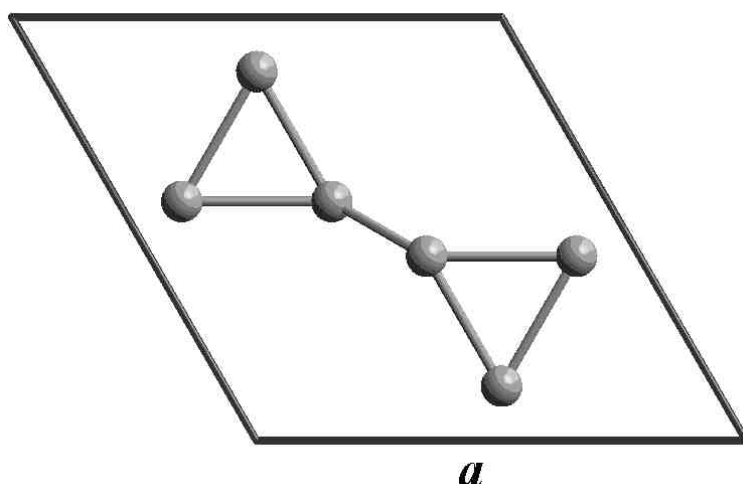


Рис. 4.3.3. Проекция гексагональной элементарной ячейки фуллерена-A2 на кристаллографическую плоскость [001]

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=4,348 \text{ \AA}$ и $c=2,516 \text{ \AA}$ (табл. 4.3.3). Элементарная ячейка фуллерена-A2 содержит 8 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 3^1 4^2 8^3$, что говорит о наличии в СА2 фазе только тех колец, которые по числу звеньев отличаются от 6-угольных. Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерена-A2 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 4.3.4.

Таблица 4.3.1

Структурные характеристики фуллерена-A2 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,4414	1,5431	1,5431	1,5726

Таблица 4.3.2

Структурные характеристики фуллерена-A2 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
132,595	132,595	128,600	60,000	90,000	90,000

Таблица 4.3.3

Структурные характеристики фуллерена-A2

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
гексагональная	12	5,037	5,037	4,944	90	90	90	$3^1 4^2 8^3$	153,791

Таблица 4.3.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А2 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,5646	0,1291	0,1591	7	0,1291	0,5646	0,6591
2	0,5646	0,4354	0,1591	8	0,4354	0,5646	0,6591
3	0,8709	0,4354	0,1591	9	0,4354	0,8709	0,6591
4	0,1291	0,5646	0,3409	10	0,5646	0,1291	0,8409
5	0,4354	0,5646	0,3409	11	0,5646	0,4354	0,8409
6	0,4354	0,8709	0,3409	12	0,8709	0,4354	0,8409

Теоретически рассчитанные свойства фуллерана-А2 (см. табл. 4.1.4):

плотность (ρ): 2,203 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,205;

сублимационная энергия (E_{sub}): 145,5 ккал/моль;

заметно меньше значений соответствующих свойств кубического алмаза (LA1) (см. параграф 2.2).

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы фуллерана-А2 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 4.3.5 и на рисунке 4.3.3.

Таблица 4.3.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А2 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	4,3625	100,0	6	102	2,1506	1,7
2	101	3,2710	30,1	7	201	1,9956	0,3
3	110	2,5187	0,4	8	210	1,6489	0,3
4	002	2,4719	5,3	9	202	1,6355	0,7
5	200	2,1812	7,1	10	211	1,5641	1,2

11	103	1,5416	4,0	26	304	0,9417	0,2
12	300	1,4542	1,4	27	403	0,9095	1,1
13	301	1,3951	2,1	28	314	0,8646	0,5
14	203	1,3148	0,2	29	330	0,8396	0,5
15	302	1,2534	0,3	30	420	0,8244	0,1
16	004	1,2359	0,6	31	413	0,8243	0,1
17	310	1,2099	1,3	32	006	0,8240	0,5
18	104	1,1891	0,3	33	404	0,8178	0,1
19	213	1,1656	1,2	34	305	0,8176	0,1
20	400	1,0906	0,2	35	421	0,8132	0,1
21	303	1,0903	2,6	36	106	0,8096	0,3
22	312	1,0867	0,3	37	332	0,7950	0,2
23	204	1,0753	0,3	38	510	0,7835	0,2
24	401	1,0650	0,5	39	503	0,7711	0,2
25	320	1,0008	0,1	40	206	0,7708	0,4

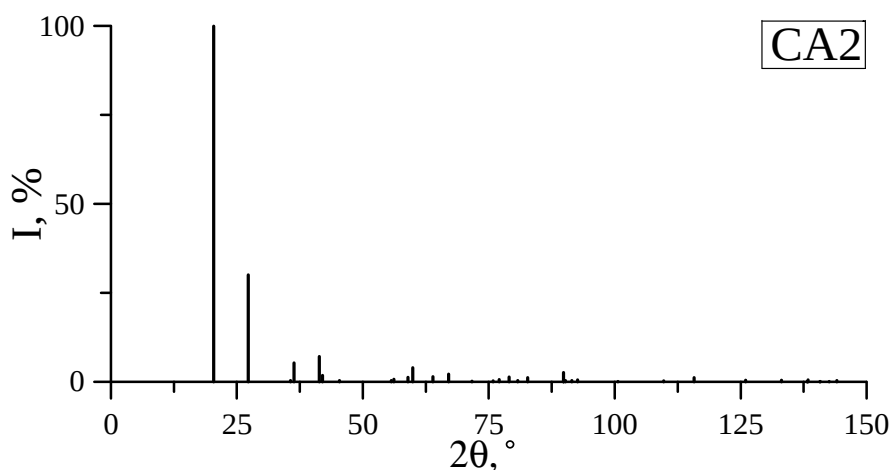


Рис. 4.3.3. Штрих-рентгенограмма фуллерана-A2

4.4. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A3 (CA3, суперкубан)

Кристаллическая структура суперкубана получается в результате сшивки углеродных остовов молекул кубана, таким образом, что все кубические кластеры C_8 оказываются соединенными между собой углерод-углеродными связями по направлениям диагоналей этих кубов (рис. 4.4.1). Получающаяся в результате структура фуллерана-A3 соответствует кристаллической структуре теоретически исследованной суперкубановой фазы [24] (рис. 4.4.2). Кроме того, структура фуллерана-A3 также может быть сформирована как в результате сшивки слоевых

или трубчатых предшественников – графеновых листов L_{4-8} или нанотрубок T_{4-8} соответственно, так и совмещения трубок T_{4-8} (табл. 4.1.1).

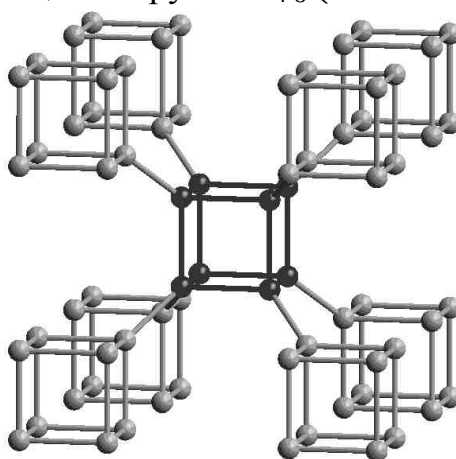


Рис. 4.4.1. Схема получения фуллерена-А3 из фуллереноподобных молекул C_8 . Центральный кубановый кластер, который образует связи с соседними кластерами, выделен черным цветом

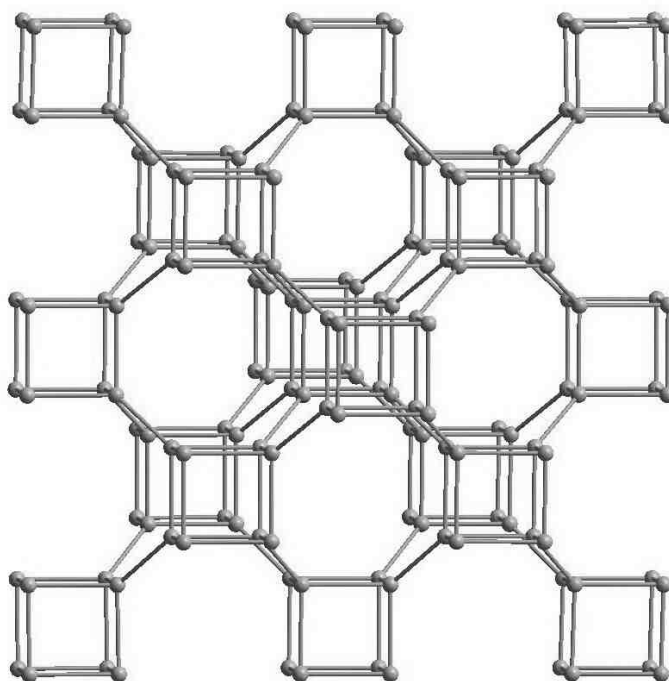


Рис. 4.4.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерена-А3

Структура кристаллической решетки фуллерена-А3 (СА3 фазы) характеризуется длинами двух видов связей, образуемых каждым атомом: L_1 , $L_2=L_3=L_4$ (табл. 4.4.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – два вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{13}=\beta_{14}$, $\beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 4.4.2. Независимыми структурными параметрами суперкубана являются длины связей L_1 и L_2 . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi - \arcsin(\sqrt{2/3}), \\ \beta_{23} &= \pi/2.\end{aligned}\tag{4.5}$$

Элементарная ячейка фуллерана-А3 кубическая объемно центрированная, образованная связанными между собой углеродными каркасами кубановых молекул. Вектор трансляции элементарной ячейки может быть рассчитан через независимые параметры по следующей формуле:

$$a = 2(L_1 / \sqrt{3} + L_2). \quad (4.6)$$

Расчетное численное значение длины вектора элементарной трансляции составляет 4,811 Å (табл. 4.4.3). В элементарной ячейке фуллерана-А3 содержится 16 атомов. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^3 8^3$, по которому можно судить об отсутствии в суперкубане самых стабильных колец из шести звеньев. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 4.4.4.

Таблица 4.4.1

Структурные характеристики фуллерана-А3 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4464	1,5702	1,5702	1,5702

Таблица 4.4.2

Структурные характеристики фуллерана-А3 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
125,264	125,264	125,264	90,000	90,000	90,000

Таблица 4.4.3

Структурные характеристики фуллерана-А3

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	16	4,811	4,811	4,811	90	90	90	$4^3 8^3$	105,793

Таблица 4.4.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А3 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1632	0,1632	0,1632	4	0,8368	0,8368	0,1632
2	0,1632	0,8368	0,1632	5	0,3368	0,3368	0,3368
3	0,8368	0,1632	0,1632	6	0,3368	0,6632	0,3368

Окончание табл. 4.4.4

7	0,6632	0,3368	0,3368	12	0,6632	0,6632	0,6632
8	0,6632	0,6632	0,3368	13	0,1632	0,1632	0,8368
9	0,3368	0,3368	0,6632	14	0,1632	0,8368	0,8368
10	0,3368	0,6632	0,6632	15	0,8368	0,1632	0,8368
11	0,6632	0,3368	0,6632	16	0,8368	0,8368	0,8368

Свойства фуллерана-А3, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 2,867 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,274;

сублимационная энергия (E_{sub}): 154,3 ккал/моль;

объемный модуль (K): 342 ГПа;

достаточно хорошо соответствуют теоретически рассчитанным значениям соответствующих свойств суперкубана в работе [24].

Теоретическая рентгенограмма суперкубана, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 4.4.5 и на рисунке 4.4.3.

Таблица 4.4.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А3 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	3,4016	100,0	10	420	1,0757	1,4
2	200	2,4053	34,1	11	332	1,0256	3,7
3	211	1,9639	4,1	12	422	0,9820	0,2
4	220	1,7008	3,3	13	510; 431	0,9434	3,2
5	310	1,5212	23,3	14	521	0,8783	0,2
6	222	1,3887	0,2	15	440	0,8504	0,7
7	321	1,2857	4,7	16	530; 433	0,8250	6,2
8	400	1,2026	2,6	17	600; 422	0,8018	3,4
9	330; 411	1,1339	12,8	18	611; 532	0,7804	1,8

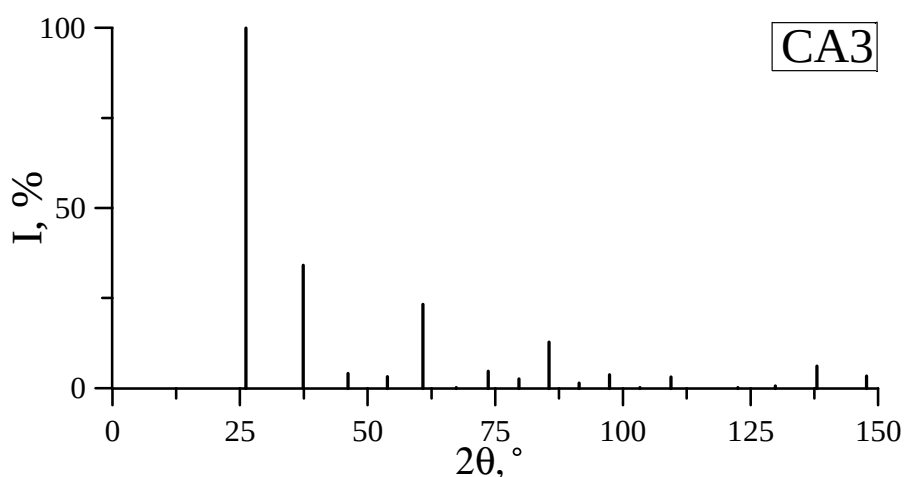


Рис. 4.4.3. Штрих-рентгенограмма фуллерана-А3

4.5. Структурные характеристики и свойства фуллерана-А4 (СА4, ПКФ C_{24})

Модельно получить кристаллическую структуру фуллерана-А4 можно в процессе сшивки углеродных каркасов фуллереноподобных молекул C_{24} – каждый кластер сшивается с соседними по квадратным граням, как это наглядно продемонстрировано на рисунке 4.5.1. Образовавшаяся в итоге структура СА4 фазы соответствует структуре экспериментально полученной фазы – полимеризованного фуллерита C_{24} [14] (рис. 4.5.2). Существует еще три варианта получения структуры фуллерана-А4 – сшивка кристаллообразующих кластеров C_8 или C_{48} , а также совмещение C_{48} (табл. 4.5.1).

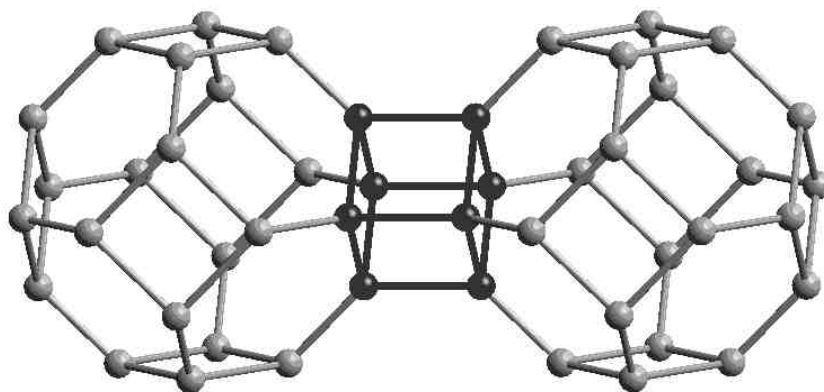


Рис. 4.5.1. Схема получения фуллерана-А4 из фуллереноподобных молекул C_{24} . Атомы четырехугольных граней соседних фуллеренов, по которым происходит сшивка, выделены черным цветом

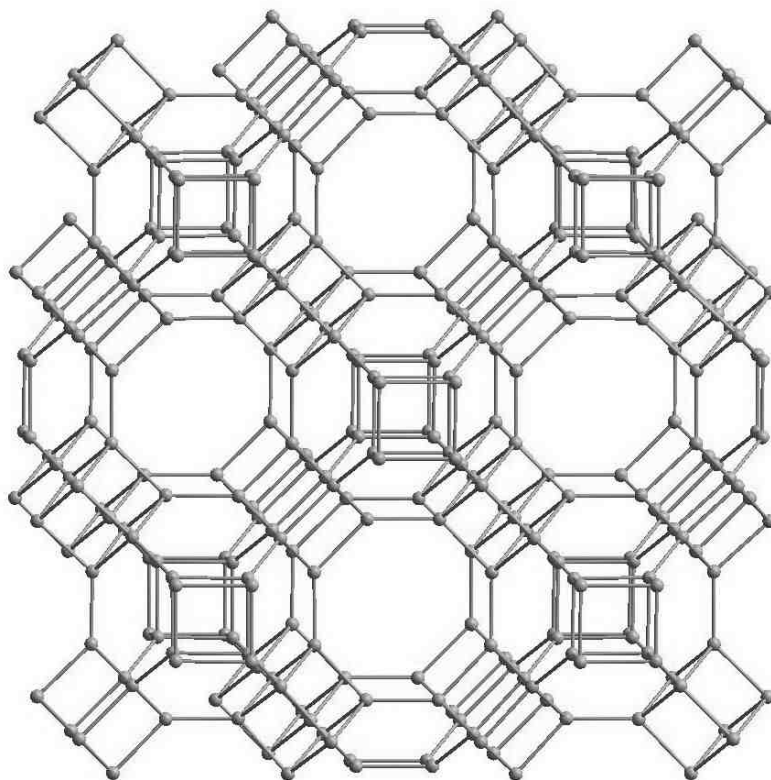


Рис. 4.5.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-А4

Кристаллическая решетка фуллерана-А4 (СА4) может быть охарактеризована длинами трех видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2, L_3=L_4$ (табл. 4.5.1). Также имеется три вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 4.5.2. Независимыми структурными параметрами фуллерана-А4 являются длины связей L_1, L_2 и L_3 . Все углы между связями рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= 3\pi/4, \\ \beta_{13} &= 2\pi/3, \\ \beta_{23} &= \pi/2.\end{aligned}\tag{4.7}$$

Фуллеран-А4 имеет простую кубическую элементарную ячейку, в которой содержится один кристаллообразующий кластер C_{24} (рис. 4.5.3). Рассчитать длину вектора элементарной трансляции через структурные параметры можно по формуле:

$$a = \sqrt{2}(L_1 + L_3) + L_2.\tag{4.8}$$

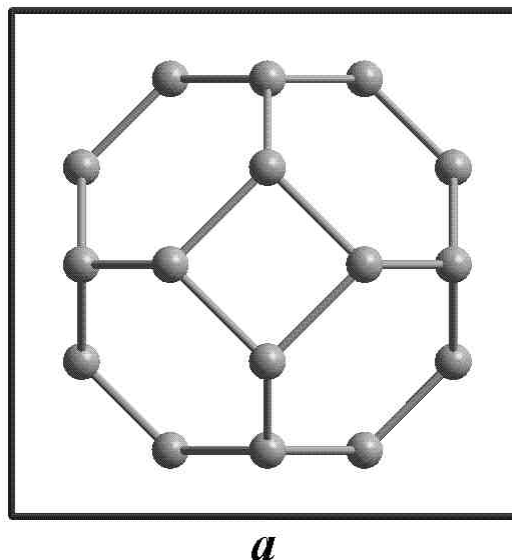


Рис. 4.5.3. Проекция кубической элементарной ячейки фуллерана-А4 на плоскость [001]

Вычисленное значение параметра элементарной ячейки составляет $a=5,866 \text{ \AA}$ (табл. 4.5.3), которое на 5,8% больше экспериментально определенного значения ($5,545 \text{ \AA}$) для ПКФ C_{24} [14], но, в то же время, определенное в данной работе значение параметра элементарной ячейки практически совпадает с выполненными в работе [16] результатами теоретических расчетов. Элементарная ячейка фуллерана-А4 содержит 32 атома, и состояние всех атомов характеризуется параметром $Rng = 4^3 6^2 8^1$. В таблице 4.5.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 4.5.1

Структурные характеристики фуллерана-А4 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4558	1,5570	1,5910	1,5910

Таблица 4.5.2

Структурные характеристики фуллерана-А4 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
135,000	120,000	120,000	90,000	90,000	90,000

Таблица 4.5.3

Структурные характеристики фуллерана-А4

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	24	5,866	5,866	5,866	90	90	90	$4^36^28^1$	105,000

Таблица 4.5.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А4 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,0000	0,1918	0,3673	13	0,6327	0,0000	0,1918
2	0,0000	0,1918	0,6327	14	0,6327	0,0000	0,8082
3	0,0000	0,3673	0,1918	15	0,8082	0,0000	0,3673
4	0,0000	0,3673	0,8082	16	0,8082	0,0000	0,6327
5	0,0000	0,6327	0,1918	17	0,1918	0,3673	0,0000
6	0,0000	0,6327	0,8082	18	0,1918	0,6327	0,0000
7	0,0000	0,8082	0,3673	19	0,3673	0,1918	0,0000
8	0,0000	0,8082	0,6327	20	0,3673	0,8082	0,0000
9	0,1918	0,0000	0,3673	21	0,6327	0,1918	0,0000
10	0,1918	0,0000	0,6327	22	0,6327	0,8082	0,0000
11	0,3673	0,0000	0,1918	23	0,8082	0,3673	0,0000
12	0,3673	0,0000	0,8082	24	0,8082	0,6327	0,0000

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства фуллерана-А4:

плотность (ρ): 2,372 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,231;

сублимационная энергия (E_{sub}): 153,7 ккал/моль;

объемный модуль (K): 249 ГПа;

которые по величинам достаточно близки к соответствующим свойствам ПКФ C₂₄, рассчитанным в работе [16].

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы СА4 (табл. 4.5.5 и рис. 4.5.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 4.5.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А4 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	5,8658	100,0	19	500	1,1732	1,3
2	110	4,1478	29,6	20	510; 431	1,1504	0,9
3	111	3,3866	14,2	21	333; 511	1,1289	1,5
4	200	2,9329	0,3	22	520; 432	1,0893	0,4
5	210	2,6233	3,3	23	440	1,0369	0,3
6	211	2,3947	1,0	24	441; 522	1,0211	0,2
7	220	2,0739	3,0	25	530; 433	1,0060	0,4
8	300; 221	1,9553	3,9	26	531	0,9915	0,1
9	310	1,8549	0,4	27	600; 442	0,9776	0,6
10	311	1,7686	2,1	28	611; 532	0,9516	0,2
11	320	1,6269	1,8	29	540; 621; 443	0,9161	0,3
12	321	1,5677	1,1	30	541	0,9051	0,6
13	410; 322	1,4227	1,6	31	630; 542	0,8744	0,2
14	330; 411	1,3826	1,3	32	631	0,8649	0,1
15	420	1,3116	0,3	33	710; 550; 543	0,8296	1,1
16	421	1,2800	0,4	34	720; 641	0,8057	0,5
17	332	1,2506	1,7	35	721; 552; 633	0,7982	0,4
18	422	1,1974	0,6	36	722; 544	0,7769	0,6

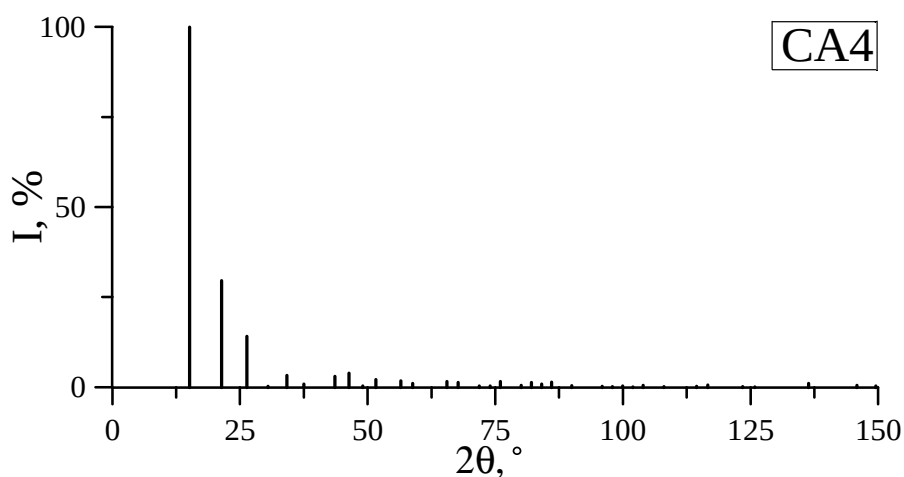


Рис. 4.5.4. Штрих-рентгенограмма фуллерана-А4

4.6. Структурные характеристики и свойства фуллерана-А5 (CA5)

Структуру фуллерана-А5 модельно можно получить в результате сшивки полуправильных многогранников C_{16} так, чтобы эти кластеры сшивались друг с другом по квадратным граням, образуя пары четырехчленных колец (рис. 4.6.1). Полученная таким образом структура фуллерана-А5 соответствует кристаллической структуре, фрагмент которой изображен на рисунке 4.6.2. Модельное получение CA5 фазы также возможно в ходе сшивки гипотетических слоевых (L_{4-8}) или трубчатых (T_{4-8}) предшественников (табл. 4.1.1).

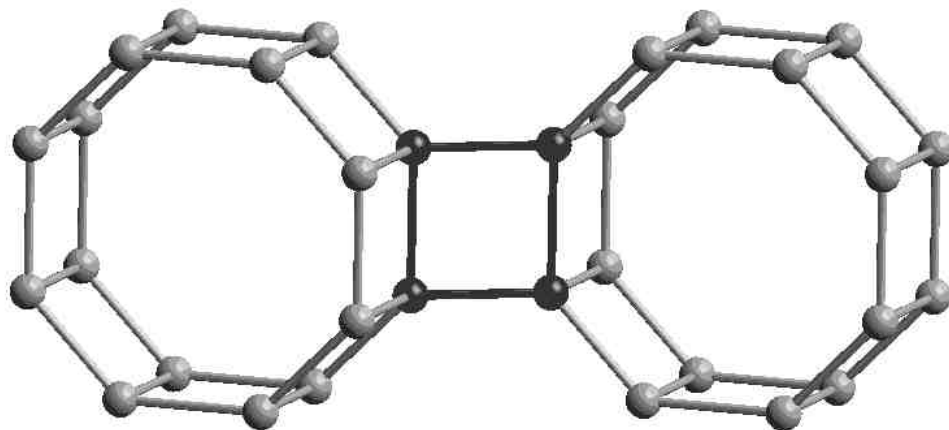


Рис. 4.6.1. Схема получения фуллерана-А5 из фуллереноподобных молекул C_{16} . Атомы каркасных молекул, между которыми производится сшивка, выделены черным цветом

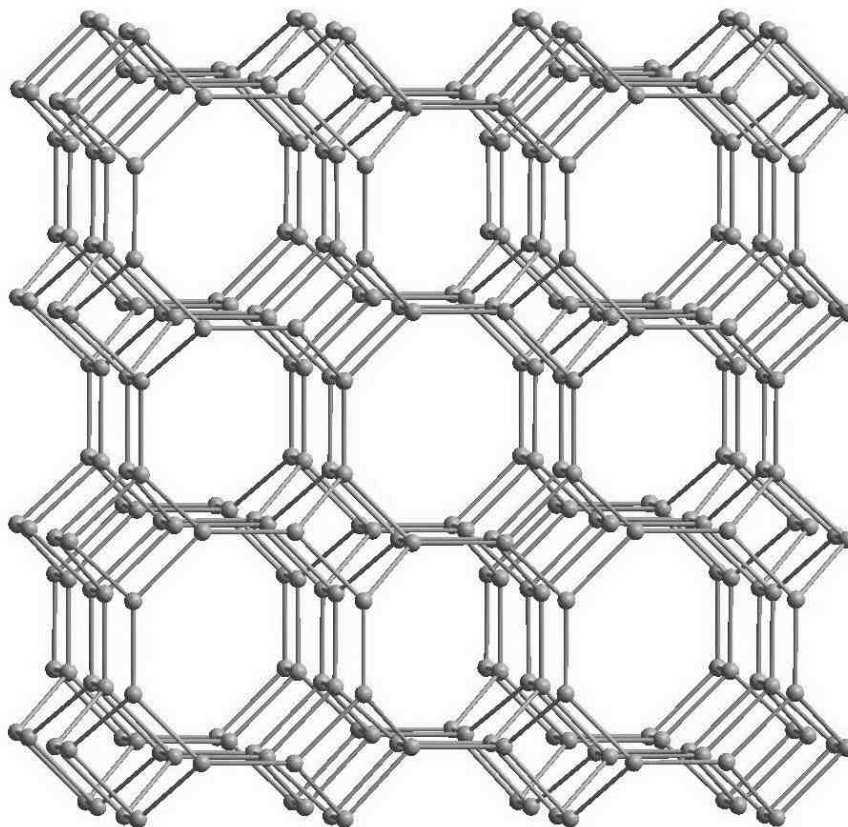


Рис. 4.6.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-А5

Одной из основных характеристик кристаллической структуры фуллерана-А5 (СА5) являются длины четырех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 4.6.1). Вторая основная характеристика – четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{24}=\beta_{34}, \beta_{14}, \beta_{23}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 4.6.2. Фуллеран-А5 имеет пять независимых структурных параметра: L_1, L_2, L_3, L_4 и β_{23} . Остальные углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \arccos(-\sqrt{2} \sin(\beta_{23})/2), \\ \beta_{13} &= \pi/2, \\ \beta_{14} &= 3\pi/4.\end{aligned}\tag{4.9}$$

Элементарная ячейка фуллерана-А5 принадлежит тетрагональной сингонии. Параметры элементарной ячейки выражаются через независимые переменные и рассчитываются по следующим формулам:

$$\begin{aligned}a &= 2L_1 + \sqrt{2}(L_2 \sin(\beta_{23}) + L_4), \\ c &= 2(L_3 - L_2 \cos(\beta_{23})).\end{aligned}\tag{4.10}$$

Рассчитанные в данной работе значения длин векторов элементарных трансляций составили $a=7,045 \text{ \AA}$ и $c=4,801 \text{ \AA}$ (табл. 4.6.3). Элементарная ячейка фуллерана-А5 содержит 32 атома, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^3 8^3$, что говорит о наличии в СА5 фазе только тех колец, которые по числу звеньев отличаются от 6-угольных. Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А5 выражены в долях векторов элементарных трансляций и представлены в таблице 4.6.4.

Таблица 4.6.1

Структурные характеристики фуллерана-А5 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,5053	1,5106	1,5886	1,5788

Таблица 4.6.2

Структурные характеристики фуллерана-А5 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
126,609	90,000	135,000	122,502	90,000	90,000

Таблица 4.6.3

Структурные характеристики фуллерана-А5

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
тетрагональная	32	7,045	7,045	4,801	90	90	90	$4^3 8^3$	114,111

Таблица 4.6.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А5 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1068	0,2653	0,1655	17	0,2347	0,3932	0,6655
2	0,1068	0,7347	0,1655	18	0,2347	0,6068	0,6655
3	0,2653	0,1068	0,1655	19	0,3932	0,2347	0,6655
4	0,2653	0,8932	0,1655	20	0,3932	0,7653	0,6655
5	0,7347	0,1068	0,1655	21	0,6068	0,2347	0,6655
6	0,7347	0,8932	0,1655	22	0,6068	0,7653	0,6655
7	0,8932	0,2653	0,1655	23	0,7653	0,3932	0,6655
8	0,8932	0,7347	0,1655	24	0,7653	0,6068	0,6655
9	0,2347	0,3932	0,3345	25	0,1068	0,2653	0,8345
10	0,2347	0,6068	0,3345	26	0,1068	0,7347	0,8345
11	0,3932	0,2347	0,3345	27	0,2653	0,1068	0,8345
12	0,3932	0,7653	0,3345	28	0,2653	0,8932	0,8345
13	0,6068	0,2347	0,3345	29	0,7347	0,1068	0,8345
14	0,6068	0,7653	0,3345	30	0,7347	0,8932	0,8345
15	0,7653	0,3932	0,3345	31	0,8932	0,2653	0,8345
16	0,7653	0,6068	0,3345	32	0,8932	0,7347	0,8345

Теоретически рассчитанные свойства фуллерана-А5 (см. табл. 4.1.4):

плотность (ρ): 2,679 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,260;

сублимационная энергия (E_{sub}): 151,7 ккал/моль;

заметно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (LA1 фазы) (см. параграф 2.2).

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы фуллерана-А5 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 4.6.5 и на рисунке 4.6.3.

Таблица 4.6.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А5 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	4,9816	17,2	9	301	2,1095	0,2
2	101	3,9671	70,2	10	202	1,9836	4,1
3	200	3,5225	100,0	11	321	1,8098	2,5
4	211	2,6340	33,0	12	222	1,7284	0,8
5	220	2,4908	8,0	13	330	1,6605	0,4
6	002	2,4003	16,5	14	312	1,6329	0,4
7	310	2,2278	3,5	15	411	1,6098	4,2
8	112	2,1624	0,2	16	420	1,5753	13,3

17	103	1,5604	5,0	44	613	0,9382	1,1
18	213	1,4267	9,0	45	730	0,9251	0,1
19	510	1,3817	0,4	46	712; 552	0,9202	0,5
20	501; 431	1,3520	4,2	47	215	0,9184	0,4
21	303	1,3224	0,1	48	543	0,9066	0,7
22	422	1,3170	2,8	49	651	0,8865	0,9
23	521	1,2622	1,6	50	800	0,8806	1,3
24	440	1,2454	5,5	51	444	0,8642	1,1
25	323	1,2380	1,8	52	325	0,8617	0,1
26	004	1,2001	0,9	53	811; 741	0,8597	0,4
27	512	1,1974	0,1	54	820	0,8543	0,3
28	600	1,1742	3,4	55	703	0,8519	0,5
29	413	1,1680	4,0	56	604	0,8393	0,8
30	204	1,1360	0,4	57	415	0,8370	0,4
31	611	1,1259	0,5	58	660	0,8303	0,8
32	620	1,1139	0,5	59	802	0,8267	0,6
33	442	1,1055	1,6	60	750	0,8190	0,5
34	224	1,0812	0,1	61	624	0,8164	0,1
35	541	1,0724	0,3	62	822	0,8049	0,1
36	503; 433	1,0575	6,2	63	006	0,8001	1,4
37	602	1,0547	1,1	64	505; 435	0,7934	0,9
38	523	1,0128	2,7	65	653	0,7858	3,5
39	622	1,0104	0,2	66	662	0,7847	0,4
40	710; 550	0,9963	1,1	67	206	0,7802	0,8
41	701	0,9850	0,2	68	910	0,7780	0,7
42	424	0,9547	1,1	69	752	0,7751	0,2
43	105	0,9513	0,2	70	525	0,7740	0,4

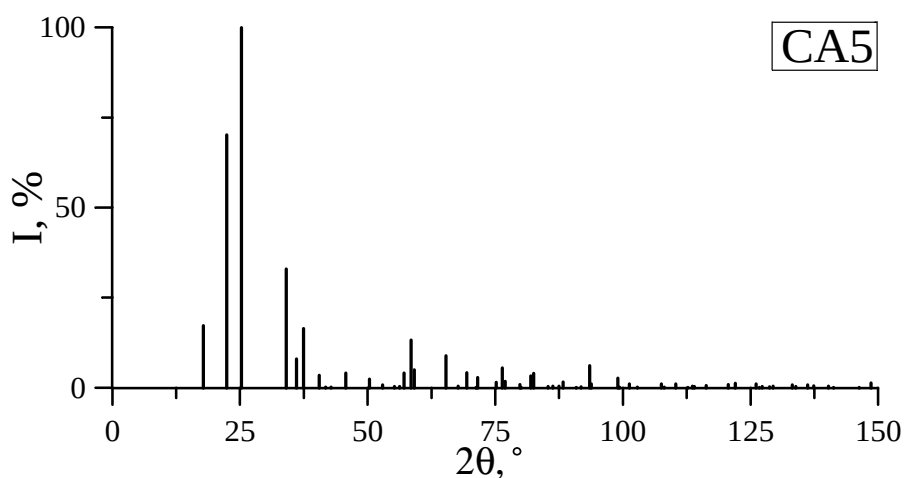


Рис. 4.6.3. Штрих-рентгенограмма фуллерана-A5

4.7. Структурные характеристики и свойства фуллерана-А6 (октаэдр, СА6)

Кристаллическая структура фуллерана-А6 получается в результате сшивки кластеров C_{24} в виде усеченных октаэдров таким образом, что каждый фуллереноподобный блок C_{24} оказывается соединенным с другими блоками двенадцатью кольцами из четырех звеньев (рис. 4.7.1). Получающаяся в результате предложенного процесса сшивки структура фуллерана-А6 продемонстрирована на рисунке 4.7.2. Также имеется еще один способ формирования структуры фуллерана-А6, заключающийся в совмещении этих же предшественников квадратными гранями (табл. 4.1.1).

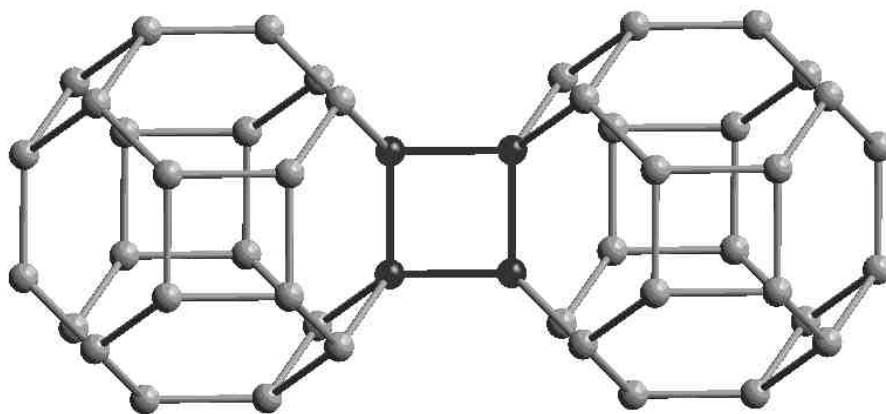


Рис. 4.7.1. Схема получения фуллерана-А6 из фуллереноподобных молекул C_{24} . Атомы фуллеренов, между которыми производится сшивка, выделены черным цветом

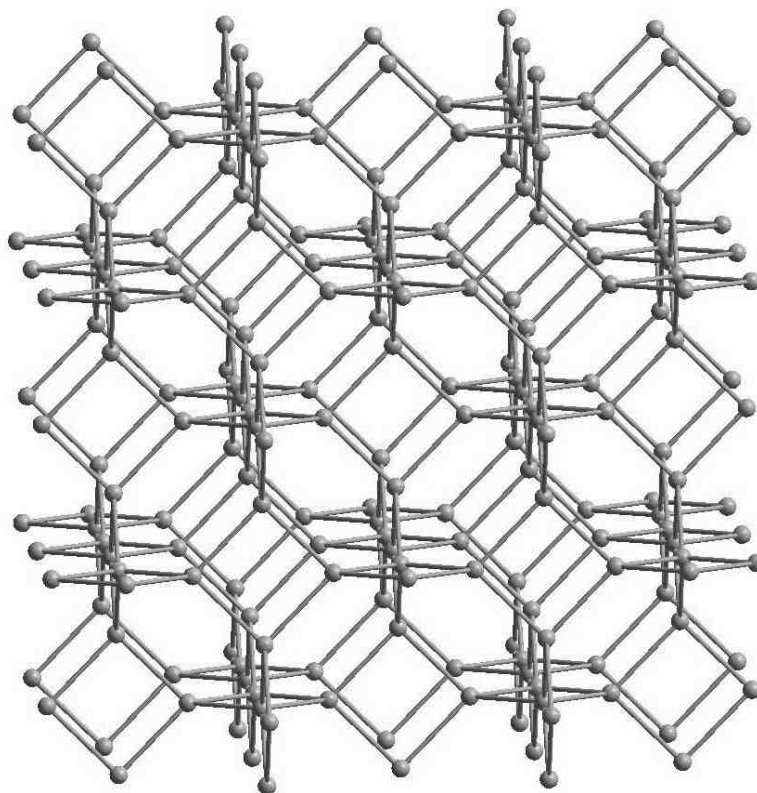


Рис. 4.7.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-А6

Подобно кубическому алмазу, структура кристаллической решетки фуллерана-А6 характеризуется равными длинами четырех связей, образуемых каждым атомом: $L_1=L_2=L_3=L_4$ (табл. 4.7.1). Однако, по сравнению с графитом-А1, фуллеран-А6 имеет не один, а два вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}=\beta_{34}$, $\beta_{13}=\beta_{14}=\beta_{23}=\beta_{24}$, численные значения этих углов приведены в таблице 4.7.2. Единственным независимым структурным параметром фуллерана-А6 является длина связи L_1 . Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi/2, \\ \beta_{13} &= 2\pi/3.\end{aligned}\quad (4.11)$$

Элементарная ячейка фуллерана-А6 кубическая, вектор трансляции элементарной ячейки может быть рассчитан через независимые параметры по следующей формуле:

$$a = 2\sqrt{2}L_1. \quad (4.12)$$

Расчетное численное значение длины вектора элементарной трансляции составляет $a=4,413 \text{ \AA}$ (табл. 4.7.3). В элементарной ячейке фуллерана-А6 содержится 12 атомов. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^26^4$, который показывает наличие максимального числа самых стабильных колец из шести звеньев среди всего семейства фуллерановых фаз. Координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 4.7.4.

Таблица 4.7.1

Структурные характеристики фуллерана-А6 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,5601	1,5601	1,5601	1,5601

Таблица 4.7.2

Структурные характеристики фуллерана-А6 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
90,000	120,000	120,000	120,000	120,000	90,000

Таблица 4.7.3

Структурные характеристики фуллерана-А6

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	12	4,413	4,413	4,413	90	90	90	4^26^4	81,060

Таблица 4.7.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А6 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

N_2	x	y	z	N_2	x	y	z
1	0,0000	0,2500	0,5000	3	0,0000	0,5000	0,7500
2	0,0000	0,5000	0,2500	4	0,0000	0,7500	0,5000

5	0,2500	0,0000	0,5000	9	0,2500	0,5000	0,0000
6	0,5000	0,0000	0,2500	10	0,5000	0,2500	0,0000
7	0,5000	0,0000	0,7500	11	0,5000	0,7500	0,0000
8	0,7500	0,0000	0,5000	12	0,7500	0,5000	0,0000

Свойства фуллерана-А6, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 2,786 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,278;

сублимационная энергия (E_{sub}): 161,8 ккал/моль;

объемный модуль (K): 323 ГПа;

имеют одни из самых высоких значений в семействе фуллерановых фаз (см. табл. 4.1.4).

Теоретическая рентгенограмма фуллерана-А6, рассчитанная по структурным параметрам, найденным в результате модельных расчетов, приведена в таблице 4.7.5 и на рисунке 4.7.3.

Таблица 4.7.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А6 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	3,1202	100,0	9	330; 411	1,0401	2,9
2	200	2,2063	11,5	10	420	0,9867	1,6
3	211	1,8014	19,2	11	332	0,9408	1,5
4	220	1,5601	5,1	12	422	0,9007	1,4
5	310	1,3954	6,2	13	510; 431	0,8654	4,0
6	222	1,2738	12,4	14	521	0,8056	2,6
7	321	1,1793	6,0	15	440	0,7801	6,0
8	400	1,1032	5,2				

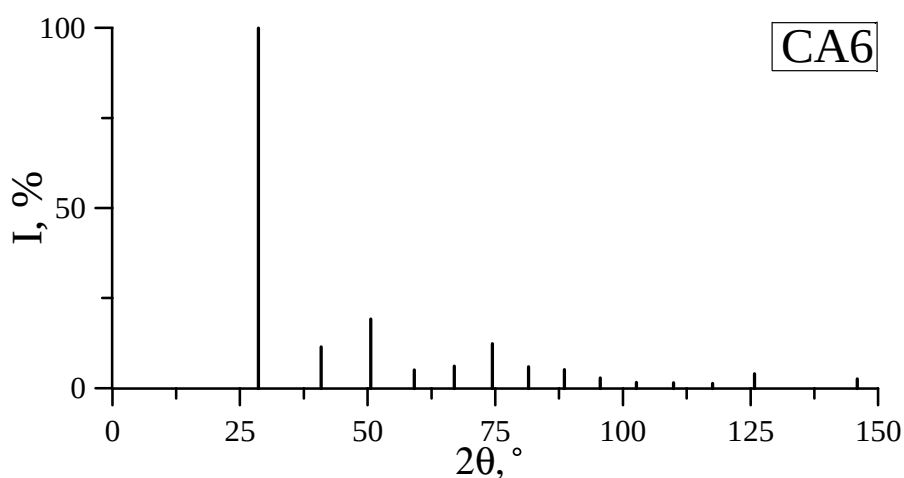


Рис. 4.7.3. Штрих-рентгенограмма фуллерана-А6

4.8. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A7 (CA7)

Модельно получить кристаллическую структуру фуллерана-A7 можно в процессе сшивки углеродных каркасов фуллереноподобных молекул C_{48} – каждый кластер сшивается с соседними по восьмиугольным граням, как это наглядно продемонстрировано на рисунке 4.8.1. Образовавшаяся в итоге структура CA7 фазы аналогична структуре теоретически исследованной карбидкремниевой фазы – ПКФ- $Si_{24}C_{24}$ [37] (рис. 4.8.2). Существует еще три варианта получения структуры фуллерана-A7 – сшивка кристаллообразующих кластеров C_{48} или C_{16} , а также совмещение C_{48} (табл. 4.8.1).

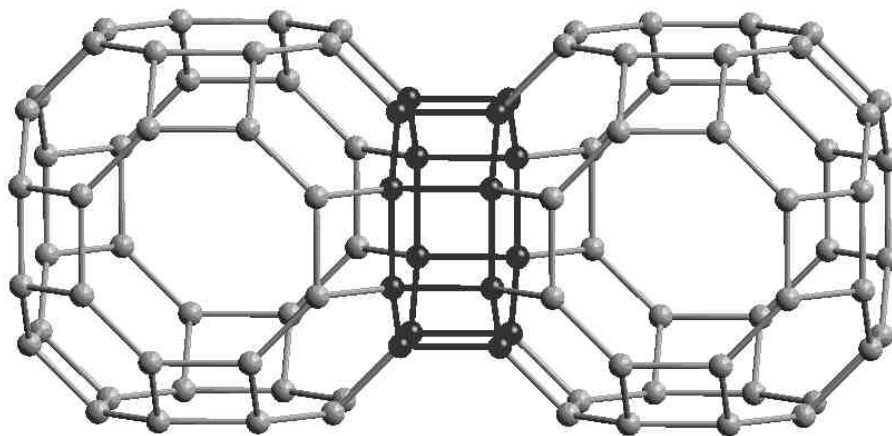


Рис. 4.8.1. Схема получения фуллерана-A7 из фуллереноподобных молекул C_{48} . Атомы восьмиугольных граней соседних фуллеренов, по которым происходит сшивка, выделены черным цветом

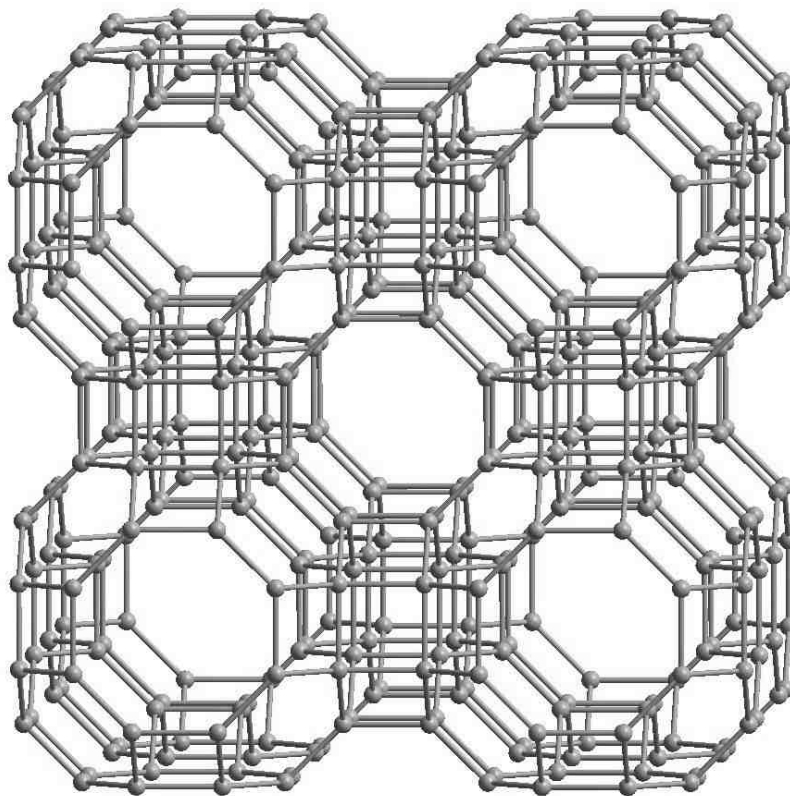


Рис. 4.8.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-A7

Кристаллическая решетка фуллерана-А7 (СА7) может быть охарактеризована длинами двух видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1=L_2$, $L_3=L_4$ (табл. 4.8.1). Также имеется три вида углов между углерод-углеродными связями (β_{ij}): β_{12} , $\beta_{13}=\beta_{24}$, $\beta_{14}=\beta_{23}=\beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 4.8.2. Независимыми структурными параметрами фуллерана-А7 являются длины связей L_1 и L_3 . Все углы между связями рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= 2\pi/3, \\ \beta_{13} &= 3\pi/4, \\ \beta_{14} &= \pi/2.\end{aligned}\tag{4.13}$$

Фуллеран-А7 имеет простую кубическую элементарную ячейку, на которую приходится один кластер C_{48} (рис. 4.8.3). Рассчитать длину вектора элементарной трансляции через структурные параметры можно по формуле:

$$a = 2(\sqrt{2}L_1 + L_3).\tag{4.14}$$

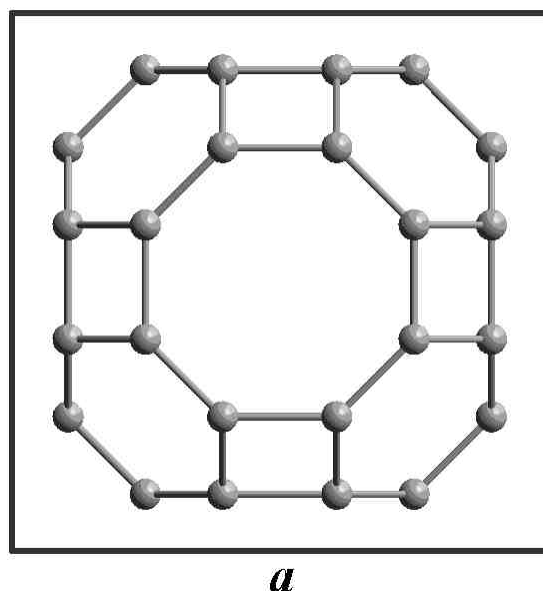


Рис. 4.8.3. Проекция кубической элементарной ячейки фуллерана-А7 на плоскость [001]

Вычисленное значение параметра элементарной ячейки составляет $a=7,380 \text{ \AA}$ (табл. 4.8.3). Элементарная ячейка фуллерана-А7 содержит 48 атомов, и состояние всех атомов характеризуется параметром $Rng = 4^3 6^{18} 2^2$. В таблице 4.8.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 4.8.1

Структурные характеристики фуллерана-А7 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,5014	1,5014	1,5665	1,5665

Таблица 4.8.2

Структурные характеристики фуллерана-А7 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
120,000	135,000	90,000	90,000	135,000	90,000

Таблица 4.8.3

Структурные характеристики фуллерена-А7

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
кубическая	48	7,380	7,380	7,380	90	90	90	4 ³ 6 ¹ 8 ²	120,000

Таблица 4.8.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерена-А7 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,2500	0,3939	0,1061	25	0,1061	0,2500	0,6061
2	0,2500	0,6061	0,1061	26	0,1061	0,7500	0,6061
3	0,3939	0,2500	0,1061	27	0,2500	0,1061	0,6061
4	0,3939	0,7500	0,1061	28	0,2500	0,8939	0,6061
5	0,6061	0,2500	0,1061	29	0,7500	0,1061	0,6061
6	0,6061	0,7500	0,1061	30	0,7500	0,8939	0,6061
7	0,7500	0,3939	0,1061	31	0,8939	0,2500	0,6061
8	0,7500	0,6061	0,1061	32	0,8939	0,7500	0,6061
9	0,1061	0,3939	0,2500	33	0,1061	0,3939	0,7500
10	0,1061	0,6061	0,2500	34	0,1061	0,6061	0,7500
11	0,3939	0,1061	0,2500	35	0,3939	0,1061	0,7500
12	0,3939	0,8939	0,2500	36	0,3939	0,8939	0,7500
13	0,6061	0,1061	0,2500	37	0,6061	0,1061	0,7500
14	0,6061	0,8939	0,2500	38	0,6061	0,8939	0,7500
15	0,8939	0,3939	0,2500	39	0,8939	0,3939	0,7500
16	0,8939	0,6061	0,2500	40	0,8939	0,6061	0,7500
17	0,1061	0,2500	0,3939	41	0,2500	0,3939	0,8939
18	0,1061	0,7500	0,3939	42	0,2500	0,6061	0,8939
19	0,2500	0,1061	0,3939	43	0,3939	0,2500	0,8939
20	0,2500	0,8939	0,3939	44	0,3939	0,7500	0,8939
21	0,7500	0,1061	0,3939	45	0,6061	0,2500	0,8939
22	0,7500	0,8939	0,3939	46	0,6061	0,7500	0,8939
23	0,8939	0,2500	0,3939	47	0,7500	0,3939	0,8939
24	0,8939	0,7500	0,3939	48	0,7500	0,6061	0,8939

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства фуллерена-А7:

плотность (ρ): 2,382 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,226;

сублимационная энергия (E_{sub}): 152,8 ккал/моль;

объемный модуль (K): 207 ГПа;

которые по величинам достаточно сильно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (см. параграф 2.2).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма фазы CA7 (табл. 4.8.5 и рис. 4.8.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 4.8.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-A7 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	110	5,2182	100,0	19	631	1,0881	0,1
2	200	3,6898	8,4	20	444	1,0652	1,1
3	211	3,0127	19,5	21	710; 550; 543	1,0436	0,5
4	220	2,6091	2,4	22	640	1,0234	0,4
5	310	2,3336	1,9	23	721; 552; 633	1,0042	0,5
6	222	2,1303	0,1	24	642	0,9861	0,3
7	321	1,9723	1,8	25	651; 732	0,9372	0,5
8	400	1,8449	1,0	26	800	0,9225	0,5
9	330; 411	1,7394	1,9	27	811; 741; 554	0,9084	0,5
10	420	1,6501	3,2	28	653	0,8820	0,1
11	422	1,5064	0,6	29	660; 822	0,8697	0,6
12	510; 431	1,4473	1,7	30	840	0,8251	0,3
13	521	1,3473	1,9	31	910; 833	0,8149	0,2
14	440	1,3045	0,7	32	842	0,8052	0,2
15	530; 433	1,2656	0,2	33	921; 761; 655	0,7958	0,8
16	600; 442	1,2299	2,9	34	664	0,7867	0,2
17	611; 532	1,1971	0,7	35	930; 851; 754	0,7779	0,5
18	541	1,1387	0,9				

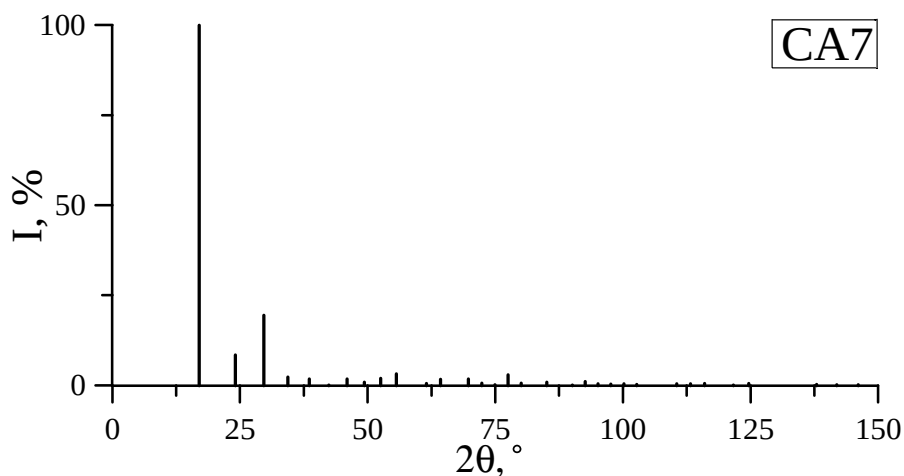


Рис. 4.8.4. Штрих-рентгенограмма фуллерана-A7

4.9. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A8 (CA8)

Структуру фуллерана-A8 модельно можно получить в результате сшивки кристаллообразующих кластеров C_{16} так, чтобы эти кластеры сшивались друг с другом по шестиугольным граням, образуя объемно центрированную кубическую решетку (рис. 4.9.1). Полученная таким образом структура фуллерана-A8 соответствует кристаллической структуре, фрагмент которой изображен на рисунке 4.9.2. Модельное получение CA8 фазы также возможно в ходе сшивки фуллереноподобных молекул C_{16} (табл. 4.1.1).

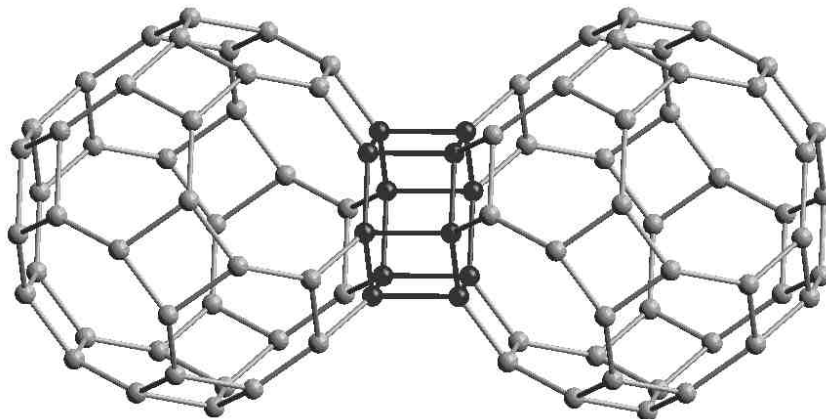


Рис. 4.9.1. Схема получения фуллерана-A8 из фуллереноподобных молекул C_{48} . Атомы шестиугольных граней соседних фуллеренов, по которым происходит сшивка, выделены черным цветом

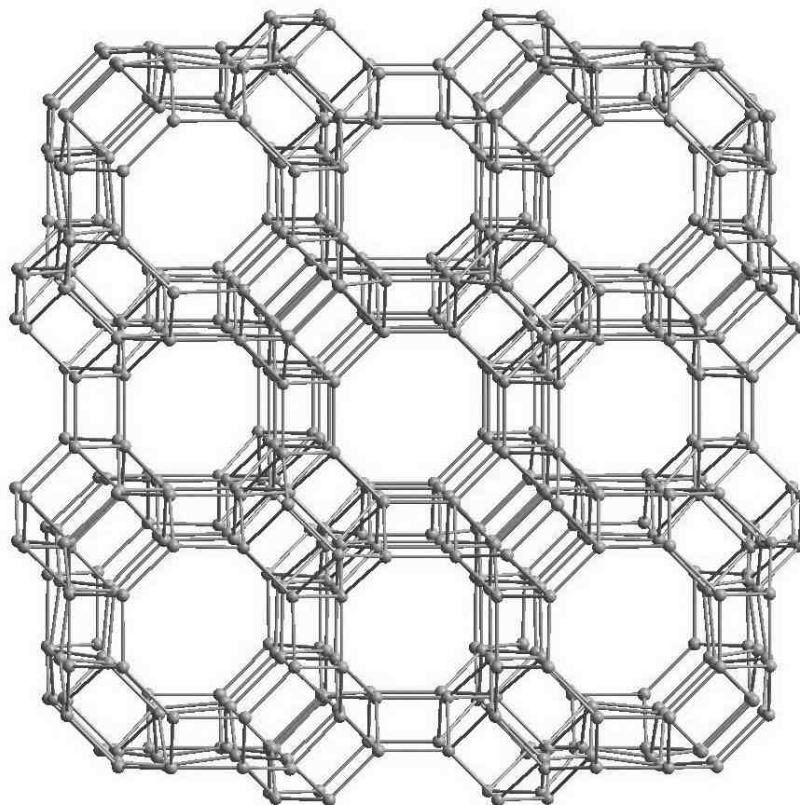


Рис. 4.4.9. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-A8

Одной из основных характеристик кристаллической структуры фуллерана-А8 (СА8) являются длины четырех видов σ связей, образуемых каждым углеродным атомом: L_1, L_2, L_3, L_4 (табл. 4.9.1). Вторая основная характеристика – шесть видов углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}, \beta_{34}$, рассчитанные значения которых приведены в таблице 4.9.2. Фуллеран-А8 имеет четыре независимых структурных параметра: L_1, L_2, L_3, L_4 . Углы β_{ij} являются либо постоянными, либо определяемыми через независимые переменные:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= 2\pi/3, \\ \beta_{13} &= 3\pi/4, \\ \beta_{14} &= \arccos(-(L_2 - L_1)/(2L_4)), \\ \beta_{23} &= \pi/2, \\ \beta_{24} &= \pi - \beta_{14}, \\ \beta_{34} &= \pi/2 + \arccos(\sqrt{2/3}) = \pi - \arcsin(\sqrt{2/3}).\end{aligned}\quad (4.15)$$

Элементарная ячейка фуллерана-А8 кубическая объемно центрированная. Параметр элементарной ячейки выражается через независимые переменные и рассчитывается по следующей формуле:

$$a = \sqrt{2}(L_1 + L_2) + 2L_3 + L_4. \quad (4.16)$$

Рассчитанное в данной работе значение длины вектора элементарной трансляции составило $a=8,967 \text{ \AA}$ (табл. 4.9.3). Элементарная ячейка фуллерана-А8 содержит 96 атомов, и состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^3 6^1 8^2$, что говорит о небольшом содержании самых стабильных шестиугольных колец в СА8 фазе. Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А8 выражены в долях вектора элементарной трансляции и представлены в таблице 4.9.4.

Таблица 4.9.1

Структурные характеристики фуллерана-А8 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{ \AA}$	$L_2, \text{ \AA}$	$L_3, \text{ \AA}$	$L_4, \text{ \AA}$
1,5047	1,5998	1,4966	1,5833

Таблица 4.9.2

Структурные характеристики фуллерана-А8 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
120,000	135,000	91,721	90,000	88,279	125,264

Таблица 4.9.3

Структурные характеристики фуллерана-А8

Сингония	Z, ат.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	96	8,967	8,967	8,967	90	90	90	$4^3 6^1 8^2$	105,103

Таблица 4.9.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-А8 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,2040	0,3195	0,0812	39	0,9188	0,2040	0,3195
2	0,2040	0,6805	0,0812	40	0,9188	0,7960	0,3195
3	0,3195	0,2040	0,0812	41	0,1805	0,3033	0,4188
4	0,3195	0,7960	0,0812	42	0,1805	0,6967	0,4188
5	0,6805	0,2040	0,0812	43	0,3033	0,1805	0,4188
6	0,6805	0,7960	0,0812	44	0,3033	0,8195	0,4188
7	0,7960	0,3195	0,0812	45	0,6967	0,1805	0,4188
8	0,7960	0,6805	0,0812	46	0,6967	0,8195	0,4188
9	0,3033	0,4188	0,1805	47	0,8195	0,3033	0,4188
10	0,3033	0,5812	0,1805	48	0,8195	0,6967	0,4188
11	0,4188	0,3033	0,1805	49	0,1805	0,3033	0,5812
12	0,4188	0,6967	0,1805	50	0,1805	0,6967	0,5812
13	0,5812	0,3033	0,1805	51	0,3033	0,1805	0,5812
14	0,5812	0,6967	0,1805	52	0,3033	0,8195	0,5812
15	0,6967	0,4188	0,1805	53	0,6967	0,1805	0,5812
16	0,6967	0,5812	0,1805	54	0,6967	0,8195	0,5812
17	0,0812	0,3195	0,2040	55	0,8195	0,3033	0,5812
18	0,0812	0,6805	0,2040	56	0,8195	0,6967	0,5812
19	0,3195	0,0812	0,2040	57	0,0812	0,2040	0,6805
20	0,3195	0,9188	0,2040	58	0,0812	0,7960	0,6805
21	0,6805	0,0812	0,2040	59	0,2040	0,0812	0,6805
22	0,6805	0,9188	0,2040	60	0,2040	0,9188	0,6805
23	0,9188	0,3195	0,2040	61	0,7960	0,0812	0,6805
24	0,9188	0,6805	0,2040	62	0,7960	0,9188	0,6805
25	0,1805	0,4188	0,3033	63	0,9188	0,2040	0,6805
26	0,1805	0,5812	0,3033	64	0,9188	0,7960	0,6805
27	0,4188	0,1805	0,3033	65	0,1805	0,4188	0,6967
28	0,4188	0,8195	0,3033	66	0,1805	0,5812	0,6967
29	0,5812	0,1805	0,3033	67	0,4188	0,1805	0,6967
30	0,5812	0,8195	0,3033	68	0,4188	0,8195	0,6967
31	0,8195	0,4188	0,3033	69	0,5812	0,1805	0,6967
32	0,8195	0,5812	0,3033	70	0,5812	0,8195	0,6967
33	0,0812	0,2040	0,3195	71	0,8195	0,4188	0,6967
34	0,0812	0,7960	0,3195	72	0,8195	0,5812	0,6967
35	0,2040	0,0812	0,3195	73	0,0812	0,3195	0,7960
36	0,2040	0,9188	0,3195	74	0,0812	0,6805	0,7960
37	0,7960	0,0812	0,3195	75	0,3195	0,0812	0,7960
38	0,7960	0,9188	0,3195	76	0,3195	0,9188	0,7960

77	0,6805	0,0812	0,7960	87	0,6967	0,4188	0,8195
78	0,6805	0,9188	0,7960	88	0,6967	0,5812	0,8195
79	0,9188	0,3195	0,7960	89	0,2040	0,3195	0,9188
80	0,9188	0,6805	0,7960	90	0,2040	0,6805	0,9188
81	0,3033	0,4188	0,8195	91	0,3195	0,2040	0,9188
82	0,3033	0,5812	0,8195	92	0,3195	0,7960	0,9188
83	0,4188	0,3033	0,8195	93	0,6805	0,2040	0,9188
84	0,4188	0,6967	0,8195	94	0,6805	0,7960	0,9188
85	0,5812	0,3033	0,8195	95	0,7960	0,3195	0,9188
86	0,5812	0,6967	0,8195	96	0,7960	0,6805	0,9188

Теоретически рассчитанные свойства фуллерена-А8 (см. табл. 4.1.4):

плотность (ρ): 2,656 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,258;

сублимационная энергия (E_{sub}): 152,2 ккал/моль;

заметно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (LA1 фазы) (см. параграф 2.2).

Также в представленной работе выполнен расчет рентгенограммы фуллерена-А8 по структурным данным, найденным в результате теоретических расчетов, которая приведена в таблице 4.9.5 и на рисунке 4.9.3.

Таблица 4.9.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерена-А8 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %	№	hkl	d, Å	I/I _{max} , %
1	100	9,2118	1,2	14	332	1,9640	2,2
2	110	6,5137	55,3	15	422	1,8804	0,7
3	111	5,3185	0,2	16	510; 431	1,8066	0,4
4	200	4,6059	100,0	17	521	1,6818	0,6
5	211	3,7607	0,7	18	530; 433	1,5798	3,3
6	220	3,2569	3,0	19	611; 532	1,4944	2,4
7	300; 221	3,0706	0,1	20	620	1,4565	1,1
8	310	2,9130	10,0	21	622	1,3887	2,6
9	222	2,6592	10,1	22	631	1,3582	1,2
10	321	2,4620	0,2	23	710; 550; 543	1,3027	2,2
11	400	2,3030	0,6	24	721; 552; 633	1,2536	1,5
12	330; 411	2,1712	5,9	25	642	1,2310	0,3
13	420	2,0598	1,7	26	730	1,2096	0,4

27	651; 732	1,1699	0,8	42	1020; 862	0,9033	0,6
28	800	1,1515	1,6	43	1022; 666	0,8864	0,2
29	811; 741; 554	1,1339	0,6	44	1031; 952; 765	0,8783	0,6
30	820; 644	1,1171	0,4	45	871	0,8628	0,4
31	653	1,1010	0,8	46	1040; 864	0,8553	0,1
32	660	1,0856	0,5	47	1110; 873; 954	0,8340	0,3
33	750	1,0709	0,4	48	1121; 1051; 963	0,8207	0,1
34	662	1,0567	0,9	49	880	0,8142	0,9
35	910; 833	1,0173	0,4	50	1130; 970	0,8079	0,5
36	842	1,0051	0,1	51	1132; 972; 1053; 776	0,7958	0,4
37	921; 761; 655	0,9933	0,7	52	1060; 866	0,7899	0,4
38	932	0,9501	0,5	53	1141; 875	0,7842	0,2
39	770; 941; 853	0,9305	0,4	54	1062	0,7785	0,3
40	1000; 860	0,9212	0,5	55	965	0,7730	0,3
41	1011; 772	0,9121	0,2				

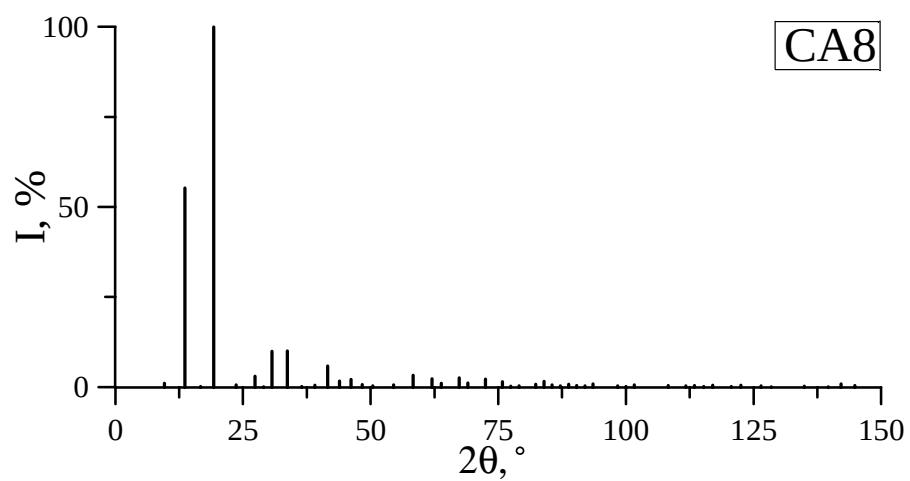


Рис. 4.9.3. Штрих-рентгенограмма фуллерана-А8

4.10. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A9 (CA9)

Кристаллическая структура фуллерана-A9 получается в результате сшивки кластеров C_{24} , имеющих вид усеченных октаэдров, таким образом, что каждый фуллереноподобный кластер C_{24} оказывается соединенным с такими же кластерами по шестиугольным граням (рис. 4.10.1). Получающаяся в результате предложенного процесса сшивки структура фуллерана-A9 соответствует структуре ГАФ- $Si_{12}C_{12}$ фазы из карбида кремния [37] (рис. 4.10.2). Также имеется еще один способ формирования структуры фуллерана-A9, заключающийся в сшивке предшественников-кластеров C_{12} (табл. 4.1.1).

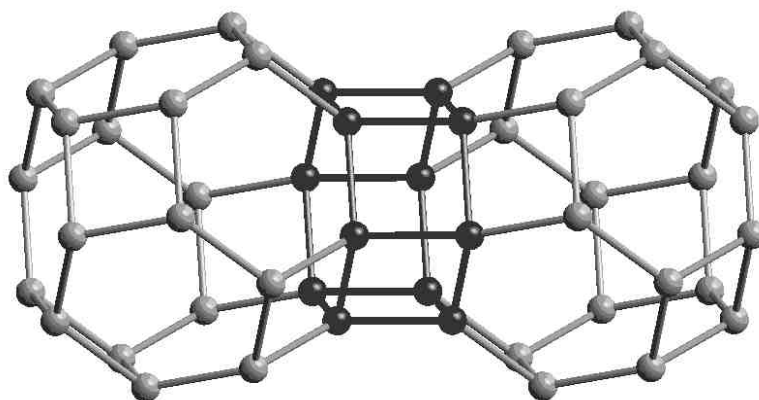


Рис. 4.10.1. Схема получения фуллерана-A9 из фуллереноподобных молекул C_{24} . Атомы шестиугольных граней соседних фуллеренов, по которым происходит сшивка, выделены черным цветом

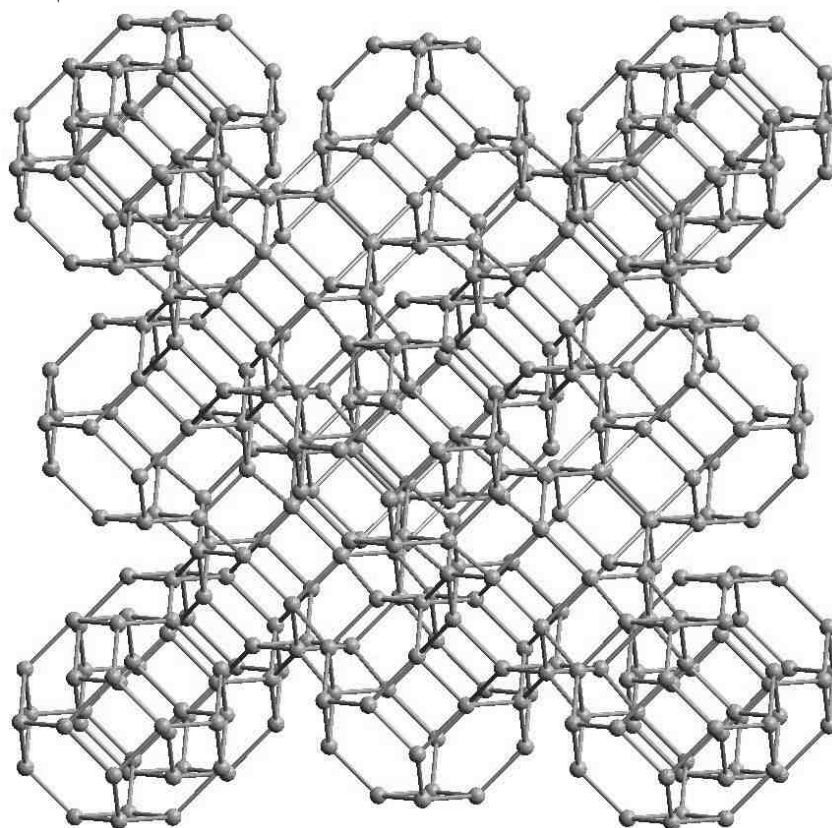


Рис. 2.4.10. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-A9

Структура кристаллической решетки фуллерана-А9 характеризуется длинами четырех видов связей, образуемых каждым атомом: L_1 , L_2 , L_3 , L_4 (табл. 4.4.1). Также имеется еще одна структурная характеристика – пять видов углов между углерод-углеродными связями: β_{12} , β_{13} , β_{14} , β_{23} , $\beta_{24}=\beta_{34}$, численные значения этих углов приведены в таблице 4.4.2. Независимыми структурными параметрами фазы СА9 являются длины связей L_1 , L_2 , L_3 и L_4 . Однако для упрощения построения кристаллической решетки фуллерана-А9 были приняты важные допущения о равенстве второй, третьей и четвертой связей ($L_2=L_3=L_4$) и равенстве второго и третьего углов между связями ($\beta_{13}=\beta_{14}$). Все углы между связями можно рассчитать по предложенным формулам:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi - \arcsin(\sqrt{3}/3), \\ \beta_{13} &= \pi/2, \\ \beta_{24} &= 2\pi/3.\end{aligned}\tag{4.17}$$

Элементарная ячейка фуллерана-А9 гипералмазная (ГЦК), образованная ковалентно связанными кластерами C_{24} (рис. 4.10.3). Вектор трансляции элементарной ячейки может быть рассчитан через независимые параметры (в приближении) по следующей формуле:

$$a = 4(L_1 + \sqrt{6}L_2)/\sqrt{3}.\tag{4.18}$$

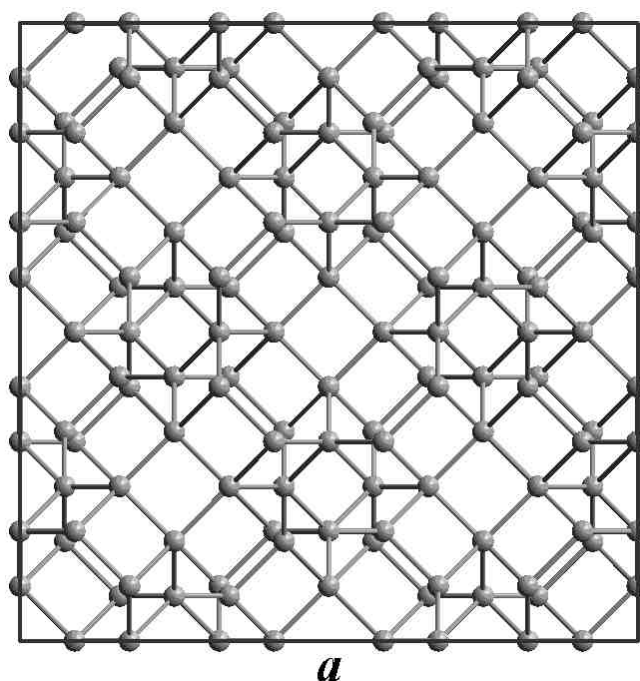


Рис. 4.10.3. Проекция кубической элементарной ячейки фазы СА9 на плоскость [001]

Расчетное численное значение длины вектора элементарной трансляции составляет $a=12,244 \text{ \AA}$ (табл. 4.10.3). В кубической элементарной ячейке фуллерана-А9 содержится 192 атома. Состояние каждого атома характеризуется параметром $Rng = 4^3 6^2 12^1$. Координаты атомов базиса из двух кластеров C_{24} гранецентрированной кубической элементарной ячейки, выраженные в долях векторов элементарных трансляций, приведены в таблице 4.10.4.

Таблица 4.10.1

Структурные характеристики фуллерана-А9 (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,5389	1,4830	1,6139	1,5107

Таблица 4.10.2

Структурные характеристики фуллерана-А9 (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
143,081	88,077	91,923	90,000	120,000	120,000

Таблица 4.10.3

Структурные характеристики фуллерана-А9

Сингония	Z, ат.	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	Def, °
кубическая	192	12,244	12,244	12,244	90	90	90	$4^3 6^2 12^1$	113,081

Таблица 4.10.4

Координаты атомов в базисе ГЦК элементарной ячейки фуллерана-А9 (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x_1	y_1	z_1	№	x_2	y_2	z_2
1	0,0000	0,0887	0,1774	25	0,2500	0,3387	0,4274
2	0,0000	0,1774	0,0887	26	0,2500	0,4274	0,3387
3	0,0000	0,1774	0,2661	27	0,2500	0,4274	0,5161
4	0,0000	0,2661	0,1774	28	0,2500	0,5161	0,4274
5	0,0887	0,0000	0,1774	29	0,3387	0,2500	0,4274
6	0,0887	0,1774	0,0000	30	0,3387	0,4274	0,2500
7	0,0887	0,1774	0,3548	31	0,3387	0,4274	0,6048
8	0,0887	0,3548	0,1774	32	0,3387	0,6048	0,4274
9	0,1774	0,0000	0,0887	33	0,4274	0,2500	0,3387
10	0,1774	0,0000	0,2661	34	0,4274	0,2500	0,5161
11	0,1774	0,0887	0,0000	35	0,4274	0,3387	0,2500
12	0,1774	0,0887	0,3548	36	0,4274	0,3387	0,6048
13	0,1774	0,2661	0,0000	37	0,4274	0,5161	0,2500
14	0,1774	0,2661	0,3548	38	0,4274	0,5161	0,6048
15	0,1774	0,3548	0,0887	39	0,4274	0,6048	0,3387
16	0,1774	0,3548	0,2661	40	0,4274	0,6048	0,5161
17	0,2661	0,0000	0,1774	41	0,5161	0,2500	0,4274
18	0,2661	0,1774	0,0000	42	0,5161	0,4274	0,2500
19	0,2661	0,1774	0,3548	43	0,5161	0,4274	0,6048
20	0,2661	0,3548	0,1774	44	0,5161	0,6048	0,4274
21	0,3548	0,0887	0,1774	45	0,6048	0,3387	0,4274
22	0,3548	0,1774	0,0887	46	0,6048	0,4274	0,3387
23	0,3548	0,1774	0,2661	47	0,6048	0,4274	0,5161
24	0,3548	0,2661	0,1774	48	0,6048	0,5161	0,4274

Свойства фуллерана-А9, найденные в результате модельных расчетов:

плотность (ρ): 2,086 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,199;

сублимационная энергия (E_{sub}): 147,9 ккал/моль;

имеют одни из наиболее низких показателей свойств не только среди фаз семейства фуллеранов, но и двух других семейств алмазоподобных фаз.

Теоретическая рентгенограмма фуллерана-А9, рассчитанная по структурным параметрам, усредненным в результате предложенного выше приближения о равенстве трех длин связей ($L_2=L_3=L_4$), приведена в таблице 4.10.5 и на рисунке 4.10.4.

Таблица 4.10.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-А9 ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %	№	<i>hkl</i>	<i>d</i> , Å	<i>I/I_{max}</i> , %
1	111	7,0678	100,0	13	751	1,4136	0,4
2	220	4,3281	5,6	14	840	1,3687	0,2
3	311	3,6910	3,7	15	664	1,3050	0,5
4	331	2,8084	2,8	16	931	1,2833	0,2
5	511	2,3559	0,9	17	844	1,2494	0,2
6	440	2,1641	0,8	18	771	1,2303	0,2
7	620	1,9356	0,3	19	1020	1,2004	0,2
8	533	1,8668	0,7	20	953	1,1415	0,1
9	711	1,7142	0,1	21	1111	1,1038	0,3
10	642	1,6359	0,4	22	1133	1,0383	0,1
11	733	1,4956	0,2	23	1200	1,0201	0,3
12	660	1,4427	0,4	24	1420	0,8656	0,1

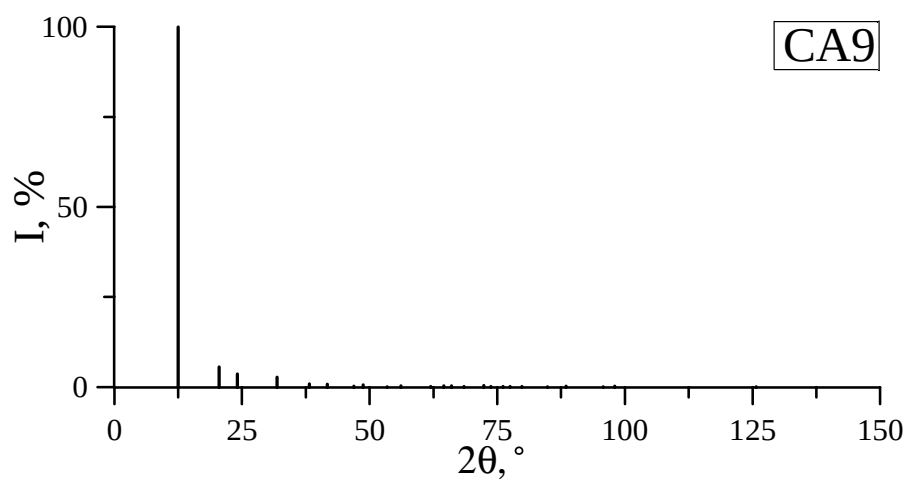


Рис. 4.10.4. Штрих-рентгенограмма фуллерана-А9

4.11. Структурные характеристики и свойства фуллерана-В (СВ)

Модельно получить кристаллическую структуру фуллерана-В можно в процессе совмещения углеродных каркасов фуллереноподобных молекул C_{48} – каждый кристаллообразующий кластер совмещается с соседними кластерами по квадратным граням, как это наглядно показано на рисунке 4.11.1. Образовавшуюся в итоге структуру СВ фазы можно наблюдать на рисунке 4.11.2. Существует еще два варианта получения структуры фуллерана-В – сшивка фуллереноподобных молекул C_{12} или C_{24} (табл. 4.11.1).

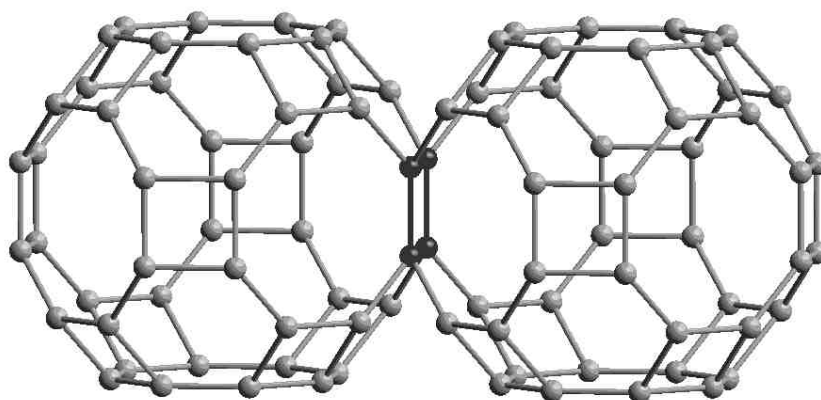


Рис. 4.11.1. Схема получения фуллерана-В в результате совмещения граней фуллереноподобных молекул C_{48} . Черным цветом выделены атомы у общей четырехугольной грани совмещенных фуллеренов

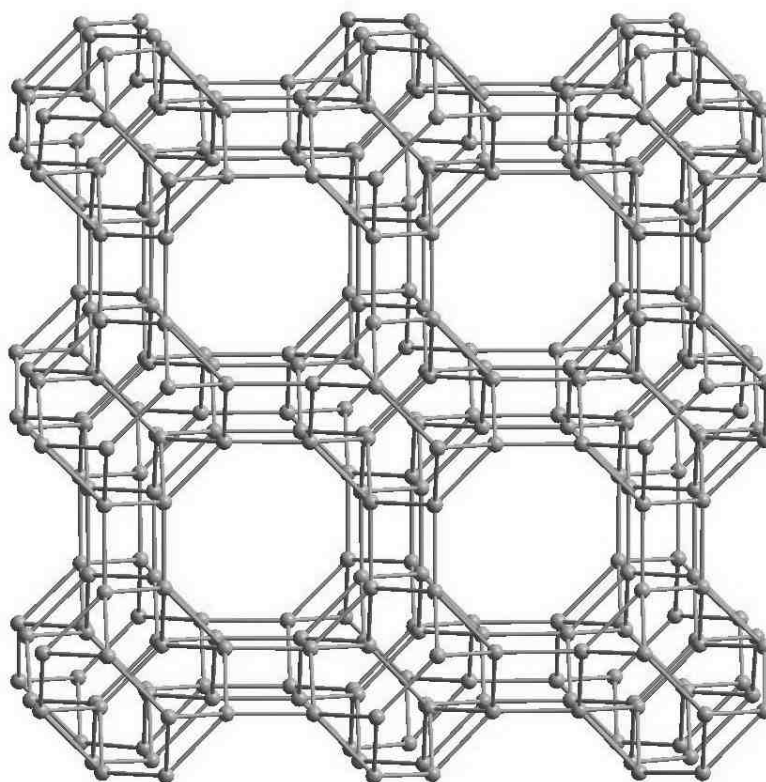


Рис. 4.11.2. Изображение геометрически оптимизированной структуры фуллерана-В

Кристаллическая решетка фуллерана-В (СВ) может быть охарактеризована длинами трех видов σ связей, которые образованы каждым атомом: $L_1, L_2, L_3=L_4$ (табл. 4.11.1). Также имеется четыре вида углов между углерод-углеродными связями: $\beta_{12}, \beta_{13}=\beta_{14}, \beta_{23}=\beta_{24}, \beta_{34}$, численные значения которых представлены в таблице 4.11.2. Независимыми структурными параметрами фуллерана-В являются длины связей L_1, L_2 и L_3 . Все углы между связями рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\beta_{12} &= \pi/2, \\ \beta_{13} &= 3\pi/4, \\ \beta_{23} &= 2\pi/3, \\ \beta_{34} &= \pi/3.\end{aligned}\tag{4.19}$$

Фуллеран-В имеет кубическую элементарную ячейку, на которую приходится восемь кластеров C_{12} или четыре кластера C_{24} (рис. 4.11.3). Рассчитать длину вектора элементарной трансляции через структурные параметры можно по формуле:

$$a = 2L_1 + \sqrt{2}(L_2 + 2L_3).\tag{4.20}$$

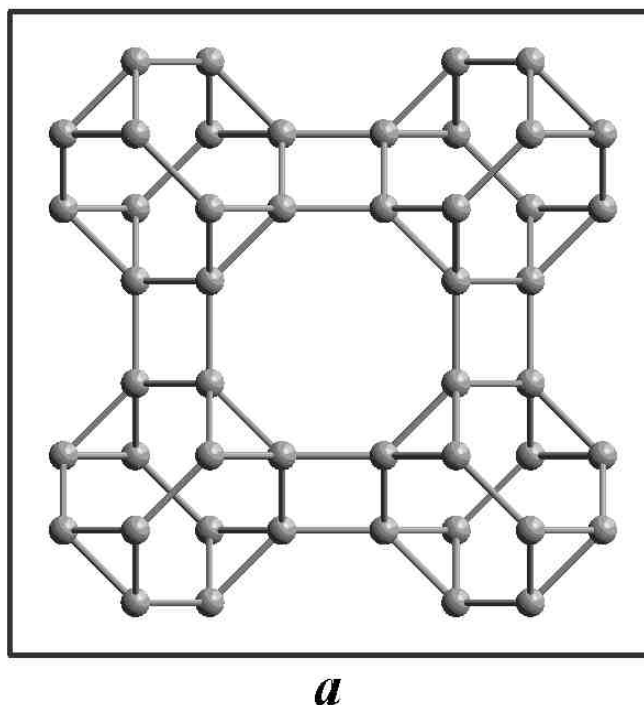


Рис. 4.11.3. Проекция кубической элементарной ячейки фуллерана-В на плоскость [001]

Вычисленное значение параметра элементарной ячейки составляет $a=9,396 \text{ \AA}$ (табл. 4.11.3). Элементарная ячейка фуллерана-В содержит 96 атомов. Состояние всех атомов характеризуется параметром $Rng = 3^1 4^1 6^2 8^2$, что говорит о наличии в этой фазе наименее стабильных трехчленных колец. В таблице 4.11.4 приведены координаты атомов в элементарной ячейке, выраженные в долях векторов элементарных трансляций.

Таблица 4.11.1

Структурные характеристики фуллерана-В (L_i – длины связей)

$L_1, \text{Å}$	$L_2, \text{Å}$	$L_3, \text{Å}$	$L_4, \text{Å}$
1,4990	1,5404	1,4919	1,4919

Таблица 4.11.2

Структурные характеристики фуллерана-В (β_{ij} – углы между связями)

$\beta_{12}, ^\circ$	$\beta_{13}, ^\circ$	$\beta_{14}, ^\circ$	$\beta_{23}, ^\circ$	$\beta_{24}, ^\circ$	$\beta_{34}, ^\circ$
90,000	135,000	135,000	120,000	120,000	60,000

Таблица 4.11.3

Структурные характеристики фуллерана-В

Сингония	Z, ат.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	Rng	$Def, ^\circ$
кубическая	96	9,396	9,396	9,396	90	90	90	$3^1 4^1 6^2 8^2$	141,060

Таблица 4.11.4

Координаты атомов в элементарной ячейке фуллерана-В (в долях длин векторов элементарных трансляций)

№	x	y	z	№	x	y	z
1	0,1920	0,1920	0,0798	25	0,0798	0,3080	0,3080
2	0,1920	0,8080	0,0798	26	0,0798	0,6920	0,3080
3	0,3080	0,3080	0,0798	27	0,1920	0,4202	0,3080
4	0,3080	0,6920	0,0798	28	0,1920	0,5798	0,3080
5	0,6920	0,3080	0,0798	29	0,3080	0,0798	0,3080
6	0,6920	0,6920	0,0798	30	0,3080	0,9202	0,3080
7	0,8080	0,1920	0,0798	31	0,4202	0,1920	0,3080
8	0,8080	0,8080	0,0798	32	0,4202	0,8080	0,3080
9	0,0798	0,1920	0,1920	33	0,5798	0,1920	0,3080
10	0,0798	0,8080	0,1920	34	0,5798	0,8080	0,3080
11	0,1920	0,0798	0,1920	35	0,6920	0,0798	0,3080
12	0,1920	0,9202	0,1920	36	0,6920	0,9202	0,3080
13	0,3080	0,4202	0,1920	37	0,8080	0,4202	0,3080
14	0,3080	0,5798	0,1920	38	0,8080	0,5798	0,3080
15	0,4202	0,3080	0,1920	39	0,9202	0,3080	0,3080
16	0,4202	0,6920	0,1920	40	0,9202	0,6920	0,3080
17	0,5798	0,3080	0,1920	41	0,1920	0,3080	0,4202
18	0,5798	0,6920	0,1920	42	0,1920	0,6920	0,4202
19	0,6920	0,4202	0,1920	43	0,3080	0,1920	0,4202
20	0,6920	0,5798	0,1920	44	0,3080	0,8080	0,4202
21	0,8080	0,0798	0,1920	45	0,6920	0,1920	0,4202
22	0,8080	0,9202	0,1920	46	0,6920	0,8080	0,4202
23	0,9202	0,1920	0,1920	47	0,8080	0,3080	0,4202
24	0,9202	0,8080	0,1920	48	0,8080	0,6920	0,4202

49	0,1920	0,3080	0,5798	73	0,0798	0,1920	0,8080
50	0,1920	0,6920	0,5798	74	0,0798	0,8080	0,8080
51	0,3080	0,1920	0,5798	75	0,1920	0,0798	0,8080
52	0,3080	0,8080	0,5798	76	0,1920	0,9202	0,8080
53	0,6920	0,1920	0,5798	77	0,3080	0,4202	0,8080
54	0,6920	0,8080	0,5798	78	0,3080	0,5798	0,8080
55	0,8080	0,3080	0,5798	79	0,4202	0,3080	0,8080
56	0,8080	0,6920	0,5798	80	0,4202	0,6920	0,8080
57	0,0798	0,3080	0,6920	81	0,5798	0,3080	0,8080
58	0,0798	0,6920	0,6920	82	0,5798	0,6920	0,8080
59	0,1920	0,4202	0,6920	83	0,6920	0,4202	0,8080
60	0,1920	0,5798	0,6920	84	0,6920	0,5798	0,8080
61	0,3080	0,0798	0,6920	85	0,8080	0,0798	0,8080
62	0,3080	0,9202	0,6920	86	0,8080	0,9202	0,8080
63	0,4202	0,1920	0,6920	87	0,9202	0,1920	0,8080
64	0,4202	0,8080	0,6920	88	0,9202	0,8080	0,8080
65	0,5798	0,1920	0,6920	89	0,1920	0,1920	0,9202
66	0,5798	0,8080	0,6920	90	0,1920	0,8080	0,9202
67	0,6920	0,0798	0,6920	91	0,3080	0,3080	0,9202
68	0,6920	0,9202	0,6920	92	0,3080	0,6920	0,9202
69	0,8080	0,4202	0,6920	93	0,6920	0,3080	0,9202
70	0,8080	0,5798	0,6920	94	0,6920	0,6920	0,9202
71	0,9202	0,3080	0,6920	95	0,8080	0,1920	0,9202
72	0,9202	0,6920	0,6920	96	0,8080	0,8080	0,9202

В результате теоретических расчетов были определены следующие свойства фуллерана-В:

плотность (ρ): 2,308 г/см³;

коэффициент упаковки (f): 0,207;

сублимационная энергия (E_{sub}): 154,9 ккал/моль;

которые по величинам достаточно сильно уступают соответствующим свойствам кубического алмаза (см. параграф 2.2).

В данной работе получена теоретическая рентгенограмма кубической фазы СВ (табл. 4.11.5 и рис. 4.11.4), рассчитанная по структурным параметрам, которые были найдены в результате модельных расчетов.

Таблица 4.11.5

Расчетные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей рентгеновских дифракционных максимумов фуллерана-В ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$)

№	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$	№	hkl	$d, \text{ \AA}$	$I/I_{max}, \%$
1	111	5,4249	30,2	3	220	3,3221	3,1
2	200	4,6981	100,0	4	311	2,8331	15,4

5	222	2,7124	11,6	23	751; 555	1,0850	2,1
6	400	2,3490	0,2	24	662	1,0778	0,9
7	331	2,1556	6,8	25	911; 753	1,0314	0,2
8	420	2,1011	1,2	26	842	1,0252	0,1
9	422	1,9180	1,0	27	771; 933; 755	0,9444	0,3
10	511; 333	1,8083	2,0	28	1000; 860	0,9396	0,6
11	531	1,5882	1,9	29	1020	0,9214	0,7
12	620	1,4857	1,2	30	951; 773	0,9084	0,5
13	533	1,4329	1,5	31	1022; 666	0,9041	0,3
14	622	1,4165	2,6	32	1040; 864	0,8724	0,1
15	711; 551	1,3157	0,5	33	1111; 775	0,8472	0,5
16	640	1,3030	0,1	34	880	0,8305	1,3
17	642	1,2556	0,3	35	1131; 971; 955	0,8209	0,7
18	731; 553	1,2233	4,2	36	1060; 866	0,8057	0,4
19	800	1,1745	1,9	37	1133; 973	0,7970	0,2
20	733	1,1479	0,5	38	1062	0,7941	0,7
21	820; 644	1,1395	0,5	39	1151; 777	0,7750	0,6
22	660; 822	1,1074	0,5	40	1220	0,7724	0,2

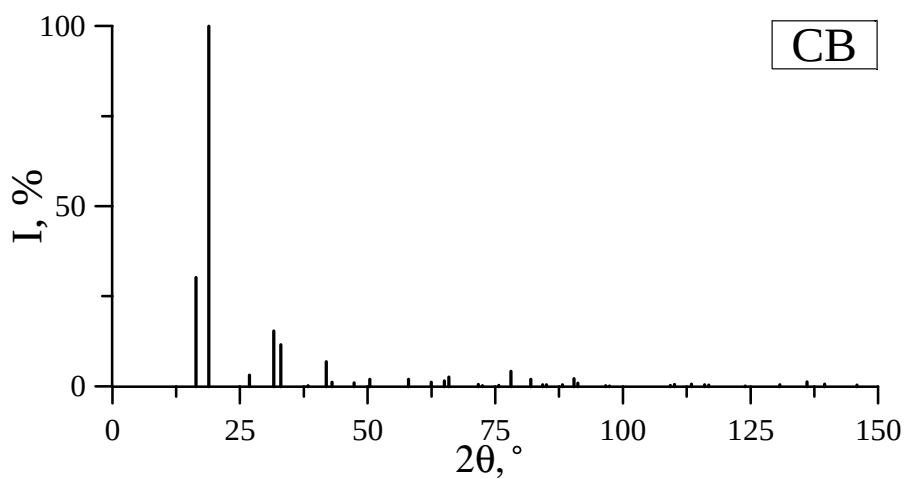


Рис. 4.11.4. Штрих-рентгенограмма фуллерена-B

Глава 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Углеродные алмазоподобные фазы, в соответствии со схемой, описанной в главе 1, можно разделить на три семейства: графаны, тубуланы и фуллераны. Фазы, относящиеся к различным семействам, отличаются структурными характеристиками и свойствами.

Рассчитанные в алмазоподобных фазах длины связей (табл. 5.1) находятся в пределах от 1,4671 до 1,6408 Å для графанов, от 1,4829 до 1,6620 Å для тубуланов и от 1,4061 до 1,6139 Å для фуллерановых фаз. Таким образом, диапазоны длин С-С связей во всех семействах фаз примерно одинаковые. Только в кубическом алмазе и фуллеране-А6 длины всех четырех σ связей одинаковые. Остальные фазы можно разделить на три группы, в первой из которых наблюдаются связи двух видов (отличающихся длиной), во второй – трех и третьей – четырех. На каждую из этих групп приходится по восемь фаз.

Сравнительный анализ углов β_{ij} всех алмазоподобных фаз показал, что их значения находятся в интервале от 60 до 144,736° (табл. 5.1). Наименьший интервал значений углов между связями наблюдается в графановых фазах, далее – в тубуланах, и наибольшее изменение β_{ij} соответствует фуллерановым фазам. Во всех алмазоподобных фазах, (конечно же, за исключением кубического алмаза), углы между связями меньше или больше 109,471°. Причем установлено, что число углов β_{ij} , меньших 109,471°, может варьироваться в различных фазах от одного до трех, а число β_{ij} , больших 109,471°, – от трех до пяти.

Таблица 5.1

Структурные характеристики алмазоподобных фаз

Семейство фаз	Длины связей, Å		Углы β_{ij} , °		Сингонии				D_{pores} Å	
	min	max	min	max	К	Т	Г	Р	min	max
графаны	1,4671	1,6408	90,000	132,810	2	2	1	3	0,845	2,861
тубуланы	1,4829	1,6620	60,000	141,405	-	4	4	-	2,518	4,206
фуллераны	1,4061	1,6139	60,000	144,736	8	1	1	-	2,421	5,530

Элементарные ячейки алмазоподобных фаз (табл. 5.1) принадлежат следующим сингониям: кубической – 10 фаз, тетрагональной – 7 фаз, гексагональной – 6 фаз и ромбической – 3 фазы. Причем, только семейство графанов имеет все четыре вида сингоний, тогда как среди тубуланов и фуллеранов отсутствуют фазы ромбической сингонии. Параметры элементарных ячеек всех алмазоподобных фаз можно рассчитать по формулам: для графанов – (2.2), (2.4), ..., (2.16); для тубуланов – (3.2), (3.4), ..., (3.16); для фуллеранов – (4.2), (4.4), ..., (4.20).

В таблице 5.1 приведены диапазоны размеров пор максимального диаметра, наблюдаемых в алмазоподобных фазах. Минимальное значение D_{pore} (0,845 Å) соответствует LA4 фазе, максимальное (5,530 Å) – CA8. Семейства алмазоподобных фаз можно выстроить в порядке увеличения в них D_{pore} : графаны,

тубуланы, фуллераны. Максимальный диаметр пор показывает, атомами каких химических элементов можно допировать ту или иную фазу – атомный радиус допируемых атомов не должен превышать половину D_{pore} .

В результате сравнительного анализа кольцевых структур в алмазоподобных фазах установлено, что кольца в семействе графановых фаз не более чем на два звена отличаются от колец из шести звеньев, в тубуланах же максимальное отклонение составляет три звена, а для фуллерановых фаз это отличие максимально – шесть звеньев (табл. 5.2). В алмазоподобных фазах циклобутановые и циклогексановые кольца являются самыми распространенными среди других колец и содержатся в 21 фазе, за ними следуют циклооктановые – в 14 фазах, циклопропановые – в 4 фазах, циклодекановые – в 2 фазах. С точки зрения модельного получения углеродных фаз из колец все кольца можно разделить на наиболее устойчивые 6-членные и менее стабильные и “дефектные” по отношению к ним кольца с меньшим или большим числом сторон:

- первую группу представляют самые стабильные шестичленные кольца, имеющиеся в структурах алмаза или графита;
- вторая группа состоит из трех колец с числом звеньев, меньшим шести, – кольца из 5, 4 и 3 сторон;
- в третью группу, соответственно, входят те кольца, которые состоят более чем из шести звеньев, – 7-, 8-, 9-...-звенные кольца.

Однако в алмазоподобных фазах встречаются только 3-, 4-, 6-, 8-, 12-звенные кольца. Отсутствие других колец в описанных алмазоподобных структурах объясняется тем, что при их наличии трехмерная структура может быть сформирована только из атомов, находящихся в различных, кристаллографически неэквивалентных позициях. Также можно отметить, что наиболее дефектные кольца с числом звеньев, равным трем, восьми или двенадцати, содержатся в тех семействах фаз, которые имеют наименьшую размерность предшественников.

Таблица 5.2

Структурные характеристики и свойства алмазоподобных фаз

Семейство фаз	Кольца в Rng		$Def, ^\circ$		Плотность $\rho, \text{г/см}^3$		$E_{sub}, \text{ккал/моль}$		К, ГПа	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
графаны	4	8	0,000	111,762	2,742	3,503	150,5	167,3	320	483
тубуланы	3	8	49,262	93,940	2,679	3,122	157,6	161,9	330	418
фуллераны	3	12	81,060	254,207	1,529	2,867	133,4	161,8	207	342

Деформационный параметр графановых и тубулановых фаз принимает наименьшие значения по сравнению с Def фуллеранов (табл. 5.2). Прослеживается взаимосвязь между диаметром наибольших пор и деформационным параметром – D_{pore} растет при увеличении Def . Также имеется корреляция между Def и числом колец, содержащих менее шести звеньев, – значение деформационного параметра

увеличивается при уменьшении числа звеньев в кольцах и увеличении числа таких колец.

Плотности алмазоподобных фаз заключены в пределах от 1,529 для фуллерана-А1 до 3,503 г/см³ для графана-А1 (табл. 5.2). Наблюдается заметное уменьшение плотности в следующем ряду семейств фаз: графаны, тубуляны, фуллераны (табл. 5.2). В результате сравнительного анализа данных таблиц 2.1.4, 3.1.4, 4.1.4 было установлено, что плотность алмазоподобной фазы прямо пропорциональна параметру деформации Def (рис. 5.1), причем эта зависимость лучше всего интерполируется функцией вида $\rho = A_1 + B_1 \cdot Def$, где $A_1 = (3,6 \pm 0,2)$ г/см³, $B_1 = (-9 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ г/(см³·угл.градус). Коэффициент упаковки (f) алмазоподобных фаз варьируется в диапазоне от 0,128 (фуллеран-А1) до 0,374 (графан-А4).

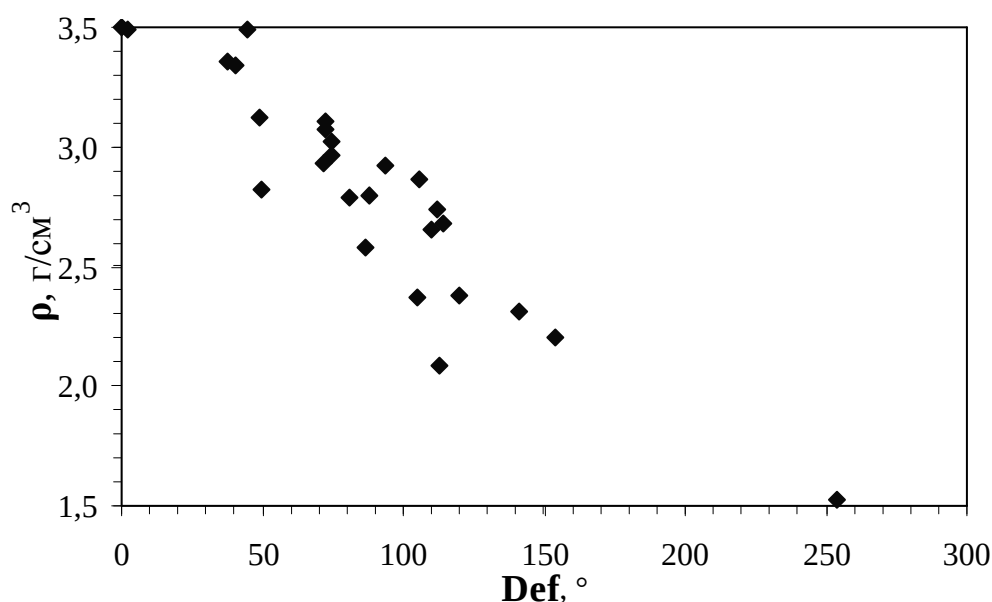


Рис. 5.1. График зависимости плотности (ρ) алмазоподобной фазы от параметра деформации (Def)

Сублимационные энергии алмазоподобных фаз, представленные в таблице 5.2, находятся в интервале значений от 133,4 ккал/моль для фуллерана-А1 до 167,3 ккал/моль для графана-А1. Среди всех алмазоподобных фаз выделяются двенадцать наиболее стабильных фаз, у которых энергии сублимации отличаются от E_{sub} кубического алмаза не более чем на 5% (в порядке убывания E_{sub}): LA2, LA3, LA5, TA6, CA6, TA7, LA6, LA7, TA2, TA3, TA1, TA5 (см. табл. 2.1.4, 3.1.4, 4.1.4). По средним значениям E_{sub} для трех семейств sp^3 фаз установлено, что максимальные энергии наблюдаются у графановых фаз, далее следуют тубуляны, и завершают ряд фуллерановые фазы, для которых энергии атомизации минимальны. Также можно отметить то, что алмазоподобные фазы, имеющие в качестве предшественников графеновые листы L_6 , обладают наиболее высокими сублимационными энергиями по сравнению с фазами, образующимися из других структурных звеньев. Наибольшими энергиями сублимации обладают алмазоподобные фазы с высокими плотностями. Прослеживается зависимость сублимационной энергии алмазоподобной фазы от параметра деформации (рис.

5.2), которая хорошо аппроксимируется функцией вида $E_{sub}=A_2+B_2\cdot Def$, где $A_2=(168\pm3)$ ккал/моль и $B_2=(-13\pm3)\cdot 10^{-2}$ ккал/(моль·угл.градус).

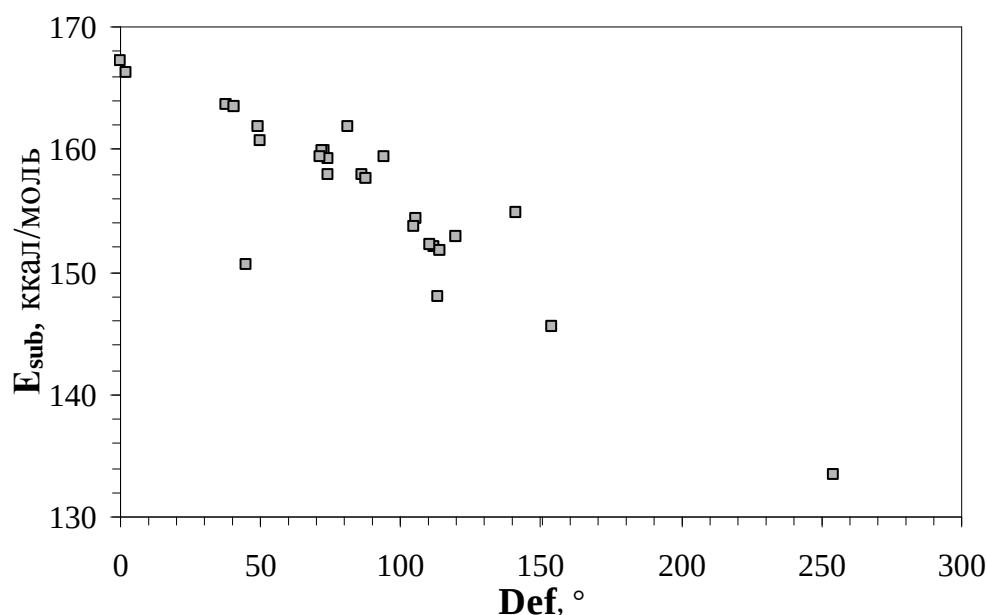


Рис. 5.2. График зависимости энергии сублимации (E_{sub}) алмазоподобной фазы от параметра деформации (Def)

Рассчитанные объемные модули алмазоподобных фаз принимают наибольшие значения в семействах графанов и тубуланов, тогда как фуллерановые фазы характеризуются самыми низкими их значениями (табл. 5.2). Максимальными значениями K обладают кубический (графан-А1 или LA1) и гексагональный (графан-А2) алмазы, значения которых равны 483 и 475 ГПа соответственно. Наименьшее значение модуля объемной упругости (207 ГПа) имеет фуллеран-А7, которое меньше алмазного на 57%. Примечательно то, что среди всех предсказанных алмазоподобных фаз выделяются три с наиболее высокими объемными модулями: графан-А3 – 427 ГПа, тубулан-А6 – 418 ГПа и графан-А5 – 416 ГПа, которые уступают K_{LA1} на 12, 13 и 14% соответственно. Алмазоподобные фазы, имеющие в качестве предшественников графеновые слои L_6 , обладают большими объемными модулями по сравнению с фазами, содержащими в своей структуре другие виды графеновых слоев, звенья из нанотрубок или фуллереноподобные блоки. Наблюдается корреляция между параметром деформации и объемным модулем алмазоподобной фазы – K прямо пропорционален Def .

Возвращаясь к рассмотрению получения алмазоподобных фаз из sp^2 наноструктур-предшественников, необходимо установить, каким образом формируются кольцевые структуры в процессах сшивки или совмещения этих предшественников. Во-первых, рассмотрим формирование колец в результате сшивки предшественников, которое происходит при условиях образования структуры кубического алмаза. В этом случае образование разнонаправленных связей у соседних атомов одного нанопредшественника с атомами таких же предшественников приводит к появлению 3 колец с числом звеньев ≥ 6 у каждого

атома в формирующейся структуре алмазоподобной фазы. Такой процесс сшивки sp^2 наноструктур можно наблюдать для таких фаз, как LA1, LA2, LA4, CA1, CA2 и CA3 (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Кольцевые характеристики Rng алмазоподобных фаз и их предшественников

Фаза	Способ получения из предшественника	Rng предшественника	Rng алмазоподобной фазы
графан-А1	L_6^A	6^3	6^6
графан-А2	$L_6^A / T_{(3,0)}^A / T_{(3,0)}^B$	$6^3 / 6^3 / 6^3$	6^6
графан-А3	$L_6^A / T_{(2,2)}^A$ $T_{(2,2)}^B / L_{4-8}^A$	$6^3 / 6^3$ $6^3 / 4^{18^2}$	$4^1 6^5$
графан-А4	L_6^A	6^3	6^6
графан-А5	L_6^A / L_{4-8}^A	$6^3 / 4^{18^2}$	$4^1 6^5$
графан-А6	L_6^A / L_{4-8}^A	$6^3 / 4^{18^2}$	$4^2 6^3 8^1$
графан-А7	L_6^A / L_{4-8}^A	$6^3 / 4^{18^2}$	$4^2 6^3 8^1$
графан-А8	L_{4-8}^A	4^{18^2}	$4^3 8^3$
тубулан-А1	$T_{(2,2)}^A / L_{4-8}^A$	$6^3 / 4^{18^2}$	$4^2 6^3 8^1$
тубулан-А2	$T_{(3,3)}^A / L_{4-6-12}^A$	$6^3 / 4^{16^1} 12^1$	$4^2 6^4$
тубулан-А3	$T_{(2,0)}^A / T_{4-8}^A$ L_{4-8}^A / T_{4-8}^B	$4^{16^2} / 4^{18^2}$ $4^{18^2} / 4^{18^2}$	$4^2 6^2 8^2$
тубулан-А4	$T_{(3,0)}^A / T_{4-8}^A$ L_{4-6-12}^A	$6^3 / 4^{18^2}$ $4^{16^1} 12^1$	$4^2 6^3 8^1$
тубулан-А5	$T_{(4,0)}^A / T_{4-8}^A / L_{4-8}^A$	$6^3 / 4^{18^2} / 4^{18^2}$	$4^2 6^3 8^1$
тубулан-А6	$T_{(4,0)}^A / L_6^A / T_{(2,0)}^A$ $L_{4-8}^A / T_{(4,0)}^B$	$6^3 / 6^3 / 4^{16^2}$ $4^{18^2} / 6^3$	$4^1 6^5$
тубулан-А7	$T_{(6,0)}^A / T_{(3,0)}^A$ $T_{(2,0)}^A / L_6^A / L_{4-6-12}^A$	$6^3 / 6^3$ $4^{16^2} / 6^3 / 4^{16^1} 12^1$	$4^1 6^5$
тубулан-В	$T_{(3,3)}^B / L_{3-12}^A$	$6^3 / 3^{12^2}$	$3^1 6^5$
фуллеран-А1	C_4^A	3^3	$3^3 12^3$
фуллеран-А2	$C_6^A / L_{3-12}^A / T_{4-8}^A$	$3^1 4^2 / 3^1 12^2 / 4^{18^2}$	$3^1 4^2 8^3$
фуллеран-А3	C_8^A / L_{4-8}^A T_{4-8}^A / T_{4-8}^B	$4^3 / 4^{18^2}$ $4^{18^2} / 4^{18^2}$	$4^3 8^3$
фуллеран-А4	C_8^A / C_{24}^A C_{48}^A / C_{48}^B	$4^3 / 4^{16^2}$ $4^{16^1} 8^1 / 4^{16^1} 8^1$	$4^3 6^2 8^1$
фуллеран-А5	$C_{16}^A / L_{4-8}^A / T_{4-8}^A$	$4^{28^1} / 4^{18^2} / 4^{18^2}$	$4^3 8^3$
фуллеран-А6	C_{24}^A / C_{24}^B	$4^{16^2} / 4^{16^2}$	$4^2 6^4$
фуллеран-А7	C_{48}^A / C_{48}^B C_{16}^A / C_{16}^B	$4^{16^1} 8^1 / 4^{16^1} 8^1$ $4^{28^1} / 4^{28^1}$	$4^3 6^1 8^2$
фуллеран-А8	C_{48}^A / C_{12}^A	$4^{16^1} 8^1 / 4^{26^1}$	$4^3 6^1 8^2$
фуллеран-А9	C_{24}^A / C_{12}^A	$4^{16^2} / 4^{26^1}$	$4^3 6^2 12^1$
фуллеран-В	$C_{48}^B / C_{12}^A / C_{24}^A$	$4^{16^1} 8^1 / 3^{16^2} / 3^{18^2}$	$3^1 4^1 6^2 8^2$

В свою очередь, появление циклобутановых колец обусловлено тем, что пары из ближайших атомов поверхности одних нанопредшественников образуют однонаправленные связи с такими же атомными парами других предшественников (рис. 5.3). Формирование колец с четырьмя звеньями характеризуется добавлением в параметре *Rng* предшественника одного циклобутанового кольца и двух колец с числом звеньев, большим либо равным шести. Таким образом появляются плоские 4-членные кольца в структурах LA3, LA5, TA3, CA5 и CA6 фаз (табл. 5.3). Искривленные циклобутановые кольца в структурах TA6 и TA7 фаз формируются в результате сшивки атомных пар неоднонаправленными связями (табл. 5.3). Параметр *Rng* этих фаз получается аналогично описанному выше кольцевому параметру для фаз с плоскими четырехчленными кольцами.

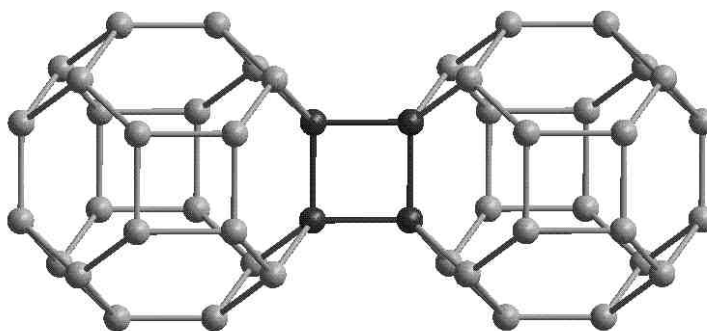


Рис. 5.3. Появление циклобутанового кольца после сшивки фуллеренов C_{24}

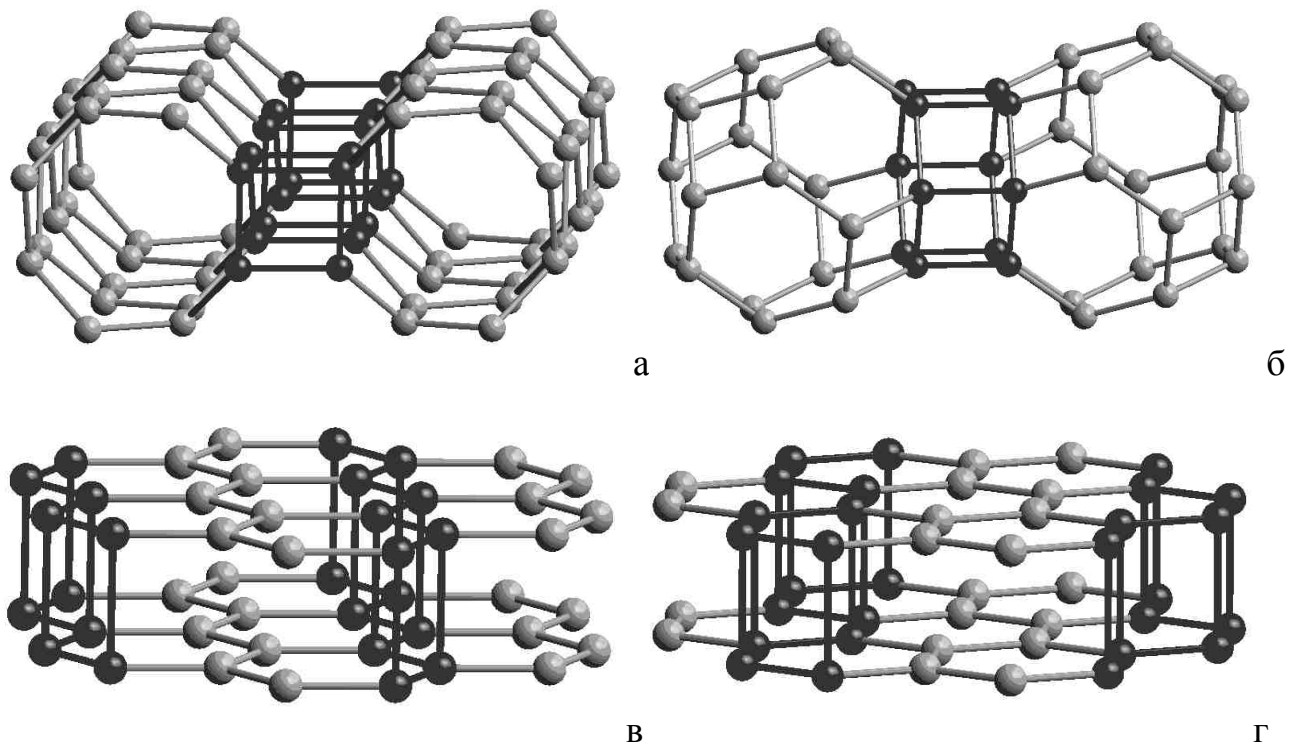


Рис. 5.4. Примеры получения циклобутановых колец с общими сторонами в результате сшивки следующих предшественников: а – нанотрубок (4,0); б – фуллеренов C_{24} ; в, г – слоев L_6

Также в алмазоподобных фазах можно наблюдать линейные или замкнутые структуры из множеств циклобутановых колец с общими сторонами, которые получаются в ходе сшивки граней у тубуляновых или фуллерановых предшественников (рис. 5.4.а, б). Аналогичные линейные структуры из множеств прямоугольных колец с общими сторонами наблюдаются в графановых фазах, которые получаются при сшивке слоевых предшественников (рис. 5.4.в, г). Образование между sp^2 предшественниками таких четырехчленных колец с общими сторонами обязательно приводит к тому, что параметр Rng фазы получается путем добавления к параметру Rng предшественника двух циклобутановых колец и одного кольца с числом звеньев $n \geq 6$. Наблюдать циклобутановые кольца, имеющие общие стороны, можно в таких фазах, как LA6-LA8, TA1, TA2, TA4, TA5, CA2-CA5, CA7-CA9 (табл. 5.3).

Циклопропановые кольца появляются только в результате совмещения предшественников (для ТВ, С2, СВ фаз) (рис. 5.5.а). Это объясняется тем, что при сшивке каждый атом на поверхности sp^2 наноструктур может образовать не более одной связи с атомами соседних предшественников, в результате чего формирование циклопропановых колец оказывается невозможным (рис. 5.5.б).

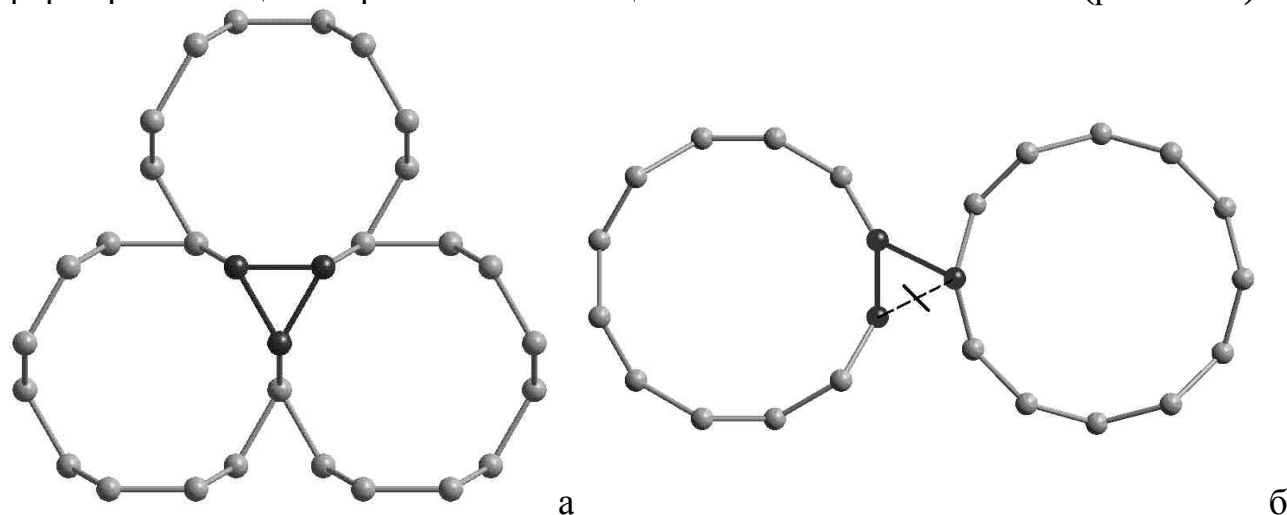


Рис. 5.5. Образование циклопропановых колец в структурах алмазоподобных фаз: а – появление трехчленного кольца при совмещении УНТ (3,3); б – невозможность появления циклопропановых колец в результате сшивки нанотрубок (6,0)

Наличие 12-членных колец в CA1 и CA9 фазах говорит о том, что мы имеем дело с гипералмазной решеткой, которая образована в процессе сшивки квази-нульмерных блоков – фуллереноподобных кластеров (см. параметр Rng в табл. 5.3).

Из двадцати шести фаз, описанных в данной монографии, на сегодняшний день синтезированы четыре углеродные алмазоподобные фазы – кубический и гексагональный алмазы, ПКФ C_{24} и фаза ВС8 высокой плотности (см. введение). Стабильность остальных фаз остается под вопросом, поэтому необходим теоретический анализ возможной устойчивости этих алмазоподобных структур.

По-видимому, устойчивыми могут быть алмазоподобные фазы, модельно получающиеся в процессе сшивки наноструктур предшественников, которые уже

синтезированы или существуют в природе. К таким предшественникам относятся графеновый слой [65-69] и некоторые из углеродных нанотрубок (например, нанотрубка (2,2), наблюдавшаяся в многослойной нанотрубке [70]). На основе таких предшественников возможно получение LA1-LA7, TA6, TA7 фаз из графеновых слоев (L_6) и TA1, TA3 фаз из углеродных нанотрубок (2,2) (табл. 5.3).

Еще одним свидетельством в пользу устойчивости некоторых из теоретически исследованных алмазоподобных фаз может быть анализ устойчивости структурных кольцевых элементов, из которых они состоят. Если такие кольцевые структурные элементы встречаются в соединениях, устойчиво существующих в природе, то, по-видимому, возможно и устойчивое существование алмазоподобных фаз из таких структурных звеньев. Анализ показал, что углеродные кольца из sp^3 гибридизированных атомов с числом звеньев, меньшим или большим шести, содержатся в экспериментально полученных органических и неорганических соединениях:

1. трехчленные кольца являются структурными элементами: а) циклопропана C_3H_6 [71]; б) тетраэдрана, один из структурных элементов которого имеет вид тетраэдра [72]; в) углеводородной молекулы – призмана [73,74];
2. четырехчленные кольца содержатся в: а) алмазоподобной фазе ПКФ C_{24} [14]; б) углеводороде C_4H_8 – циклобутане [75]; в) кубане C_8H_8 [25,26]; г) тетраэстеране [76]; д) ладдерановых молекулах [77]; е) полимеризованных фуллеритах C_{60} (как перекрытия между фуллеренами) [78-82];
3. пятизвенные кольца имеются в: а) алмазоподобном М-углероде [45]; б) циклопентане C_5H_{10} [83]; в) додекаэдрани $C_{20}H_{20}$, имеющем вид правильного многогранника – додекаэдра [84];
4. кольца из семи звеньев можно наблюдать в структурах: а) М-углерода [45]; б) углеводородной молекулы – циклогептана C_7H_{14} [83];
5. восьмичленные углеродные кольца есть в следующих соединениях: а) алмазоподобном ПКФ C_{24} [14]; б) циклооктане C_8H_{16} , имеющем вид искаженного восьмиугольника [83].

Расчет энергий связей, выполненный методом РМЗ, показал, что наиболее устойчивыми являются шестичленные кольца, так как энергия углерод-углеродных связей в них минимальна (рис. 5.6). Следующими по устойчивости идут пяти- и семизвенные кольца, однако такие кольца не встречаются в алмазоподобных фазах, которые состоят из атомов, находящихся в кристаллографически эквивалентных позициях. В алмазоподобных углеродных фазах есть кольца из четырех и восьми звеньев, которые по устойчивости идут вслед за пяти- и семизвенными, и именно они (как и 6-членные) являются самыми распространенными кольцами в структурах описываемых алмазоподобных фаз. Эти кольца содержатся в двадцать одной фазе (табл. 5.3). Замыкают ряд экспериментально наблюдаемых углеродных колец наименьшие и крайне нестабильные из них (рис. 5.6) – кольца, состоящие из трех звеньев, которые можно встретить в структурах четырех фаз: ТВ, СА1, СА2 и СВ (табл. 5.3).

Таким образом, углеродные кольца, состоящие из 3, 4, 5, 7 и 8 звеньев, содержатся в экспериментально полученных органических и неорганических

соединениях и могут устойчиво существовать. Двадцать четыре из 26 алмазоподобных углеродных фаз, описанных в данной монографии, состоит из 3-, 4-, 6- и 8-звенных колец, поэтому они могут быть устойчивыми. Исключение составляют фазы СА1 и СА9, у которых есть 12-звенные кольца в параметре Rng , анализ устойчивости которых требует дополнительных исследований.

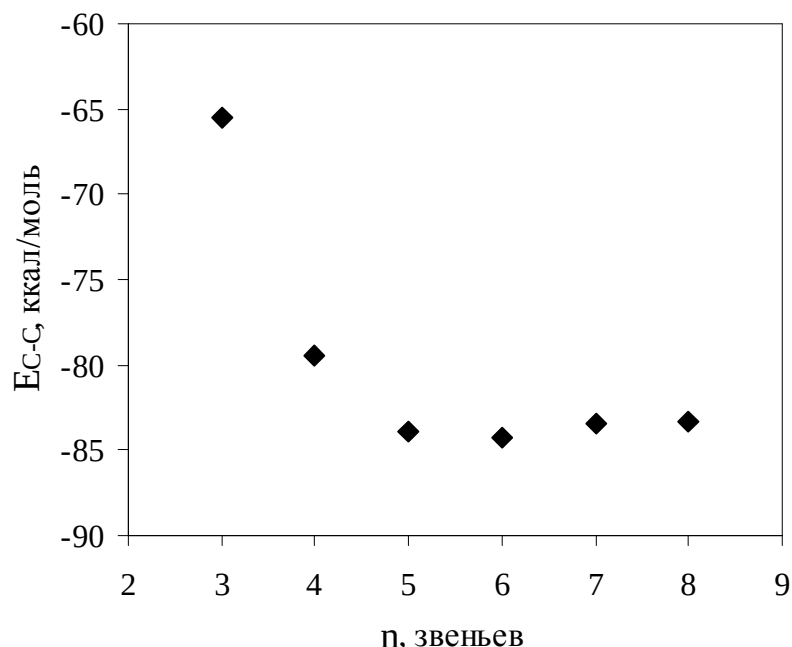


Рис. 5.6. Энергии углерод-углеродных связей (E_{C-C}) в циклических насыщенных углеводородных молекулах, состоящих из n звеньев

Еще одним свидетельством устойчивости некоторых из описанных фаз может быть наличие в них структурных элементов, присутствующих в уже синтезированных фазах и углеводородных молекулах. К таким фазам относятся:

1. ТА4 и ТА7, содержащие структурный элемент лонсдейлита в виде нанотрубки (3,0);
2. LA3, строительные звенья которой имеют вид тетраэстерановой молекулы;
3. LA6, ТА1 и ТА2, содержащие в своих структурах лестничнообразные звенья, которые также можно найти в структурах ладдерановых молекул;
4. СА7, СА8 и СВ фазы, структурное звено которых в виде кластера C_{48} имеется в синтезированном ПКФ C_{24} (СА4 фаза);
5. СА6 и СА9 с углеродными каркасами, образованными кристаллообразующими кластерами C_{24} , содержащимися в ПКФ C_{24} ;
6. суперкубан (СА3), структурное звено которого имеет вид углеродного остова молекулы кубана C_8H_8 , которое также содержится в кристаллической структуре синтезированной СА4 фазы;
7. СА2 фаза, которая содержит фрагменты углеродного каркаса, аналогичные углеродному каркасу экспериментально полученного призмана (без замещающих боковых групп);

8. CA1, структура которой построена на основе фрагментов, подобных углеродному тетраэдрическому каркасу молекулы тетраэдрана (C_4);
9. LA3, LA5, TA3 и CA6 фазы, имеющие циклобутановые кольца C_4 , без общих сторон, которые экспериментально обнаружены в ладдеранах и полимеризованных фуллеритах;
10. TB, в которой есть циклопропановые кольца C_3 , наблюдаемые в молекулах тетраэдрана и призмана.

Итак, в результате проведенного анализа были найдены 22 алмазоподобные фазы, которые либо были синтезированы, либо могут быть обнаружены экспериментально в силу того, что они имеют предшественники или структурные звенья, наблюдаемые экспериментально. Наиболее вероятным представляется синтез LA3, LA5, LA6 и TA1 фаз, т.к. все их основные структурные звенья наблюдаются в экспериментально синтезированных фазах и/или молекулах. Такие фазы, как LA7 и TA6, также могут быть с высокой вероятностью (по отношению к другим алмазоподобным фазам) синтезированы, потому что имеют графеновые слои в качестве предшественников. Вероятность синтеза тубулан-A7 со слоевым предшественником L_6 должна быть ниже из-за того, что для получения его структуры необходимо очень сильно деформировать (волнообразно) графеновые слои. Также имеется вероятность синтезировать TA2, TA7, CA1, CA2, CA3 и CA6 фазы, для которых экспериментально установлена стабильность их наименее устойчивых структурных звеньев из sp^3 гибридизированных атомов.

Наиболее вероятный способ синтеза некоторых алмазоподобных фаз – ударное или статическое сжатие графита по оси, перпендикулярной к плоскостям графеновых листов, которое вызывает переход углеродных атомов из sp^2 в sp^3 гибридизированные состояния с последующим ему образованием σ связей между слоями [1,2,4,8,14,32-35,43,45,47,48,85]. Фазами, которые могут быть экспериментально получены при сжатии графита, являются LA1-LA7, TA6 и TA7 фазы, имеющие в качестве предшественника графеновый слой. Вообще, не только из графита можно получить фазы с алмазоподобными структурами – синтез возможен в результате сильного сжатия ассоциатов нанопредшественников одного типа [78-82,86]. Такими предшественниками могут быть нанотрубки малого диаметра и низшие фуллерены, которые обладают достаточно большой кривизной поверхности. Кроме того, синтезировать некоторые sp^3 фазы можно еще и в результате сжатия молекул с углеродными каркасами, структурный мотив которых близок к мотиву кристаллической решетки конечной фазы, подобно тому, как это происходит при образовании циклобутановых колец в процессе полимеризации углеводородов из работы [87].

Еще один способ возможного экспериментального получения алмазоподобных фаз заключается в процессе поатомной сборки – осаждения углерода, например, в процессе пиролиза метана и других углеводородов или лазерной абляции углеродной мишени [4,15,18,38,40-42,88]. В этом случае с наибольшей вероятностью происходит формирование тех алмазоподобных фаз, которые содержат в своих структурах максимальное число самых устойчивых, шестичленных колец, наличие которых отражено в структурном параметре Rng . С

этой точки зрения все фазы можно разделить на семь групп с определенным набором колец по убыванию вероятности быть синтезированными: 6^6 – LA1, LA2, LA4; 4^16^5 – LA3, LA5, TA6, TA7; 4^26^4 – TA2, CA6; $4^26^38^1$ – LA6, LA7, TA1, TA4, TA5; $4^26^28^2$ и $4^36^28^1$ – TA3, CA4; $4^36^18^2$ – CA7, CA8; и завершают этот ряд фазы, не имеющие в структурах 6-членных колец или содержащие кольца из 3 и 12 звеньев, – LA8, TB, CA1, CA2, CA3, CA5, CA9, CB. Алмазоподобные фазы из последней группы действительно обладают, в основном, самыми низкими сублимационными энергиями в их семействах (см. табл. 2.1.4, 3.1.4, 4.1.4), что говорит об их меньшей термодинамической стабильности. Подкрепляются эти выводы и экспериментальными фактами – на данное время были синтезированы такие sp^3 фазы, как LA1, LA2, LA4 и CA4, в параметрах *Rng* которых обязательно содержались шестиугольные кольца и отсутствовали 3- и 12-угольные: 6^6 , 6^6 , 6^6 и $4^36^28^1$ соответственно. Данное предположение подтверждается еще и тем, что суперкубан, в структуре которого нет шестичленных колец ($Rng = 4^38^3$), еще не был синтезирован, тогда как его структурный аналог – фуллеран-A4 ($Rng = 4^36^28^1$), менее стабильный по сравнению с суперкубаном (см. табл. 4.1.4), экспериментально получен в результате наращивания ультрадисперсных алмазных порошков при пиролизе метана и других углеводородных молекул [15].

Модельный механизм получения алмазоподобных фаз, описанный в данной монографии, конечно же, не единственный способ генерации их структур. Алмазоподобные фазы из sp^3 гибридизированных атомов также могут быть получены путем сшивки колец, состоящих из sp гибридизированных атомов. При таком модельном построении алмазоподобных фаз достаточными являются кольца, имеющие число сторон шесть и менее, т.к. именно в результате сшивки отдельных колец с числом звеньев $n \leq 6$ можно получить все структуры фаз, а появление в итоге колец с $n > 6$ является побочным продуктом такой сшивки. Еще один возможный способ получения углеродных sp^3 фаз – формирование их структуры из алмазоидов (даймоноидов – diamondoids) [89-91]. Углеродные фазы с алмазоподобной структурой также могут быть проклассифицированы с точки зрения систематизационной схемы для кристаллических сеток [92-94].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углерод - электронный аналог и сосед кремния по 4 группе Периодической системы элементов. Естественно ожидать схожесть его полупроводниковых свойств со свойствами основного на сегодня элемента микро- и наноэлектроники – кремния.

С другой стороны, как показали открытия последних десятилетий (фуллерены, нанотрубки и т.п.), а также приведенные в данной монографии результаты модельных расчетов, свойства углерода, как фазообразующего элемента, более разнообразны. Может поэтому, основой органической химии и живых организмов стал именно углерод, а не кремний, несмотря на то, что последнего на Земле и в земной коре значительно больше, чем углерода? Естественно возникает вопрос перспективах углерода и его многочисленных аллотропов и наноструктур, как материалов твердотельной электроники.

Первый транзистор был изготовлен на кристалле германия [95], и производство транзисторов в начале 50-х годов прошлого века базировалось в основном на кристаллах германия. Однако вскоре кремний потеснил германий и стал основным материалом полупроводниковой и твердотельной электроники. На протяжении нескольких десятилетий кремниевая технология совершила техническую революции не только в электронике и радиотехнике, но и практически во всех областях жизни и деятельности человека. В соответствие с эмпирическим законом Мура функциональные возможности интегральных микросхем на кремниевых кристаллах быстро возрастали, себестоимость их снижалась, качество - росло. Это позволило запустить массовое производство микропроцессоров, промышленных и бытовых компьютеров, а в последнее десятилетие и суперкомпьютеров. Возникла глобальная информационная среда на основе компьютерных сетей, коренным образом преобразились информационные возможности как государственных, корпоративных структур, так и отдельного человека. XXI век стали называть информационным.

Однако начиная с 2005 года специалисты стали замечать замедление в прогрессе кремниевой технологии. Начали проявляться, давно предсказываемые «физические ограничения» на уменьшение размеров полевых транзисторов и других элементов интегральных микросхем. Ограничения эти связаны с рядом недопустимых эффектов в интегральных структурах: пробой подзатворного диэлектрика, туннелирование носителей тока через изолирующие p-n переходы и т.п.

Кремниевая технология модернизируется, оставаясь, по-прежнему доминирующей в производстве интегральных микросхем. В 2000 г. передовые - производители преодолели минимальный размер элементов 100 нм и фактически перешли в эпоху наноэлектроники. По мнению специалистов [96] до 2021 года кремниевые транзисторы обеспечат дальнейший прогресс наноэлектроники. При этом минимальный размер канала проводимости между истоками и стоками должен приблизиться к 6 нм. Дальнейший путь прогресса наноэлектроники по их мнению пока не ясен.

На наш взгляд одним из таких путей может быть повышение

быстродействия полевых транзисторов за счет более высокой подвижности носителей тока. Резкое увеличение подвижности может быть получено при реализации баллистического переноса носителей [97]. Для этого надо решать две задачи: 1) уменьшать геометрические размеры проводников до величин, сравнимых со средней длиной свободного пробега носителей тока 2) увеличивать среднюю длину свободного пробега носителей тока, за счет совершенствования кристаллической структуры и снижения вероятности рассеяния носителей тока на дефектах и фононах. Нам представляется, что углеродные наноструктуры в этом плане являются весьма перспективным. Углерод-углеродные ковалентные связи обладают большей энергией и прочностью по сравнению с кремний-кремниевыми, что уменьшает эффективное сечение рассеяния электронных носителей колебаниями кристаллической решетки. Это должно привести к увеличению подвижности и длины свободного пробега электронов. По данным работ [98] и [99] в углеродных нанотрубках и графенах получена подвижность электронов $\approx 8 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ (и это не предел), что более чем в 5 раз превышает подвижность электронов в кремнии при тех же (нормальных) условиях. По мере более полной реализации баллистического механизма переноса подвижность электронов может увеличиться еще по крайней мере на порядок. Таким образом, если наладить массовое производство полевых интегральных транзисторов с каналом проводимости из графена или нанотрубки, то повышать вычислительные возможности интегральных микросхем можно при меньшей степени интеграции в микросхеме за счет увеличения быстродействия электронных ключей.

Не менее важным для электроники применением углеродных пленок представляется использование этих материалов в наноимпринтной литографии. Литография была и остается ключевым технологическим процессом в микро- и наноэлектронике. По мере уменьшения размеров интегральных элементов уменьшалась длина волны используемого излучения, совершенствовались свойства фоторезиста. Уровень литографии во многом определяет качество микроэлектронных изделий. В ближайшей перспективе альтернативная замена процесса литографии не предвидится. Наноимпринтная литография - одна из перспективных технологий, применяемых при изготовлении наноструктур с размерами менее 10 нм, основанная на использовании штампов с соответствующей наноструктурой. Штамп вдавливается в покрытие из смолы, которая затвердевает под действием ультрафиолетового облучения в течение 10--20 секунд. Затем штампы должны легко отделяться от отвердевшей смолы. Такая технология допускает массовое автоматизированное производство наноструктур. При этом штампы должны удовлетворять ряду требований, допускающих их многократное использование с приемлемым качеством оттиска: механическая прочность, прозрачность в ультрафиолетовом диапазоне, низкая поверхностная энергия.

Исследования показали, что штампы, покрытие алмазоподобной углеродной пленкой значительно лучше отвечают указанным требованиям, чем штампы без покрытия (из кварца или стекла). При этом качество оттисков выше. Для нанесения алмазоподобных углеродных пленок используется высокочастотное

плазмохимическое осаждение из газовой фазы. В качестве исходного газа источники углерода используется метан высокой чистоты. Поверхность перед осаждением подвергается плазменной очистке в среде аргона.

Сегодня можно констатировать, что алмазоподобные углеродные пленки признаны специалистами как перспективные материалы для изготовления штампов для ультрафиолетовой наноимпринтной литографии.

Авторы данной монографии не сомневаются, что систематические экспериментальные исследования алмазоподобных углеродных наноструктур укажут новые направления их практического применения. Несмотря на то, что такие исследования требуют серьезного усложнения и совершенствования методов и технологий проведения эксперимента, ученые многих стран работают именно в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liander, H. Artificial diamonds / H. Liander, E. Lundblad // ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Vasteras, Sweden) Journal. – 1955. – V. 28. – P. 97.
2. Bundy, F.P. Man-made diamonds / F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Jr. // Nature. – 1955. – V. 176. – P. 51-55.
3. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
4. Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications / H.O. Pierson. – Noyes, Park Ridge, 1993. – 402 p.
5. Grimsditch, M.H. Brillouin scattering in diamond / M.H. Grimsditch, A.K. Ramdas // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 11, №8. – P. 3139-3148.
6. Fahy, S. High-pressure structural and electronic properties of carbon / S. Fahy, S.G. Louie // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36, № 6. – P. 3373-3385.
7. Физические величины: Справочник / под. ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергатоиздат, 1991. – 1232 с.
8. Bundy, F.P. Hexagonal diamond – a new form of carbon / F.P. Bundy, J.S. Kasper // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 46. – P. 3437-3446.
9. Frondel, C. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond / C. Frondel, U.B. Marvin // Nature. – 1967. – V. 214. – P. 587-589.
10. Yeh, C.-Y. Zinc-blende - wurtzite polytypism in semiconductors / C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, № 16. – P. 10086-10097.
11. Wen, B. First-principles studies of diamond polytypes / B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum, P. Yao, T. Li // Diamond & Related Materials. – 2008. – V. 17. – P. 356-364.
12. Hanneman, R.E. Hexagonal diamonds in meteorites: implications / R.E. Hanneman, H.M. Strong, F.P. Bundy // Science. – 1967. – V. 155. – P. 995-997.
13. Rietmeijer, F.J.M. Metastable carbon in two chondritic porous interplanetary dust particles / F.J.M. Rietmeijer, I.D.R. Mackinnon // Nature. – 1987. – V. 326. – P. 162-165.
14. Aust, R.B. Carbon: a new crystalline phase / R.B. Aust, H.G. Drickamer // Science. – 1963. – V. 140. – P. 817-819.
15. Покропивный, В.В. Структура "кубического графита" – простой кубический фуллерит C_{24} / В.В. Покропивный, А.В. Покропивный // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 380-382.
16. Бекенев, В.Л. Электронная структура и модули упругости новой аллотропной модификации углерода – простого кубического фуллерита C_{24} / В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1324-1328.
17. Pichierri, F. Cubanoids: computer-aided molecular design of compact hydrocarbons constructed by assembling cubane units / F. Pichierri // Internet Electron. J. Mol. Des. – 2004. – V. 3. – P. 134-142.
18. Johnston, R.L. Superdense carbon, C_8 : supercubane or analogue of γ -Si? / R.L. Johnston, R. Hoffmann // J. Am. Chem. Soc. – 1989. – V. 111. – P. 810-819.

19. Yin, M.T. Si-III (BC-8) crystal phase of Si and C: structural properties, phase stabilities, and phase transitions / M.T. Yin // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30, № 4. – P. 1773-1776.
20. Biswas, R. Complex tetrahedral structures of silicon and carbon under pressure / R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 30, № 6. – P. 3210-3213.
21. Biswas, R. Stability and electronic properties of complex structures of silicon and carbon under pressure: density-functional calculations / R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35, № 18. – P. 9559-9568.
22. Crain, J. Theoretical study of high-density phases of covalent semiconductors. I. Ab initio treatment / J. Crain, S.J. Clark, G.J. Ackland, M.C. Payne, V. Milman, P.D. Hatton, B.J. Reid // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, № 8. – P. 5329-5340.
23. Monomura, S. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds / S. Monomura, H.G. Drickamer // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1962. – V. 23, № 5. – P. 451-456.
24. Burdett, J.K. The moments method and elemental structures / J.K. Burdett, S. Lee // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. – P. 3063-3082.
25. Eaton, P.E. The cubane system / P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – P. 962-964.
26. Eaton, P.E. Cubane / P.E. Eaton, T.W. Cole, Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – P. 3157-3158.
27. Baughman, R.H. Tubulanes: carbon phases based on cross-linked fullerene tubules / R.H. Baughman, D.S. Galvao // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. – V. 211, № 1. – P. 110-118.
28. Schultz, P.A. Small rings and amorphous tetrahedral carbon / P.A. Schultz, K. Leung, E.B. Stechel // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59, № 2. – P. 733-741.
29. Domingos, H.S. Carbon allotropes and strong nanotube bundles / H.S. Domingos // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – P. 9083-9091.
30. Umemoto, K. Body-centered tetragonal C₄: a viable sp³ carbon allotrope / K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, S. Saito, T. Miyake // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, 125504.
31. Zhou, X.-F. Ab initio study of the formation of transparent carbon under pressure / X.-F. Zhou, G.-R. Qian, X. Dong, L. Zhang, Y. Tian, H.-T. Wang // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, 134126.
32. Zhao, Y.X. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa / Y.X. Zhao, I.L. Spain // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40, № 2. – P. 993-997.
33. Hanfland, M. Optical reflectivity of graphite under pressure / M. Hanfland, K. Syassen, R. Sonnenschein // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 40, № 3. – P. 1951-1954.
34. Utsumi, W. Light-transparent phase formed by room-temperature compression of graphite / W. Utsumi, T. Yagi // *Science.* – 1991. – V. 252. – P. 1542-1544.
35. Yagi, T. High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature / T. Yagi, W. Utsumi, M. Yamakata, T. Kikegawa, O. Shimomura // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, № 10. – P. 6031-6039.

36. Baughman, R.H. A carbon phase that graphitizes at room temperature / R.H. Baughman, A.Y. Liu, C. Cui, P.J. Schields // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 86. – P. 2371-2374.
37. Овсянникова, Л.И. Электронная структура кристаллообразующих фуллеренов C_{2n} , фулсиценов Si_nC_n и кристаллов из них – фулсиценитов / Л.И. Овсянникова, В.В. Покропивный, В.Л. Бекенев // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 2070-2077.
38. Frenklach, M. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase / M. Frenklach, R. Kematick1, D. Huang, W. Howard, K.E. Spear, A.W. Phelps, R. Koba // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – P. 395-399.
39. Bhargava, S. Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films / S. Bhargava, H.D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, H.B. Tripathi // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67. – P. 1706-1708.
40. Sharma, A.K. Electronic structure of the 4H polytype of diamond / A.K. Sharma, H.G. Salunke, G.P. Das, P. Ayyub, M.S. Multani // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 1996. – V. 8, № 31. – P. 5801.
41. Kapil, R. Synthesis of 15R polytype of diamond in oxy-acetylene flame grown diamond thin films / R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – P. 2520-2522.
42. Kapil, R. Growth of 8H polytype of diamond using cyclic growth/etch oxy-acetylene flame setup / R. Kapil, B.R. Mehta, V.D. Vankar // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 312. – P. 106-110.
43. Gogotsi, Y.G. Pressure-induced phase transformations in diamond / Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – P. 1299-1305.
44. Lifshitz, Y. Nanostructure: epitaxial diamond polytypes on silicon / Y. Lifshitz, X.F. Duan, N.G. Shang, Q. Li, L. Wan, I. Bello, S.T. Lee // *Nature*. – 2001. – V. 412. – P. 404.
45. Mao, W.L. Bonding changes in compressed superhard graphite / W.L. Mao, H.-K. Mao, P.J. Eng, T.P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D.L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R.J. Hemley // *Science*. – 2003. – V. 302. – P. 425-427.
46. Li, Q. Superhard monoclinic polymorph of carbon / Q. Li, Y. Ma, A.R. Oganov, H. Wang, H. Wang, Y. Xu, T. Cui, H.-K. Mao, G. Zou // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102, 175506.
47. Kleiman, J. Shock compression and flash heating of graphite/metal mixtures at temperatures up to 3200 K and pressures up to 25 GPa / J. Kleiman, R.B. Heimann, D. Hawken, N.M. Salansky // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 56. – P. 1440-1454.
48. Yamada, K. Nanostructure and formation mechanism of proto diamond shock-synthesized from graphite / K. Yamada, G. Burkhard, Y. Tanabe, A.B. Sawaoka // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 275-280.
49. Bundy, F.P. A new dense form of solid germanium / F.P. Bundy, J.S. Kasper // *Science*. – 1963. – V. 139. – P. 340-341.
50. Kasper, J.S. Clathrate structure of silicon Na_8Si_{146} and Na_xSi_{136} ($x < 11$) / J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros // *Science*. – 1965. – V. 150, № 3704. – P. 1713-1714.

51. Adams, G.B. Wide-band-gap Si in open fourfold-coordinated clathrate structures / G.B. Adams, M. O'Keeffe, A.A. Demkov, O.F. Sankey, Y.-M. Huang // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 49, № 12. – P. 8048-8053.
52. Blase, X. Quasiparticle band structure and screening in silicon and carbon clathrates / X. Blase // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67, 035211.
53. Zipoli, F. Electron-phonon coupling in halogen-doped carbon clathrates from first principles / F. Zipoli, M. Bernasconi, G. Benedek // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74, 205408.
54. Connetable, D. First-principles calculations of carbon clathrates: comparison to silicon and germanium clathrates / D. Connetable // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, 075209.
55. Bernasconi, M. Clathrates as effective p-type and n-type tetrahedral carbon semiconductors / M. Bernasconi, S. Gaito, G. Benedek // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, № 19. – P. 12689-12692.
56. Merz, K.M. Jr. 3,4-connected carbon nets: through-space and through-bond interactions in the solid state / K.M. Merz Jr., R. Hoffmann, A.T. Balaban // *J. Am. Chem. Soc.* – 1987. – V. 109, № 22. – P. 6742-6751.
57. Dresselhaus, M.S. Carbon fibers based on C₆₀ and their symmetry / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45, №11. – P. 6234-6242.
58. Грешняков, В.А. Структура алмазоподобных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *ЖЭТФ.* – 2011. – Т. 140, № 1. – С. 99-111.
59. Balaban, A.T. Chemical graphs. VI. Estimation of the relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon / A.T. Balaban, C.C. Rentia, E. Ciupitu // *Rev. Roum. Chim.* – 1968. – V. 13, № 2. – P. 231-247.
60. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method / J.J.P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10. – P. 209-220.
61. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications / J.J.P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10. – P. 221-264.
62. Грешняков, В.А. Расчет объемных модулей упругости алмазоподобных углеродных фаз / В.А. Грешняков, Е.А. Беленков // *Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах, ДагНЦ РАН, Махачкала.* – 2009. – С. 137-140.
63. Swanson, H.E. / H.E. Swanson, R.K. Fuyat // *Natl. Bur. Stand., Circ. 539, V. II.* – New-York: Wiley, 1955. – P. 5.
64. Loveday, J.S. Transition from cage clathrate to filled ice: the structure of methane hydrate III / J.S. Loveday, R.J. Nelmes, M. Guthrie, D.D. Klug, J.S. Tse // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87, № 21, 215501.
65. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // *Science.* – 2004. – V. 306, № 5696. – P. 666-669.
66. Novoselov, K.S. Two-dimensional atomic crystals / K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim // *Proc. Natl. Acad. Sci.* – 2005. – V. 102, № 30. – P. 10451-10453.

67. Novoselov, K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov // *Nature*. – 2005. – V. 438, № 7065. – P. 197-200.
68. Geim, A.K. The rise of grapheme / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6, № 3. – P. 183-191.
69. Елецкий, Л.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / Л.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // *УФН*. – 2011. – Т. 181, № 3. – С. 233-268.
70. Zhao, X. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter / X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones, Y. Ando // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92, № 12, 214101.
71. Freund, A. Ueber Trimethylen / A. Freund // *Journal fur Praktische Chemie*. – 1882. – V. 26, № 1. – P. 367-377.
72. Maier, G. Tetra-tert-butyltetrahedrane / G. Maier, S. Pfriem, U. Schafer, R. Matusch // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* – 1978. – V. 17, № 7. – P. 520-521.
73. Lemal, D.M. Hexamethylprismane / D.M. Lemal, J.P. Lokensgard // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88, № 24. – P. 5934-5935.
74. Katz, T.J. Synthesis of prismane / T.J. Katz, N. Acton // *J. Am. Chem. Soc.* – 1973. – V. 95, № 8. – P. 2738-2739.
75. The chemistry of cyclobutanes / edited by Z. Rappoport, J. Liebman. – The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2005. – 1226 p.
76. Hutmacher, H.-M. Tetraasterane, pentacyclo[6.4.0.0^{2,7}.0.4,11.0.5,10]dodecane / H.-M. Hutmacher, H.-G. Fritz, H. Musso // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* – 1975. – V. 14. – P. 180-181.
77. Metha, G. Quest for higher ladderanes: oligomerization of a cyclobutadiene derivative / G. Metha, M.B. Viswanath, G.N. Sastry, E.D. Jemmis, D.S.K. Reddy, A.C. Kunwar // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31. – P. 1488-1490.
78. Nunez-Regueiro, M. Polymerized fullerite structures / M. Nunez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, M. Perroux // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74, № 2. – P. 278-281.
79. Бражкин, В.В. Превращение фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин // *УФН*. – 1997. – Т. 166, № 8. – С. 893-897.
80. Бражкин, В.В. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении / В.В. Бражкин, А.Г. Ляпин, С.Г. Ляпин, С.В. Попова, Р.Н. Волошин, Ю.А. Ключев, А.М. Начетов, Н.А. Мельник // *УФН*. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 1019-1022.
81. Nagel, P. C₆₀ one- and two-dimensional polymers, dimers, and hard fullerite: thermal expansion, anharmonicity, and kinetics of depolymerization / P. Nagel, V. Pasler, S. Lebedkin, A. Soldatov, C. Meingast // *Phys. Rev. B*. – 1999. – V. 60, № 24. – P. 16920-16927.
82. Давыдов, В.А. Полимерные фазы высокого давления фуллерена C₆₀: синтез, идентификация, исследование свойств / В.А. Давыдов, Л.С. Кашеварова, А.В. Рахманина, А.В. Дзябченко, В.М. Сенявин, В.Н. Агафонов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2001. – Т. 45, № 4. – С. 25-34.

83. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals / D. Mackay, W.Y. Shiu, K.-C. Ma, S.C. Lee. – 2nd ed. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. – V. 1. – 919 p.
84. Ternansky, R.J. Dodecahedrane / R.J. Ternansky, D.W. Balogh, L.A. Paquette // J. Am. Chem. Soc. – 1982. – V. 104, № 16. – P. 4503-4504.
85. Yamada, K. Shock-induced phase transition of oriented pyrolytic graphite to diamond at pressures up to 15 GPa / K. Yamada, Y. Tanabe // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 361-269.
86. Popov, M. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes / M. Popov, M. Kyotani, R.J. Nemanich, Y. Koga // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65, 033408.
87. Aust, R.B. Behavior of fused-ring aromatic hydrocarbons at very high pressure / R.B. Aust, W.H. Bentley, H.G. Drickamer // J. Chem. Phys. – 1964. – V. 41. – P. 1856-1864.
88. Donnet, J.B. Synthesis of large single crystal diamond using combustion-flame method / J.B. Donnet, H. Oulanti, T.L. Huu, M. Schmitt // Carbon. – 2006. – V. 44. – P. 374-380.
89. Balaban, A.T. Systematic classification and nomenclature of diamond hydrocarbons. 1. Graph-theoretical enumeration of polymantanes / A.T. Balaban, P.V.R. Schleyer // Tetrahedron. – 1978. – V. 34. – P. 3599-3609.
90. Balaban, A.T. Molecular descriptors for natural diamondoid hydrocarbons and quantitative structure-property relationships for their chromatographic data / A.T. Balaban, D.J. Klein, J.E. Dahl, R.M.K. Carlson // The Open Org. Chem. J. – 2007. – V. 1. – P. 13-31.
91. Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. // Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – 169 с.
92. O’Keeffe, M. Uninodal 4-connected 3D nets. III. Nets with three or four 4-rings at a vertex / M. O’Keeffe // Acta Cryst. A. – 1995. – V. 51. – P. 916-920.
93. Delgado-Friedrichs, O. Systematic enumeration of crystalline networks / O. Delgado-Friedrichs, A.W.M. Dress, D.H. Huson, J. Klinowski, A.L. Mackay // Nature. – 1999. – V. 400. – P. 644-647.
94. Lord, E.A. New geometries for new materials / E.A. Lord, A.L. Mackay, S. Ranganathan. – Cambridge University Press., 2006. – 235 p.
95. J. Bardeen, W. Brattain. Transistor - A new semiconductor device. Phys. Rev. - 1948. – № 15. – pp. 230-232.
96. Валиев К.А., Вьюров В.В., Орликовский А.А. Кремниевая наноэлектроника: проблемы и перспективы / Успехи совр. радиоэлектроники. – 2010, № 6. – С.7-22.
97. Драгунов В.П., Неизвестный Н.Г., Гридчин В.Н. Основы наноэлектроники. - Новосибирск. - 2000. - 331 с.
98. С. Ким, С. Мохамеди. Транзисторы на основе одностенных углеродных нанотрубок SWN транзисторы. / Наноструктуры 1 эл-ке и фотонике. Техносфера. – М. – 2010. – 343 с.
99. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. and other. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films Science. – 2004. – V. 306, № 16. - P. 666-669.

СОДЕРЖАНИЕ:

Введение.....	3
Глава 1. Методика модельного построения алмазоподобных фаз.....	8
Глава 2. Алмазоподобные фазы, формируемые на основе графеновых слоев.....	15
2.1. Общая характеристика графеновых фаз и их сравнительный анализ.....	15
2.2. Структурные характеристики и свойства графана-A1.....	18
2.3. Структурные характеристики и свойства графана-A2.....	21
2.4. Структурные характеристики и свойства графана-A3.....	24
2.5. Структурные характеристики и свойства графана-A4.....	27
2.6. Структурные характеристики и свойства графана-A5.....	31
2.7. Структурные характеристики и свойства графана-A6.....	36
2.8. Структурные характеристики и свойства графана-A7.....	40
2.9. Структурные характеристики и свойства графана-A8.....	44
Глава 3. Фазы, получаемые из углеродных нанотрубок.....	49
3.1. Общая характеристика тубулановых фаз и их сравнительный анализ.....	49
3.2. Структурные характеристики и свойства тубулана-A1.....	52
3.3. Структурные характеристики и свойства тубулана-A2.....	57
3.4. Структурные характеристики и свойства тубулана-A3.....	61
3.5. Структурные характеристики и свойства тубулана-A4.....	64
3.6. Структурные характеристики и свойства тубулана-A5.....	68
3.7. Структурные характеристики и свойства тубулана-A6.....	72
3.8. Структурные характеристики и свойства тубулана-A7.....	76
3.9. Структурные характеристики и свойства тубулана-B.....	80
Глава 4. Алмазоподобные фазы, образующиеся из фуллереноподобных кластеров.....	83
4.1. Общая характеристика фуллерановых фаз и их сравнительный анализ.....	83
4.2. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A1.....	86
4.3. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A2.....	90
4.4. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A3.....	94
4.5. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A4.....	98
4.6. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A5.....	102
4.7. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A6.....	106
4.8. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A7.....	109
4.9. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A8.....	113
4.10. Структурные характеристики и свойства фуллерана-A8.....	119
4.11. Структурные характеристики и свойства фуллерана-B.....	124

Глава 5. Сравнительный анализ структурных характеристик и свойств алмазоподобных фаз.....	129
Заключение	140
Список литературы.....	143

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



ГРЕБНЯКОВ Владимир Андреевич
аспирант кафедры физики конденсированного
состояния ЧелГУ

Область научных интересов:
структура и свойства алмазоподобных фаз



БЕЛЕНКОВ Евгений Анатольевич
профессор,
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики конденсированного
состояния ЧелГУ,

Область научных интересов:
физика и химия углеродных, кремниевых и SiC
материалов и наноструктур,
компьютерное моделирование наноструктур и
кристаллических фаз,
рентгеноструктурный анализ



БЕРЕЗИН Владимир Михайлович
профессор,
доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой технологии
приборостроения ЮУрГУ

Область научных интересов:
электрокинетические явления в полупроводниках,
материалы с особыми функциональными
свойствами,
тонкопленочные структуры на основе
полупроводников и металлов с размерными и
сенсорными свойствами

Владимир Андреевич Грешняков,
Евгений Анатольевич Беленков,
Владимир Михайлович Березин

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ

Монография

Техн. редактор А.В. Миних

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 07.11.2011. Формат 60х84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 8,83. Тираж 200 экз. Заказ 18/259. Цена С.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76