

Е.А. Беленков
В.В. Ивановская
А.Л. Ивановский

НАНОАЛМАЗЫ И РОДСТВЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Компьютерное материаловедение

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

*Е.А. Беленков, В.В. Ивановская,
А.Л. Ивановский*

**НАНОАЛМАЗЫ
И РОДСТВЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ**

Компьютерное материаловедение

ЕКАТЕРИНБУРГ, 2008

УДК 541.16

Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.
Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
ISBN 5-7691-1958-6.

Обобщены и систематизированы сведения об алмазоподобных наноформах углерода (т. н. даймондоидах, алмазоподобных нановолокнах, нанокристаллитах, нанотрубках, гипералмазах, многочисленных гибридных и углерод-углеродных композитныхnanoструктур, содержащих атомы sp^3 -углерода в тетраэдрической координации), полученные с использованием современных методов вычислительной квантовой теории и молекулярной динамики. Обсуждены особенности атомной структуры, электронного строения, химической связи, факторов устойчивости, физико-химических свойств алмазоподобных наноаллотропов углерода, а также их материаловедческие перспективы.

Для специалистов в области физико-химии углеродных наноматериалов, химии твердого тела, квантовой химии и компьютерного материаловедения, аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов университетов.

Ответственный редактор

профессор доктор химических наук **Ю.Н. Макурин**

Рецензент

член-корреспондент РАН **В.Г. Бамбуров**

Б $\frac{-40}{8П6(03)1998}$ ПВ-2008

© Институт химии твердого тела УрО РАН, 2008 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аллотропы углерода (алмаз, лонсдейлит, гексагональный и ромбоэдрический графит и др.), а также многочисленные формы технического и минерального углерода (кокс, природный графит, антрацит, стеклоуглерод, углеситалл и др.), на основе которых разработано множество современных материалов (конструкционных, инструментальных, ядерных, теплозащитных, ювелирных, полимерных, резиновых и т. д.), давно являются важнейшими объектами фундаментальных и прикладных исследований.

Открытия фуллеренов (1986 г.) и нанотрубок (1991 г.) знаменовали начало современного этапа развития представлений об аллотропии углерода, инициировав постановку многочисленных экспериментальных и теоретических работ по поиску и получению новых наноразмерных форм (наноаллотропов) углерода, а также крупномасштабных проектов по разработке новых полифункциональных наноматериалов на их основе.

В последние годы синтезировано и предсказано огромное разнообразие новых наноформ углерода и т.н. углерод-углеродных нанокомпозитов, которые имеют собственные атомную структуру, размер, размерность и морфологию и проявляют широкое разнообразие физико-химических свойств.

Лидирующее место в мировой исследовательской практике последнего периода занимают каркасные графитоподобные nanoструктуры: фуллерены и нанотрубки, а также их многочисленные производные. К сегодняшнему дню успешно разработаны разнообразные методы синтеза этих nanoструктур, хорошо изучены их атомное строение и различные свойства, предложен и частично реализован ряд перспективных проектов создания и технологического применения новых наноматериалов на основе фуллеренов и нанотрубок. Методам синтеза, свойствам и применению фуллеренов и нанотрубок посвящена чрезвычайно обширная литература; в частности, эти объекты достаточно полно рассмотрены в ряде отечественных обзоров [1–27] и монографий [28–32].

Наноаллотропы углерода можно классифицировать в терминах их электронных конфигураций, выделяя три большие семейства, прототипами которых являются «классические» аллотропы: sp^3 (алмаз), sp^2 (графит) и sp^1 (карбин), наряду с которыми известны большие группы т. н. «гибридных», или «смешанных», наноаллотропов углерода: $sp^1 + sp^2$, $sp^1 + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ и $sp^1 + sp^2 + sp^3$. В рамках этой классификации упомянутые фуллерены и нанотрубки (**полые** наноструктуры, в составе которых атомы углерода имеют свойственные графиту координационные числа КЧ = 3), а также разнообразные наноматериалы с их участием можно отнести к группам нано-аллотропов sp^2 , $sp^1 + sp^2$, $sp^2 + sp^3$ и $sp^1 + sp^2 + sp^3$ -типов.

Альтернативную группу наноаллотропов углерода, известную под общим условным названием наноалмазы (*nano-diamonds*), составляют разнообразные **монолитные** наноструктуры, в составе которых атомы углерода имеют свойственные кристаллическому алмазу координационные числа КЧ = 4 и электронные конфигурации, близкие к sp^3 . Известны три семейства происхождения наноалмазов – минерального (т. н. даймондоиды – алмазоподобные углеводородные кластеры размером порядка ~1 нм, выделенные из нефти, ряд форм минерального алмазоподобного углерода), космического (метеоритного) и искусственного.

Наиболее многочисленную группу наноалмазов составляют разнообразные искусственные (синтетические) алмазоподобные наноструктуры. К ним относятся т. н. квазинуль-мерные (0D) алмазоподобные sp^3 -наночастицы, которые, в свою очередь, могут иметь два основных морфологических типа: сферический (фуллереноподобный – т. н. *bucky-nanodiamonds*) или полиэдрический (алмазоподобные зерна с октаэдрической, кубооктаэдрической или пентагональной «огранкой»). Другой тип квазиодномерных (1D) sp^3 -наноструктур представлен множеством алмазоподобных игл, нитей, волокон, усов, проволок, прутков, колонн, столбиков и других протяженных наноструктур разнообразной морфологии, синтезированных в последние годы. В свою очередь, упомянутые наноалмазы могут выступать как составляющие различных композиционных материалов; ряд таких нанокомпозитов с участием наноалмазов успешно синтезирован. В частности, большое внимание уделяется композиционным наноструктурам с участием наноалмазов и графитоподобных нанотрубок. Общей целью таких работ является создание новых углерод-уг-

леродных композитов с нестандартной комбинацией свойств, возникающих в результате сочетания характеристик sp^3 -наноалмазов и sp^2 -нанотрубок.

Наноалмазы привлекают внимание [33–39] в качестве антифрикционных материалов, конструкционных материалов для получения поликристаллических алмазов, абразивных материалов специального назначения при полировке поверхностей, при изготовлении алмазных пленок, а также добавок к маслам и для получения металлоалмазных упрочняющих покрытий. Предложены области применения наноалмазов в биологии и медицине. Развивается их использование в качестве модификаторов при получении новых композитов, а также при создании новых органических материалов.

Наибольшие успехи в синтезе наноалмазов достигнуты с применением детонационных методов, с помощью которых получен широкий ряд соответствующих продуктов [33–35, 39].

Значительный прогресс в развитии представлений о структуре и свойствах sp^3 наноалмазов достигнут в последние годы с помощью современных квантово-химических методов компьютерного материаловедения. Использование их позволяет решать широкий круг исследовательских задач по выяснению факторов стабильности, деталей атомной структуры, микроскопическому описанию природы химической связи, электронных, структурных, термических, механических и ряда иных свойств наноалмазов, а также оказывается эффективным для теоретического прогноза новых наноаллотропов углерода и материалов на их основе.

Настоящая монография является первой попыткой обобщить полученные к настоящему времени результаты в области компьютерного материаловедения наноалмазов и родственных углеродных наноматериалов.

В первой главе дана краткая характеристика кристаллических (алмаза, графита и карбина) и наноаллотропов углерода (фуллеренов, нанотрубок, наноалмазов, а также наноаллотропов углерода со смешанными электронными конфигурациями), описаны их атомные структуры, перечислены важнейшие свойства.

Во второй главе суммирован материал по результатам компьютерного материаловедения алмазоподобных наноаллотропов углерода. Приводятся сведения по моделированию атомной структуры, морфологии, факторов устойчивости основных групп алмазоподобных наноаллотропов (даймондоидов, алмазо-

подобных нанокристаллитов и нановолокон) а также ряда родственныхnanoструктур (наноалмазов C_{29} , т. н. икосаэдрических наноалмазов, алмазоподобных нанотрубок и композитных материалов с участием наноалмазов). Обсуждаются данные по их термическим, механическим, электронным свойствам, рассмотрены результаты моделирования влияния на структуру и свойства наноалмазов эффектов их допирования инородными примесями, пассивации поверхности водородом, а также процессы термостимулированных структурных превращений этих систем.

Предметом третьей главы являются т. н. гипералмазы (составленные из малых фуллеренов $C_{n<60}$ кристаллы с алмазоподобными решетками) и родственные кристаллы из фуллеренов, между которыми возникают ковалентные (алмазоподобные) sp^3 -связи. В этой главе суммированы сведения по структурным, механическим, электронным характеристикам гипералмазов, рассмотрены модели гипотетических алмазоподобных фаз на основе малых фуллеренов (гиперлонсдейллы и автоинтеркарированные гипералмазы) и приводятся данные по прогнозу их свойств. В заключение главы кратко обсуждены неуглеродные гипералмазы.

Четвертая глава посвящена результатам компьютерного материаловедения гибридных углеродных nanoструктур с участием sp^3 -атомов углерода в тетраэдрической координации, где последовательно рассмотрены фазы и каркасные nanoструктуры, состоящие из $(sp^3 + sp^1)$, $(sp^3 + sp^2)$ и $(sp^3 + sp^2 + sp^1)$ -атомов углерода. Среди них модели как синтезированных наноаллотропов, так и большой ряд теоретически предложенных nanoструктур, включающих sp^3 -атомы углерода, например т. н. карбиноалмазы, супералмазы, карбинокубаны, ректангуланы, углеродные нанопены, глиттер, фуллереновые полимеры, клесрит, стеклоуглероды, т. н. нанодиски и нанобатоны, ковалентно-связанные ассоциаты нанотрубок и ассоциаты нанотрубки + фуллерены, композиты типа нанотрубки-нанопластины, т. н. нанобусы, nanoцветы и др. При изложении соответствующего материала внимание обращено на описание их атомной структуры, теоретический прогноз стабильности и физико-химических свойств. Обсуждены вопросы, связанные с обоснованием возможности синтеза теоретически предложенных nanoструктур, а также указываются возможные области их практического использования.

В заключение отметим, что наноформы углерода часто выступают в качестве прототипов при поиске и получении их ана-

логов на основе иных веществ и неорганических соединений. Классическим примером являются углеродные нанотрубки, синтез которых стимулировал успешное получение огромного числа нанотубулярных форм иных неорганических нанотрубок – на основе простых веществ (Co, Fe, Pt, Pd, Au, B, Se, Te, Sb, Si) и многочисленных соединений, как бинарных, например карбидов, нитридов, оксидов, боридов, фторидов металлов, так и более сложных по химическому составу [28, 40–44]. Развитие представлений об алмазоподобных наноформах углерода, несомненно, также является мощным стимулом поиска родственных наноформ иных неорганических систем.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проекты 07-03-96027 (Урал) 07-03-00026-а), Фонд поддержки ведущих школ РФ (грант НШ-1170.2008.3) и молодых российских ученых, кандидатов наук (грант МК-502.2008.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соколов В.И., Станкевич И.В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии, 1993. Т. 62. С. 455.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физ. наук, 1993. Т. 163. С. 2.
- Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физ. наук, 1995. Т. 165. С. 977.
- Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук, 1997. Т. 167. С. 945.
- Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных nanoструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // Успехи физ. наук, 1997. Т. 167. С. 751.
- Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура // Успехи химии, 1997. Т. 66. С. 353.
- Смоли Р. Открывая фуллерены // Успехи физ. наук, 1998. Т. 168. С. 323.
- Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. Фуллерены в растворах // Успехи физ. наук, 1998. Т. 168. С. 1195.
- Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии, 1999. Т. 68. С. 979.
- Раков Э.Г. Нанотрубки неорганических веществ // Ж. неорг. химии, 44, 1827 (1999).
- Ивановский А.Л. Моделирование нанотубулярных форм вещества // Успехи химии, 1999. Т. 68. С. 119.
- Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // Успехи физ. наук, 2000. Т. 170. С. 113.

13. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2000. Т. 69. С. 41.
14. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // Успехи химии, 2000. Т. 69. С. 107.
15. Болталина О.В., Галева Н.А. Прямое фторирование фуллеренов // Успехи химии, 2000. Т. 69. С. 661.
16. Дьячков П.Н. Полуэмпирические и неэмпирические методы квантовой химии в теории фуллеренов и нанотрубок // Ж. неорган. химии, 2001. Т. 46. С. 101.
17. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии, 2001. Т. 70. С. 934.
18. Тараков Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства // Успехи химии, 2001. Т. 70. С. 149.
19. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Успехи физ. наук, 2002. Т. 172. С. 401.
20. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. Эндоэдральные металлопроизводные и экзоэдральные фторпроизводные фуллеренов // Успехи химии, 2002. Т. 71. С. 611.
21. Ивановский А.Л. Фуллерены и родственные наночастицы, инкапсулированные в нанотрубки: синтез, свойства и моделирование новых гибридных наноструктур // Ж. неорган. химии, 2003. Т. 48. С. 945.
22. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Кристаллохимия фуллеренов // Успехи химии, 2004. Т. 73. С. 492.
23. Ивановский А.Л. Новые слоистые аллотропы углерода и наноструктуры на их основе: моделирование атомного строения, химической связи и электронных свойств // Ж. неорган. химии, 2005. Т. 50. С. 1408.
24. Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. Компьютерное моделирование новых нанотрубок и прогноз их функциональных свойств // Нанотехника, 2006. № 1(5). С. 126.
25. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов // Успехи химии, 2006. Т. 75. С. 1094.
26. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физ. наук, 2007. Т. 177. С. 233.
27. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии, 2007. Т. 76. С. 3.
28. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубуллярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
29. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные наноструктуры / Под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003.
30. «Фуллерены» / Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский и др. М.: Экзамен, 2004.
31. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университет. книга, Логос, 2006.
32. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006.
33. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. СПб.: Изд-во ГПУ, 2003.
34. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // Физика твердого тела, 2004. Т. 46. С. 581.
35. Долматов В.Ю., Веретенников М.В., Марчук В.А., Сущев В.Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // Физика твердого тела, 2004. Т. 46. С. 596.
36. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела, 2004. Т. 46. С. 621.
37. Вуль А.Я., Соколов В.И. Исследованияnanoуглерода в России: от фуллеренов к нанотрубкам и наноалмазам // Рос. нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 3–4. С. 17.
38. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Алмазоподобные углеродные наноматериалы: моделирование структуры и свойств // Рос. нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 9–10. С. 12.
39. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии, 2007. Т. 76. С. 375.
40. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии, 2002. Т. 71. С. 20.
41. Захарова Г.С., Еняшин А.Н., Ивановская В.В. и др. Нанотрубки оксидов титана и ванадия: синтез и моделирование // Инж. физика, 2003. Т. 5. С. 19.
42. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки оксидов металлов: синтез и моделирование // Успехи химии, 2005. Т. 72. С. 711.
43. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
44. Ивановский А.Л. Магнетизм немагнитных нанотрубок, индуцированный немагнитными *sp* примесями и структурными дефектами // Рос. нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 7–8. С. 83.

Глава 1

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И НАНОАЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ УГЛЕРОДЕ

Углерод в Периодической системе Менделеева расположен в 4-й группе, атомный номер 6, атомная масса 12.011. Ядро изотопа углерода ^{12}C состоит из шести протонов и шести нейтронов. В 1961 г. Международным союзом фундаментальной и прикладной химии изотоп ^{12}C выбран основной единицей измерения атомной массы. Изотоп ^{14}C радиоактивен и имеет период полураспада 5760 лет, имеется также нуклеотид ^{13}C [1–14].

Нейтральный атом углерода содержит шесть электронов. Два из них находятся вблизи ядра и образуют первый К-слой ($1s$ -состояние). Следующие четыре электрона образуют второй электронный L-слой. Два из четырех электронов находятся в $2s$ -, а два – в $2p$ -состоянии [1–3, 6, 7, 9, 12, 14].

Нейтральный атом углерода в основном состоянии двухвалентен и имеет конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако в большинстве химических соединений углерод четырехвалентен. Это состояние получается при переходе одного электрона из состояния $2s$ в $2p$; данному возбужденному состоянию соответствует конфигурация $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$. Электронные облака, имеющие вид объемных восьмерок, вытянуты вдоль координатных осей [1, 2, 7, 9, 12, 14]. Переход атома углерода из основного состояния $1s^2 2s^2 2p^2$ в возбужденное $1s^2 2s^2 2p^3$ требует энергии порядка 400 кДж/моль, которая затем компенсируется при образовании химических связей [1].

Существуют три основные валентные состояния атома углерода, от которых зависит характер химической связи между атомами углерода – за счет перекрывания электронных оболочек. От его степени зависит прочность связей. Вытянутые в виде восьмерок $2p$ -орбитали образуют направленные связи [1–4, 6, 7, 9–14].

Первое валентное sp^3 -состояние описывается тетраэдрической моделью. В таком состоянии находится углерод в молекулах

метана CH_4 , где атом углерода расположен в центре тетраэдра, в вершинах которого на одинаковых расстояниях от C-атома расположены атомы водорода. Углы между направлениями C–H-связей одинаковы, и эти четыре эквивалентные связи получаются в результате смешения одного s -электрона и трех p -электронов (sp^3 -гибридизация). В этом случае отсутствует четкое разделение на s - и p -электроны, и атом углерода находится в гибридном состоянии. Данная модель хорошо объясняет конфигурацию связей углеродных атомов в кристалле алмаза и предельных углеводородах [1, 6, 12, 14].

Второе валентное sp^2 -состояние описывается тригональной моделью и наблюдается в непредельных органических соединениях с двойной связью. Таково состояние атомов углерода в ароматических соединениях и графите. Из экспериментальных наблюдений следует, что атом углерода при этом имеет три равнозначные σ -орбитали, расположенные в плоскости под углами 120° друг к другу, которые образуются в результате смешения двух p -электронов и одного s -электрона (sp^2 -гибридизация). Четвертый электрон соответствует π -орбитали, его гантелеобразное симметричное облако вытянуто вдоль оси z перпендикулярно плоскости xy . Такая гибридизация наблюдается в этилене, графите, бензоле и других ароматических соединениях. Связи между атомами в этом случае осуществляются тремя σ -связями и одной π -связью [1–4, 6, 7, 10–12, 14, 16].

Третье валентное sp -состояние атомов углерода отмечается в некоторых веществах с тройными связями между углеродными атомами. Оно описывается диагональной моделью и характерно для ацетилена ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), синильной кислоты ($\text{CH}\equiv\text{N}$) и др. Тройная углеродная связь соответствует одной σ -связи и двум π -связям. Это валентное состояние (sp -гибридизация) возникает при смешивании одного s -электрона с одним p -электроном, после чего они образуют две гибридные орбитали, имеющие вид асимметричных гантелей. Эти орбитали участвуют в образовании σ -связей, угол между которыми 180° . Два другие электрона образуют упомянутые π -связи. В последние десятилетия синтезирован карбин, полинитовая ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$) и поликумулевая ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$) разновидности которого представляют собой совокупность цепочек углеродных sp -атомов [1, 3, 6, 17–24].

Таким образом, в углеродных материалах могут реализовываться два основные типа ковалентных связей: σ и π . Первые образуются за счет перекрытия электронных облаков в направле-

ний связей. Связь, образующаяся за счет бокового перекрытия p -орбиталей перпендикулярно линии связей, называется π -связью. Она менее прочна, чем σ -связь, поскольку перекрытие электронных орбиталей при π -связях слабее. Именно поэтому связь C=C прочнее связи C–C не в 2 раза, а меньше. Таким образом, связи в соединениях с sp^3 -гибридизацией – это четыре σ -связи, для sp^2 -гибридизации это три σ -связи и одна π -связь, а при sp -гибридизации – две σ - и две π -связи [1, 3, 6, 12, 14].

1.2. О КЛАССИФИКАЦИИ АЛЛОТРОПОВ УГЛЕРОДА

Гибридизация углеродных атомов положена в основу схемы классификации углеродных аллотропов, предложенной в работе [25] (рис. 1.1, 1.2). По схеме, каждое из трех основных валентных состояний характеризует определенную и единственную аллотропную форму (см. рис. 1.1): sp^3 -гибридизация соответствует алмазу ($3D$ -структура); sp^2 -гибридизация – слоевому графиту ($2D$ -структура); sp -гибридное состояние – линейно-цепочечному карбину ($1D$ -структура). Согласно этой схеме, фуллерены должны иметь нулевую размерность (относятся к квазинуль-мерным аллотропам – $0D$), а нанотрубки являются квазиодномерными ($1D$) аллотропами. Другие формы элементарного углерода считаются переходными, и их разделяют на две большие группы – смешанные и промежуточные формы. К первой группе относят формы со смешанным ближним порядком из более или менее случайно организованных атомов углерода различной гибридизации. Вторая группа объединяет промежуточные формы углерода (см. рис. 1.1). Степень гибридизации углеродных атомов в них промежуточная – sp^n , где n – дробное число: $1 < n < 3$. Эту группу в свою очередь разделяют на две подгруппы. Первая, с $1 < n < 2$, включает углеродные моноциклы. Вторая объединяет углеродные фазы с $2 < n < 3$: различные замкнуто-каркасные структуры, такие как фуллерены и углеродные нанотрубки [25]. В зависимости от электронных конфигураций sp^n -атомов углерода общая схема классификации углеродных аллотропов может быть представлена конфигурационной диаграммой (см. рис. 1.2) [25].

Недостатком этой схемы классификации является то, что точки на конфигурационной диаграмме не имеют однозначного смысла, поскольку их можно трактовать как задающие соотношение атомов углерода, находящихся в состоянии sp -, sp^2 - и sp^3 -гиб-

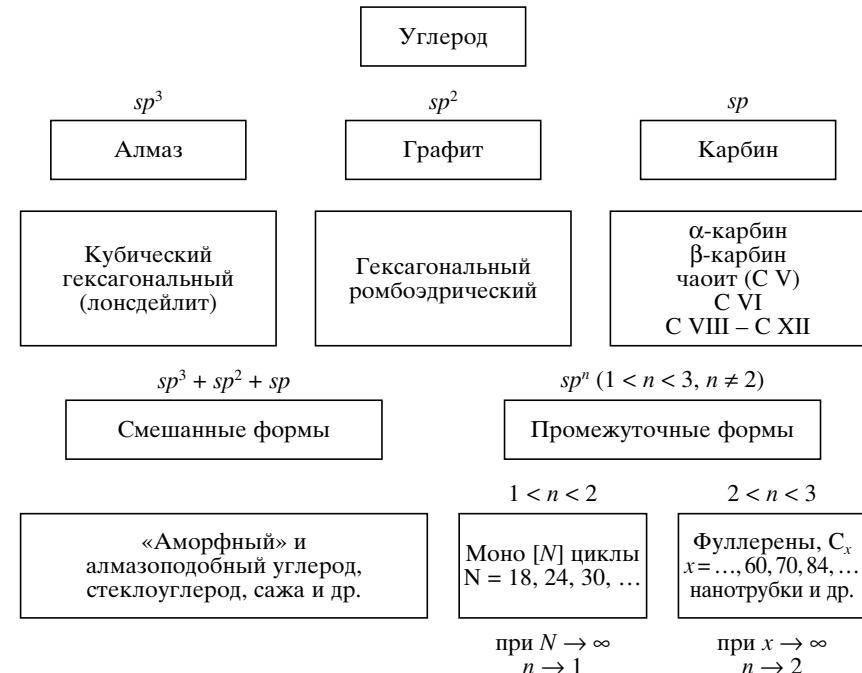


Рис. 1.1. Схема классификации углеродных материалов в зависимости от степени гибридизации составляющих их атомов [25]

ридизации, либо как информацию об «усредненной» степени гибридизации всех атомов, входящих в состав какого-либо углеродного материала. Однако многие углеродные материалы содержат атомы углерода не только в sp -, sp^2 - и sp^3 -, но и в промежуточных состояниях sp^n . Например, в фуллерене C_{70} имеется пять различных атомных позиций, соответствующих различным типам гибридизации, и для подобных структур схема [25] не работает.

Для описания указанных углеродных материалов предложено [26] модифицировать схему [25], разделив ее на две взаимодополняющие классификационные схемы: во-первых, схему, описывающую структурные состояния углеродных аллотропов, во-вторых, схему, классифицирующую возможные состояния гибридизации отдельного углеродного атома в различных соединениях. Для построения первой диаграммы предлагается абстрагироваться от возможности существования различных (не дискрет-



Рис. 1.2. Конфигурационная диаграмма аллотропных форм углерода по схеме классификации [25]

ных) промежуточных состояний гибридизации углеродных атомов и считать, что структурных состояний только три. При этом предлагается структурное состояние отдельного атома определять по количеству ковалентных связей, которые он образует в соответствующей структуре или, что то же самое, по количеству атомов в первой координационной сфере (2, 3 или 4). Тогда любая точка на такой тройной диаграмме для соответствующей структурной модификации даст однозначную информацию о соотношении атомов углерода, образующих ковалентные связи с двумя, тремя или четырьмя соседними атомами (рис. 1.3).

Вторую диаграмму состояния необходимо ввести для классификации состояний, в которых может находиться отдельный атом углерода (рис. 1.4). Различия в гибридизированных состояниях заключаются в разном взаимном пространственном расположении четырех орбиталей и их размере. Поэтому класси-



Рис. 1.3. Схема структурной классификации [26] углеродных материалов по количеству соседних атомов в первой координационной сфере или по соотношению атомов образующих в материале 2, 3 или 4 ковалентных связи (курсив — гипотетические структуры)

фикационная схема должна однозначно задавать эту конфигурацию. Если допустить, что размеры орбиталей не являются независимыми переменными и принять в качестве ориентации одной из орбиталей ось z , то для описания ориентации трех остальных орбиталей (относительно основной) в сферической системе координат достаточно шести переменных: $\Phi_{(1)}, \theta_{(1)}, \Phi_{(2)}, \theta_{(2)}, \Phi_{(3)}, \theta_{(3)}$ (см. рис. 1.4). Поэтому воспользоваться для ее построения традиционной диаграммой [25] невозможно. Упростить классификацию в этом случае можно, если рассмотреть атом углерода в состоянии, промежуточном между тремя основными. Действительно, можно представить переходы $sp \rightarrow sp^2$, $sp \rightarrow sp^3$, $sp^2 \rightarrow sp^3$ и обратные переходы. В процессе пе-

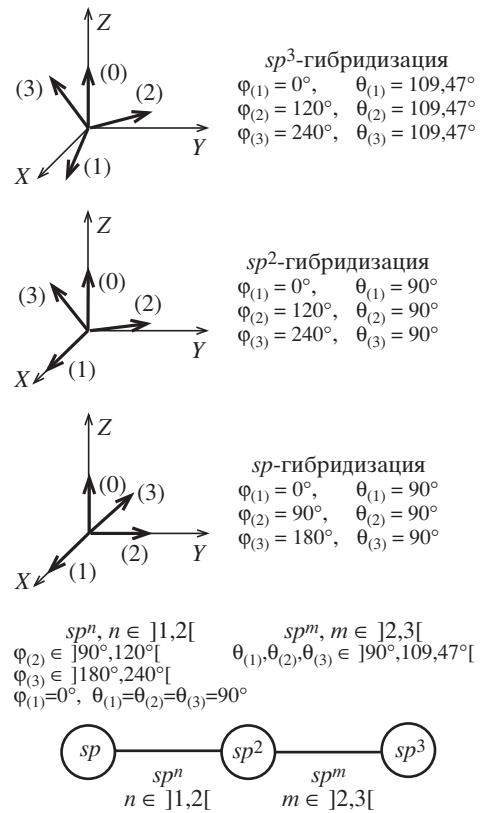


Рис. 1.4. Схема классификации гибридизированных состояний углеродных атомов в различных соединениях [26]

реходов углы между орбиталями могут принимать разные значения, и сам переход осуществляется по различным траекториям в пространстве шести переменных. Однако, если за основу принять форму орбиталей, то возможно упрощение. Орбитали могут иметь форму симметричной либо асимметричной гантели, в состоянии sp две орбитали симметричные и две асимметричные, в состоянии sp^2 одна симметричная и три асимметричные, в состоянии sp^3 все орбитали асимметричны. Поэтому промежуточные состояния атомов можно разделить на два класса – состояния с одной симметричной орбиталью и состояния, в которых симметричных орбиталей нет. Тогда к первому классу относятся [26] состояния, промежуточные между sp и sp^2 , ко второму – между sp^2 и sp^3 . В результате диаграмма классификации атомных состояний в упрощенном варианте должна быть линейной (см. рис. 1.4).

Предложенная схема [26] позволяет классифицировать все известные на сегодня структурные разновидности углеродных материалов – карбон, графит, алмаз, фуллерены, нанотрубки, технические материалы (углеродные волокна, коксы, сажи и др.), новые структурные модификации (пиподы, фуллереновые конденсаты и полимеры, графаны, нанотрубочные полимеры, глиттер и хонекомб структуры, клатраты, кубан и др.). Кроме

того, с ее помощью можно предсказывать новые углеродные nanoструктуры и фазы [26].

Далее будут кратко рассмотрены основные сведения по наиболее известным кристаллическим и наноаллотропам углерода.

1.3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

В этом разделе приведены основные сведения по наиболее известным кристаллическим аллотропам углерода.

1.3.1. Алмаз и другие углеродные sp^3 -аллотропы

Из атомов в состоянии sp^3 -гибридизации состоит алмаз (и ряд его политипных разновидностей), а также теоретически предсказанные углеродные материалы – суперкубан и ректангулан.

Алмаз. Все атомы в кристаллах алмаза образуют четыре эквивалентные ковалентные σ -связи с соседними атомами и находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Угол между любой парой C–M-связей составляет $109,47^\circ$. Формально структуру алмаза можно рассматривать как совокупность двух совмещенных идентичных гранецентрированных кубических решеток, смешенных одна относительно другой вдоль диагонали куба на расстояние $1/4$ длины диагонали. В результате образуется гранецентрированная решетка с базисом, содержащим два углеродных атома с координатами $(0, 0, 0)$ и $(1/4, 1/4, 1/4)$; постоянная решетки алмаза $a = 0,356$ нм. На каждую элементарную кубическую ячейку алмаза приходится по восемь атомов. Каждый атом в кристаллах алмаза имеет четырех ближайших соседей и 12 соседей во второй координационной сфере.

Лондейлит. Кроме алмаза, среди sp^3 -аллотропов углерода существует ряд гексагональных политипов, из которых наиболее известен лондейлит. Его ячейка гексагональная, с параметрами $a = 0,251$ нм и $b = 0,417$ нм (рис. 1.5).

Суперкубан. Структура суперкубана предложена в работе [27]. Предполагается, что эта фаза может быть получена при полимеризации кубановых C_8H_8 молекул [28, 29] (рис. 1.6). В суперкубане углеродные атомы находятся в состоянии, близком к sp^3 -гибридизации, образуя по четыре ковалентные связи с соседними атомами, однако углы между этими связями не одинаковы и для трех связей составляют 90° (см. рис. 1.6) [27, 30]. Согласно теоретическим расчетам [31], структура суперкубана может

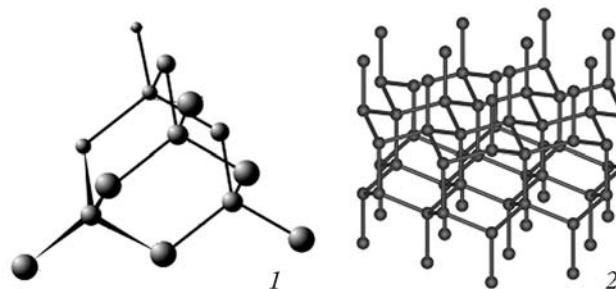


Рис. 1.5. Фрагменты кристаллических структур алмаза (1) и лонсдейлита (2)

быть сильно деформирована по сравнению с «идеальной», предложенной авторами [27, 30, 32]. В частности, отклонение углов между C–C-связями может достигать 15° . Элементарная ячейка суперкубана кубическая с постоянной решетки $a = 0.489$ нм [4], содержит 16 атомов [1, 4, 5]. Теоретическая плотность суперкубана $\rho \sim 2.7\text{--}2.9$ г/см 3 [30, 32], что больше плотности графита ($\rho = 2.2$ г/см 3) и примерно в 1.25 раза меньше плотности алмаза ($\rho = 3.5$ г/см 3).

Ректангулан. Эта углеродная фаза была предложена в работе [33]. Особенность ее структуры такова, что каждый атом имеет по четыре соседних атома и образует с ними ковалентные связи, причем, в отличие от суперкубана, только между двумя из них угол будет составлять 90° (см. рис. 1.6). Пространственная группа симметрии ректангулана $I4/mmm$, параметры элементарной ячейки по результатам расчетов методами молекулярной

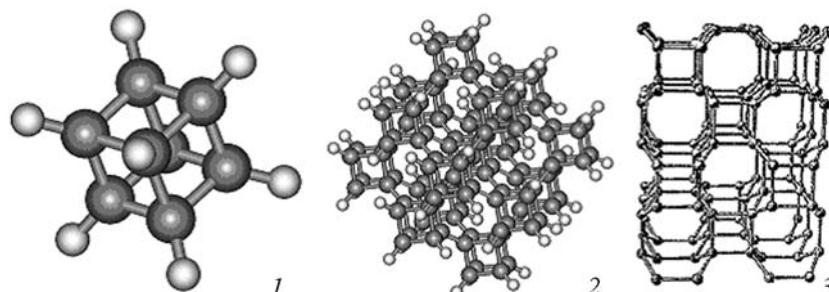


Рис. 1.6. Молекула кубана C_8H_8 [30], кластер $C_{120}H_{56}$ со структурой углеродного каркаса суперкубана [30] и фрагмент решетки регтандулана [32]

механики $a = 0.428$ нм и $c = 0.254$ нм, по данным *ab initio* расчетов $a = 0.434$ нм и $c = 0.249$ нм [33]. Плотность ректангулана близка к таковой для кубического алмаза. Кроме существования собственно ректангулана теоретически предсказана возможность существования ряда политипов со структурами, промежуточными между структурой ректангулана и лонсдейлита [33].

1.3.2. Графиты

Из атомов в состоянии sp^2 -гибридизации состоит ряд углеродных фаз, имеющих как слоистые структуры (графит, 2D-углеродные сети), так и трехмерную (жестко связанные) структуру: металлический углерод, 3D-графит.

Слоистые sp^2 -фазы. Графит. Кристаллы графита состоят из графеновых слоев, упорядоченных в стопки. В графеновых слоях sp^2 -атомы углерода располагаются в вершинах правильных шестиугольников (гексагонов C_6). Каждый атом углерода в графите соединен прочными ковалентными связями с тремя соседними атомами, образуя три σ -связи. Валентные делокализованные π -электроны каждого атома углерода, перекрываясь, образуют дополнительную π -связь. Делокализация π -электронов в графеновых слоях придает электрическим и оптическим свойствам графита металлический характер. Расстояние между углеродными атомами в графеновых слоях равно стороне шестиугольника 0.1422 нм. Элементарная ячейка графенового слоя содержит два атома, векторы элементарных трансляций $|\vec{a}|$ $|\vec{b}|$ нм, угол между ними 120° [1–14].

Существуют две основные трехмерные структурные разновидности графита – гексагональная и ромбоэдрическая, различающиеся порядком чередования графеновых слоев в кристаллах. Соседние слои в кристаллах графита сдвинуты друг относительно друга на величину межатомного расстояния в слое так, что половина атомов одного слоя находится над центрами гексагонов другого слоя, а вторая половина атомов в соседних слоях находится друг напротив друга, т. е. порядок чередования слоев $ABABAB\dots$ Элементарная ячейка гексагонального графита содержит четыре атома и имеет период трансляции в направлении кристаллографической оси c , равный двум межплоскостным расстояниям.

В кристалле ромбоэдрического графита последовательность графеновых слоев $ABCABCABC\dots$ Возможно существование и других политипов графита, отличающихся порядком чередова-

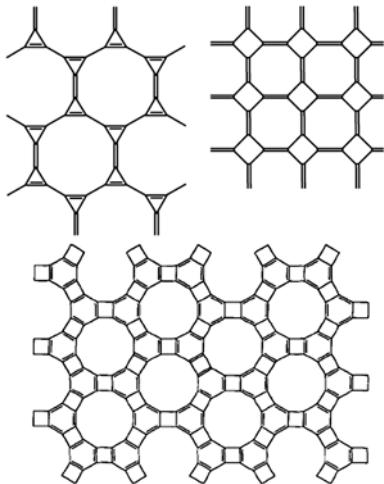


Рис. 1.7. 2D-углеродные сети из sp^2 -гибридизированных атомов [34, 35]

тируются слои. В природном графите гексагональная и ромбоэдрическая модификации обнаруживаются в пропорции 85–90 % на 10–15 %, причем при высокотемпературной обработке ромбоэдрическая структура переходит в гексагональную. При графитообразовании из неупорядоченного углерода формированию кристаллов графита предшествует образование ряда промежуточных форм, термодинамически менее устойчивых и называемых

турбостратными. Возможны фазовые переходы турбостратного углерода в графит (при нагревании) и наоборот (при размоле и облучении нейтронами) [1–14].

Слоистые sp^2 -фазы. 2D-графеновые сети. Теоретический анализ возможной структуры слоев, состоящих только из углеродных sp^2 -атомов, показал возможность существования ряда структурных разновидностей графеновых сетей [34–36]. На рис. 1.7 приведены примеры таких двухмерных сетей, предложенных в работах [34, 35]. Из двухмерных графеновых сетей возможно формирование кристаллов с трехмерно-упорядоченной слоевой структурой [34–36].

3D-углеродные сети. Первая трехмерная жесткосвязанная углеродная структура была предложена еще в 1946 г. [37, 38]. Предложены [39, 40] трехмерные сети углеродных sp^2 -атомов, состоящие из регулярно сшитых гофрированных слоев ортогональных полиеновых цепочек (рис. 1.8). Предполагается, что такая структура должна обла-

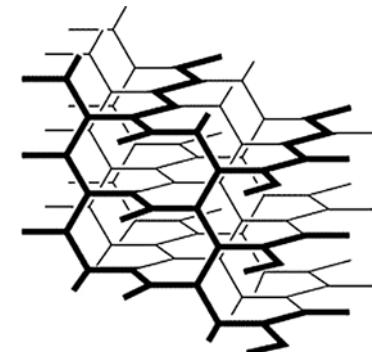


Рис. 1.8. 3D-углеродная структура из sp^2 -гибридизированных атомов («металлический углерод») [40]

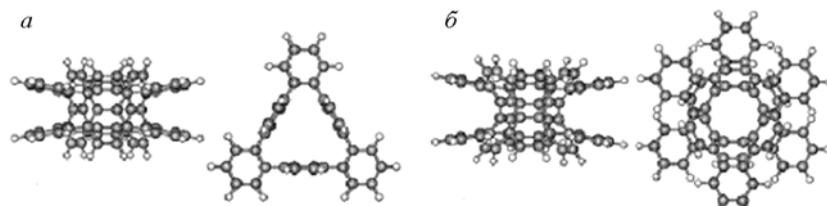


Рис. 1.9. Структура кластеров $\alpha_{1,1}$ (а) и $\alpha_{1,2}$ (б) фаз 3D-графита [30]

дать металлическими свойствами [39, 40]. Недавние исследования структуры трехмерных углеродных фаз, состоящих только из sp^2 -атомов углерода, показали возможность устойчивого существования целого класса таких структур, названных 3D-графитами [30]. Геометрически оптимизированные 3D-графитовые кластеры представлены на рис. 1.9.

1.3.3. Карбин и карбиноиды

Карбин – третья аллотропная модификация углерода, в которой атомы находятся в состоянии sp -гибридизации [1, 19, 24]. На возможность существования такой структуры указывал еще Д.И. Менделеев [41].

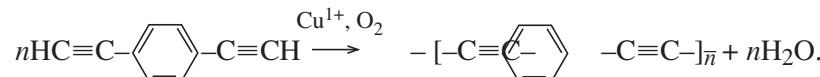
Первая попытка синтезировать одномерный полимер углерода была сделана Байером (Bayer) в конце 1885 г. Однако полученные им соединения оказались неустойчивыми. Поэтому Байер постулировал невозможность получения цепочкоподобного полимера углерода [42, 43]. Эти результаты на длительное время снизили интерес ученых к решению задачи синтеза карбина и карбиноидных материалов. Исследования возобновились после открытия сложных органических молекул в грибах и некоторых растениях, фрагментами которых были протяженные цепи углеродных sp -атомов.

Новые попытки синтеза увенчались некоторым прогрессом. Бехман (Bohlmann) в 1953 г. и Джонс (Jones) в 1960 г. с соавторами получили sp -цепи, состоящие из 10 атомов, а затем Вальтон (Walton) с соавторами (1973 г.) синтезировал цепи из 16 атомов [19].

Успешный синтез третьей аллотропной формы углерода был выполнен в СССР Ю.П. Кудрявцевым, А.М. Сладковым, В.И. Касаточкиным и В.В. Коршаком в 1960 г. Новая форма по-

лучила название карбин (*carbyne*). По общему признанию, это название неудачно из-за существования аналогичного термина, принятого IUPAC, для обозначения органического центрированного углеродом трирадикала. Однако термин «*carbyne*» продолжает широко использоваться исследователями, работающими в области химии и физики углерода.

Возможный путь синтеза был обнаружен при исследовании следующей окислительной реакции полимеризации:



Поскольку ацетилен можно рассматривать как молекулу, состоящую из двух $\equiv\text{C}-\text{H}$ -фрагментов, то было предположено, что такая реакция возможна и для него. Действительно, исследования этой возможности в итоге завершились открытием третьей (линейной) аллотропной формы углерода [19].

Поиск путей синтеза карбина другими способами продолжается. Наиболее перспективным представляется усовершенствование методик получения карбина в результате конденсации углеродного пара, выделяемого при испарении графита лазером [19, 44, 45], а также при распылении углерода при бомбардировке поверхности графита ионами [46].

Структура карбина представляет собой углеродные цепочки, располагающиеся параллельно друг другу и связанные между собой вандерваальсовыми связями. Считают, что карбин существует в двух изомерных формах: полииновой (чередование одинарных и тройных связей) [1]: ... $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$... (т. н. α -карбин) и поликумуленовой (все связи двойные) ... $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$... (β -карбин).

Однако делокализация двух π -электронов при образовании связей затрудняет дифференциацию этих форм. Стираются различия в физических характеристиках одинарных и тройных связей. В результате межатомные расстояния в цепочках в среднем составляют 0.139 нм (особенно это характерно для середины длинной полиеновой цепи). Межцепочечные расстояния 0.295 нм [1]. Параметры кристаллической решетки ромбоэдрических α - и β -карбинонов составляют $a = 0.508$ нм, $c = 0.780$ нм и $a = 0.476$ нм, $c = 0.258$ нм соответственно [24].

Возможно существование политипов карбина, различающихся относительным расположением друг относительно друга

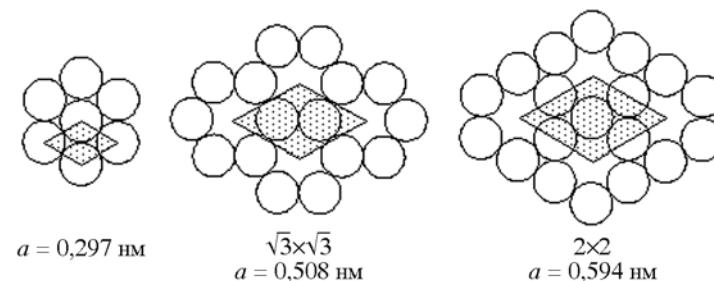


Рис. 1.10. Возможные способы двухмерной упаковки углеродных цепочек в карбинах, вандерваальсовый диаметр углеродной цепочки 0.3 нм [47]

параллельных углеродных цепочек, и теоретически их возможное число неограничено. Примеры возможной ориентации [47] углеродных цепочек – в сечении, перпендикулярном их оси, представлены на рис. 1.10.

Получение макроскопического количества этого материала по реакции полимеризации весьма затруднено, так как кроме образования цепочек карбина между ними возникают ковалентные связи и присутствуют группы атомов не цепочной структуры. Поэтому все синтезированные материалы являются карбиноидами, и их нельзя считать карбином в чистом виде [18–20, 23, 24]. Существует феноменологическая модель устройства карбиноидов, по которой в их структуре имеются углеродные цепочки с различающимся числом углеродных атомов и жесткие боковые связи между параллельными цепочками, усиливающие довольно слабые вандерваальсовые связи [48, 49].

Наиболее близки к структуре идеального карбина материалы, получаемые при конденсации углеродного пара в контролируемых условиях – в вакууме или инертном газе. В результате формируются длинные углеродные цепи, заканчивающиеся стабилизирующими органическими группами или атомами и собранные вандерваальсовыми связями в параллельные жгуты [44–46].

Возможная структура кристаллов идеального карбина исследовалась теоретически [50]. Установлено, что кристаллы идеального карбина должны состоять из поликумуленовых цепочек, сгруппированных в гексагональные жгуты. Соседние поликумулевые цепочки в жгутах сдвинуты друг относительно друга на 1/3 межатомных расстояний в цепочках. Примитивная элементарная ячейка кристаллов идеального карбина должна

быть тригональной, иметь объем 0.0146 нм^3 и содержать один углеродный атом. Параметры элементарной ячейки $a = b = c = 0.3580 \text{ нм}$, $\alpha = \beta = \gamma = 118.5^\circ$, пространственная группа симметрии $P\bar{3}m1$. Однако сравнение энергий связей поликумуленовых гексагональных жгутов для случайного и периодического относительных сдвигов цепей в жгуте показало, что разница между ними составляет всего лишь 0.1 % от абсолютного значения удельной энергии связей. Устойчивость структур и возможности их взаимной трансформации были оценены определением высоты потенциального барьера, преодолевая который можно трансформировать структуру жгутов карбина из хаотической в периодическую и наоборот. В результате установлено, что значение энергии теплового колебания жгутов, состоящих из цепочек длиной 100 атомов, при комнатной температуре ($T = 300 \text{ К}$) на три порядка превышает величину, характеризующую потенциальный барьер. Поэтому карбиновые жгуты, состоящие из цепочек нанометрового размера, не будут иметь трехмерную упорядоченность – цепи в жгутах могут совершать хаотические тепловые колебания на расстояния, превышающие расстояния между узлами кристаллической решетки.

Стабилизировать такую структуру можно добавкой атомов примесей и образованием между цепочками прочных ковалентных связей. Именно такие карбиноподобные материалы синтезированы [23, 44, 51]. Оценочные расчеты показали, что трехмерно-упорядоченная идеальная структура карбиновых жгутов, состоящих из цепочек длиной порядка 100 атомов, будет устойчивой при $T < 10 \text{ К}$. Для устойчивой упорядоченной структуры жгутов при комнатной температуре необходимо, чтобы цепи, составляющие жгуты, имели длину более $0.5 \text{ мкм} (> 3000 \text{ атомов})$. С учетом того, что в материалах, синтезированных к настоящему времени, максимальная длина прямых, без изгибов и межцепочечных связок, карбиновых цепочек составляет менее 100 атомов [23], неудивительно, что трехмерно-упорядоченные кристаллы идеального карбина экспериментально не обнаружены.

Таким образом, для синтеза монокристаллов идеального карбина, устойчивых при комнатной температуре, необходимо добиться синтеза карбиновых цепочек микрометрового размера. Возможность же существования карбина при температурах 2800–3500 К, предполагаемая в работах [52, 53], представляется маловероятной. Этот вывод хорошо согласуется с результатами работы [54], в которой экспериментально установлено, что при

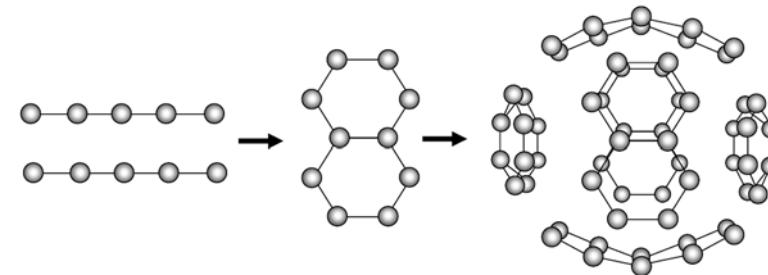


Рис. 1.11. Возможный механизм формирования фуллеренов из фрагментов карбиновых цепей [23]

кристаллизации жидкого углерода в квазивакуумных условиях при температурах порядка 4800 К образуется только графит, тогда как следы других аллотропных модификаций не обнаружены. Кроме того, согласно [55], твердофазный переход графит–карбин не может реализоваться по крайней мере до температуры 3815 К.

Особенности структуры карбиновых материалов определяют их химические, термофизические, электрические, оптические и спектроскопические свойства, которые тщательно изучены [56–60]. Новое направление в исследовании карбина связано с потенциальными технологическими применениями интеркалированных соединений карбина, который может рассматриваться как квазикристаллическая структура с дальним порядком в направлении $(hk0)$, и коротким порядком в направлении $(00l)$ – параллельном цепям [21]. Ряд авторов, опираясь на модельные расчеты и экспериментальные результаты, считает, что углеродные цепи могут быть изогнуты и содержать петли, поэтому карбины могут формировать листовые структуры [61]. В этом случае число возможных структурных модификаций карбина возрастает на порядок. Гипотетическая возможность цепочек углеродных атомов преобразовываться в кольцевые структуры может служить [23] основой механизма формирования фуллеренов (рис. 1.11).

1.4. НАНОАЛЛОТРОПЫ УГЛЕРОДА

Синтез (1985 г. [62]) углеродных фуллеренов (каркасных кластеров углерода C_n) и нанотрубок (1991 г. [63]) – одно- или многослойных цилиндров, стенки которых образованы гексагонами C_6 – открыл современный этап в развитии представлений

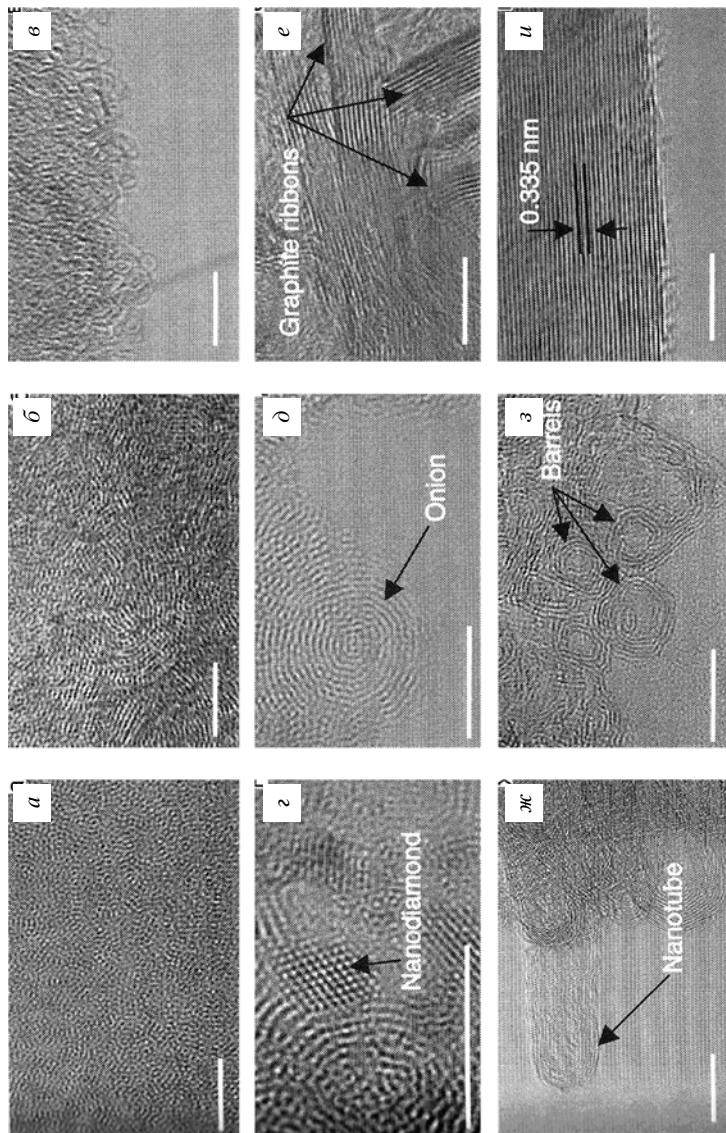


Рис. 1.12. Наноструктуры углерода:
 а – аморфный углерод, состоящий из случайно расположенных микропримесей графита; б – графитоподобный углерод, состоящий из фуллеренов; в – фуллероноподобный углерод, состоящий из многослойной структуры, состоящей из вложенных друг в друга полидральных кластеров; г – графитовые ленты; д – баррели – несовершенные цилиндрические нанотрубки и бочкообразные наночастицы; е – баррели – цепородочный графт [79]

Таблица 1.1. Характеристические размеры основных наноаллотропов углерода

| Тип наноаллотропов | Атомная модель | Характеристический размер |
|-------------------------|----------------|---|
| Фуллерены | | Минимальный фуллерен C ₂₀ Наиболее стабильный фуллерен C ₆₀ |
| Онионы | | Внешний диаметр 10–100 нм, внутренний диаметр 0.7–1.0 нм (~C ₆₀) |
| Нанотрубки | | Диаметры: типичные 1–10 нм, интервал: от 0.4 до 100 нм. Длина: типичная 50–100 нм, интервал 1 нм – несколько мкм |
| Многостенные нанотрубки | | Длина 10–100 нм, внешний диаметр 2.5–30 нм |
| Связки нанотрубок | | Обычно 10–100 (до тысяч) нанотрубок в связке. Длина – до нескольких десятков мкм |
| Графеновая сетка | | 10–15 нм |
| Наноалмазы | | От 1.8 до 4–5 нм |

об аллотропии углерода и инициировал постановку многочисленных экспериментальных и теоретических работ по поиску и получению новых наноразмерных форм (nanoаллотропов) углерода. Далее кратко суммированы основные сведения о наиболее известных нано-аллотропах углерода, часть микрофотографий из которых приводятся на рис. 1.12, а их характеристические размеры суммированы в табл. 1.1.

1.4.1. Фуллерены

Фуллерены – молекулярные формы sp^2 -углерода, составляют один из наиболее интересных и исследованных классов наноаллотропов углерода [64-77]. Эти т. н. полые квазинуль-мерные ($0D$) системы представляют собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные трехкоординированными sp^2 -атомами углерода. Для существования таких замкнутых многогранников, построенных из n вершин и имеющих только пяти- и шестиугольные грани, согласно теореме Эйлера, необходимо наличие 12 пятиугольных граней и $(n/2 - 10)$ шестиугольных граней. Иными словами, структурными блоками «классических» углеродных фуллеренов выступают пяти- и шестичленные кольца – пентагоны C_5 и гексагоны C_6 .

Наиболее известный стабильный фуллерен C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра симметрии I_h , где углеродные атомы образуют многогранник, состоящий из 20 гексагонов C_6 и 12 пентагонов C_5 (рис. 1.13). Поскольку каждый C-атом фуллерена C_{60} принадлежит одновременно двум гексагонам C_6 и одному пентагону C_5 , то все атомы углерода в C_{60} эквивалентны. При этом двойные связи $C=C$, общие для двух гексагонов, имеют длины 1.39 Å, тогда как длины ординарных связей C–C, общих для гексагона и пентагона, равны 1.

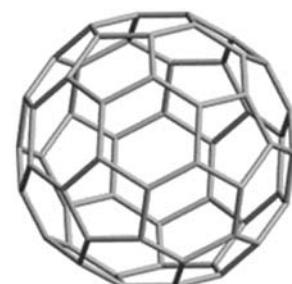


Рис. 1.13. Атомная модель фуллерена C_{60}

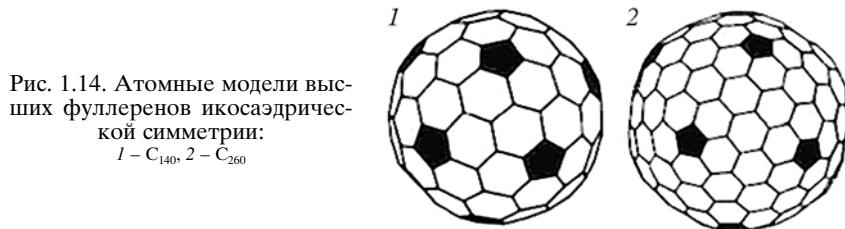


Рис. 1.14. Атомные модели высших фуллеренов икосаэдрической симметрии:
1 – C_{140} , 2 – C_{260}

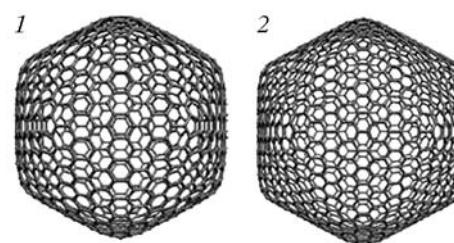


Рис. 1.15. Атомные модели высших (т. н. «гигантских») фуллеренов икосаэдрической симметрии с полигональной «огранкой»:
1 – C_{960} , 2 – C_{1500}

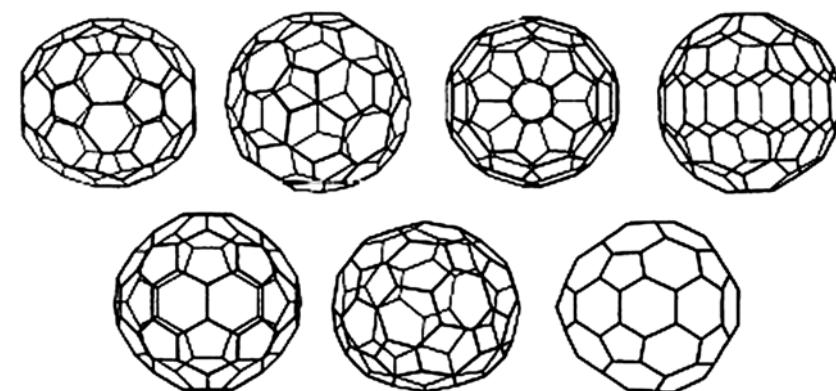


Рис. 1.16. Атомные модели семи изомеров фуллерена C_{80}

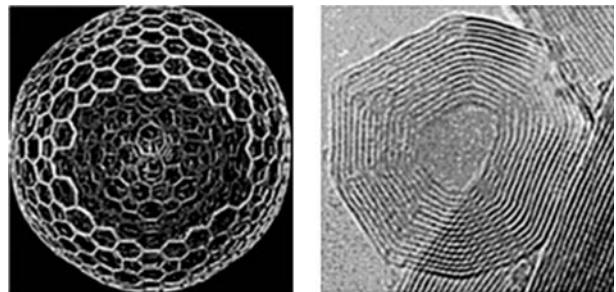


Рис. 1.17. Атомная модель и микрофотография многооболочечного фуллерена (ониона)

гональную «огранку» (рис. 1.15). Для высших фуллеренов имеются многочисленные изомерные формы (рис. 1.16). Некоторые низшие фуллерены будут рассмотрены в главе 3.

Фуллерены могут иметь как одну, так и несколько углеродных оболочек, «вложенных» друг в друга. Пример многооболочечного фуллера (т. н. ониона) представлен на рис. 1.17.

Фуллерены могут как взаимодействовать с различными атомами, молекулами и комплексами «снаружи» своей оболочки (образуя экзофуллерены), так и включать атомы и молекулы внутрь своего углеродного каркаса. Такие системы получили название эндофуллеренов (рис. 1.18). Как «чистые» фуллерены, так и различные эндо- или экзо-производные фуллеренов могут формировать кристаллические решетки – фуллериты (фуллериды – рис. 1.19 и 1.20), обладающие интересными физико-химическими свойствами.

В настоящее время известно много способов синтеза фуллеренов. Первые фуллерены выделили из конденсированных паров графита, полученных лазерным облучением графитовых образцов. Фуллерены синтезируют также в процессе сжигания графитовых электродов в электрической дуге в инертной атмосфере, при сжигании углеводородов предложен ряд химических методов их получения. Кроме синтетических фуллеренов есть свидетельства об обнаружении фуллеренов в метеоритных веществах, а также в ряде геологических пород (минеральные фуллерены) [78]. Более подробно способы синтеза и свойства фуллеренов изложены в обобщающих работах [64–77].

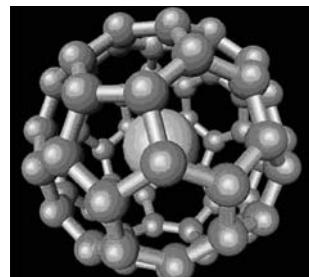


Рис. 1.18. Атомная модель эндофуллера: атом-«гость» внутри оболочки фуллера C_{60}

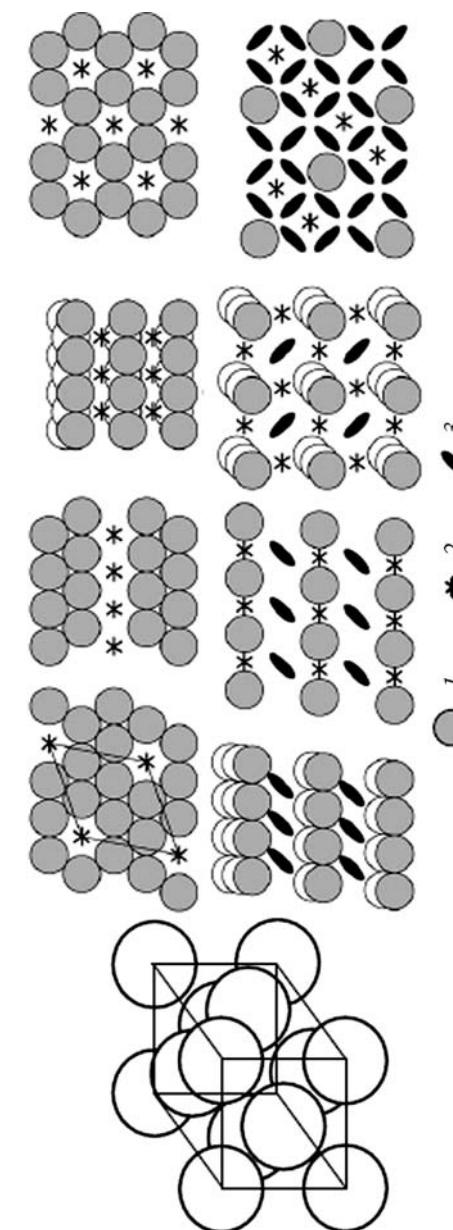


Рис. 1.19. Фрагмент кристаллической структуры кубического фуллера C_{60} (слева) и мотивы упаковок в молекулярных кристаллах производных C_{60} (справа):
1 – фуллерен C_{60} , 2 – молекула растворителя, 3 – «молекула-гость» [74]

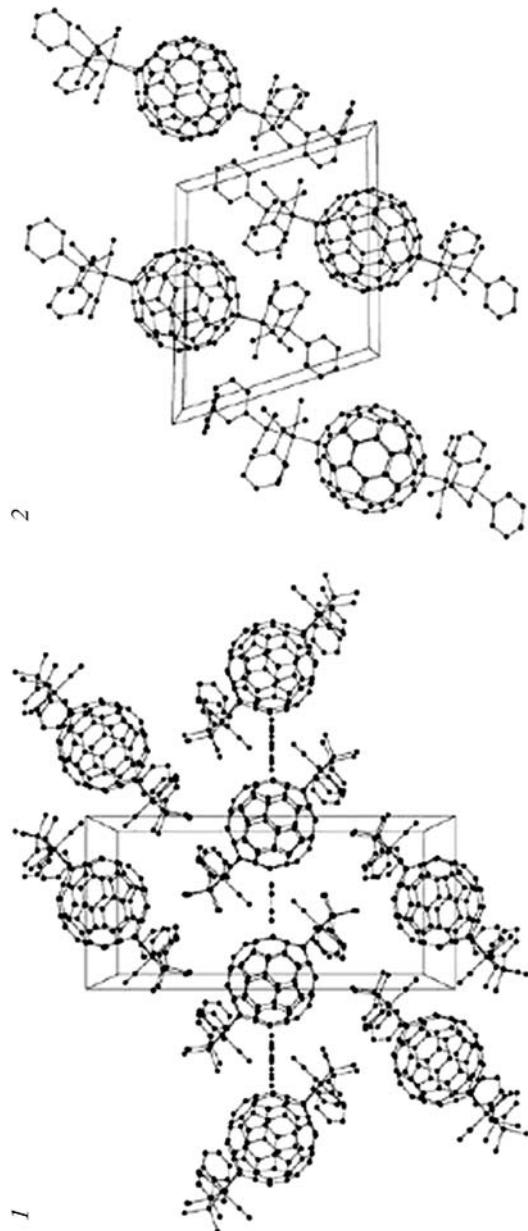


Рис. 1.20. Фрагмент кристаллической упаковки в кристаллах:
1 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]C_6H_6$, 2 – $C_{60}[Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]_2C_6H_6$ [74]

1.4.2. Нанотрубки

Одним из наиболее интересных групп sp^2 -наноаллотропов углерода являются нанотрубки (НТ) – полые протяженные (квазиодномерные) наноструктуры цилиндрической морфологии, стенки которых образованы гексагонами C_6 .

После открытия (1991 г. [63]) углеродных трубок и успехов в развитии методов их синтеза предложен (и частично реализован) широкий спектр их технических и технологических приложений. Например, нанотрубки оказались чрезвычайно привлекательными материалами для сверхминиатюрных элементов наноэлектроники, атомно-силовой микроскопии, полевых и электронных эмиттеров, широко обсуждаются перспективы НТ как аккумуляторов газов (в частности водорода), газовых датчиков, нановибраторов, элементов наномашинерии и др. Широко обсуждается использование углеродных трубок в тонком химическом синтезе, биологии и медицине. Упомянутые технические приложения неорганических трубок основаны на их уникальных структурных, электронных, электромагнитных, механических и термодинамических свойствах [80–91].

При компьютерном дизайне атомной структуры и морфологии нанотрубок используют процедуру «свертки» атомных слоев графена. Из этих слоев «вырезают» атомные ленты, которые затем сворачивают в бесшовные цилиндры по схеме, представленной на рис. 1.21. Геометрические параметры трубок (которые, в зависимости от типа атомной конфигурации, делят на три

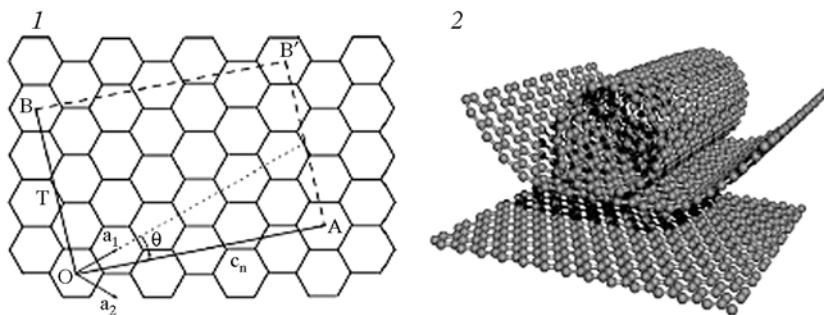


Рис. 1.21. Фрагмент графеновой сетки (1) (базисные a_1 , a_2 и хиральный c_h векторы, свертка осуществляется соединением точек О–А и В–В') схематическое изображение процедуры «свертки» сетки в бесшовный цилиндр (углеродную нанотрубку) (2)

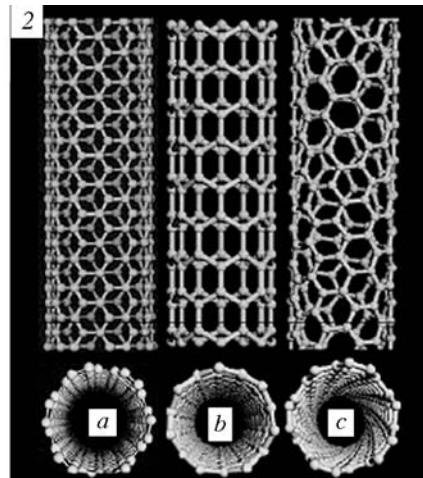
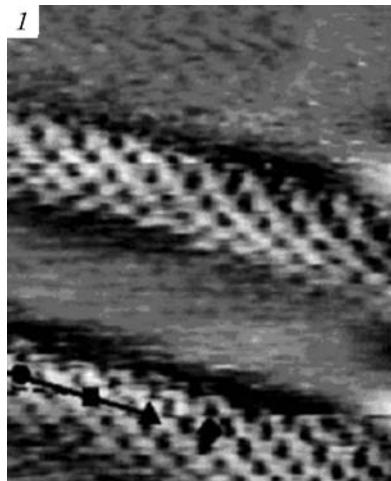


Рис. 1.22. СТМ изображение атомной структуры углеродных нанотрубок (1) и атомные модели основных конфигураций трубок (2):
а – armchair, б – zigzag, в – хиральная НТ

группы: нехиральные *armchair* (n, n), *zigzag* ($n, 0$) и хиральные (n, m) трубы – рис. 1.22) описывают при помощи базисных векторов исходного планарного слоя, вводя т. н. хиральные векторы $c_h = na_1 + ma_2$.

Кроме однослойных НТ, построенных по описанной процедуре, синтезировано семейство многослойных нанотрубок (рис. 1.23), представляющих собой систему коаксиальных однослойных нанотрубок. По виду поперечного сечения различают многослойные НТ типа русской матрёшки, свитка и папье-маше (см. рис. 1.23). Трубы могут быть открытыми с концов или замкнутыми (рис. 1.24). В качестве концевых структур нанотрубок могут выступать половинки фуллеренов, углеродные конусы или «шапочки» иной морфологии. Нанотрубки могут быть как изолированными, так и в виде «связок» (или «жгутов»), объединяющих сотни отдельных трубок, которые взаимодействуют за счет сил Ван-дер-Ваальса (рис. 1.25).

Нанотрубки могут выступать в виде «строительных» блоков для различных нанотубулярных кристаллов или «решеток из трубок» (рис. 1.26), а также входить в состав различных углерод-углеродных композитов. Некоторые типы таких материалов будут рассмотрены в главах 2–4. Отметим также, что нанотрубки

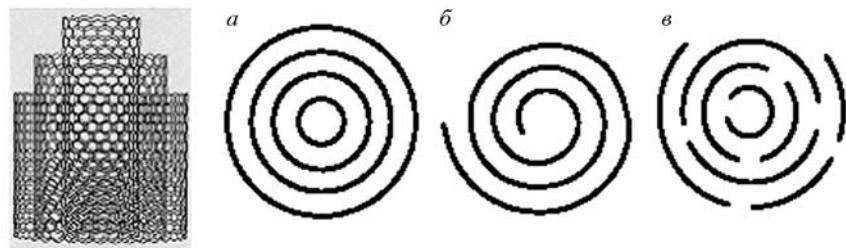


Рис. 1.23. Атомная модель многослойной нанотрубки и характерные сечения многослойных нанотрубок:
а – русская матрёшка, б – свиток, в – папье-маше

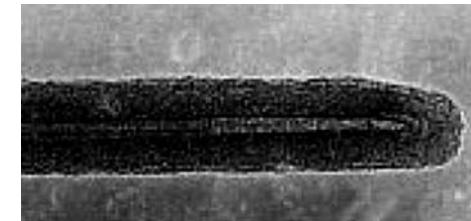


Рис. 1.24. Микрофотография и атомная модель замкнутых углеродных нанотрубок

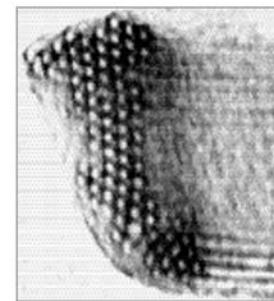
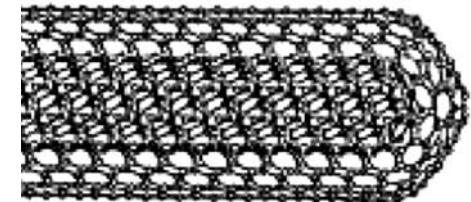


Рис. 1.25. Микрофотография и атомная модель пучка нанотрубок

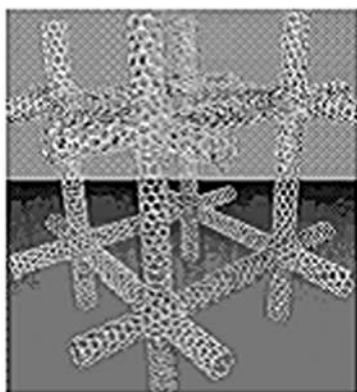


Рис. 1.26. Атомные модели решеток из трубок

могут формировать интересные «смешанные» наноструктуры с другими наноаллотропами углерода – фуллеренами (рис. 1.27). Эти структуры – нанотрубки (1D), в полости которых инкапсулирован упорядоченный одномерный ансамбль фуллеренов (0D) – в литературе часто называют пиподами (*peapods* – «горошины в стручках»).

Более подробные сведения о структуре, свойствах, методах синтеза и областях применения углеродных нанотрубок приводятся в работах [80–91].

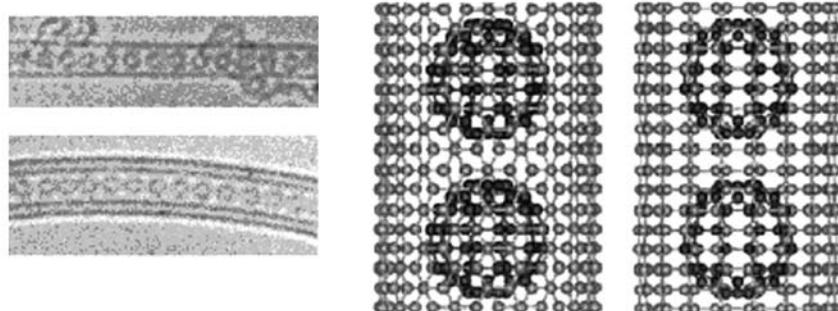


Рис. 1.27. микрографии пиподов: фуллерены C_{60} внутри одно- и двухслойных нанотрубок (слева) и модели атомного строения пиподов $C_{60}@(10.10)C$ -HT и $C_{60}@(9.9)C$ -HT (справа)

1.4.3. Графен

Упоминавшийся нами ранее графен (*graphene*) в последнее время привлекает значительное внимание в качестве самостоятельного sp^2 -наноаллотропа. Как известно, графен представляет собой монослой графита и состоит из sp -атомов углерода, образующих гексагональную двумерную кристаллическую решетку (рис. 1.28).

Графеновые пластинки могут быть получены при механическом воздействии на графит, когда проводят последовательное «отщепление» все более тонких слоев графита, пока не будет получен графитовый монослой (графен). Графен получают термическим разложением SiC; известен также ряд химических способов разделения графита на монослои – например под действием серной или соляной кислот [92–95]. Недавно предложен [96] чрезвычайно простой способ получения графена в слабощелочной среде: обычной дистиллированной воде с добавкой раствора аммиака. Повышение pH раствора приводит к увеличению электростатического заряда на поверхности углеродных «чешуек», которые начинают отталкиваться.

Интерес к графену в последние годы резко возрос в связи с возможностями его применения в углеродной спинtronике, в качестве материала спиновых клапанов, спиновых фильтров и др. (см. [97–101]). Указанные материаловедческие перспективы определены особенностями зон электронных (π) и дырочных (π^*) состояний графена, которые в прифермьевской области имеют конусообразную топологию и соприкасаются в точке Дирака

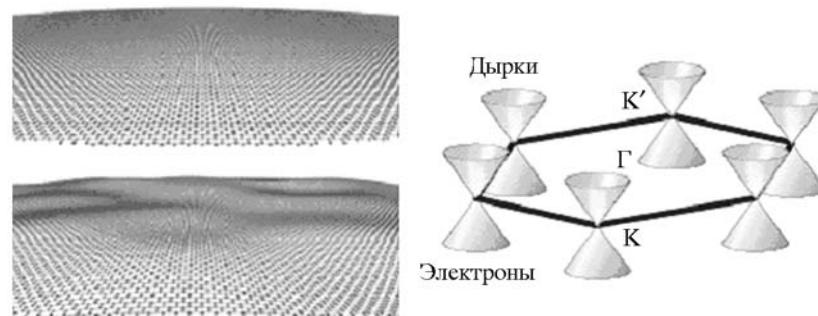


Рис. 1.28. Атомные модели «идеального» и «вспученного» графенов (слева) и топология электронных (π) и дырочных (π^*) зон графена (справа)

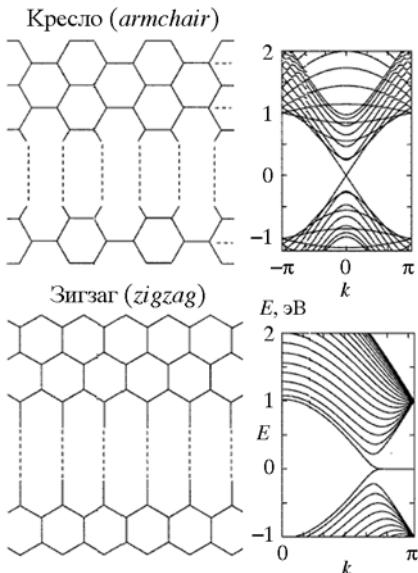


Рис. 1.29. Энергетические зоны графена при его «разрыве» по типам *armchair* и *zigzag* [102]

(см. рис. 1.28). Электронные состояния графена оказываются чрезвычайно чувствительными к различным воздействиям (например к структурным искажениям: локальному «вспучиванию» графенового листа, наличию структурных вакансий, краевых эффектов, примесных центров и др.), что позволяет манипулировать свойствами графена. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 1.29, где представлены энергетические зоны графена в компьютерном эксперименте его разрыва – с образованием краевых структур типа *armchair* и *zigzag* [102].

В результате спектр графеновой ленты содержит квазиплоскую прифермьевскую π (p_z) зону, локализованную на атомах, оформляющих *zigzag*-край ленты. Спиновое расщепление этой зоны приводит к возникновению локальных ММ на краевых атомах углеродной ленты, ответственных за ее парамагнетизм. Наоборот, для графеновой ленты с краями типа *armchair* такая зона не образуется. Сходная картина возникает в графене при образовании структурных вакансий. Пара- или ферромагнитное состояние графена может быть достигнуто при его электронном или дырочном додирковании. Более подробные сведения о свойствах графенов можно найти, например, в обзорах [98, 101, 103].

1.4.4. Другие sp^2 -наноаллотропы углерода

Помимо фуллеренов, нанотрубок и графена известно множество иных sp^2 -наноаллотропов, структура которых образована различными углеродными циклами (C_n). В составе этих наноаллотропов атомы углерода имеют трехкратную координацию и sp^2 электронную конфигурацию. Наиболее исследованы углеродные конусы, торы (рис. 1.30) а также семейство т. н. шварценов –

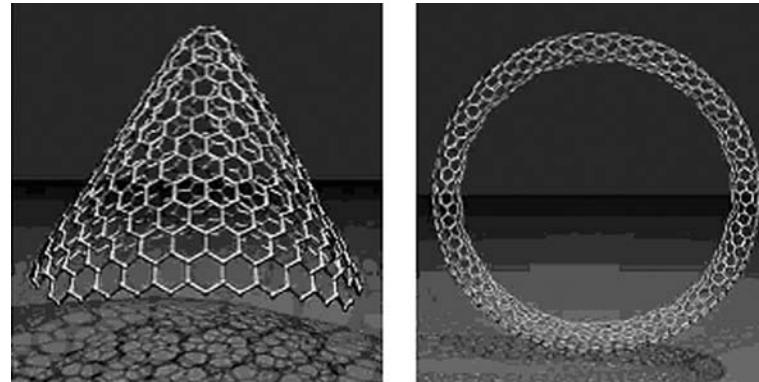


Рис. 1.30. Атомные модели углеродных конуса и тора [104]

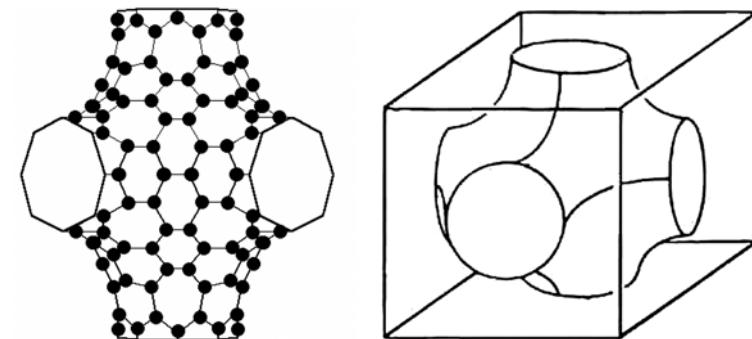


Рис. 1.31. Шварцен – фуллерен отрицательной кривизны и элементарная ячейка кубического шварцита – кристалла из шварценов

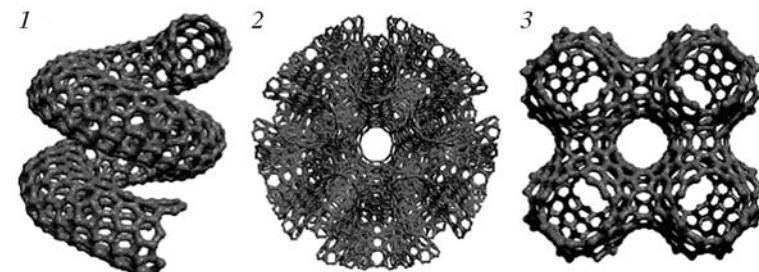


Рис. 1.32. Атомные модели:
1 – т. н. геликоидального графита (структура включает пентагоны C_5 , гексагоны C_6 и гептагоны C_7); 2 – квазипериодическая графитоподобная структура симметрии I_h с ориентацией по осям пятого порядка; 3 – периодическая графитовая структура, образованная при участии гексагонов C_6 и октагонов C_8 [104]

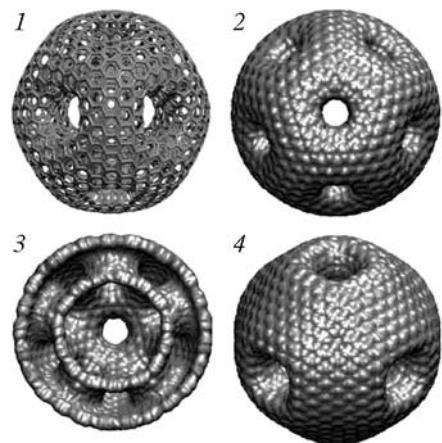


Рис. 1.33. Модели «фуллерено-целлюлов», содержащих гексагоны C_6 и гептагоны C_7 [104]

фуллеренов отрицательной кривизны, образуемых за счет встраивания в структуру графеновой сетки гептагонов C_7 , ответственных за образование участков с отрицательной кривизной. Шварцоны могут ассоциироваться в упорядоченные структуры – кристаллы, названные шварцитами

(рис. 1.31). Комбинируя полигоны C_n в различных сочетаниях (например $C_5 + C_6 + C_7$), можно построить чрезвычайно большое число разнообразных sp^2 -наноструктур, примеры которых приведены на рис. 1.32–1.34. Подчеркнем, что подавляющее большинство этих sp^2 -наноструктур представляют собой теоретические модели, и сведения об их синтезе отсутствуют. Причины вполне очевидны: по имеющимся оценкам, подобные sp^2 -наноаллотропы гораздо менее устойчивы, чем нанотрубки или фуллерены.

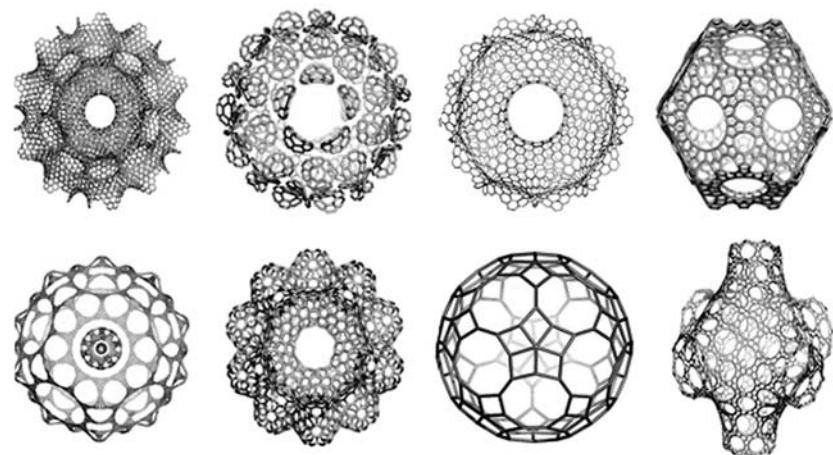


Рис. 1.34. Структурные формы возможных наноаллотропов углерода [105]

1.4.5. Наноалмазные кристаллиты и волокна

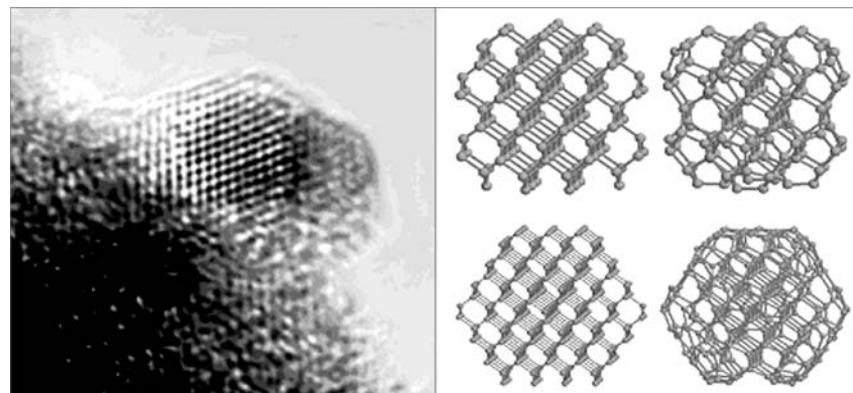


Рис. 1.35. Микрофотография и атомные модели алмазоподобных нанокристаллитов

Нанокристаллиты и простирающиеся 1D-наноструктуры (нановолокна) со структурой алмаза и атомными координационными числами 4 (рис. 1.35, 1.36) представляют обширный класс sp^3 -наноаллотропов углерода. Подробное обсуждение этих и родственных sp^3 -наноаллотропов проведем в главах 2–4.

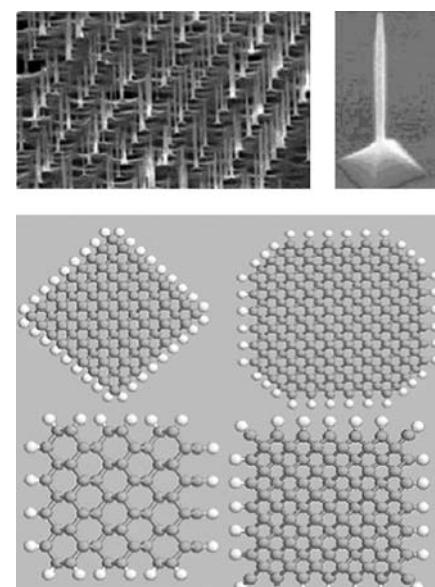


Рис. 1.36. Микрофотографии упорядоченного ансамбля алмазоподобных нановолокон и атомные модели поперечных сечений волокон различной морфологии

1.4.6. Наноаллотропы углерода со смешанными электронными конфигурациями

Как отмечалось в разделе 1.1, известны многообразные наноаллотропные формы, которые содержат атомы углерода с различными координационными числами и с разными электронными конфигурациями: $sp + sp^2$, $sp + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ и $sp + sp^2 + sp^3$. Материалы, где присутствуют алмазоподобные sp^3 -связи, рассмотрены нами в главе 4. Здесь же мы кратко остановимся на группе $sp + sp^2$ -аллотропов – на примере графинов (*graphynes*), которые входят в семейство неграфитовых слоистых аллотропов углерода.

Графины (и родственные им графдиены (*graphdiynes* [106])) – плоские полициклические модификации углерода – можно рассматривать как «гибридные» полимерные системы, сочетающие структурные элементы графита и одномерного углерода – карбина (рис. 1.37). Например, в сетке α -графина атомы углерода в соседних углах каждого гексагона связаны через дополнительный димер C_2 , и общее число атомов в каждом гексагоне 18 $\{C_6+6C_2\}$. В сетках β -, γ -графинов (графдиенов) гексагоны C_6 сохраняются, но их вершины соединены через димеры C_2 (или кратные им линейные цепи nC_2 [106]). В этих структурах присущие графеновой сетке связи $\dots=C=C=C=\dots$ частично замещены на полиновые связи типа $\dots-C\equiv C-\dots$, координационные числа атомов составляют 2 или 3, а их электронные конфигурации – sp или sp^2 соответственно.

Предполагают [107], что графины будут термически стабильными, а их механические свойства – близкими таковым для графита. На основе квантово-химических расчетов [107] установлено, что β -графин является полупроводником с величиной запрещенной щели около 1.2 эВ. Полупроводниками служат [108] и квазидномерные системы – плоские ленты, вырезанные из графеновой сетки

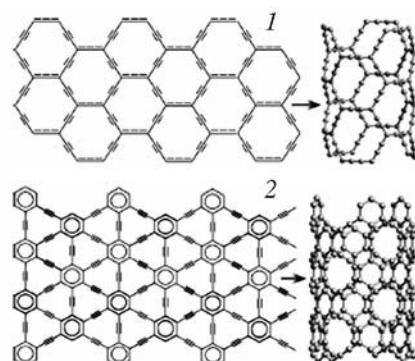


Рис. 1.37. Структуры α - (1), γ -графинов (2) и нанотрубок на их основе [111]

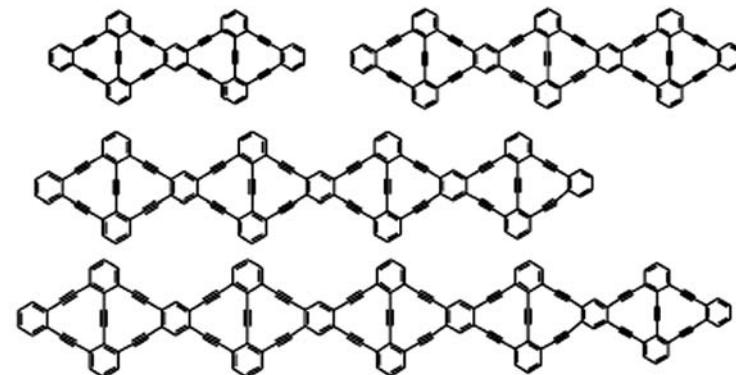


Рис. 1.38. Структуры графиноподобных атомных лент [108]

(рис. 1.38). Эти молекулярные цепи привлекли внимание при поиске новой группы материалов: π -связанных полимеров и олигомеров с нелинейными оптическими свойствами. С ростом числа (до 10, вдоль линейной оси) последовательно присоединяемых структурных единиц (три бензольные кольца, соединенные полиновыми звеньями $-C\equiv C-$) ЗЩ данного олигомера систематически убывает.

Моделирование структурных и энергетических свойств графинов и графдиенов *ab initio* методом ЛКАО [109, 110] свидетельствует, что с ростом длины карбиновых звеньев, соединяющих гексагоны, устойчивость изолированных графиновых сеток последовательно уменьшается, тогда как величина ЗЩ остается достаточно стабильной (~ 0.5–0.6 эВ). Выполнен анализ возможных полиморфных форм кристаллического β -графина [110], различающихся типом чередования (вдоль оси c) плоских сеток: AAA (α) и три варианта упаковок типа $ABAB$ (β_1 – β_3). В зависимости от способа упаковки электрофизические свойства кристаллов оказываются принципиально разными: α - и β_3 -полиморфные модификации – полуметаллы ($Z\neq 0$, низкая плотность состояний на уровне Ферми), тогда как наиболее устойчивые формы (β_1 и β_2) – полупроводники с заметно различающимися величинами ЗЩ: 0.19 (β_1) и 0.5 эВ (β_2 -полиморфная модификация) [110].

Подобно графеновой сетке, моноатомные слои α -, β - и γ -графинов использованы в качестве «прекурсоров» графиновых нанотрубок (*g-HT*) и фуллеренов [111, 112]. Наиболее близки-

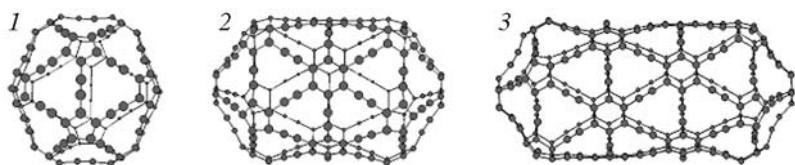


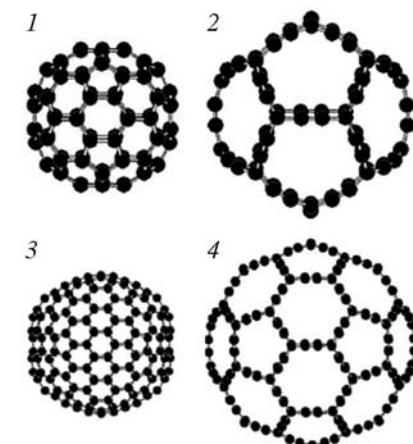
Рис. 1.39. Изображение геометрически оптимизированной структуры графино-фуллерена $g\text{-C}_{120}$ (1), а также графинофуллеренов $g\text{-C}_{180}$ (2) и $g\text{-C}_{240}$ (3), получаемых добавлением к графинофуллерену $g\text{-C}_{120}$ 60 и 120 атомов соответственно [113, 115]

ми аналогами обычных графитоподобных нанотрубок (g-HT) являются трубы на основе α -графина, стенки которых образованы правильными гексагонами $\{\text{C}_6+6\text{C}_2\}$ (см. рис. 1.37); сходными оказываются и их электронные свойства. Так, независимо от диаметра все *armchair* $\alpha\text{-g-HT}$ имеют металлические свойства, *zigzag* $\alpha\text{-g-HT}$ также являются полуметаллами, если их индексы n кратны 3; все остальные *zigzag* трубы—полупроводники и их ЗЩ убывает с ростом D . Оценки энергетических эффектов при свертке графиновых сеток в НТ показали [111], что более вероятным окажется синтез тубулярных форм на основе γ -графина.

В работах [113–115] методами молекулярной механики рассчитаны геометрически оптимизированные структуры нанотрубок и фуллереновых молекул на основе графиновых слоев, а также рассмотрены закономерности формирования их геометрической структуры. На рис. 1.39 приведена схема трансформации структуры икосаэдрического графино-фуллерена в графиновую нанотрубку. Анализ возможной структуры многослойных графиновых нанотрубок показал, что они могут быть сформированы только из трубок разной хиральности [113, 115].

Расчет *ab initio* [116] фуллереновых молекул α -графина ($g\text{-C}_{80}$, $g\text{-C}_{240}$), включающих как гексагоны $\{\text{C}_6+6\text{C}_2\}$, так и пентагоны $\{\text{C}_5+5\text{C}_2\}$ (рис. 1.40), показал, что расстояния между структурно-неэквивалентными атомами углерода в этих циклах заметно различаются. Гексагоны $\{\text{C}_6+6\text{C}_2\}$ содержат 18 π электронов и, согласно правилу Хюкеля, относятся к ароматическим, тогда как пентагональные циклы $\{\text{C}_5+5\text{C}_2\}$ – к антиароматическим системам, что обусловливает для последних анизотропию отдельных связей. $g\text{-C}_{80}$ и $g\text{-C}_{240}$ ФПМ менее стабильны, чем их графитоподобные изомеры [116].

Рис. 1.40. Оптимизированные структуры фуллереноподобных молекул на основе α -графина ($g\text{-C}_{80}$ (2), $g\text{-C}_{240}$ (4)) и их графитоподобные изомеры (1, 3) [116]



В целом, графиноподобные нанотрубки и ФПМ можно, очевидно, рассматривать как метастабильные модификации стандартных графитоподобныхnanoструктур. Наибольший интерес к этим объектам может привлечь значительно большее разнообразие их структурных и электронных свойств в сравнении с графитоподобными аналогами. Кроме того эти nanoструктуры обладают меньшей плотностью, а также пористыми стенками (оболочками). Последнее делает их привлекательными матрицами для различных интеркаляционных процессов.

Нетрудно предположить [117] и более сложные гибридные системы, сочетающие элементы строения графинов и другого семейства неграфитовых 2D-политипов – т. н. хэклитов (см. [118]). Например, формируя в сетке α -графина дефекты вращения связей (поворот на $\pi/2$ части $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ связей), можно получить плоские сетки, состоящие из пентагонов $\{\text{C}_5+5\text{C}_2\}$, гексагонов $\{\text{C}_6+6\text{C}_2\}$ и гептагонов $\{\text{C}_7+7\text{C}_2\}$ как комбинацию структурных мотивов графин+хэклит со смешанной ($sp^1 + sp^2$) электронной конфигурацией. Эти сетки могут быть использованы для дальнейшего моделирования новых ($sp^1 + sp^2$) 1D- и 0D-nanoструктур.

В работе [119] сообщается о т. н. аморфном $sp-sp^2$ -углероде, в котором, согласно спектроскопическим данным, содержится до 20 % sp -атомов в форме $(=\text{C}=\text{C}=)_n$ цепей. При нагреве до температуры выше 250 К кумуленовая фракция разрушается с образованием графитовых нанодоменов, погруженных в аморфную sp^2 -матрицу.

Ряд других наноаллотропов углерода со смешанными электронными конфигурациями обсуждается в главах 2–4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулепов С.В. Физика углеррафитовых материалов. М.: Металлургия, 1990.
2. Федоров В.Б., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Углерод и его взаимодействие с металлами. М.: Металлургия, 1978.
3. Фиалков А.С. Углеррафитовые материалы, М.: Энергия, 1979.
4. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980.
5. Maire J., Mering J. Chemistry and Physics of Carbon. N. Y.: Dekker, 1970. V. 6. P. 125.
6. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические состояния. М.: Мир, 1965.
7. Байтингер Е.М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: Изд-во УрГУ, 1988.
8. Fishbach D.B. // Chemistry and Physics of Carbon. N. Y.: Dekker, 1971. V. 7. P. 1.
9. Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия, 1979.
10. Сюняев З.И. Облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1966.
11. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966.
12. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе, М.: Аспект Пресс, 1997.
13. Pacault A. // Chemistry and Physics of Carbon. N. Y.: Dekker, 1971. V. 7. P. 107.
14. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986.
15. Robertson B.J. //Adv. Phys., 1986. V. 35. P. 317.
16. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода. Структурная химия углерода и углей. М.: Металлургия, 1969.
17. Gilkes K.W.R., Pillinger C.T. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 17.
18. Kavan L., Heinmann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 31.
19. Kudryavtsev Yu.P. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 1.
20. Heinmann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 13.
21. Udod I.A. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 269.
22. Heinmann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 139.
23. Fitzgerald A.G. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 295.
24. Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П., Коршак В.В. Структурная химия углерода и углей. М.: Металлургия, 1969.
25. R.B. Heinmann, S.E. Evsyukov, Y. Koga // Carbon, 1997. V. 35. P. 1654.
26. Belenkov E.A. // Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials. Sudak, 2003. P. 731.
27. Burdett K., Lee S. // J. Am. Chem. Soc., 1985. V. 107. P. 3063.
28. Eaton P.E., Cole Jr. T.W. // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. P. 962.
29. Eaton P.E., Cole Jr. T.W. // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. P. 3157.
30. Беленков Е.А., Али-Паша В.А. // Изв. Чел. НЦ, 2008 (в печати).
31. Vlahacos C.P., Jensen J.O. // J. Mol. Struct. (Theochem), 1996. V. 362. P. 225.
32. Winkler B., Milman V. // Chem. Phys. Lett., 1998. V. 293. P. 284.
33. Baughmann R.H., Liu A.Y., Cui C., Shields P.J. // Synth. Met., 1997. V. 86. P. 2371.
34. Balaban A.T., Rentia C.C., Ciupitu E. // Rev. Roum. Chim., 1968. V. 13. P. 231.
35. Balaban T. // Comput. Math. Applic., 1989. V. 17. P. 397.
36. Bucknum M.J., Castro E.A. // Solid State Sci., 2008, doi:10.1016/j.solid-state-sciences.2007.11.035
37. Gibson J., Holohan M., Riley H.L. // J. Chem. Soc., 1946. P. 456.
38. Riley H.L. // J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol., 1950. V. 47. P. 565.
39. Merz K.M., Jr., Hoffmann R., Balaban A.T. // J. Am. Chem. Soc., 1987. V. 109. P. 6742.
40. Hoffmann R., Hughbanks T., Kertesz M., Bird P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4831.
41. Менделеев Д.И. Основы химии. Т. 1. М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
42. Baeyer A. // Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 1885. V. 18. P. 674.
43. Baeyer A. // Ber. Deutsch. Chem. Gesellschaft, 1885. V. 18. P. 2269.
44. Heimann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 139.
45. Tanuma S. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim., 1998. V. 21. P. 149.
46. Babaev V.G., Guseva M.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 159.
47. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. et al. // Carbon, 1992. V. 30. P. 213.
48. Heimann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 409.
49. Kleiman J.L., Yamada K., Sawaoka A.B., Heimann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 173.
50. Belenkov E.A., Mavrin V.V. // Crystall. Rep., 2008. V. 53. P. 83.
51. Булычев Б.М., Удод И.А. // Рес. хим. ж., 1995. Т. 39. С. 9.
52. Whittaker A.G. // Nature, 1978. V. 276. P. 695.
53. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // УФН, 2002. Т. 172. С. 931.
54. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др. // ТВП, 2004. Т. 42. С. 1.
55. Савватимский А.И. // УФН, 2003. Т. 173. С. 1371.
56. Evsyukov S.E. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 309.
57. Lebedev B.V. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 317.
58. Baitinger E.M. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 333.
59. Kavan L., Kastner J. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 343.

60. Pesin L.A. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 371.
61. Heimann R.B. // Phys. Chem. Mater. Low-Dim. Struct., 1998. V. 21. P. 235.
62. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. // Nature, 1985. V. 318. P. 162.
63. Iijima S. // Nature, 1991. V. 354. P. 56.
64. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии, 1993. Т. 62. С. 455.
65. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН, 1993. Т. 163. С. 2.
66. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН, 1995. Т. 165. С. 977.
67. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // УФН, 1997. Т. 167. С. 751.
68. Гольдшледер Н.Ф., Моравский А.П. // Успехи химии, 1997. Т. 66. С. 353.
69. Смоли Р. // УФН, 1998. Т. 168. С. 323.
70. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // УФН, 1998. Т. 168. С. 1195.
71. Карапулова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии, 1999. Т. 68. С. 979.
72. Елецкий А.В. // УФН, 2000. Т. 170. С. 113.
73. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. // Успехи химии, 2002. Т. 71. С. 611.
74. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. // Успехи химии, 2004. Т. 73. С. 492.
75. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. // Успехи химии, 2006. Т. 75. С. 1094.
76. Фуллерены / Л.Н. Сидоров, М.А. Юрковская, А.Я. Борщевский и др. М.: Экзамен, 2004.
77. Раков Э.Г. // Нанотрубки и фуллерены. М.: Ун-т. кн., Логос, 2006.
78. Buseck P.R. // Earth Planetary Sci. Lett., 2002. V. 203. P. 781.
79. Nanomaterials Handbook / Ed. Y. Gogotsi. Taylor and Francis Group, 2006.
80. Елецкий А.В. // УФН, 1997. Т. 167. С. 945.
81. Раков Э.Г. // ЖНХ, 1999. Т. 44. С. 1827.
82. Ивановский А.Л. // Успехи химии, 1999. Т. 68. С. 119.
83. Раков Э.Г. // Успехи химии, 2000. Т. 69. С. 41.
84. Раков Э.Г. // Успехи химии, 2001. Т. 70. С. 934.
85. Елецкий А.В. // УФН, 2002. Т. 172. С. 401.
86. Ивановская В.В., Еняшин А.Н., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // Нанотехника, 2006. № 1(5). С. 126.
87. Елецкий А.В. // УФН, 2007. Т. 177. С. 233.
88. Раков Э.Г. // Успехи химии, 2007. Т. 76. С. 3.
89. Ивановский А.Л. // Квантовая химия в материаловедении. Нанотубуллярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
90. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные наноструктуры / Под ред. Л.А. Чернозатонского. М.: Техносфера, 2003.
91. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином, 2006.
92. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science, 2004. V. 306. P. 666.
93. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F. et al. // PNAS, 2005. V. 102. P. 10451.
94. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Nature, 2005. V. 438. P. 197.
95. Rolling E., Gweon G.H., Zhou S.Y. et al. // J. Phys. Chem. Solids, 2006. V. 67. P. 2172.
96. Li D., Mueller M.B., Gilje S. et al. // Nature Nanotechnol., 2008. V. 3. P. 101.
97. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K. et al. // IEEE Trans. Magnet., 2006. V. 42. P. 2694.
98. Katsnelson M.I. // Mater. Today, 2006. V. 10. P. 20.
99. Owens F.J. // Mol. Phys., 2006. V. 104. P. 3107.
100. Goerbig M.O., Moessner R., Doucot B. // Phys. Rev. B, 2006. V. 74. P. 161407.
101. Avouris P., Chen Z.H., Perebeinos V. // Nature Nanotech., 2007. V. 2. P. 605
102. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H. et al. // Phys. Rev. B, 1999. V. 59. P. 8271.
103. Ивановский А.Л. // УФН, 2007. V. 177. P. 1083.
104. Terrones H., Terrones M. // New J. Phys., 2003. V. 5. P. 126.
105. Diudea M. // <http://chem.ubbcluj.ro/~diudea>
106. Haley M.M., Brand S.D., Pak J. // Angew. Chem. Int. Ed., 1997. V. 36. P. 836.
107. Baughman R.H., Eckhard H., Kertesz M. // J. Chem. Phys., 1987. V. 87. P. 6687.
108. Zhou Y., Feng S. // Solid State Commun., 2002. V. 122. P. 307.
109. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. // Phys. Rev. B, 1998. V. 58. P. 11009.
110. Narita N., Nagai S., Suzuki S., Nakao K. // Phys. Rev. B, 2000. V. 62. P. 11146.
111. Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S.B. et al. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 035430.
112. Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S.B. et al. // Nanotechnology, 2004. V. 15. S. 142.
113. Беленков Е.А. // Изв. Чел. НЦ, 2002. Т. 14. С. 12.
114. Беленков Е.А. // Изв. Чел. НЦ, 2002. Т. 14. С. 17.
115. Belenkov E.A. // News United Phys. Soc. Russian Federation, 2002. No. 1 (<http://www.uniphys.ru/journal/N1-02>).
116. Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. // J. Mol. Struct. (Theochem), 2004. V. 684. P. 29.
117. Ивановский А.Л. // ЖНХ, 2005. Т. 50. С. 1408.
118. Terrones H., Terrones M., Hernandez E. et al. // Phys. Rev. Lett., 2000. V. 84. P. 1716.
119. Ravagnan L., Piseri P., Bruzzi M. et al. // Phys. Rev. Lett., 2007. V. 98. P. 216103.

Глава 2

НАНОАЛМАЗЫ

В настоящем разделе будет рассмотрено семейство наноаллотропов углерода, которые часто объединяют общим названием наноалмазы (НА, *nano-diamonds*).

К наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, которые образованы (или содержат в своем составе) атомами углерода, имеющими свойственные алмазу КЧ = 4 и электронные конфигурации, близкие к sp^3 . В их число входят квазинульмерные ($0D$) и квазиодномерные ($1D$) структуры, которые, в свою очередь, могут быть монолитными (алмазоподобные нанокристаллиты ($0D$ АНК) и алмазоподобные нановолокна ($1D$ АНВ)) или полыми (алмазоподобные нанотрубки ($1D$ АНТ)). Морфология этих наноструктур может быть чрезвычайно разнообразна. Например, sp^3 -атомы могут входить в состав т. н. нано: игл, нитей, волокон, усов, проволок, прутков, жгутов, канатов, кабелей, конусов, рогов, ремней, мостов, цветов, кораллов, дендритов и наноструктур многих других морфологических типов, синтезированных в последние годы.

Иногда к алмазоподобным наноаллотропам углерода причисляют большое семейство алмазоподобных фуллеритов – в квазиодномерных, двухмерных и трехмерных ($1D$ – $3D$) углеродных наноматериалов, образующихся при полимеризации фуллеренов вершинами, ребрами или гранями. В этих системах часть sp^2 -связей для атомов из оболочки фуллеренов трансформируется в sp^3 -связи. Число атомов с sp^3 -типом конфигураций в таких системах может значительно меняться – от нуля (для молекулярных фуллеритов, например для фуллеритов на основе фуллера C_{60}) до n в алмазных фуллеритах C_n , например для кубического фуллерита на основе «малого» фуллерена C_{24} . Среди алмазных фуллеритов несколько обладает тетраэдрической сим-

метрией T_d , т. е. алмазной решеткой. Такие кристаллы известны как *гипералмазные фуллериты*, или гипералмазы. Эти объекты мы обсудим отдельно в главе 3.

В этом разделе рассмотрим атомную структуру, морфологию и свойства четырех основных групп алмазоподобных наноструктур (nanoалмазов): нанокристаллитов, монолитных нановолокон, полых нанотрубок и композитных углерод-углеродных материалов, структурными элементами которых являются НА.

Отметим, что к настоящему времени наиболее изучены $0D$ -наноалмазы минерального, искусственного и космического происхождения.

Наноалмазы минерального происхождения – кластеры, состоящие из sp^3 -атомами углерода с КЧ=4, выделили из нефти [1–4]. Эти «молекулы алмаза» получили название даймондоиды (*diamondoids*). Известен также природный алмазоподобный углерод – кластеры sp^3 -атомов с размерами до 10 нм; эти кластеры способны образовывать неупорядоченные агрегаты (с размерами до нескольких мкм) – т. н. минеральный аморфный алмазоподобный углерод [5, 6].

Группа искусственных $0D$ -наноалмазов обнаружена в продуктах детонации взрывчатых веществ в замкнутом объеме. Эти материалы известны как *ультрадисперсные детонационные алмазы* (УДА) [7–9]. Интерес к УДА определен как их свойствами (алмазоподобная структура, наноразмеры), так и промышленно развитым способом синтеза, привлекательным для утилизации взрывчатки и низкой стоимостью [7, 8].

Применение искусственных наноалмазов во многих отраслях промышленности, энергетики, электроники, биофармацевтики быстро развивается. В частности, предложено использовать наноалмазы в качестве антифрикционных или абразивных материалов, прекурсоров для роста алмазных пленок, для получения поликристаллических алмазов, упрочняющих покрытий, добавок к маслам без применения стабилизаторов, для использования в различных биологических и медицинских целях [7, 8].

Наконец, метеоритные $0D$ -наноалмазы (МНА) как объекты космохимии – привлекают внимание прежде всего в качестве частиц межзвездной пыли, позволяющие изучать особенности ядерных и физико-химических процессов за пределами Солнечной системы [10, 11]. Важной особенностью МНА является присутствие в их составе атомов инертных газов с аномальным изо-

топным составом. Систематические работы по получению и исследованию свойств 0D-наноалмазов с характеристическими размерами кристаллитов 3–4 нм, начатые в 80-х годах прошлого века, интенсивно развиваются.

Другую большую группу наноалмазных систем составляют протяженные *монолитные алмазоподобные нановолокна* (АНВ) [12–15]. Эти материалы синтезируют в лабораторных условиях в процессе осаждения из газовой фазы (CVD) на зародышах (наноалмазах) в присутствии катализаторов с помощью различных режимов обработки в плазме поликристаллических алмазных пленок, из графитоподобных нанотрубок, с помощью ряда других способов. В зависимости от метода и режима синтеза могут быть получены как единичные АНВ, так и их упорядоченные ансамбли; причем волокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры – колебаться от десятков нм до нескольких десятков мкм. АНВ привлекают внимание прежде всего как альтернативные (по отношению к нанотрубкам) протяженные углеродные наноматериалы с интересными механическими и термическими свойствами.

Наконец, наряду с упомянутыми 0D- (нанокристаллиты) и 1D- (нановолокна) наноалмазами в последние годы стали известны еще две группы углеродных наноматериалов, содержащих атомы углерода с КЧ = 4 и с sp^3 -конфигурациями. Это алмазоподобные нанотрубки – полые структуры призматической морфологии, стенки которых образованы sp^3 -атомами, и семейство углерод-углеродных композитов, включающих в качестве компонентов наноалмазы.

2.1. ДАЙМОНДОИДЫ

Наименьшие алмазоподобные углеводородные кластеры размером ~ 1 нм выделены из нефти [1–4], затем были разработаны способы их синтеза [16–18]. Эти «молекулы алмаза» (даймондоиды) представляют собой каркасы из нескольких десятков атомов углерода, замкнутых на концах атомами водорода. Их делят на высшие (с размерами (D) до 1–2 нм), и низшие даймондоиды (с $D < 1$ нм). Низшие даймондоиды – полимантаны (*polymantanes*) – имеют общую молекулярную формулу $C_{4n+6}H_{4n+12}$, где $n = 1, 2, 3\dots$; структуры молекул начала гомологического ряда – адамантана, диамантана, триамантана и изомеров тетрамантана – показаны на рис. 2.1.

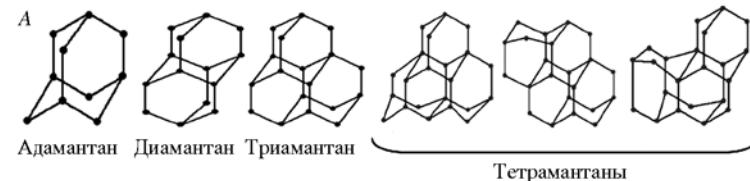


Рис. 2.1. Низшие даймондоиды (*diamondoids*) $C_{4n+6}H_{4n+12}$ ($n = 1\text{--}4$; углеродный каркас молекул (A) и фрагмент алмазоподобной решетки, «собранной» из даймондоидов (B)

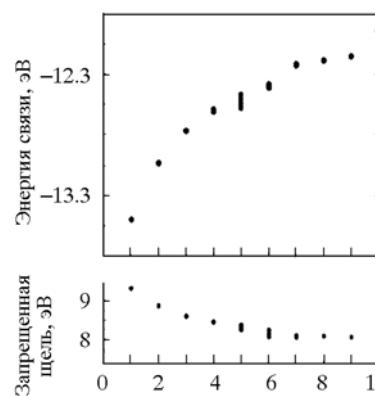
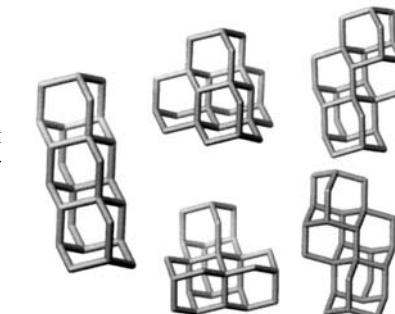


Рис. 2.3. Зависимость энергии связи и запрещенная щель (интервал HOMO-LUMO) для низших даймондоидов $C_{4n+6}H_{4n+12}$ от их размеров (n) [23]

Большое внимание в последнее время привлекают уникальная структура и физико-химические свойства адамантана, который может стать «строительным блоком» алмазоподобных структур (см. рис. 2.1), а его каркасная «оболочка» позволяет инкапсулировать внутрь этой молекулы различные атомы и ионы. Высшие полимантаны образуют большое число изомеров со сложной молекулярной структурой. В частности, пентамантан $C_{26}H_{32}$, декамантан $C_{35}H_{36}$, и другие имеют форму столбиков, дисков, призм, геликоидов и т.д. (рис. 2.2). К настоящему времени некоторые свойства даймондоидов (атомное строение, электронные спектры, колебательные, эмиссионные характеристики и др.) исследованы достаточно подробно [19–30]. Так, установлено, что с увеличением размеров молекул их энергии связей (по абсолютной величине), а также запрещенная щель (интервал между верхней загятой и нижней свободной МО) уменьшаются (рис. 2.3).

Даймондоиды могут быть ассоциированы в кристаллы ортотромбической, триклинической или моноклинной сингонии. Синтезировать их искусственно пока не удалось, механизмы их образования неясны.

2.2. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИТЫ

Алмазоподобные нанокристаллиты (АНК), наряду с фуллеренами C_n , представляют две основные $0D$ -наноформы углерода, которые часто описывают как наноаллотропы углерода с sp^3 - и sp^2 -типами электронных конфигураций соответственно.

Как и для фуллеренов, разработаны методы масштабного синтеза АНК (см. обзоры [32, 33]). Так, АНК получают в процессе зародышеобразования в газовой фазе в условиях обычного давления, при высокотемпературном хлорировании карбидных материалов, ионном облучении графита или электронном облучении онионов как результат высокотемпературной барической обработки графита и обработки углерода ударной волной. Большую популярность получил упоминавшийся детонационный метод, когда АНК получают при взрыве различных углеродсодержащих взрывчатых веществ (например смеси тринитротолуола и гексогена).

Продукты указанных синтетических процедур (например детонационные наноалмазы) содержат наноалмазные частицы (с размерами около 2–6 нм и весьма различной морфологией), как

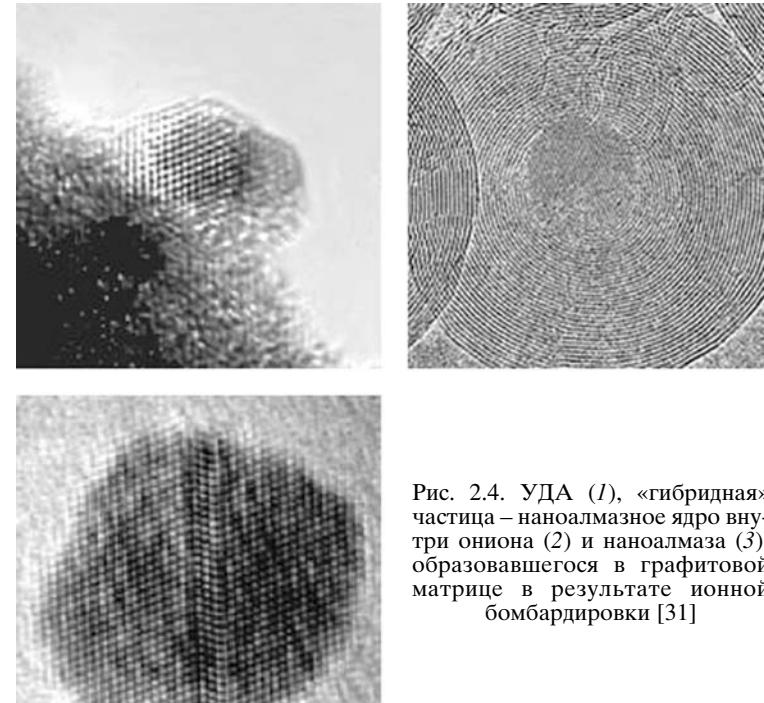


Рис. 2.4. УДА (1), «гибридная» частица –nanoалмазное ядро внутри ониона (2) и nanoалмаза (3), образовавшегося в графитовой матрице в результате ионной бомбардировки [31]

правило, в смеси с иными формами углерода (аморфного углерода, нанографита и др.), что, в свою очередь, требует разработки специальных методов сепарации наноалмазов (см. [31]). Типичный вид продуктов синтеза АНК показан на рис. 2.4.

2.2.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазных нанокристаллитов

Выполнен цикл теоретических работ по выяснению зависимости атомной структуры и стабильности АНК от размера и морфологии кристаллитов.

Размер частиц. Размер частиц является одним из важнейших факторов, определяющих стабильность $0D$ -наноформ углерода. Зависимость морфологии наночастиц углерода от их атомного размера (числа атомов N или среднего диаметра D) стала предметом многих теоретических работ. Так, в рамках термодинамических моделей [33–37] определяли условие фазового равновесия

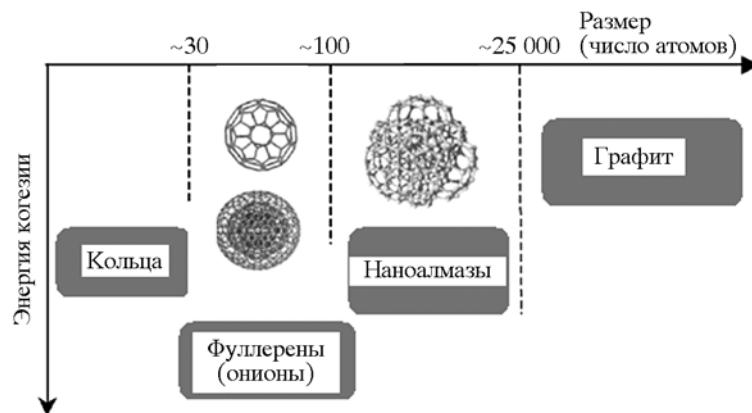


Рис. 2.5. Диаграмма зависимости типов углеродных наночастиц от их атомных размеров

при решении уравнения Гиббса для N -атомных кластеров. Их результаты суммированы на обобщенной диаграмме (рис. 2.5), согласно которой преимущественное образование sp^3 АНК будет происходить для частиц, содержащих от ~ 1100 до $\sim 25\,000$ атомов углерода. Ниже и выше этого интервала более стабильны sp^2 -наноформы углерода – фуллерены (ононы) и нанографиты.

Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов. В работах [38, 39] на основе первопринципных расчетов выполнены сравнительные энергетические оценки sp^3 - (nanoалмазы) и sp^2 - (ононы и нанографиты) наноформ углерода и предложена «размерная шкала» фазовой стабильности sp^2 - и sp^3 -наноаллотропов углерода, согласно которой формирование sp^3 -алмазоподобных зерен можно ожидать в интервале их диаметров $1.9 \text{ нм} < D < 5.2 \text{ нм}$. Кроме того частицы определенных диаметров ($1.7 \text{ нм} < D < 2.2 \text{ нм}$) могут принимать промежуточные ($sp^2 + sp^3$) структуры, состоящие из алмазоподобных «ядер», заключенных в фуллереновые оболочки (см. также [40]).

Морфология частиц. Кроме размерного параметра важным фактором, определяющим относительную устойчивость АНК, является их морфология (рис. 2.6). На основе сравнительных оценок энергий когезии алмазоподобных наночастиц сферического или полиэдрического типа (зерна октаэдрической, кубооктаэдрической или кубической формы) установлено (обзор [36]),

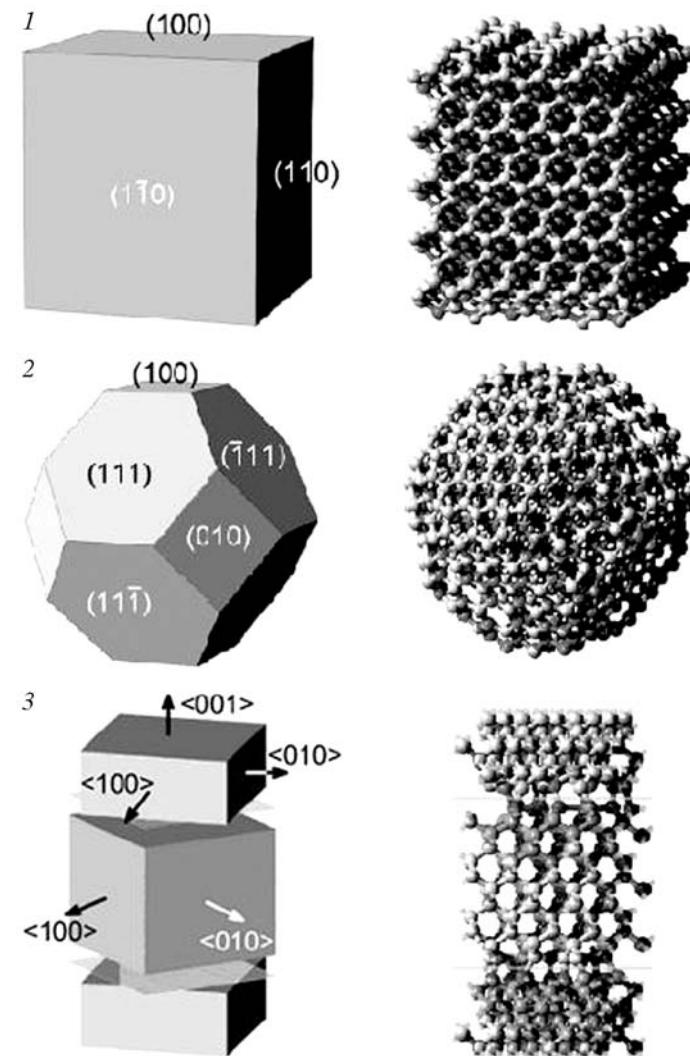


Рис. 2.6. Основные морфологические типы квазинуль-мерных наноалмазов:
1 – частицы полиэдрической формы (кубический НА), 2 – «фуллереноподобный» НА (частицы с алмазоподобным «адром», покрытым фуллереновой (ононоподобной) оболочкой – т. н. *bucky-nanodiamond*), 3 – наноалмазная пленка – показаны области контакта слоев с различной ориентацией. Справа – схемы, слева – атомные модели

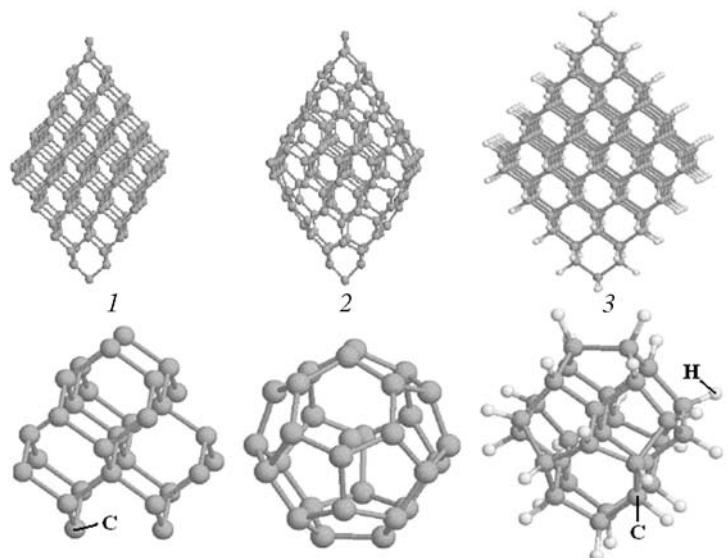


Рис. 2.7. Атомные структуры октаэдрического C_{165} (вверху) и кубооктаэдрического C_{29} (внизу) наноалмазов до энергетической оптимизации (1) и после нее (2); 3 – оптимизированные атомные структуры гидрированных частиц: $C_{165}H_{100}$ и $C_{29}H_{24}$ [42]

что все полиэдрические частицы испытывают значительную структурную перестройку, связанную с изменением типа атомной координации (электронной конфигурации) от четырех- (sp^3 -тип) до трехкратной (sp^2 -тип). В наибольшей степени структурная перестройка касается атомов углерода, оформляющих внешний слой зерен, что позволяет говорить о «графитизации» внешних оболочек алмазных зерен – подобно релаксационным перестройкам поверхности кристаллического алмаза. В свою очередь, наиболее стабильны (имеют минимальную энергию формирования и максимальную энергию когезии) [41] кристаллиты кубической формы (рис. 2.7).

Пассивация поверхности частиц. Во многих методах синтеза алмазоподобных наночастиц в атмосфере реакторов присутствует водород либо эти частицы получают непосредственно при разложении углеводородов (см. обзоры [32, 33]). Отсюда, пассивирующее взаимодействие атомов водорода с «оборванными» связями внешних атомов этих частиц может стать важным фак-

тором регулирования стабильности их различных морфологических форм [32, 36, 42–46]. Теоретический анализ структурного и энергетического состояний (в терминах энергии формирования) АНК при гидрировании показал, что образование их водородной «оболочки» существенно затрудняет превращения наноалмазы \rightarrow онионы, характерные для «чистых» АНК (см. обзоры [32, 36]). Природа эффекта заключается в минимизации поверхностной энергии частицы при взаимодействии атомов углерода ее внешней оболочки с водородом, которые в результате образования новых С–Н-связей формально меняют электронную конфигурацию от КЧ = 3 (sp^2) до КЧ = 4 (sp^3) (см. рис. 2.7).

2.2.2. Термостимулированные ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-превращения алмазных нанокристаллитов

Внешние условия (температура, давление, радиационное воздействие и др.) являются важными факторами, позволяющими осуществлять (и регулировать) процессы взаимопревращений sp^3 -наноалмазы \leftrightarrow sp^2 -ононы [47–54]. Например, «графитизация» алмазоподобных нанокристаллитов и образование онионов может стать результатом термообработки. Обратный процесс: разрушение каркасной структуры оболочек онионов и их превращение в АНК удается достичь при радиационных воздействиях.

Анализу условий и механизмов превращений наноалмазы \rightarrow онионы посвящены работы [38, 55–60]. Проиллюстрируем полученные результаты на примере работы [58]. Рассматривали алмазоподобные кластеры в интервале размеров от 1.2 до 1.4 нм, которые с использованием МД процедуры «нагревали» до температуры 3000 К; кроме того системе сообщали дополнительные энергетические вклады, имитирующие ее радиационную обработку. Расчеты показали (рис. 2.8), что на первой стадии sp^3 -АНК превращается в «гибридную» структуру, состоящую из фуллереновой sp^2 -оболочки, внутри которой заключено алмазоподобное sp^3 -ядро. Финальная структура представляет собой двухоболочечный sp^2 -онон. Иными словами, термически и радиационно стимулированное превращение АНК \rightarrow онион стартует с перестройки «поверхности» наноалмаза и затем распространяется в его «объем».

На стабильность АНК влияют величина и знак заряда частиц [61], внешнее давление [62], а также их химический состав (наличие инородных примесей).

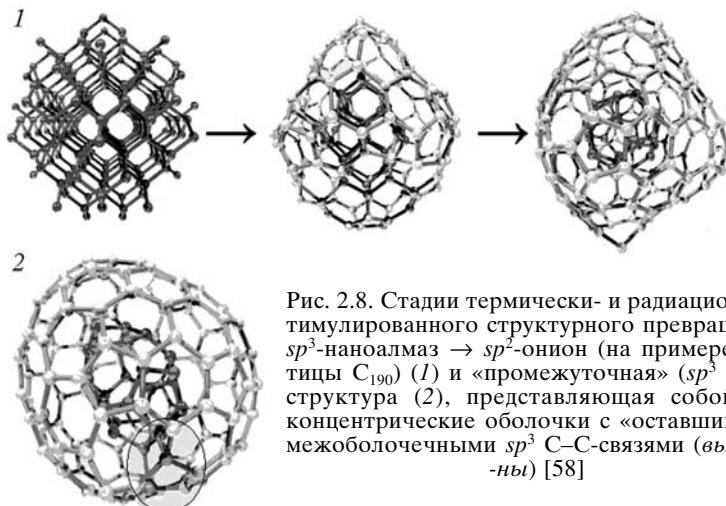


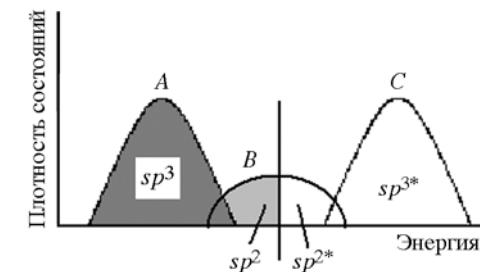
Рис. 2.8. Стадии термически- и радиационно-стимулированного структурного превращения sp^3 -наноалмаза \rightarrow sp^2 -ион (на примере частицы C_{190}) (1) и «промежуточная» ($sp^3 + sp^2$) структура (2), представляющая собой две концентрические оболочки с «оставшимися» межоболочечными sp^3 C–C-связями (выделены) [58]

В работах [63–67] рассмотрена задача о стабильности и равновесных позициях p - или n -допантов (бора и азота соответственно) в составе АНК различной морфологии. Найдено, что для поликристаллических наноалмазных пленок примесь бора будет располагаться непосредственно в области интерфейса между двумя слоями (на границах зерен), что энергетически на 2–2.5 эВ выгоднее, чем замещение атома углерода в «объеме» слоев. Для фуллереноподобных алмазных частиц бор будет занимать «подповерхностные» позиции в отличие от примеси азота, для которой наиболее выгодны положения непосредственно на поверхности как «чистых», так и гидрированных алмазоподобных кристаллитов [64–67].

2.2.3. Электронная структура алмазоподобных нанокристаллитов

В ряде упомянутых работ проведены вычисления электронного энергетического спектра алмазоподобных наночастиц. Основное внимание уделялось оценкам величины запрещенной щели (ЗЩ, или интервалу между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями, $E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$) как важнейшего электронного параметра, определяющего перспективы использования АНК в качестве различных электронных или эмиссион-

Рис. 2.9. Схема электронного спектра алмазоподобных нанокристаллитов (энергетические области локализации занятых и свободных (*) 2 p -орбиталей структурно-неэквивалентных атомов углерода, образующих алмазоподобные sp^3 -«ядра» и sp^2 -«оболочки» зерен соответственно). Вертикальная линия – уровень Ферми



ных наноматериалов. Спектр «чистых» АНК имеет, как правило, достаточно сложный вид, который условно можно представить (рис. 2.9) как суперпозицию электронных состояний неэквивалентных sp^3 - и sp^2 -атомов, составляющих его алмазоподобное «ядро» и фуллереноподобную «оболочку» соответственно, где заполненная валентная полоса А и полоса проводимости С образованы 2 p -орбиталями sp^3 -атомов, тогда как прифермиевские состояния (полоса В) составлены за счет 2 p -орбиталяй «поверхностных» sp^2 -атомов. Спектры АНК могут иметь как полупроводниковый ($\text{ЗЩ} > 0$), так и металлоподобный ($\text{ЗЩ} = 0$) типы, однако какой-либо регулярной зависимости ЗЩ кристаллитов от их размеров и морфологии не выявлено. Наоборот, систематические расчеты [68] электронного спектра наноалмазных зерен, пассивированных водородом, свидетельствуют, что все они имеют полупроводниковый тип проводимости. С увеличением размера кристаллитов ширина их запрещенной щели заметно уменьшается, приближаясь для частиц с $N > 1500$ атомов (т. е. средним размером зерна около 2.5 нм) к величине запрещенной щели кристаллического алмаза ~ 5.5 эВ (рис. 2.10).

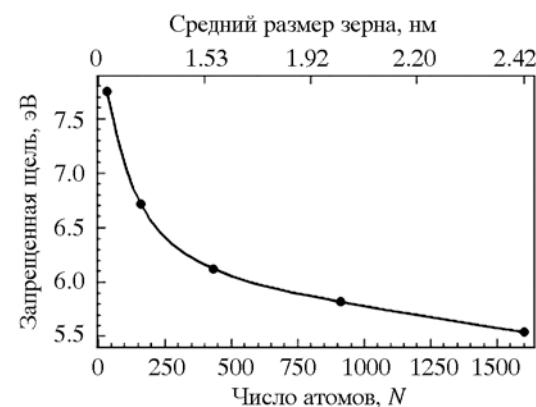


Рис. 2.10. Зависимость запрещенной щели гидрированных зерен наноалмазов от их размеров (числа атомов углерода N) [68]

2.3. НАНОАЛМАЗЫ С₂₉

В качестве алмазоподобной наночастицы авторы [69, 70] предложили кубооктаэдрический наноалмаз С₂₉. Эта частица, с одной стороны, может рассматриваться как наноалмаз сферической формы (*bucky-nanodiamond*) минимального размера, с другой – как эндофуллерен С@С₂₈.

Действительно, «оболочкой» НА С₂₉ является малый фуллерен С₂₈ симметрии T_d , составленный из четырех гексагонов С₆ и четырех групп пентагонов С₅; этот фуллерен включает три группы неэквивалентных атомов {С(1)–С(3)} (рис. 2.11). Как известно [71–74], T_d -С₂₈ является радикалом с четырьмя неспаренными электронами (для основного высокоспинового состояния 5A_2), которые локализованы на атомах С(1), находящихся в вершинах сочленения пентагонов С₅. Это обуславливает его неустойчивость и высокую реакционную способность.

Стабилизация фуллерена С₂₈ за счет «связывания» четырех неспаренных электронов может быть достигнута путем образования эндофуллеренов X@С₂₈, т. е. при помещении внутрь углеродного каркаса четырехвалентных атомов, способных принимать конфигурации X⁴⁺ [73–77]. Здесь же отметим, что фуллерен С₂₈ может быть стабилизирован также при взаимном насыщении нескомпенсированных связей за счет взаимодействий фуллеренов С₂₈ между собой в результате их ассоциации в полимерные, пленочные или кристаллические формы. Поскольку по строению электронной оболочки фуллерен С₂₈ формально подобен атому углерода, то в конденсированном состоянии С₂₈ как «суператом» углерода будет формировать решетку, подобную решетке кристаллического углерода с sp^3 -электронной конфигурацией, т. е. алмаза. Семейство ковалентных кристаллов, образованных на основе малого фуллерена С₂₈, известно под названием гипералмазов (*hyperdiamonds* [78–80]), см. также главу 3.

Таким образом, фуллерен С₂₈ является очень интересным углеродным кластером, производными которого могут стать два альтернативных семейства алмазоподобных структур: нано- и гипералмазы (см. рис. 2.11).

Возвращаясь к кубооктаэдрическому наноалмазу С₂₉, отметим, что его структурные, электронные характеристики, а также стабильность изучали первопринципиальным методом VASP [69, 70]. Проведены оценки относительной стабильности (по величинам энергии релаксации и межатомных расстояний, т. е. по

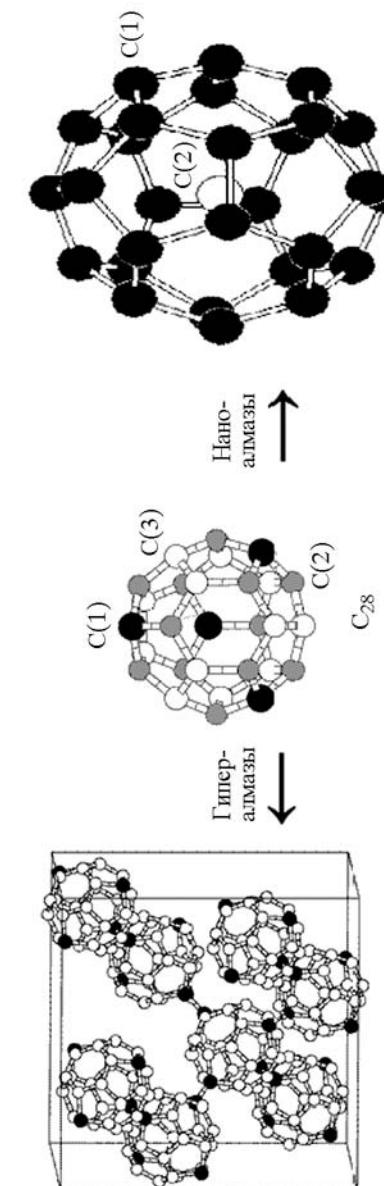


Рис. 2.11. Образование двух альтернативных классов алмазоподобных структур на основе фуллерена С₂₈: кристаллических гипералмазов (*hyperdiamonds*) и наноалмазов сферической морфологии (*bucky-nanodiamonds*). Для фуллерена С₂₈ – неэквивалентные группы атомов С(1), С(2) и С(3) (см. текст); для кубооктаэдрического наноалмаза С₂₉ (эндофуллерен на С@С₂₈) – атомы углерода С(1), образующие оболочку частины и «внутренний» атом С(2)

числу sp^3 - (длина 0.154 нм) и sp^2 -связей (длина 0.142 нм) «чистого» C_{29} , гидрированного $C_{29}H_{24}$ наноалмазов, а также их «допированных» форм: XC_{28} и $XC_{28}H_{24}$, где $X = Li, B, N, O, Al, Si, P, S$. Установлено, что «чистый» наноалмаз C_{29} нестабилен и трансформируется в эндофуллерен $C@C_{28}$, где sp^3 -связи отсутствуют, в отличие от стабильного, пассивированного водородом: $C_{29}H_{24}$. Обнаружено, что все устойчивые частицы XC_{28} являются эндофуллеренами со слабыми связями эндоатомов X с оболочкой C_{28} . Структурный тип кубооктаэдрического алмаза стабилен для гидрированной частицы $C_{29}H_{24}$, а также для некоторых «допированных» частиц $XC_{28}H_{24}$.

2.4. ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ НАНОАЛМАЗЫ

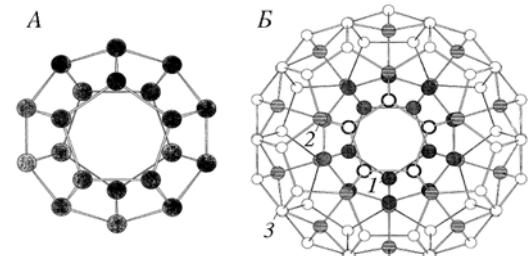
Как известно, фуллерен C_{60} является очень прочной молекулой: согласно оценкам [81], модуль сжатия $C_{60} B \sim 840$ ГПа почти в 2 раза больше, чем для кристаллического алмаза ($B \sim 438$ – 467 ГПа) [82]. Это обусловило как многочисленные попытки теоретического конструирования и синтеза на основе фуллеренов C_{60} новых «сверхтвердых» углеродных материалов (см. обзоры [83, 84]), так и поиск альтернативных – алмазоподобных – частиц, которые могли бы составить конкуренцию фуллерену C_{60} в качестве «строительных блоков» таких наноструктурированных кристаллов с экстремальной твердостью.

Указанные аргументы послужили основанием разработки моделей «икосаэдрических наноалмазов» (ИНА) [85, 86]. Взяв за основу малый фуллерен C_{20} , авторы [85, 86] использовали его как «ядро», которое достраивали оболочкой четырехкоординированных sp^3 -атомов таким образом, чтобы икосаэдрическая структура исходной частицы сохранялась. В результате получен гомологический ряд ИНА – «алмазных фуллеренов» (табл. 2.1), где, на-

Таблица 2.1. Структурные и энергетические параметры серии «икосаэдрических наноалмазов» на основе малого фуллерена C_{20} [85]

| Число атомов | n | N | E , эВ/атом | D , Å | L , Å |
|--------------|-----|-----|---------------|---------|-----------|
| 20 | 1 | 20 | 5.76 | 4.29 | 1.53 |
| 100 | 3 | 60 | 6.57 | 8.66 | 1.51–1.60 |
| 300 | 7 | 140 | 6.54 | 15.54 | 1.51–1.63 |
| 650 | 13 | 180 | 6.64 | 19.88 | 1.50–1.72 |

Рис. 2.12. Структуры икосаэдрического фуллерена C_{20} (A) и «икосаэдрического наноалмаза» C_{100} (Б). Для последнего 1 – атомы исходной молекулы C_{20} ; 2 – атомы «алмазоподобной оболочки» (20 атомов с КЧ = 4 и sp^3 -конфигурациями), 3 – «поверхностные» атомы (60 атомов с КЧ = 3 и sp^2 -конфигурациями) [85]



пример, ИНА C_{100} содержит кроме 20 атомов исходной молекулы C_{20} еще 20 атомов «алмазоподобной оболочки» (с КЧ = 4 и sp^3 -конфигурациями) и 60 «поверхностных» атомов с КЧ = 3 и sp^2 -конфигурациями (рис. 2.12). Получено, что энергия связи таких ИНА (относительно фуллерена C_{20}) существенно повышается с увеличением в составе этих частиц числа sp^3 -атомов. Дополнительная стабилизация предложенных ИНА возможна при «замыкании» связей внешних sp^2 -атомов атомами водорода.

Сходные структурные модели новых углеродныхnanoформ, сконструированные сопряжением частиц икосаэдрической симметрии, в составе которых каждый атом углерода имеет тетраэдрическую координацию (т. е. sp^3 -конфигурационный тип), предложены авторами [87]. Эти частицы – икосаэдрические наноалмазы – составляют гомологический ряд C_N ($N = 100, 280, 600, 1100, 1820\dots$) и должны быть, по предположению авторов [87], устойчивыми в интервале их размеров $0.5 < D < 2.5$ нм.

Энергетические оценки стабильности ИНА в сравнении с альтернативными sp^2 -каркасными структурами, построенными на основе малого фуллерена C_{20} – оионами симметрии I_h с теми же числами атомов, что и для ИНА (т. е. для гомологического ряда $C_{20}@C_{80}$ ($N = 100$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}$ ($N = 280$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}$ ($N = 600$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}@C_{500}$ ($N = 1100$) и т. д.), проведены [88] в рамках полуэмпирической модели. Результаты расчетов полных энергий I_h -оионов и ИНА (в диапазоне $20 \leq N \leq 29\,920$) показали, что при малых размерах частиц ($D < 3.3$ нм) более энергетически выгодны каркасные частицы – I_h -оионы. С увеличением D относительная устойчивость ИНА повышается и при $D > 3.3$ нм наиболее устойчивыми оказываются частицы икосаэдрического наноалмаза (рис. 2.13). Качественно этот факт можно связать с уменьшением доли поверхностных атомов с «оборванными» связями, что приводит к

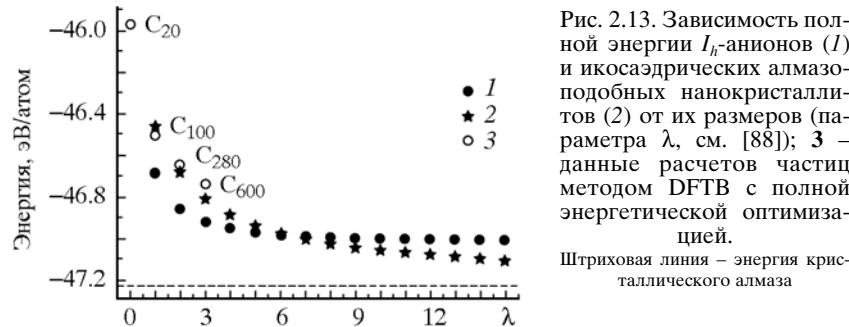


Рис. 2.13. Зависимость полной энергии I_h -анионов (1) и икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов (2) от их размеров (параметра λ , см. [88]); 3 – данные расчетов частиц методом DFTB с полной энергетической оптимизацией.

Штриховая линия – энергия кристаллического алмаза

росту стабильности sp^3 -нанокристаллитов. При размерах частиц, близких к $D \sim 3.3$ нм, полная энергия обеих икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наноформ оказывается сравнимой; в то же время оба типа наночастиц будут метастабильными по отношению к кристаллическим аллотропам углерода.

Более корректные оценки относительной энергетической стабильности альтернативных икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наноформ с учетом структурной релаксации (т. е. возможности их взаимной трансформации $sp^2 \leftrightarrow sp^3$), проведены [88] методом функционала зарядовой плотности в схеме DFTB. В качестве стартовых использованы структурные модели икосаэдрических I_h -анионов иnanoалмазов составов C_{100} , C_{280} и C_{600} . Кроме того проведены расчеты гидрированных форм икосаэдрических наночастиц C_NH_m : $C_{20}H_{20}$, $C_{100}H_{80}$, $C_{280}H_{120}$ и $C_{600}H_{200}$, включающих связи C–H для всех поверхностных атомов углерода (рис. 2.14).

Полная оптимизация геометрии малых икосаэдрических частиц C_{100} с обеими возможными стартовыми конфигурациями привела к идентичным структурам, когда произошло «расслоение» алмазоподобного C_{100} с образованием двухболовочечного ониона $C_{20}@C_{80}$ (рис. 2.14). Однако с увеличением размера частиц полное превращение ИНА в онионы уже не достигается, и такие кластеры имеют «промежуточную» структуру, внутренние атомы которой формируют алмазоподобные «ядра». Так, частица C_{280} представляет собой нанокристаллит C_{100} внутри икосаэдрического фуллерена C_{180} . Для частицы C_{600} наблюдается лишь «отслаивание» атомов, находящихся вблизи и на вершинах внешней икосаэдрической оболочки C_{320} , тогда как C-атомы, расположенные на ее гранях, образуют sp^3 -связи с атомами «внутреннего» алмазоподобного кристаллита C_{280} . Таким образом,

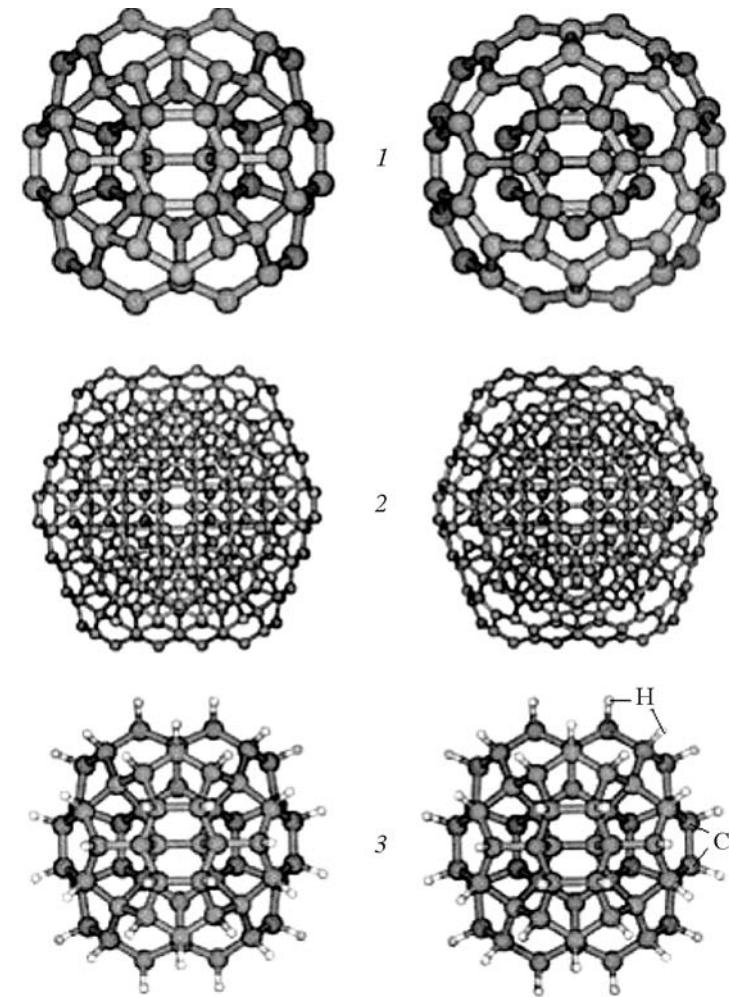


Рис. 2.14. Стартовые модели икосаэдрических алмазоподобных наночастиц;

1 – C_{100} , 2 – C_{600} и 3 – $C_{100}H_{60}$ (слева) и их оптимизированные геометрии (справа).
DFTB-расчеты [88]

численные DFTB-расчеты подтверждают основную тенденцию, следующую из параметрической модели, согласно которой уменьшение доли поверхностных атомов увеличивает стабильность икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов. Электронный спектр этих частиц имеет «металлоподобный» вид ($\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}} = 0$ эВ) за счет электронных состояний поверхностных атомов. DFTB-расчеты алмазоподобных частиц C_NH_m с насыщенными водородом связями поверхностных атомов углерода свидетельствуют, что уже для частицы $C_{100}H_{60}$ «расслоение» на фуллереноподобные оболочки не происходит, и этот, как и кристаллиты больших размеров, сохраняет алмазоподобную структуру, где все атомы углерода имеют sp^3 -конфигурации. Величина щели $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$ электронного спектра кристаллита $C_{600}H_{200}$, согласно DFTB-расчетам, составляет около 8.1 эВ. Высказано предположение [88], что, меняя степень гидрирования икосаэдрических наноалмазов, можно регулировать как их стабильность, морфологию, так и параметры электронного спектра, в первую очередь, величину щели $\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$. Как известно, последний параметр оказывается весьма важным при развитии физических основ использования алмазоподобных кристаллитов для гальванических покрытий, в составе полимерных композитов или эмиттерных материалов.

2.5. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОВОЛОКНА

Большую группу 1D sp^3 -nanoструктур составляют протяженные монолитные алмазоподобные нановолокна. В зависимости от метода и режима синтеза могут быть получены как единичные АНВ, так и их упорядоченные ансамбли; причем волокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры колебаться от десятков нм до нескольких десятков мкм. Возможные типы поперечных сечений АНВ иллюстрирует рис. 2.15.

2.5.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазоподобных волокон

Атомная структура и стабильность АНВ исследована в ряде работ с привлечением различных полуэмпирических и *ab initio* методов [12, 31, 32, 89–92]. Так, авторы [91] в рамках метода DFTB выполнили анализ атомной структуры, факторов устойчивости и электронного строения тонких волокон (с площадями поперечно-

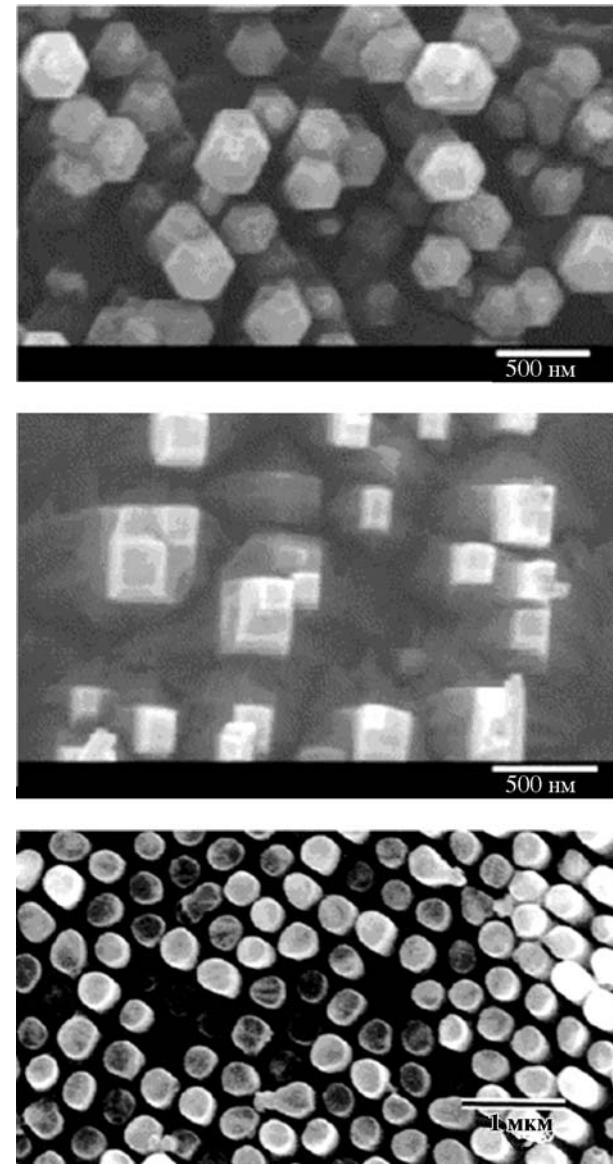


Рис. 2.15. Поперечные сечения синтезированных алмазоподобных нановолокон с различными морфологическими типами (обзор [31])

го сечения в интервале $5 < S < 280 \text{ \AA}^2$) в зависимости от их морфологии и размеров. Исходные модели волокон представляли собой бесконечно протяженные кристаллиты призматической морфологии. Рассмотрены три группы АНВ (I–III), вырезанных из кристалла алмаза перпендикулярно плоскостям (001), (111) и (110) соответственно (рис. 2.16). При их структурной оптимизации обнаружено, что наименьшие искажения (относительно исходной «идеальной» алмазоподобной структуры) претерпевают АНВ группы I, где эффекты структурной релаксации отражаются в основном на положениях «внешних» С-атомов, расположенных вдоль ребер кристаллитов и имеющих максимальное число «оборванных» связей, но в целом волокна сохраняют алмазоподобную структуру. Принципиально иная ситуация обнаружена для АНВ группы II, когда для тонких ($S < 25 \text{ \AA}^2$) волокон возникают полые (трубчатые) наноструктуры, внутри которых (вдоль оси) расположены цепочечные мотивы атомов углерода. Стенки таких искаженных «трубок» включают как различные углеродные циклы, так и линейные цепочки атомов С. Для этой группы волокон стабилизация алмазоподобной структуры достигается при $S > 40–50 \text{ \AA}^2$.

Особо интересный тип структурной релаксации наблюдается (см. также [12, 31, 32]) для АНВ группы III. Для наиболее тонких волокон (вплоть до $S \sim 110–120 \text{ \AA}^2$) происходит расслоение их монолитной структуры таким образом, что их внешние слои «графитизируются» с образованием стенки (фрагментов стенок) трубок, внутри которых инкапсулированы более тонкие алмазоподобные волокна (см. рис. 2.16). Эти структуры можно рассматривать как «гибридные» ($sp^3 + sp^2$), которые сочетают атомные типы 1D-наноструктур: полых графитоподобных (sp^2) трубок и монолитных (sp^3) волокон.

Отметим, что эти ($sp^3 + sp^2$)-наноструктуры можно рассматривать как 1D-аналоги упомянутых ранее «гибридных» 0D-наноструктур (алмазоподобные «ядра», заключенные в фуллереноные оболочки).

Из данных [12, 31, 32, 89–92] можно сделать вывод, что стабильность всех типов АНВ заметно повышается с увеличением их поперечного сечения. В то же время механизмы стабилизации АНВ в зависимости от их поперечных размеров принципиально различны. Для тонких АНВ, где число «поверхностных» атомов с КЧ < 4 больше или сравнимо с числом тетра-координированных sp^3 -атомов «в объеме» волокна, стабилизация их структур достигается за счет частичной «графитизации» и образования гибридных

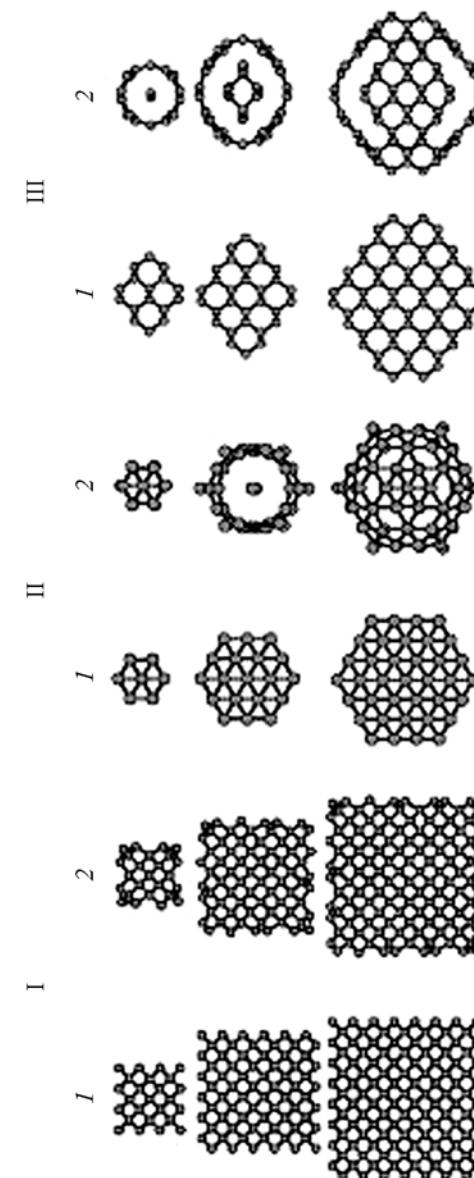


Рис. 2.16. Исходные (1) и оптимизированные (2) атомные структуры поперечных сечений алмазоподобных нановолокон [91].
Типы структур: I – (001), II – (111) и III – (110)

Таблица 2.2. Площади сечений, длины связей между атомами углерода с различными электронными конфигурациями и величины запрещенной щели для алмазоподобных нановолокон [92]

| $S, \text{\AA}^2$ | $R^{\text{C-C}}, \text{\AA}^2$ | ЗШ, эВ | $S, \text{\AA}^2$ | $R^{\text{C-C}}, \text{\AA}^2$ | зш |
|--|--|-----------|-------------------|--|------|
| 33.7 (I)** $R^{\text{cp}} = 1.541^*$ | $(sp^1-sp^3) 1.621; (sp^1-sp^x) 1.492;$ $(sp^3-sp^3) 1.527; (sp^3-sp^x) 1.542;$ | 0 | 51.2 (II) | $(sp^1-sp^3) 1.528; (sp^1-sp^x) 1.385;$ $(sp^2-sp^2) 1.433; (sp^2-sp^x) 1.476;$ $(sp^2-sp^3) 1.401; (sp^3-sp^3) 1.571;$ $(sp^3-sp^x) 1.532; (sp^x-sp^x) 1.468;$ $R^{\text{cp}} = 1.496$ | 0 |
| 91.4 (I) | $(sp^1-sp^1) 1.249; (sp^1-sp^3) 1.495;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.557;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{\text{cp}} = 1.536$ | 0.60 | 274.4 (II) | $(sp^1-sp^2) 1.359; (sp^1-sp^3) 1.506;$ $(sp^1-sp^x) 1.355; (sp^2-sp^2) 1.418;$ $(sp^2-sp^3) 1.463; (sp^2-sp^x) 1.442;$ $(sp^3-sp^3) 1.550; (sp^3-sp^x) 1.534;$ $(sp^x-sp^x) 1.443; R^{\text{cp}} = 1.528$ | 0 |
| 172.4 (I) | $(sp^1-sp^1) 1.250; (sp^1-sp^3) 1.494;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.552;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{\text{cp}} = 1.539$ | 0 | 19.8 (III) | $(sp^1-sp^1) 1.288; (sp^2-sp^2) 1.464;$ $(sp^2-sp^3) 1.452; (sp^x-sp^x) 1.499;$ $R^{\text{cp}} = 1.445$ | 0 |
| 279.1 (I) | $(sp^1-sp^1) 1.250; (sp^1-sp^3) 1.495;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.552;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{\text{cp}} = 1.540$ | 0 | 34.9 (III) | $(sp^2-sp^2) 1.459; (sp^2-sp^x) 1.421;$ $(sp^3-sp^3) 1.550; (sp^3-sp^x) 1.549;$ $(sp^x-sp^x) 1.492; R^{\text{cp}} = 1.489$ | 0.15 |
| 5.11 (II) | $(sp^1-sp^3) 1.527; (sp^1-sp^x) 1.385;$ $(sp^3-sp^3) 1.482; (sp^x-sp^x) 1.481;$ $R^{\text{cp}} = 1.465$ | 0.42 | 47.5 (III) | $(sp^1-sp^1) 1.333; (sp^1-sp^3) 1.445;$ $(sp^1-sp^x) 1.390; (sp^2-sp^2) 1.463;$ $(sp^2-sp^3) 1.471; (sp^3-sp^x) 1.602;$ $(sp^x-sp^x) 1.450; R^{\text{cp}} = 1.457$ | 0 |
| 24.5 (II) | $(sp^1-sp^1) 1.248; (sp^1-sp^2) 1.370;$ $(sp^2-sp^2) 1.433; R^{\text{cp}} = 1.407$ | 0 | 113.2 (III) | $(sp^2-sp^2) 1.452; (sp^2-sp^3) 1.535;$ $(sp^2-sp^x) 1.406; (sp^3-sp^3) 1.576;$ $(sp^3-sp^x) 1.497; (sp^x-sp^x) 1.485;$ $R^{\text{cp}} = 1.504$ | 0 |

* Среднее значение длины связи C–C, Å;

** Типы исходных нановолокон: I – (001); II – (111); III – (110) (см. текст).

$(sp^3 + sp^2)$ -наноформ. Наоборот, для более массивных АНВ (т. е. с большим числом «внутренних» sp^3 -атомов) их исходная алмазоподобная структура сохраняется, а эффекты структурной релаксации будут затрагивать в основном атомы «внешнего слоя» [90].

Отметим, что все алмазоподобные волокна кроме основных групп атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями содержат также определенное число С – атомов с конфигурациями sp^1 и sp^x , что приводит к образованию для каждого АНВ различных наборов неэквивалентных типов C–C-связей (табл. 2.2).

Если в перечисленных работах анализировали относительную устойчивость различных групп АНВ, то в [12, 13, 31, 32, 89] предпринята попытка оценить термодинамическую стабиль-

ность алмазоподобных нановолокон относительно других наноаллотропных форм углерода и прежде всего соразмерных нанотрубок. Как правило, с этой целью рассчитывают энергетические величины, например теплоты формирования (dH) волокон в зависимости от типа их поперечного сечения и степени гидрирования, которые сопоставляются затем с dH соразмерных графитоподобных нанотрубок. Обнаружено [13], что, в целом, АНВ будут более стабильными по отношению к нанотрубкам в ограниченном интервале диаметров их сечений: от 2.7 до 3.7–3.9 нм. Подчеркнем, что эти оценки имеют усредненный характер, причем как верхний, так и нижний пределы данного интервала могут заметно различаться для АНВ с разными морфологией и кристаллографической ориентацией.

2.5.2. Пассивация поверхности волокон

На стабильность АНВ существенно влияет их гидрирование. Покрытие поверхности АНВ может проводиться и как специальная процедура и протекать непосредственно при их синтезе, поскольку в ряде известных методов получения НТ в зоне реакции присутствует водород (см. [12–14]). Общим эффектом гидрирования АНВ является значительное уменьшение релаксационных искаений атомной «оболочки» волокон, что вполне понятно с учетом роли адатомов водорода, «замыкающих» оборванные связи атомов углерода, расположенных во внешнем слое волокна.

Некоторые закономерности изменения стабильности АНВ в зависимости от их морфологии, размеров, а также степени гидрирования (атомного соотношения H/C) обсуждали авторы [12]. Для этого проведены расчеты серии гидрированных волокон и оценены их теплоты образования как $dH(\text{АНВ}) = N_C dH^\circ(\text{C}) + N_H dH^\circ(\text{H}) - E^{\text{at}}$, где $dH^\circ(\text{C})$ и $dH^\circ(\text{H})$ энталпии образования соответствующих свободных атомов из графита и H_2 , а E^{at} – энергия атомизации АНВ, получаемая в расчетах, N_C и N_H – числа атомов углерода и водорода в составе волокна. Получено (рис. 2.17), что теплота образования волокна пропорциональна обратной величине радиуса R АНВ, т. е. увеличение R обратно пропорционально относительной концентрации водорода N_H/N_C ; с ростом N_H/N_C (уменьшение R) изменение $dH(\text{АНВ})$ групп АНВ различной морфологии оказывается принципиально различным и может приводить как к стабилизации волокна при уменьшении их размера, так и к дестабилизации (т. е. положительное значение $dH(\text{АНВ})$ возрастает) (см. рис. 2.17). Из ри-

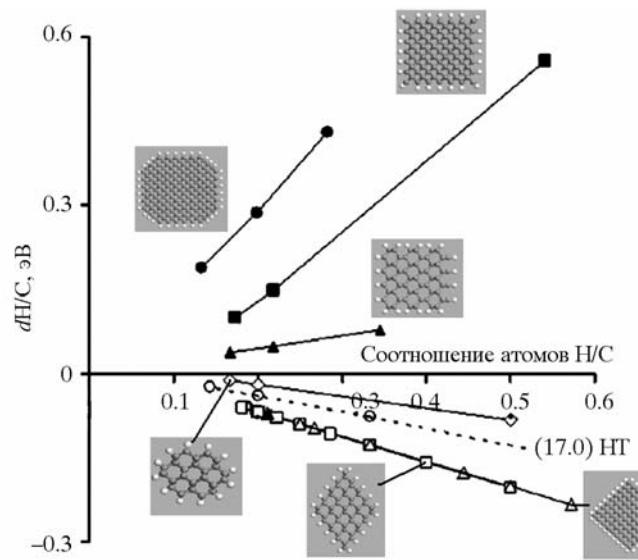


Рис. 2.17. Термогибры (dH, в пересчете на атом углерода) для алмазоподобных нановолокон различной морфологии в зависимости от степени их гидрирования (соотношения атомов С/Н). Для сравнения приведены величины dH для графитовой (17.0) нанотрубки [12]

сунка видно, что ряд тонких гидрированных волокон оказываются более стабильными, чем углеродная трубка с сопоставимым соотношением N_H/N_C . Экспериментальные данные [92] подтверждают выводы расчетов [12].

2.5.3. Термическая стабильность алмазоподобных волокон

С использованием теоретических моделей (в основном методов МД) для АНВ к настоящему времени изучены два типа термических эффектов: теплопроводность волокон и термические искажения их атомной структуры.

Показано [12–14], что теплопроводность (λ) волокон заметно меньше, чем для углеродных нанотрубок, и примерно в 5 раз ниже, чем для кристаллического алмаза. В свою очередь, величина λ АНВ возрастает с увеличением их длины и поперечного размера.

Термически индуцированные структурные деформации АНВ в зависимости от размеров их поперечных сечений, морфологии

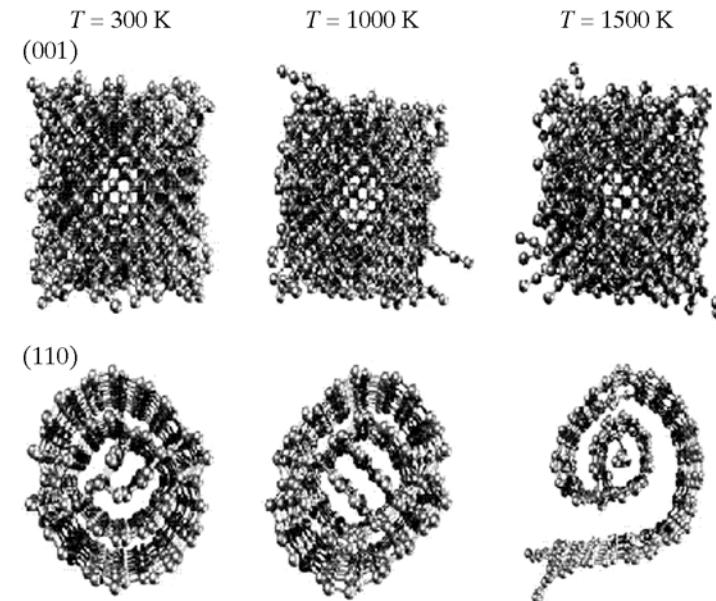


Рис. 2.18. Термические искажения алмазоподобных (001) и (110) нановолокон [92]

и кристаллографической ориентации обсуждались в работах [12–14, 92, 94, 95]. Обнаружено, что перечисленные факторы могут критическим образом влиять на термическую стабильность волокон. Так, согласно [95], тонкое волокно со структурой типа {111} оказывается чрезвычайно стабильным, сохраняя вплоть до 6800 К свою атомную структуру, тогда как более толстые волокна этого же структурного типа оказываются гораздо менее устойчивыми, и при «нагреве» до $T \sim 3700$ К происходит их аморфизация.

В целом, результаты [12–14, 92, 94, 95] свидетельствуют, что в зависимости от указанных факторов атомные механизмы термически индуцированных структурных деформаций АНВ могут быть весьма различными. Наиболее распространена термическая аморфизация внешнего слоя АНВ, и волокно представляет собой алмазоподобный стержень, покрытый оболочкой аморфного углерода. С повышением температуры толщина этой оболочки увеличивается и при определенной критической температуре АНВ превращается в аморфное волокно.

Обнаружены [92,95] более необычные механизмы термических деформаций, когда тонкие АНВ превращаются в квазиодномерные структуры, составленные фрагментами карбиноных нитей [92], или более толстые волокна под действием температуры расслаиваются на графитоподобные цилиндры, которые затем с повышением температуры «разворачиваются» в ленты (рис. 2.18). Очевидно, эти структурные перестройки можно рассматривать как термически индуцированные фазовые превращения $sp^3 \rightarrow sp$ и $sp^3 \rightarrow sp^2$ соответственно.

2.5.4. Механические свойства алмазоподобных волокон

Поскольку механические характеристики наноматериалов во многом определяют перспективы их применимости в различных устройствах, а экспериментально выявить механические параметры различныхnanoструктур *in situ* крайне сложно, то широкое применение находят модельные расчеты, прежде всего методами молекулярной динамики.

Механическая прочность серии АНВ в сравнении с полыми нанотрубками изучалась авторами [96] на основе расчетов сил F , требуемых для разрушения этих структур. Результаты показали, что в области малых диаметров трубки оказываются прочнее, чем соответствующие волокна; с ростом их диаметров ситуация меняется на противоположную. Эффект находит простое объяснение с учетом энергий единичных связей углерод–углерод, которые в алмазе (sp^3 – sp^3 -связи) оказываются слабее, чем в графите (sp^2 – sp^2 -связи). Тогда при сравнимом числе межатомных связей для АНВ и НТ (на ячейку), что достигается при их малых диаметрах, трубы оказываются прочнее, чем волокна. С увеличением диаметра этих 1D-nanoструктур число связей для монолитных волокон растет гораздо быстрее, чем для нанотрубок, определяя большую прочность АНВ. В результате АНВ становятся прочнее соразмерных однослойных нанотрубок при $D > 1.3$ – 3.0 нм [96]. Еще одним интересным результатом МД моделирования механических характеристик АНВ стал вывод о том, что их «сердцевина» оказывается более прочной по отношению к внешним нагрузкам, чем «оболочка» волокон. Отметим, что подобная ситуация наблюдается и для многослойных НТ, когда их разрушение под действием внешних напряжений начинается с внешних графеновых цилиндров (см. [32]).

2.5.5. Допиривание алмазоподобных волокон

Влияние на стабильность и структурные свойства «чистых» и гидрированных АНВ примесей замещения – бора, азота [97], а также Al, P, O, S [98] исследовали методом VASP. В качестве «матрицы» использовали АНВ цилиндрической морфологии с диаметром около 0.5 нм, где примеси ($X = B, N, Al, P, O, S$) располагались периодически по оси бесконечно протяженных АНВ, имитируемых сверхъячейками XC_{62} . Обнаружено, что внедрение всех примесей (за исключением бора) в «чистое» АНВ энергетически невыгодно: величины энергий внедрения $\Delta E > 0$, причем при гидрировании АНВ величины ΔE существенно увеличиваются и для всех примесей становятся положительны. Иными словами, гидрирование нановолокон значительно повышает их инертность к легированию инородными p -элементами. Введение в состав АНВ волокон различных примесных атомов может оказать заметное влияние как на параметры их структуры (длину и величину поперечного сечения), так и на локальное атомное строение. Например, введение в состав АНВ кислорода приводит к незначительному поперечному сжатию волокна с одновременным заметным увеличением его длины. Эффект связан с существенной перестройкой системы межатомных взаимодействий в волокне вблизи кислородной примеси и сопровождается деформацией и разрывом части C–C-связей в области АНВ между соседними примесными центрами [98].

2.5.6. Моделирование электронной структуры алмазоподобных нановолокон

Как отмечалось, алмазоподобные волокна кроме основных групп атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями содержат также определенное число атомов с конфигурациями sp^1 и sp^x . Это приводит к тому, что электронные спектры этих nanoструктур представляют собой сложную суперпозицию состояний, соответствующих вкладам отдельных неэквивалентных атомов (групп атомов). Это видно из рис. 2.19, где в качестве примера приводится профиль полной плотности состояний (111) АНВ в сравнении с кристаллическим алмазом.

Результаты DFTB-расчетов [92] ширины запрещенной щели волокон показывают, что в зависимости от размеров и морфологии спектры АНВ могут иметь как полупроводниковый, так и

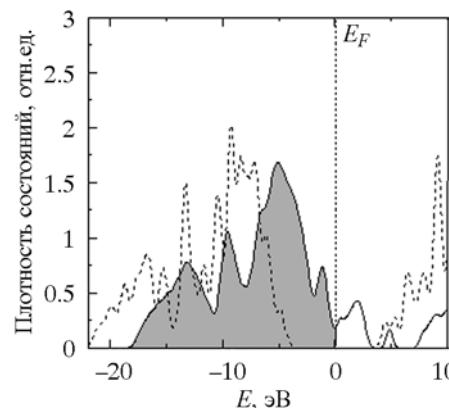


Рис. 2.19. Полные плотности состояний кристаллического алмаза (пунктир) и (111) АНВ (сплошная линия). Вертикальная линия – уровень Ферми [92]

металлоподобный типы. Известно, что для графитоподобных нанотрубок существуют достаточно простые зависимости, связывающие их геометрические характеристики (диаметр и хиральность) с величинами

ЗЩ (см., например, [99–102]). В отличие от таких нанотрубок, стенки которых содержат только эквивалентные С-атомы с конфигурациями sp^{2+8} , монолитные волокна включают наборы неэквивалентных атомов с различными конфигурациями, а их относительное (переменное) содержание зависит кроме размеров также от морфологии конкретного АНВ. Отсюда, на наш взгляд, в отличие от графитоподобных НТ, для АНВ вряд ли удастся выявить существование простых зависимостей типа проводимости волокон (ширины ЗЩ) от их размеров.

2.6. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОТРУБКИ

Недавно получены [103] необычные протяженные полыеnanoструктуры – алмазоподобные нанотрубки (АНТ), стенки которых, в отличие от известных графитоподобных углеродных трубок, образованных свернутыми в цилиндр графеновыми листами (см., например, [99–102]), имеют алмазоподобную sp^3 -атомную структуру. Образцы АНТ выращены на поликристаллических алмазных подложках с помощью плазменно-стимулированного метода CDV в присутствии в атмосфере камеры смеси CH_4/H_2 (рис. 2.20). Авторы полагают, что образование АНТ происходит за счет коалесценции алмазоподобных нанокристаллитов.

Первая попытка теоретического анализа АНТ предпринята авторами [92], которые предложили модели атомной структуры этих нанотрубок, рассмотрели их факторы устойчивости, электронное строение и термическую стабильность.

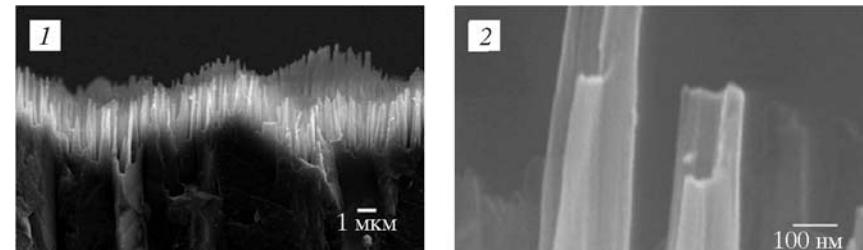


Рис. 2.20. Аансамбль вертикально ориентированных алмазоподобных нанотрубок, выращенных на поликристаллической алмазной подложке (1) и отдельные АНТ (2) [103]

Атомные модели алмазоподобных нанотрубок конструировали на основе монолитных нановолокон типов (001) и (111) (бесконечно протяженных кристаллитов призматической морфологии с квадратным и гексагональным типами поперечных сечений соответственно), из которых «вырезали» внутренние стержни. Анализ относительной стабильности АНТ (для их оптимизированных структур) проведен при сравнении величин энергий $\Delta E = \{E_{tot}^{NS} - E_{tot}^D\}$, где E_{tot}^{NS} – полная энергия (в пересчете на атом углерода) рассматриваемых АНТ, E_{tot}^D – полная энергия кристалла алмаза.

Расчеты [92] атомной структуры алмазоподобных нанотрубок иллюстрирует рис. 2.21. Получено, что атомная структура АНТ с увеличением размеров внутренней полости заметно меняется: происходит их «графитизация». В результате структура стенок АНТ принимает смешанный тип и состоит из алмазоподобного слоя, покрытого с внешней и внутренней сторон слоями графитоподобного типа. Устойчивость стенок трубы с уменьшением их ширины падает: как следует из рис. 2.21, для ряда АНТ с тонкими стенками происходит их расслоение. Можно сделать [92] качественный вывод, что для АНТ существует «критическая» толщина их стенок (сравнимая с размерами внутренних полостей этих структур), когда трубы будут сохранять монолитные стенки. Кроме того при сравнимых величинах площадей поперечных сечений S монолитные волокна оказываются энергетически более стабильными, чем соответствующие алмазоподобные трубы. Этот факт легко понять, учитывая, что АНТ содержат большее число «поверхностных» атомов.

Согласно данным [92], алмазоподобные трубы кроме С атомов с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями, включают переменное число

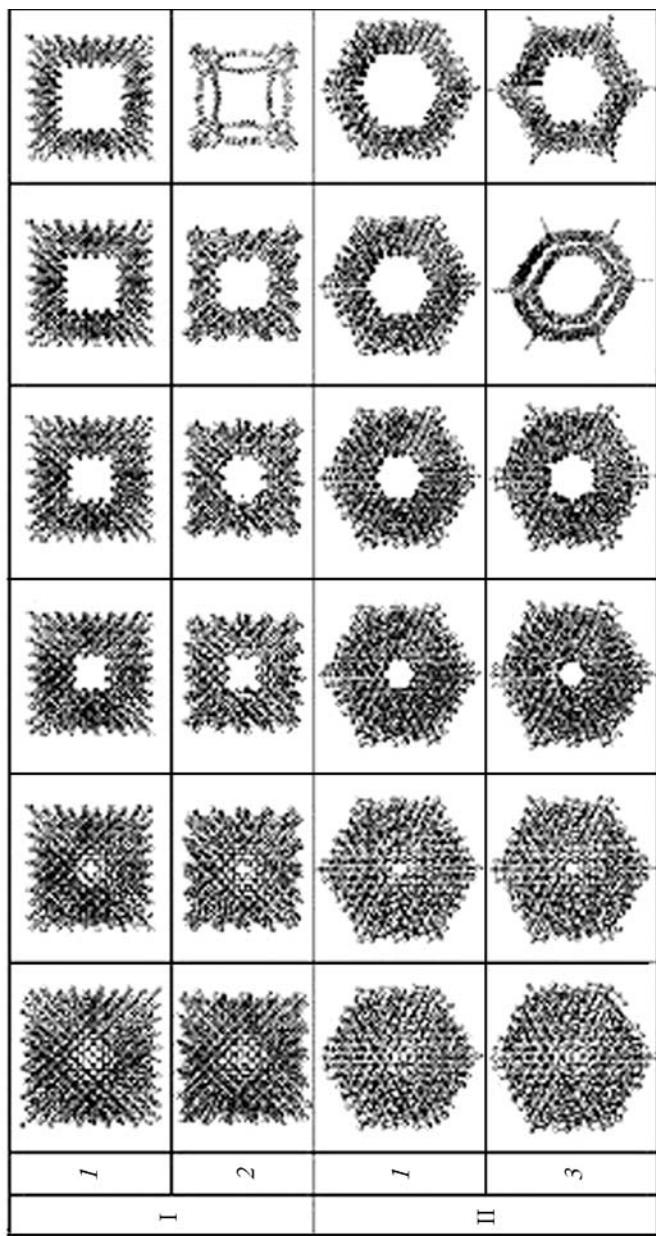


Рис. 2.21. Атомные структуры поперечных сечений (до структурной оптимизации (1) и после нее (2)) алмазоподобных нанотрубок типа I – (001); II – (111), см. текст – в зависимости от размеров их внутренних полостей. Расчеты методом DFTB [92]

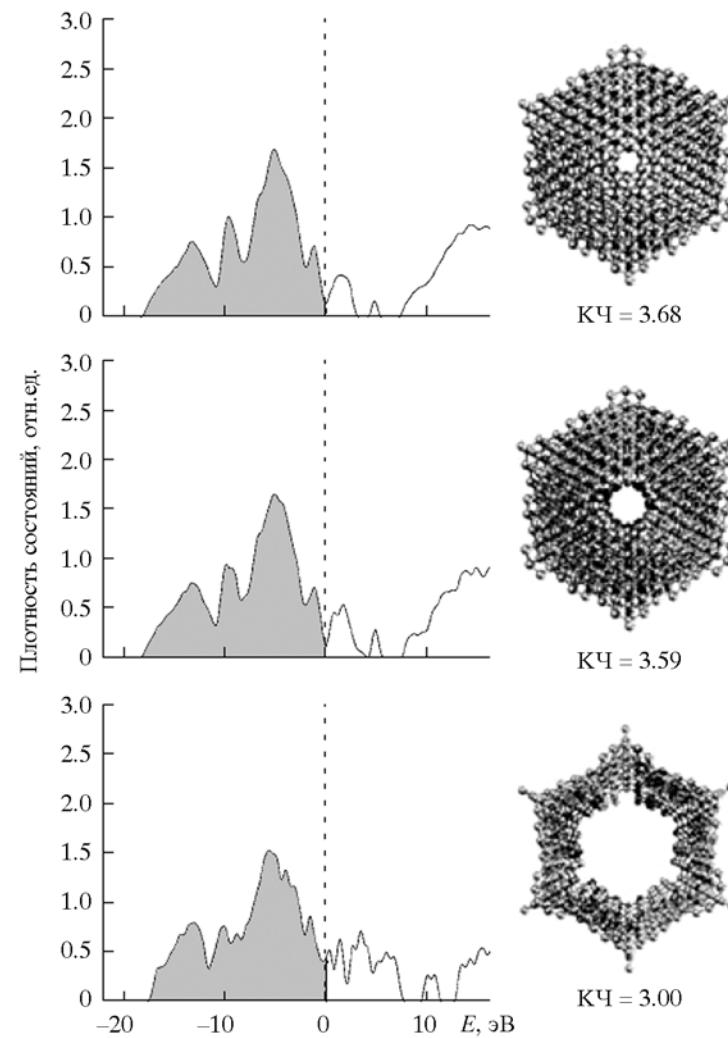


Рис. 2.22. Зависимость полных плотностей состояний некоторых оптимизированных (111) алмазоподобных нанотрубок от размеров их внутренней полости [92]

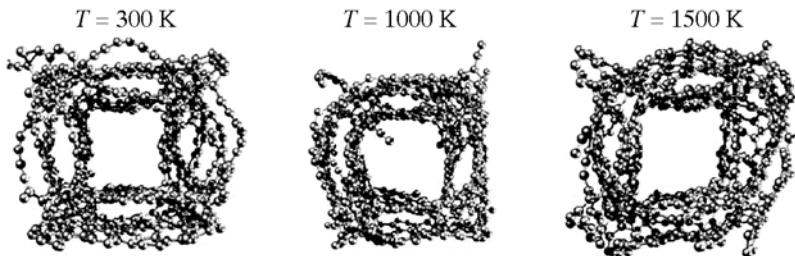


Рис. 2.23. Термические искажения алмазоподобных (001) нанотрубок при различных температурах [92]

атомов углерода с конфигурациями sp^1 и sp^x . Длины неэквивалентных парных типов C–C-связей меняются от 1.240 Å (sp^1-sp^1) до 1.558 Å (sp^1-sp^3). В зависимости от морфологии и толщины стенок электронные спектры АНТ могут иметь как металлоподобный (рис. 2.22), так и полупроводниковый тип с величиной запрещенной щели от 0.6 до 0.9 эВ.

Термическая устойчивость АНТ оказывается гораздо меньше, чем у алмазоподобных волокон. Из рис. 2.23 видно, что уже при $T = 300$ К АНТ утрачивает свою исходную (при $T = 0$ К) форму, и «стенки» такой системы включают различные сплетения и сростки карбиновых нитей. Таким образом, результаты [92] указывают, что как для алмазоподобных нановолокон, так и для полых трубок их термообработка может инициировать фазовые превращения с образованием смешанных наноструктур, в составе которых повышение температуры способствует быстрому росту числа атомов с конфигурациями в ряду $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^1$.

2.7. НАНОАЛМАЗЫ В СОСТАВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рассмотренные ранее наноалмазные кристаллиты и волокна могут выступать как важные составляющие различных композиционных материалов. Ряд углерод-углеродных нанокомпозитов с участием наноалмазов в последние годы был успешно синтезирован, а также стал предметом теоретического анализа. В частности, большое внимание уделено композиционным (или «гибридным») наноструктурам с участием АНК и графитопо-

добных нанотрубок; общей целью таких работ является создание новых углерод-углеродных композитов с нестандартной комбинацией свойств, возникающих в результате сочетания характеристик sp^3 -АНК и sp^2 -нанотрубок.

Отметим, что эти гибридные структуры с участием наноалмазов могут быть причислены к более широкому семейству углерод-углеродных композитов, образуемых углеродными наноструктурами (или их элементами), которые различаются размерностью, координационными числами и типами электронных конфигураций. Так, широко известен открытый недавно необычный класс «гибридных» ($0D + 1D$) наноматериалов, представляющих собой комбинацию двух типов наноструктур различной размерности. Эти системы, которые в литературе часто называют нанопиподами (*peapods* – «горошины в стручках»), состоят из квазиодномерных ($1D$) наноструктур – sp^2 -нанотрубок, во внутреннюю полость которых помещены квазинуль-мерные ($0D$) нанокластеры – sp^2 -фуллерены (см. обзоры [104–106]). Другими типами ($0D+1D$)-композитов являются синтезированные [107] «нанопочки» (*nano-buds*), которые состоят из sp^2 -нанотрубок, декорированных sp^2 -фуллеренами C_n с внешней стороны, или «нанобусы» (*nano-beads*) – полимерные мотивы sp^2 -фуллеренов C_n , соединенных в цепи sp^1 -карбиновыми «мостиками» [108]. В качестве примера ($1D+1D$)-композитов упомянем углеродные sp^2 -трубы с некапсулированными sp^1 -карбиновыми нитями [109]. Ряд других композитов обсуждается в монографии [110]. Каждая из таких систем имеет собственные атомное и электронно-конфигурационное строение и формально может быть рассмотрена как самостоятельная наноаллотропная форма углерода.

Далее рассмотрим углерод-углеродные композиты с участием sp^3 -наноалмазов, которые в терминах их размерности могут быть отнесены к углеродным ($0D+1D$)-композитам, т. е. включать в качестве составляющих элементов sp^3 -алмазные кристаллиты и sp^2 -нанотрубки.

2.7.1. Наногрибы

Предложена [111] группа ($0D+1D$)-композитов, сочетающих комбинации ковалентно-связанных sp^2 -углеродных нанотрубок и sp^3 -АНК; их примеры в форме наногрибов представлены на рис. 2.24. Эти системы рассматривают как возможные прототипы полевых эмиттеров и нанодиодов.

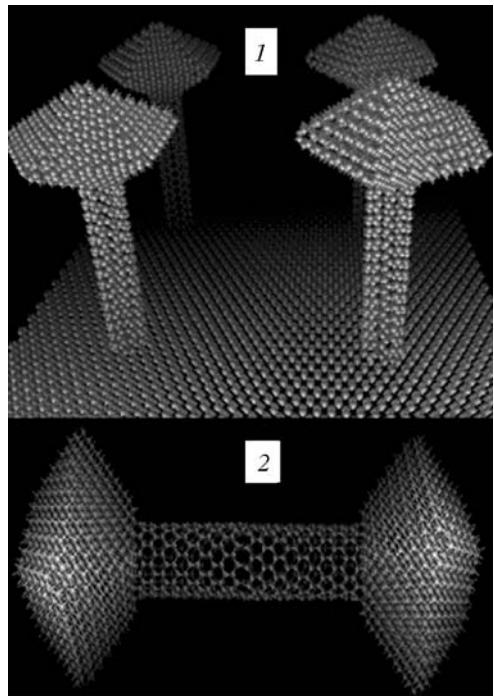


Рис. 2.24. Атомные модели углеродных (0D + 1D) композитов (нанотрубка + наноалмазные зерна) как прототипы полевых эмиттеров (1) и нанодиодов (2) [111]

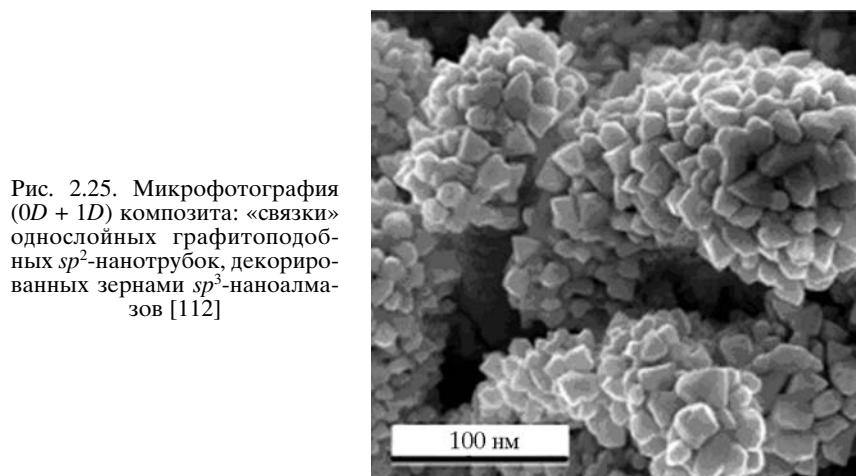


Рис. 2.25. Микрофотография (0D + 1D) композита: «связки» однослойных графитоподобных sp^2 -нанотрубок, декорированных зернами sp^3 -наноалмазов [112]

2.7.2. Нанотрубки, декорированные алмазными кристаллитами

Семейство (0D+1D)-nanoструктур представляют успешно синтезированные (в модифицированном CVD-реакторе при взаимодействии порошка углерода и атомарного водорода) [112] композиты, состоящие из «связок» однослойных графитоподобных sp^2 -нанотрубок, декорированных с внешней стороны sp^3 -частицами – наноалмазами. Как видно на рис. 2.25, при этом достигается весьма плотное покрытие трубок депозитом – алмазоподобными кристаллитами, которые, в свою очередь, имеют выраженную огранку и средние размеры около 20–100 нм. Качественно образование на поверхности sp^2 -нанотрубок sp^3 -кристаллитов связывают [112] с процессом зародышеобразования, в котором активную роль играет атомарный водород [113–115]. Как показано в [116], при определенных условиях H может создавать дефекты стенок НТ, благоприятных для зародышеобразования sp^3 -зерен. Предполагается [112], что данный композит может представлять интерес в качестве наноматериала холодных катодов, для электронно-лучевых трубок, световых эмиттеров или в микромеханике. Атомная структура и электронные свойства этих композитов остаются неизученными.

2.7.3. Алмазные кристаллиты, инкапсулированные в нанотрубки

Еще один вид (0D+1D)-nanoструктур, сконструированный по типу упомянутых нанопиподов, предложен авторами [117]. Эти композиты представляют собой одномерную цепь наноалмазных sp^3 -кластеров, помещенную в полость углеродной sp^2 -нанотрубки. В качестве кристаллитов рассматривались алмазоподобные кластеры минимального размера C_{10} , как «чистые», так и покрытые оболочкой атомов водорода (адамантан – $C_{10}H_{16}$), а также следующие по размерам полимантаны: $C_{14}H_{20}$ и с тремя и четырьмя алмазоподобными «оболочками». Кристаллиты помещали внутрь углеродной нанотрубки (C–НТ, рис. 2.26) и оценивали энергетический эффект их инкапсуляции (E) в «реакции образования» композитов, определяемый как C –НТ + $C_{14}H_{20} \rightarrow C_{14}H_{20}@C$ –НТ – E . Найдено, что «идеальной» оболочкой для экзотермической ($E < 0$) инкапсуляции является нехиральная (7.7)C–НТ, когда введение наноалмазов в нанотрубки осуществляется спонтанно. Результаты [117] позволяют

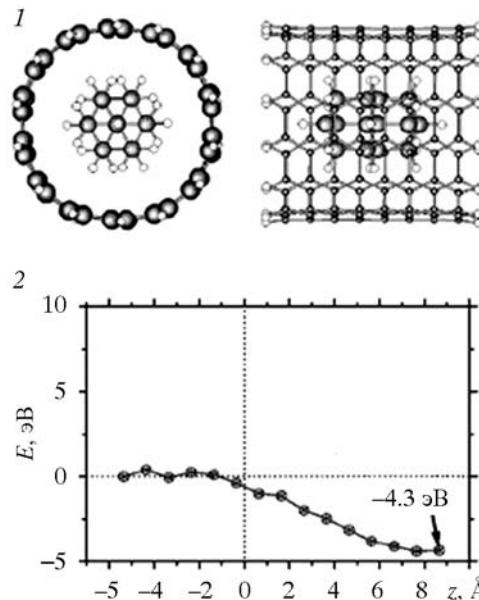


Рис. 2.26. Атомная модель ($0D + 1D$) композита $C_{14}H_{20}@(7,7)C$ -HT: алмазоподобного кристаллита $C_{14}H_{20}$ внутри (7,7) нанотрубки (1) и зависимость энергии связи E кристаллита $C_{14}H_{20}$ – нанотрубка от их взаимного положения (z ; $z = 0$ соответствует концу трубки) при введении кристаллита внутрь трубы [117]

новых квазилинейных алмазоподобных полимеров, которые могут быть получены только в полости нанотрубок, выступающих в качестве «нанореактора».

В заключение отметим, что набор углерод-углеродных нанокомпозитов с участием алмазоподобныхnanoструктур, разумеется, не исчерпывается рассмотренными выше. Например, можно предположить существование разнообразных ($0D+1D$)-композитов из монолитных sp^3 -алмазных нановолокон и sp^2 -фуллеренов, ($1D+1D$)-композитов: sp^3 -алмазных нановолокон + графитоподобных sp^2 -нанотрубок, или ($0D+0D$)-композитов: sp^3 -алмазных кристаллитов + графитоподобных sp^2 -фуллеренов, ряд иных, например по типу известных углерод-углеродных композитов с участием нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S. // Chem. Listy, 1933. V. 27. P. 415.
2. Landa S., Hala S. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1959. V. 24. P. 93.
3. Prelog V., Seiwerth R. // Berichte Deutsch. Chem. Ges., 1941. Bd 74. S. 1644.
4. Wei Z., Moldowan J.M., Jarvie D.M., R. Hill R. // Geology, 2006. V. 34. P. 1013.
5. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
6. Шумилова Т.Г. // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина. СПб.: Наука, 2005.
7. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003.
8. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. СПб.: Изд-во ГПУ, 2003.
9. Даниленко В.В. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 595.
10. Lewis R.S., Tang M., Wackler J.G. et al. // Nature, 1987. V. 326. P. 160.
11. Dai Z.R., Bradley J., Joswiak D.J. et al. // Nature, 2002. V. 418. P. 157.
12. Shenderova O.A., Padgett C.W., Hu Z., Brenner D.W. // J. Vac. Sci. Technol., 2005. V. B23. P. 2456.
13. Barnard A.S. // Rev. Adv. Mater. Sci., 2004. V. 6. P. 94.
14. Barnard A.S. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. NATO Sci. Ser. / Ed. D. Gruen. Amsterdam: Springer, 2005.
15. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Рос. нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 9–10, 12.
16. Von R. Schleyer P. // J. Am. Chem. Soc., 1957. V. 79. P. 3292.
17. Wei Z., Moldowan J.M., Paytan A. // Organic Geochem., 2006. V. 37. P. 891.
18. Fokin A.A., Butova E.D., Chernish L.V. et al. // Org. Lett., 2007. V. 9. P. 254.
19. Smith V.S., Teja A.S. // J. Chem. Eng. Data, 1996. V. 41. P. 923.
20. Reiser J., McGregor E., Jones J. et al. // Fluid Phase Equilibria, 1996. V. 117. P. 160.
21. Hopf H. // Angew. Chem. Int. Ed., 2003. V. 42. P. 2000.
22. Willey T.M., Bostedt C., van Buuren T. et al. // Phys. Rev., 2006. V. B74. P. 205432.
23. Lu A.J., Pan B.C., Han J.G. // Phys. Rev., 2005. V. B72. P. 035447.
24. Zhang G.P., George T.F., Assoufid L., Ali Mansoori G. // Phys. Rev., 2007. V. B75. P. 035413.
25. Willey T.M., Bostedt C., van Buuren T. et al. // Phys. Rev. Lett., 2005. V. 95. P. 113401.
26. Drummond N.D., Williamson A.J., Needs R.J., Galli G. // Phys. Rev. Lett., 2005. V. 95. P. 096801.
27. Oomens J., Polfer N., Pirali O. et al. // J. Mol. Spectr., 2006. V. 238. P. 158.
28. Richardson S.L., Baruah T., Mehl M.J., Pederson M.R. // Diamond Related Mater., 2006. V. 15. P. 707.

29. Richardson S.L., Baruah T., Mehl M.J., Pederson M.R. // Chem. Phys. Lett., 2005. V. 403. P. 83.
30. Yang W.L., Fabbri J.D., Willey T.M. et al. // Science, 2007. V. 316. P. 1460.
31. Shenderova O., McGuire G. // Handbook of Nanomaterials / Ed. Y. Gogotsi. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
32. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 2002. V. 27. P. 227.
33. Ree F.H., Winter N.W., Glosli J.N., Viecelli J.A. // Physica, 1999. V. B+C 265. P. 223.
34. Viecelli J.A., Ree R.F. // J. Appl. Phys., 2000. V. 88. P. 683.
35. Viecelli J.A., Bastea S., Glosli J.N., Ree F.H. // J. Chem. Phys., 2001. V. 115. P. 2730.
36. Barnard A.S. // Diamond Related Mater. 2006. V. 15. P. 285.
37. Jiang Q., Chen Z.P. // Carbon, 2006. V. 44. P. 79.
38. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Chem. Phys., 2003. V. 118. P. 5094.
39. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 073406.
40. Astala R., Kaukonen M., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B, 2002. V. 65. P. 245423.
41. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Diamond Related Mater., 2003. V. 12. P. 1867.
42. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Intern. J. Modern Phys. B, 2003. V. 17. P. 3865.
43. Seifert G. // Solid State Ionics 2004. V. 168. P. 65.
44. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. P. R121401.
45. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 115419.
46. Russo S.P., Barnard A.S., Snook I.K. // Surf. Rev. Lett., 2003. V. 10. P. 233.
47. Kuznetsov V.L., Chuvalin A.L., Butenko Y.V. et al. // Chem. Phys. Lett., 1994. V. 209. P. 72.
48. Kuznetsov V.L., Zilberberg I.L., Butenko Y.V. et al. // J. Appl. Phys., 1999. V. 86. P. 863.
49. Tomita S., Sakurai T., Ohta H. et al. // J. Chem. Phys., 2001. V. 114. P. 7477.
50. Banhart F., Ajayan P.M. // Nature, 1996. V. 382. P. 433.
51. Banhart F. // J. Appl. Phys., 1997. V. 81. P. 3440.
52. Zaiser M., Banhart F. // Phys. Rev. Lett., 1997. V. 79. P. 3680.
53. Redlich Ph., Banhart F., Lyutovich Y., Ajayan P.M. // Carbon, 1998. V. 36. P. 561.
54. Zaiser M., Lyutovich Y., Banhart F. // Phys. Rev. B, 2000. V. 62. P. 3058.
55. Winter N.M., Ree F.H. // J. Comput. Mater. Des., 1998. V. 5. P. 279.
56. Ree F.H., Winter N.W., Glosli J.N., Viecelli A.J. // Physica B, 1999. V. 265. P. 223.
57. Fugaciu F., Hermann H., Seifert G. // Phys. Rev. B, 1999. V. 60. P. 10711.
58. Hermann H., Fugaciu F., Seifert G. // Appl. Phys. Lett., 2001. V. 79. P. 63.
59. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Mag. Lett., 2003. V. 83. P. 39.
60. Astala R., Kaukonen M., Jungnickel G. et al. // Phys. Rev. B, 2001. V. 63. P. 081402.
61. Hwang N.M., Hahn J.H., Yoon D.Y. // J. Cryst. Growth, 1996. V. 162. P. 55.
62. Jiang Q., Li J.C., Wilde G. // J. Phys.: Condens. Matter, 2000. V. 12. P. 5623.
63. Barnard A.S., Sternberg M. // J. Phys. Chem. B, 2006. V. 110. P. 19307.
64. Sternberg M., Horner D.A., Redfern P.C. et al. // J. Comput. Theor. Nanosci., 2005. V. 2. P. 207.
65. Barnard A.S., Sternberg M. // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 17107.
66. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Nanosci. Nanotech., 2005. V. 5. P. 1395.
67. Barnard A.S., Sternberg M. // Nanotechnol., 2007. V. 18. P. 025702.
68. Areshkin D.A., Shenderova O.A., Sadiga S.P., Brenner D.W. // Diamond Related Mater., 2004. V. 13. P. 1826.
69. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 11991.
70. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Chem. Phys., 2003. V. 118. P. 10725.
71. Kroto H.W., Walton D.R.M. // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 214. P. 353.
72. Chen Z., Jiao H., Buehl M. et al. // Theor. Chem. Acc., 2001. V. 106. P. 352.
73. Makurin Y.N., Sofronov A.A., Gusev A.I., Ivanovsky A.L. // Chem. Phys., 2001. V. 270. P. 293.
74. Lu X., Chen Z. // Chem. Rev., 2005. V. 105. P. 3643.
75. Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 431.
76. Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Ивановский А.Л. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 543.
77. Ивановский А.Л., Софронов А.А., Макурин Ю.Н. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 730.
78. Kaxiras E., Zeger L., Antonelli A., Juan Y.M. // Phys. Rev. B, 1994. V. 49. P. 8446.
79. Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 1522.
80. Seifert G., Enyashin A.N. // Th. Heine. Phys. Rev. B, 2005. V. 72. P. 012102.
81. Ruoff R.S., Ruoff A.I. // Nature, 1991. V. 350. P. 663.

82. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. / Ed. D.R. Lide. Z. CRC Press, 1995.
83. Veprek S. // J. Vac. Sci. Technol. A, 1999. V. 17. P. 2401.
84. Riedel R. // Adv. Mater., 1994. V. 6. P. 549.
85. Zeger L., Kaxiras E. // Phys. Rev. Lett., 1993. V. 70. P. 2920.
86. Zeger L., Kaxiras E. // Comput. Mater. Sci., 1993. V. 1. P. 403.
87. Shevchenko V.Y., Madison A.E. // Glass Phys. Chem., 2006. V. 32. P. 118.
88. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2007. Т. 49. С. 378.
89. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // NANO Lett., 2003. V. 3. P. 1323.
90. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Surf. Sci., 2003. V. 538. P. 204.
91. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Теор. экспер. химия, 2006. Т. 42. С. 199.
92. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Неорган. материалы, 2007. Т. 43. С. 410.
93. Sun L.T., Gong J.L., Zhu D.Y. et al. // Adv. Mater., 2004. V. 16. P. 1849.
94. Erkoc S. // Int. J. Mod. Phys. C, 2003. V. 11. P. 1247.
95. Malcioglu O.B., Erkoc S. // Int. J. Mod. Phys. C, 2003. V. 14. P. 441.
96. Shenderova O., Brenner D., Ruoff R.S. // NANO Lett., 2003. V. 3. P. 805.
97. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Magazine, 2003. V. 83. P. 2301.
98. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Magazine, 2003. V. 83. P. 2311.
99. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / Eds. M.S. Dresselhaus, M.M. Dresselhaus, P. Eklund. San-Diego: Academic Press, 1996.
100. Fullerenes and Related Structures / Ed. A. Hirsch. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
101. The Science and Technology of Carbon Nanotubes / Eds. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku. Oxford: Elsevier, 1999.
102. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
103. Chih Y.K., Chen C.H., Hwang J. et al. // Diamond Relat. Mater., 2004. V. 13. P. 1614.
104. Monthioux M. // Carbon, 2002. V. 40. P. 1809.
105. Ивановский А.Л. // ЖХХ, 2003. Т. 48. С. 846.
106. Britz D.A., Khlobystov A.N. // Chem. Soc. Rev., 2006. V. 35. P. 637.
107. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H. et al. // Nature Nanotech., 2007. V. 2. P. 156.
108. Сабиров А.Р., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А. // Письма в ЖЭТФ, 2004. Т. 79. С. 153.
109. Liu T., Jones R.O., Zhao X., Ando Y. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 125413.
110. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
111. Shenderova O.A., Areshkin D., Brenner D.W. // Molecular Simul., 2003. V. 29. P. 259.
112. Terranova M.L., Orlanducci S., Fiori A. et al. // Chem. Mater., 2005. V. 17. P. 3214.
113. Suzuki T., Yagi M., Shibuki K., Hasemi M. // Appl. Phys. Lett., 1994. V. 65. P. 540.
114. Sun L.T., Gong J.L., Zhu Z.Y. et al. // Appl. Phys. Lett., 2004. V. 84. P. 2901.
115. Ruffieux P., Groening O., Biemann M. et al. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. P. 245416.
116. Barnard A.S., Terranova M.L., Rossi M. // Chem. Mater., 2005. V. 17. P. 527.
117. McIntosh G.C., Yoon M., Berber S., Tománek D. // Phys. Rev. B, 2004. V. 70. P. 045401.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



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

Область научных интересов: компьютерное материаловедение.



ИВАНОВСКАЯ Виктория Валерьевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: квантовая химия наноструктур, теория химической связи.



ИВАНОВСКИЙ Александр Леонидович, профессор доктор химических наук лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники, заслуженный деятель науки РФ, заведующий лабораторией квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН.

Область научных интересов: компьютерное материаловедение.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие

Глава 1. Кристаллические и наноаллотропы углерода

- 1.1. Общие сведения об углероде
- 1.2. О классификации аллотропов углерода
- 1.3. Кристаллические аллотропы углерода

 - 1.3.1. Алмаз и другие углеродные sp^3 -аллотропы
 - 1.3.2. Графиты
 - 1.3.3. Карбин и карбиноиды

- 1.4. Наноаллотропы углерода

 - 1.4.1. Фуллерены
 - 1.4.2. Нанотрубки
 - 1.4.3. Графен
 - 1.4.4. Другие sp^2 -наноаллотропы углерода
 - 1.4.5. Наноалмазные кристаллиты и волокна
 - 1.4.6. Наноаллотропы углерода со смешанными электронными конфигурациями

Список литературы

Глава 2. Наноалмазы

- 2.1. Даймондоиды
- 2.2. Алмазоподобные нанокристаллиты

 - 2.2.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазных кристаллитов
 - 2.2.1.1. Размер частиц
 - 2.2.1.2. Морфология частиц
 - 2.2.1.3. Пассивация поверхности частиц

- 2.2.2. Термостимулированные ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-превращения алмазных нанокристаллитов
- 2.2.3. Электронная структура алмазоподобных нанокристаллитов
- 2.3. Наноалмазы C_{29}
- 2.4. Икосаэдрические наноалмазы
- 2.5. Алмазоподобные нановолокна

 - 2.5.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазоподобных волокон
 - 2.5.2. Пассивация поверхности волокон
 - 2.5.3. Термическая стабильность алмазоподобных волокон

| |
|---|
| 2.5.4. Механические свойства алмазоподобных волокон |
| 2.5.5. Допирорование алмазоподобных волокон |
| 2.5.6. Моделирование электронной структуры алмазоподобных нановолокон |
| 2.6. Алмазоподобные нанотрубки |
| 2.7. Наноалмазы в составе углерод-углеродных композитов |
| 2.7.1. Наногрибы |
| 2.7.2. Нанотрубки, декорированные алмазными кристаллитами |
| 2.7.3. Алмазные кристаллиты, инкапсулированные в нанотрубки |
| Список литературы |

Глава 3. Гипералмазы и родственные фуллериты с ковалентными sp^3 -связями

| |
|---|
| 3.1. Гипералмаз и родственные кристаллические фазы на основе фуллерена C_{28} |
| 3.1.1. Гипералмаз C_{28} |
| 3.1.2. Родственные кристаллические фазы на основе фуллерена C_{28} |
| 3.1.3. Автоинтеркалированный гипералмаз C_{28} |
| 3.2. Допированые гипералмазы на основе фуллерена C_{28} |
| 3.3. Гипералмазы на основе фуллерена C_{40} |
| 3.4. Родственные фуллериты с sp^3 -гибридизацией |
| 3.5. Неуглеродные гипералмазы |
| Список литературы |

Глава 4. Гибридные углеродные фазы иnanoструктуры, включающие sp^3 атомы углерода в тетраэдрической координации

| |
|--|
| 4.1. Карбино-алмазные фазы, состоящие из $(sp^3 + sp^1)$ |
| 4.2. sp^3+sp^2 -гибридные углеродные фазы |
| 4.3. Гибридные фазы из углеродных атомов в состояниях $sp^3+sp^2+sp^1$ -гибридизации |
| 4.4. Каркасные гибридные nanoструктуры |
| 4.5. Каркасные nanoструктуры из sp^3+sp^1 -атомов |
| 4.6. Структура нанодисков и нанобатонов из sp^2+sp^3 -атомов |
| 4.7. Углеродные nanoструктуры, состоящие из $sp^1+sp^2+sp^3$ -атомов |
| Список литературы |

Научное издание

**Беленков Евгений Анатольевич
Ивановская Виктория Валерьевна
Ивановский Александр Леонидович**

**НАНОАЛМАЗЫ И РОДСТВЕННЫЕ
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Рекомендовано к изданию
ученым советом Института химии твердого тела
и НИСО УрО РАН

Редактор Л.А. Урядова
Технический редактор Е.М. Бородулина
Корректор
Компьютерная верстка Г.П. Чащиной
Дизайн

НИСО УрО РАН № . Сдано в набор 29.04.08. Подписано в печать.
Формат 60×84 1/16. Бумага типографская. Печать офсетная. Усл. печ.
л. . Уч.-изд. л. . Тираж 150. Заказ

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620219, Екатеринбург, ГСП-169, ул. Первомайская, 91.

Типография «Уральский центр академического обслуживания».
620219, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.